

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE, XXXVII^{1,2} PHOTOFRAGMENTIERUNG EINES AROYL-DIPHENYLPHOSPHINS IN DIPHENYLPHOSPHINIGSÄURE

Manfred Dankowski^a; Klaus Praefcke^a; Jung-Si Lee^b; S. C. Nyburg^b

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin 12, Deutschland ^b

Department of Chemistry Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto, Canada

To cite this Article Dankowski, Manfred , Praefcke, Klaus , Lee, Jung-Si and Nyburg, S. C.(1980) 'ORGANISCHE PHOTOCHEMIE, XXXVII^{1,2} PHOTOFRAGMENTIERUNG EINES AROYL-DIPHENYLPHOSPHINS IN DIPHENYLPHOSPHINIGSÄURE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 3, 359 — 363

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078215

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078215>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE, XXXVII^{1,2} PHOTOFRAGMENTIERUNG EINES AROYL- DIPHENYLPHOSPHINS IN DIPHENYLPHOSPHINIGSÄURE

MANFRED DANKOWSKI und KLAUS PRAEFCKE*

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland.*

JUNG-SI LEE und S. C. NYBURG*

*Department of Chemistry, Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto,
Toronto M5S 1A1, Canada.*

(Received November 22, 1979)

UV-Bestrahlung des neuen [2-Methoxy- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphins (**1**) in Benzol führt zur Bildung von Produkten durch α -Spaltung (**3**) und Photosubstitution (**4**) sowie zum Phosphinoxid **2**. Die Genese von **2** wird durch photoinduzierten 1,2-Sauerstofftransfer aus der Carbonylgruppe auf den Phosphor in **1**, neuartige Fragmentierung unter Bildung der Phosphinigsäure **6** und Addition derselben an Aceton erklärt. Die Struktur von **2** wird u. a. durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

UV irradiation of the new [2-methoxy- α -oxo-phenylmethane]-diphenylphosphine (**1**) in benzene leads to products via α -cleavage (**3**) and photosubstitution (**4**) as well as to the phosphine oxide **2**. The genesis of **2** is interpreted by photo-induced 1,2-transfer of oxygen from the carbonyl function onto the phosphorous atom in **1**, a novel fragmentation under formation of the phosphine oxide **6** and its addition to acetone. The structure of **2** is based on among other methods X-ray analysis.

