

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 XLIII¹ Diphenylphosphinigsäure, Hetero- und Carbocyclen aus ortho- π -funktionalisierten Aroyl-Diphenylphosphinen durch UV-Bestrahlung in Lösung

Manfred Dankowski^a, Klaus Praefcke^a

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

To cite this Article Dankowski, Manfred and Praefcke, Klaus(1982) 'ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XLIII¹ Diphenylphosphinigsäure, Hetero- und Carbocyclen aus ortho- π -funktionalisierten Aroyl-Diphenylphosphinen durch UV-Bestrahlung in Lösung', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 2, 131 — 139

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077441

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077441>

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 XLIII¹

Diphenylphosphinigsäure, Hetero- und Carbocyclen aus ortho- π -funktionalisierten Aroyl-Diphenylphosphinen durch UV-Bestrahlung in Lösung

MANFRED DANKOWSKI and KLAUS PRAEFCKE

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

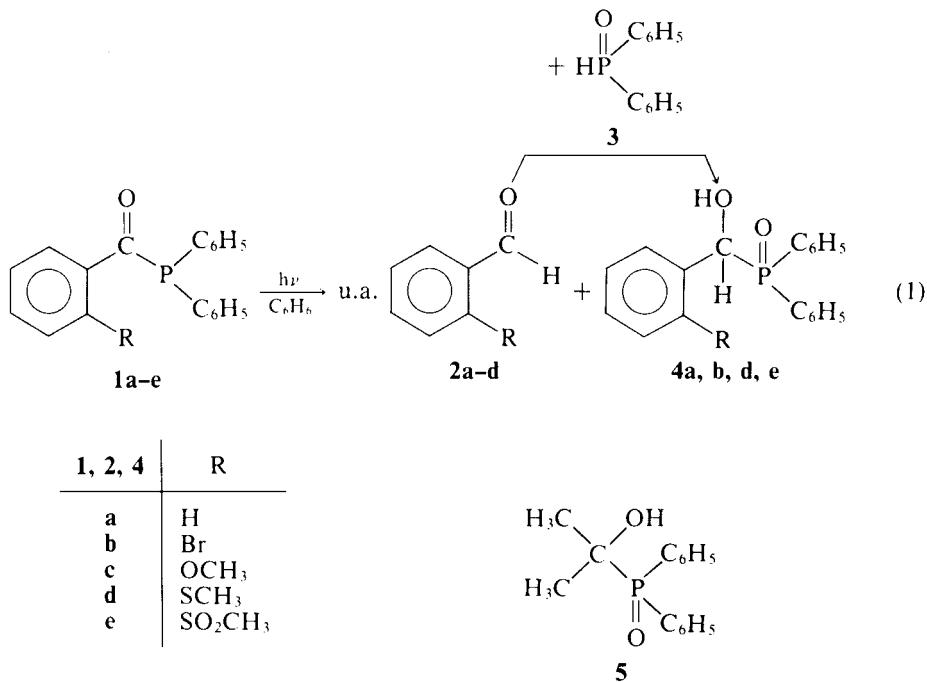
(Received November 4, 1980)

New aroyl diphenyl phosphines (**1f-i**) substituted with π -functions in ortho-positions of the aroyl part have been synthesized and photolyzed in benzene. In two cases (**1h** and **i**) 1.2- and 1.4-addition products of photochemically formed diphenylphosphinous acid (**3**) with acetone or phenanthrene quinone (**8**) are isolated in 59% yields. Moreover, in neighboring-group participations aroyl radicals formed by competing α -cleavages of **1g-i** yield 5- and 6-membered hetero- and carbocycles: xanthone (**6**), 3,3'-dimethoxy 3,3'-diphtahalidyl (**7**), or the phenanthrene derivative **9**, respectively.