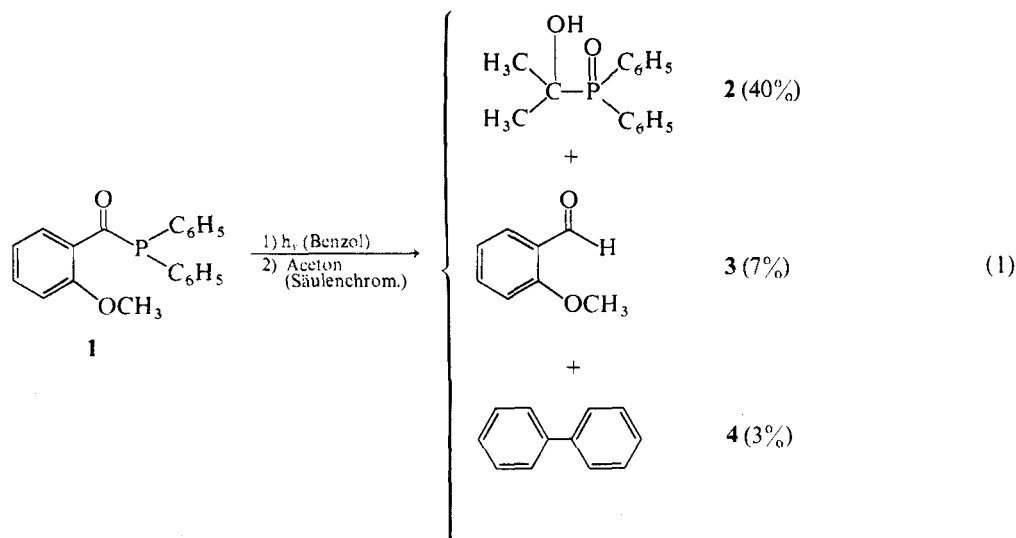
EINLEITUNG

Vor kurzem haben wir erstmals Photoreaktionen von 2-substituierten Aroyl-diphenyl-phosphinen^{2,3} beschrieben, wobei ein neuartiger Typ von 1,2-Sauerstoff-Transfer-Reaktionen vorgestellt worden ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungsergebnisse eines weiteren Aroyl-diphenylphosphins (**1**) mitgeteilt, das nach bekannter Vorschrift^{4,5} synthetisiert worden ist. Während hinsichtlich seines massenspektrometrischen Verhaltens Parallelität zu früher beschriebenen Verbindungen besteht,⁴ wird im Gegensatz zu Photoreaktionen anderer Aroyl-diphenylphosphine^{2,3} nach UV-Bestrahlung von **1** und säulenchromatographischer Aufarbeitung der Photoprodukte das Phosphinoxid **2** erhalten, dessen Genese wir über die durch 1,2-Sauerstoff-Transfer^{2,3} und erstmalig bei **1** beobachteter Photofragmentierung in Diphenylphosphinigsäure (**6**) ableiten.

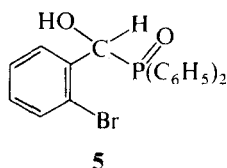
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

[2-Methoxy- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (**1**) ergibt bei der UV-Bestrahlung in Benzol (Schema 1), aufgrund von α -Spaltung und Wasserstoffabstraktion,⁶ 2-Methoxy-benzaldehyd (**3**), 2,2'-Dimethoxybenzil sowie Tetraphenyldiphosphin als mögliche Dimerisationsprodukte der durch α -Spaltung von **1** gebildeten Aroyl- und Phosphin-Radikale werden nicht isoliert. Desweiteren wird noch Diphenyl (**4**) nachgewiesen. Hauptprodukt ist das 2-(Diphenylphosphinyl)-propan-2-ol (**2**), das in 40 proz. Ausbeute erhalten worden ist.

Die Struktur des neuen Phosphins **1** ist durch IR-, MS-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, sowie durch korrekte Elementaranalyse belegt (s. Exp. Teil). Zur Stützung der Struktur des nach Schema (1) gebildeten Phosphinylpropanols **2** wurde neben spektroskopischen Untersuchungen auch eine Röntgenstrukturanalyse



lyse angefertigt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**. Die Bindungslängen, vgl. Abbildung 2, stimmen gut mit denen, die im Phosphinnoxide **5**³ gefunden wurden, überein. Ein auffal-



lender Unterschied zwischen diesen beiden Molekülen besteht in der Konformation ihrer Rückgrate. Während im Phosphinnoxid **2** die betreffenden Atome C 33, C 31, P und C 21 nahezu exakt coplanar angeordnet sind (max. Abweichung 0.006

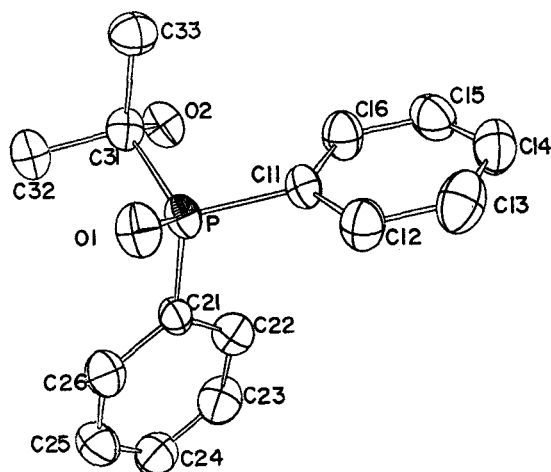
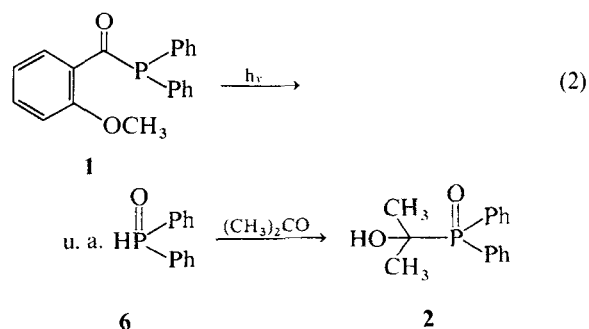


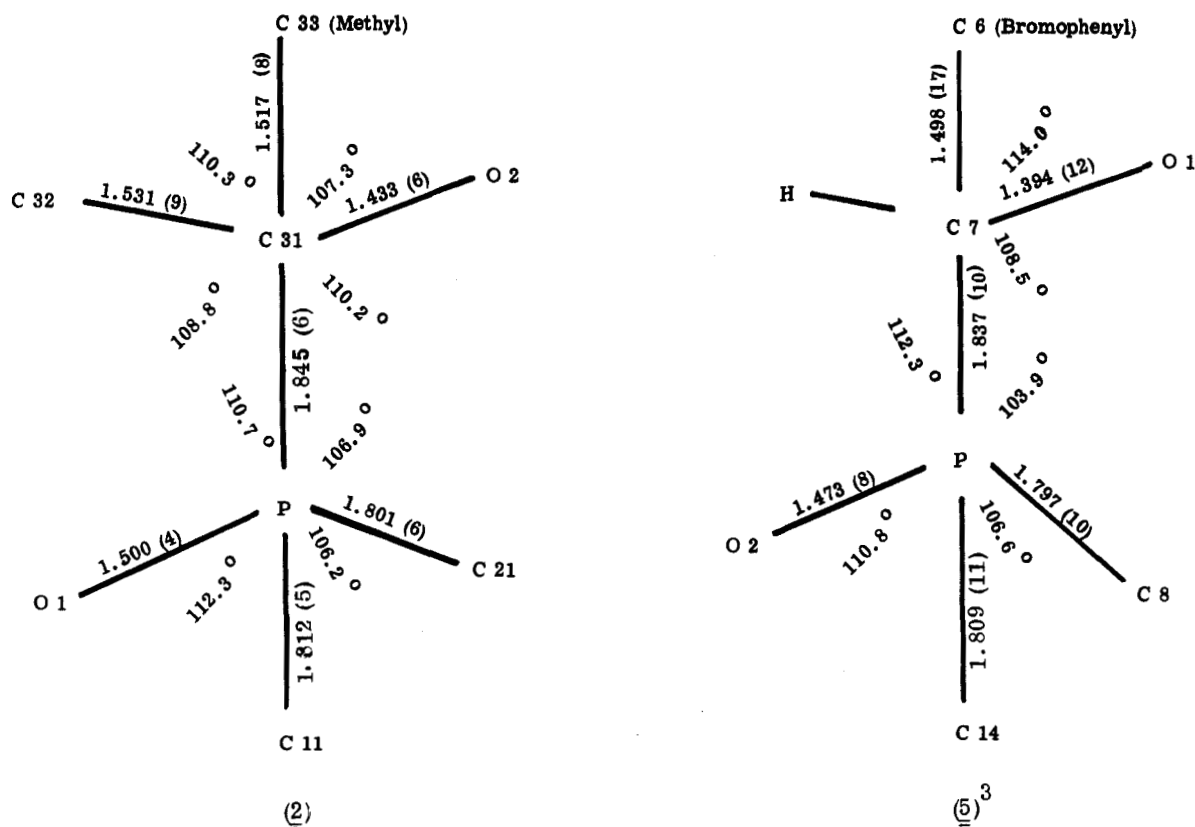
ABBILDUNG 1 ORTEP-Zeichnung von **2** (mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden).