Neue Aroyl-diphenylphosphine (**1f-i**) mit ortho-ständigen π -Funktionen werden synthetisiert und in Benzol photolysiert. Dabei werden in zwei Fällen (**1h** und **i**) in 59-proz. Ausbeuten 1.2- bzw. 1.4-Additionsprodukte aus photochemisch gebildeter Diphenylphosphinigsäure (**3**) an Aceton bzw. Phenanthrenchinon (**8**) erhalten. Aroyl-Radikale aus konkurrierender α -Spaltung von **1g-i** liefern durch Nachbargruppenwechselwirkung 5- und 6-gliedrige Hetero- und Carbocyclen: Xanthon (**6**), 3,3'-Dimethoxy-3,3'-diphtahalidyl (**7**), bzw. das Phenanthren-Derivat **9**.

EINLEITUNG

Die bisher von uns in Lösung photochemisch untersuchten fünf Aroyl-diphenylphosphine²⁻⁴ **1** haben von der unsubstituierten Stammverbindung² **1a** abgesehen in 2-Stellung des Aroyl-Teiles entweder ein Heteroatom⁴ oder je eine über Heteroatome gebundene Methylgruppe^{2,3} als Substituenten getragen (**1b-e**). Sie werden im UV-Licht unter α -Spaltung, d. h. CO-P-Homolyse, und alternativ nach 1,2-Sauerstoff-Transfer vom Carbonyl-Kohlenstoff auf den Phosphor fragmentiert, prozeße, die auch im Massenspektrometer eintreten.² Die u. a. bei diesen zwei konkurrierenden Photoreaktionen von **1** über entsprechende freie Radikale nach Wasserstoffabstraktionen⁵ primär gebildeten Produkte sind die Benzaldehyde **2** und Diphenylphosphinigsäure (**3**). Letztere reagiert vollständig unter 1.2-Addition an die Carbonylgruppen in 2-mit Ausnahme³ an die in **2c**-zu den Diphenylphosphinylcarbinolen^{2,4} **4** ab (Schema 1).



Die intermediäre Bildung der freien Diphenylphosphinigsäure (**3**) bei UV-Bestrahlung von **1** in wasser- und sauerstofffreiem Benzol haben wir am Beispiel **1c** unabhängig von den Ergebnissen des Schemas (1) zeigen können. Neben nur 7% isolierten Aldehyd **2c** entsteht hier photochemisch überwiegend die Säure **3**, die aber mit **2c** kein 1,2-Additionsprodukt des Typs **4** liefert, wohl aber mit Aceton-sowohl vor als auch nach Konzentration der Photolyselösung-zum 1,2-Additionsprodukt **5** in 40% Ausbeute³ zusammentritt.

Demnach werden die Verbindungen **4** und **5** aus der in komplexer, mehrstufiger Photoreaktion aus **1** u. a. erzeugten Diphenylphosphinigsäure (**3**) in analoger Weise gebildet. †

Entgegen früheren Möglichkeiten² ist bei den Reaktionen von **3** mit den nunmehr vorliegenden fünf Benzaldehyden **2** ein Substituenteneinfluß erkennbar. Während der Donor-substituierte Aldehyd **2c** sich mit **3** nicht umsetzt, reagiert der Akzeptor-substituierte Aldehyd **2e** unter gleichen Reaktionsbedingungen vollständig zum entsprechenden 1,2-Additionsprodukt **4e** ab. Auch ist die Aldehydausbeute (7-84% unter Berücksichtigung des zu **4** umgesetzten **2**) in den Photoreaktionen von **1**-mit Ausnahme bei **1c** und **1e** (7 bzw. 11%)-erheblich größer als die Bildung von **3** (14-39%) bei **4a, b** und **d**.

Mit dem Ziel, bei Photoreaktionen von Aroyl-diphenylphosphinen des Typs **1** durch geeignete Nachbargruppen (wie bei S- und Se-arylestern aromatischer Thio- bzw. Selenocarbonsäuren⁷⁻¹⁷) Ringschlüsse zu erreichen, haben wir in unsere Untersuchungen **1f-i** einbezogen, welche im Unterschied zu **1a-e** über ortho-ständige π -

† Nachtrag bei der Korrektur (20. 5. 1981): **4a**² hat sich inzwischen als photolabil erwiesen; es entstehen Benzaldehyd und ein Phosphor-haltiges Produkt unbekannter Struktur. Es ist zu vermuten, daß auch andere Vertreter des Typs **4** photofragmentieren, was in weiteren Untersuchungen geklärt werden soll.

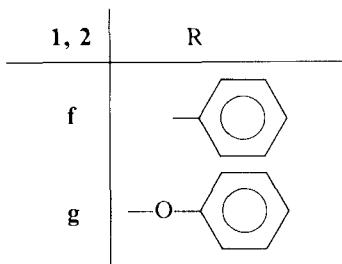
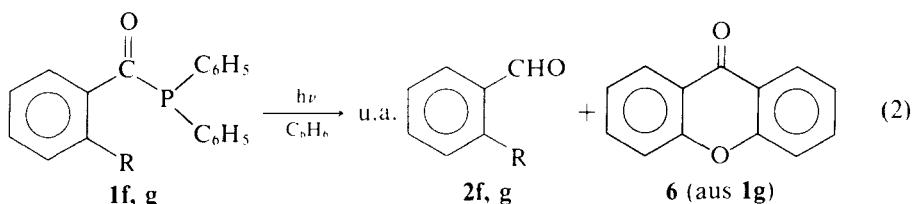
Funktionen verfügen. Die Verbindungen **1f-i** sind nach bekannter Vorschrift¹⁸ zugänglich, ihre Konstitutionen sind durch Elementaranalysen und diverse spektroskopische Daten belegt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auch die vier neuen Verbindungen **1f-i** spalten bei UV-Bestrahlung in Benzol analog **1a-e** die CO-P-Bindung auf. Es entstehen die erwarteten Stabilisierungsprodukte, nämlich **2f** und **g**, **5** (nur mit Aceton), **6**, **7** sowie **8** bzw. **9** (Schema 2-4). Es werden weder Tetraphenyldiphosphin noch α -Dicarbonylverbindungen (Benzile) durch Dimerisierung von Diphenylphosphin- bzw. Aroyl-Radikalen erhalten, wenn man von der Bildung des Phenanthren-Derivates **9** (Schema 4) absieht (Diskussion weiter unten).

Als Ergebnis des α -Spaltungsprozesses liefert der unter Fragmentierung verlaufende photoinduzierte 1,2-Sauerstoff-Transfer vom Carbonyl-Kohlenstoff auf den Phosphor jedoch nur aus **1f**, **h** und **i** Phosphor-haltige Folgeprodukte. So entstehen aus **1f** ausschließlich und erstmals Triphenylphosphinoxid (28%), aus **1h** mit Aceton **5** (59%, Schema 3) und aus **1i** neben wenig Triphenylphosphinoxid (4%) Diphenylphosphinigsäure (3) (59%) als Additionsverbindung **5** (41%) und als **9** (18%), s. Schema (4).

Für das photochemische Verhalten von **1f** und **g** (Schema 2) sind folgende Punkte bemerkenswert: (1) Nur diese zwei Aroyl-diphenylphosphine mit ortho-ständigen π -Funktionen liefern nach α -Spaltung und Wasserstoffabstraktion⁵ die entsprechenden Benzaldehyde **2f** und **g** (12 bzw. 8%); (2) **3** oder Folgeprodukte davon werden nicht erhalten, stattdessen tritt überraschend Triphenylphosphinoxid auf, dessen Bildung wir durch Reaktion der in der komplexen photoinduzierten 1,2-Sauerstoff-Übertragung und Fragmentierung gebildeten Diphenyl-PO-Radikale mit Phenyl aus dem Lösungsmittel Benzol erklären;¹⁹ (3) Die 2-Phenylbenzoyl-Radikale aus **1f** stabilisieren sich offenbar aus Spannungsgründen nicht zu Fluorenon; aus **1g** entsteht jedoch in 11% Ausbeute Xanthon (**6**).