Å), trifft dieses für die entsprechenden Atome C 6, C 7, P und C 8 des Phosphinnoxids **5**³ nicht zu (Abbildung 2). Da hierfür keine klaren *intramolekularen* Ursachen erkennbar sind, dürften nur *intermolekulare* Wechselwirkungen diese Unterschiede bedingen. Ebenso sind die Gründe für die beträchtliche Differenz der Bindungswinkel von 107.3° für C 33—C 31—O 2 in **2** bzw. von 114.0° für C 6—C 7—O 1 in **5** nicht klar.

Das Phosphinnoxid **2** zeigt eine intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen O 2—HO 2 ····· O 1 (X, 1/2 — Y, 1/2 + Z), wie aus dem Packungsdiagramm (Abbildung 3) ersichtlich ist. Analog zum Phosphinnoxid **5** bildet der am Phosphor gebundene Sauerstoff die längere Bindung zum Wasserstoffatom (2.02 Å gegenüber 0.75 Å). Der O—H ····· O-Winkel beträgt 158°.

Bezüglich der Bildungsweise des unerwartet erhaltenen Phosphinylpropanols **2** verweisen wir auf die Arbeit von Horner *et al.*,⁷ der erstmals den Beweis der Existenzfähigkeit von Diphenylphosphinigsäure (**6**),⁸ durch dessen Reaktion mit Aceton



ABBILDUNG 2 Bindungslängen und -winkel des Rückgrates in 2 und 5³.

zu 2-(Diphenylphosphinyl)-propan-2-ol (2), erbringen konnte. Analog bildet die bei der UV-Bestrahlung des Aroylphosphins 1 in fraktioniertem, wasserfreiem Benzol entstandene Diphenylphosphinigsäure (6) bei der chromatographischen Aufarbeitung unter Elution mit Benzin/Aceton das Phosphinylpropanol 2 (Schema 2).

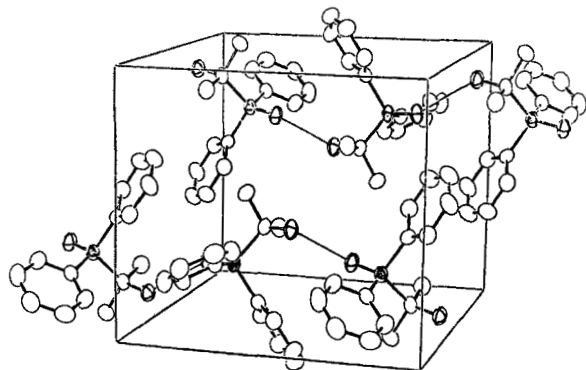


ABBILDUNG 3 Packungs-Diagramm von 2.

Der reine photochemische Charakter der Fragmentierung von 1 in 6 wird durch die Tatsache belegt, daß 2 bereits in der Photolyselösung durch DC nachweisbar ist, wenn dieser vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung Aceton zugesetzt wird.

Die Bildung von 6 muß daher ebenfalls, analog den Ergebnissen bei UV-Bestrahlungen anderer Aroyl-diphenyl-phosphine^{2,3} unter photoinduziertem 1,2-Sauerstoff-Transfer vom Carbonyl-Kohlenstoff auf den Phosphor verlaufen,^{2,3} dem sich dann eine bislang unbekannte, unter Bildung von 6 erfolgende photoinduzierte Fragmentierung anschließt.

Möglicherweise ist diese neuartige Photofragmentierungsreaktion das Ergebnis einer Nachbargruppenwechselwirkung beider ortho-ständigen Funktionen in 1. In diesem Zusammenhang sei betont, daß keines der bisher bestrahlten Aroyl-diphenyl-phosphine^{2,3} bei gleichen Bestrahlungs- und Aufarbeitungsbedingungen das Phosphinoxid 2 geliefert hat, auch jene nicht, die statt der Methoxy-Gruppe in 2-Stellung von 1 andere

wasserstoffhaltige Substituenten wie Methylthio- oder Methylsulfonyl-Funktionen besitzen.²

DANKSAGUNG

K. Praefcke dankt Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. J. Pickardt, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, für Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, S. C. Nyburg, dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung. M. Dankowski dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Beckman IR 9. — Massenspektren: Varian CH 7, MAT 311 A oder MAT 711/Spektrosystem 100 MS, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenzufuhr, Angabe der Verdampfungstemperatur in Klammern. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 oder Bruker WH 270; ¹³C-NMR-Spektrum Varian CFT 20 Impulsspektrometer; für beide Tetramethylsilan als inneren Standard. ³¹P-NMR-Spektrum: Bruker SXP; ortho-Phosphorsäure als externer Standard. Schmelzpunkte: Büchi SMP 20, unkorrigiert. — Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. U. Faass in unserem Institut. Zur Säulenchromatographie wurde eine Säule mit einem Innendurchmesser von 24 mm verwendet. Das handelsübliche Kieselgel hatte eine Korngröße von 0.15–0.30 mm.

Darstellung der Ausgangsverbindung

Das [2-Methoxy- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (**1**) wird aus 2-Methoxybenzoesäure (**7**) über das entsprechende Säurechlorid analog bekannter Vorschriften^{4,5} dargestellt. Das hierzu benötigte Trimethylsilyl-diphenylphosphin wird über einen Silyl-Grignard⁹ gewonnen. Bei der Synthese ist Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen und es wird unter einer nachgetrockneten Reinst-Argon-Atmosphäre gearbeitet.

[2-Methoxy- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (**1**) Nach Rühren in Hexan (abs.) und säulenchromatographischer Reinigung (375 g Kieselgel, 3 l Chloroform) erhält man aus einem 0.04 M Ansatz 4.7 g (37%) **1**, Schmp. 49–50°C (schnell aus 80 proz. Ethanol umkristallisiert, **1** ist nach dem Trocknen bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum unter Argon stabil. IR (CHCl₃): 1630 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.07–8.10 (m; 14 H, Aromaten-H), 3.50 (s; 3 H, OCH₃). — ¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 158 (s; CO). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 24.3. — MS (125°C): m/e = 320 (3%, M⁺), 185 (2%, C₁₂H₁₀P durch α -Spaltung), 183 (8%, C₁₂H₈P), 135 (100%, C₈H₇O₂ durch α -Spaltung), 91 (12%), 77 (26%, C₆H₅).

C₂₀H₁₇O₂P (320.3) Ber. C 74.99 H 5.35
Gef. C 74.99 H 5.28

UV-Bestrahlung von **1** 3.20 g (0.01 mol) **1** werden in 1000 ml Benzol (reinst, Fa. E. Merck, Darmstadt, über Natrium fraktioniert destilliert), gelöst, die Lösung vor Bestrahlungsbeginn 30 min. mit Reinststickstoff gespült und mit einer UV-Lampe

des Typs ACE Hanovia (450 W) durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht (Temp.: ca. 22°C) aus Quarz unter stationärer Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird durch DC kontrolliert. Nach Bestrahlungsende wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Badtemp. 30°C) im Vakuum abgedampft und der Rückstand an 375 g Kieselgel chromatographiert unter Elution mit Benzin (30–70°C) und kontinuierlich steigender Menge Aceton. Die bekannten Substanzen wurden durch Vergleich der physikalischen Daten mit denen authentischer Materialien identifiziert.

Nach 25 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie wurden erhalten: a) 41 mg (3%) Diphenyl (**4**); b) 91 mg (7%) 2-Methoxy-benzaldehyd (**3**); c) 1022 mg eines nicht identifizierten bräunlichen Öles, —IR (CHCl₃): 3510 (OH), 1705 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.33–8.20 (m), 3.30–4.10 (m), 2.60 (s). — MS (140°C): m/e = 327 (16%), 279 (13%), 278 (19%), 202 (61%), 201 (71%), 149 (100%). d) 1042 mg (40%) 2-(Diphenylphosphinyl)-propan-2-ol (**2**), Schmp. 149–150°C (Zers.) [Lit.:⁷ Schmp. 152°C (Zers.) (OH), —IR (CHCl₃): 3590 cm⁻¹], keine Bande im Carbonylbereich, — ¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 7.46–8.05 (m; 10 H, Aromaten-H), 5.68 (d, J_{P,H} = 13.5 Hz; 1 H, OH), 1.29 (d, J_{P,H} = 13.5 Hz; 6 H, 2 CH₃). — MS (85°C): m/e = kein M⁺, 202 (100%, C₁₂H₁₁OP), 201 (99%, C₁₂H₁₀OP), 183 (29%, C₁₂H₈P oder C₉H₁₂O₂P), 125 (37%, C₆H₆OP), 124 (44%, C₆H₅OP), 77 (98%, C₆H₅), 59 (15%, C₃H₇O).

C₁₅H₁₇O₂P (260.3) Ber. C 69.22 H 6.58
Gef. C 69.31 H 6.45

Ein Kristall der Abmessungen 0.08 × 0.15 × 0.35 mm wurde für die Röntgenstrukturuntersuchung verwandt. Photographische Röntgenaufnahmen zeigten, daß der Kristall dem monoklinen System, Raumgruppe P2₁/C, angehört. Intensitätsdaten wurden auf einem Canberra-automatisierten Picker-Vierkreis-Diffraktometer unter Verwendung von Ni-gefilterter CuK_α-Röntgenstrahlung gesammelt. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkellagen 12 sorgfältig zentrierter Reflexe mit

TABELLE I
Positionsparameter ($\times 10^4$) der Nicht-Wasserstoff-Atome

	x	y	z
P	7730 (1)	2493 (2)	8034 (1)
O1	6648 (3)	2659 (4)	6864 (3)
O2	7286 (3)	1092 (4)	9968 (3)
C11	8913 (5)	2125 (5)	7970 (5)
C12	9441 (5)	2652 (6)	7042 (5)
C13	10623 (6)	2394 (7)	6903 (5)
C14	11319 (5)	1665 (6)	7677 (6)
C15	10832 (6)	1184 (6)	8622 (6)
C16	9631 (5)	1394 (6)	8764 (5)
C21	7294 (5)	3932 (5)	8871 (5)
C22	8214 (6)	4293 (6)	9715 (5)
C23	8099 (6)	5398 (7)	10344 (6)
C24	7102 (6)	6169 (6)	10099 (6)
C25	6204 (6)	5834 (6)	9264 (6)
C26	6291 (5)	4726 (6)	8645 (5)
C31	6640 (5)	1228 (5)	8845 (5)
C32	5314 (5)	1568 (6)	8930 (5)
C33	6729 (6)	–34 (6)	8226 (5)

TABELLE II
Positionsparameter ($\times 10^3$) der Wasserstoff-
Atome

	x	y	z
H12	902 (8)	327 (8)	656 (8)
H13	1088 (8)	276 (8)	632 (8)
H14	1220 (8)	148 (8)	756 (8)
H15	1127 (8)	70 (8)	901 (8)
H16	929 (9)	112 (9)	934 (8)
H22	855 (8)	386 (8)	990 (8)
H23	867 (8)	559 (8)	1078 (7)
H24	703 (8)	691 (8)	1002 (8)
H25	553 (8)	636 (8)	903 (7)
H26	570 (8)	457 (9)	808 (7)
HO2	707 (8)	158 (8)	1037 (8)
H32A	494 (8)	88 (9)	921 (8)
H32B	490 (8)	164 (8)	819 (8)
H32C	530 (8)	222 (9)	928 (8)
H33A	636 (8)	-68 (9)	859 (8)
H33B	663 (8)	11 (8)	746 (8)
H33C	749 (8)	-28 (9)	927 (8)

Hilfe einer Least-Squares-Verfeinerung bestimmt. Kristall-
daten: $a = 11.125$ (8), $b = 10.495$ (6), $c = 11.674$ (10) Å, $\beta = 96.18$ (5)°. $V = 1355$ Å³, Molmasse 260.3. $\rho_{\text{theor.}} = 1.276$,
 $\rho_{\text{exp.}} = 1.28$ g cm⁻³. $Z = 4$ Moleküle pro Zelle. Die Intensitäts-
daten wurden mit der Θ -2 Θ -Scan-Methode im Bereich
 $0.01 \leq \sin \Theta \leq 0.89$ und einer Scan-Geschwindigkeit von 2°
min⁻¹ gemessen. Insgesamt wurden 2294 Reflexe vermessen,
jeweils einen Standardreflex nach 60 Messungen. Letztere
zeigte keinen Gang. $\sigma(I)$ wurde gemäß $\{a(\text{Peak} + \text{Untergrund}) + aI^2 + 0.02I\}$, wobei a der Schwächungsfaktor ist, berechnet.
Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. 1349
Reflexe haben $F > 3\sigma(F)$; diese wurden für die Struktur-
analyse verwandt.

Reflexe hkl mit ungeradem l waren im allgemeinen viel
schwächer als solche mit geradem l . So wurden die Daten in
diese beiden Untergruppen eingeteilt und die E -Werte separat
normiert. Diese wurden dann zur Lösung der Struktur nach
direkter Methode unter Verwendung von MULTAN¹⁰ kom-
biniert. Aus den E -Maps ließen sich die Positionen aller Nicht-

Wasserstoffatome ohne Schwierigkeiten ermitteln. Die Ver-
feinerung erfolgte mit dem Programm ORFLS¹¹ unter der
Verwendung der Atomformfaktoren von Cromer und Waber¹²
und Werten für die anomale Dispersionskorrektur von Cromer
und Liberman.¹³ Aus anschließender Differenz-Fourier-Syn-
these konnten alle H-Atome klar lokalisiert werden. Ihre
Positionsparameter wurden verfeinert, aber ihre Temperatur-
Faktoren wurden isotrop bei $B = 6.0$ Å² gehalten. Der end-
gültige, ungewichtete R -Wert betrug 0.069. Die definierten
Positionsparameter sind in Tabelle I und Tabelle II zusammen-
gestellt.¹⁴

LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

1. Als XXXVI. Mitteilung gilt: K. Praefcke und Ch. Weichsel, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, im Druck.
2. Gilt gleichzeitig als V. Mitteilung aus der Reihe: *Organische Phosphorverbindungen*; IV. Mitteilung: M. Dankowski und K. Praefcke, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
3. M. Dankowski, K. Praefcke, S. C. Nyburg und W. Wong-
Ng, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
4. J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, *Phos-
phorus*, **6**, 247 (1976).
5. H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organometall. Chem.*, **49**, 149 (1973).
6. Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht;
vgl. jedoch Lit.³ dort Fußnote 11).
7. L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Klahre,
Chem. Ber., **92**, 2499 (1959).
8. B. B. Hunt und B. C. Saunders, *J. Chem. Soc. (London)*,
1957, 2413.
9. H. Schumann und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108**, 2261
(1975).
10. G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*,
A27, 368 (1971).
11. R. D. Ellison, An extensively modified version of ORFLS
Report ORNL TM 305 (1962), Oak Ridge National
Laboratory, unveröffentlichte Ergebnisse.
12. D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Cryst.*, **18**, 104 (1965).
13. D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891
(1970).
14. Listen der Temperatur- und Strukturdaten können von
den kanadischen Autoren bezogen werden.