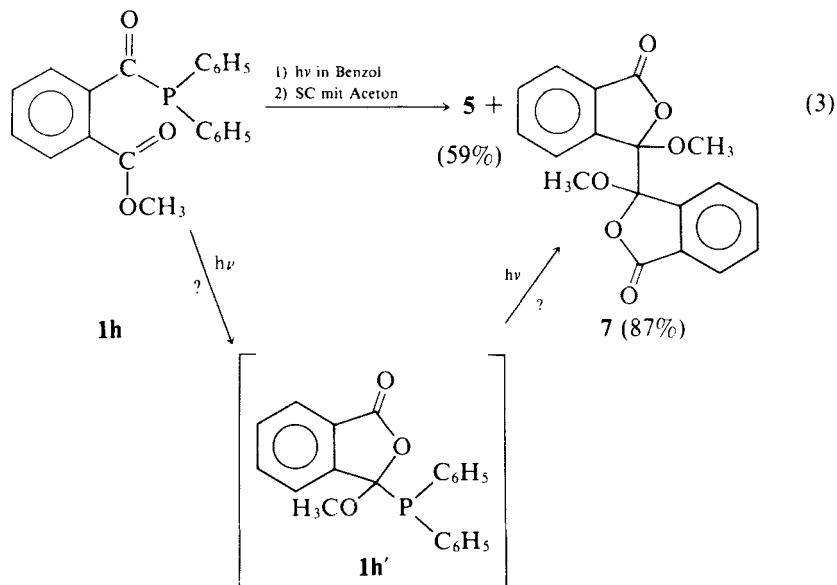


Derartige durch intramolekular Photo-Friedel-Crafts-Reaktionen^{9,13-15,17} eintretende Ringschlüsse sind bisher bei geeignet 2-substituierten O-, ⁹S- und Se-Arylest-

ern^{13-15,17} entsprechender Cycloalken- und aromatischer Carbonsäuren [z. B. in **1g** statt $P(C_6H_5)_2O$ - oder $S\text{-}p\text{-tolyl}^9$] beobachtet werden.

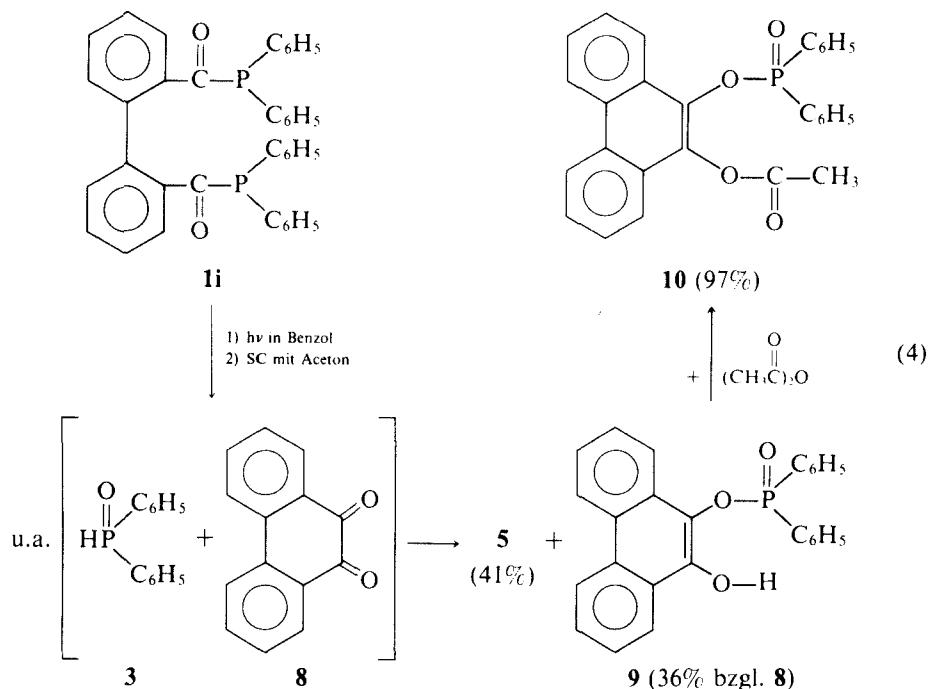
Vergleicht man diesen photoinduzierten Cyclisierungstyp am Beispiel **1g** [für $P(C_6H_5)_2$ stehe X] mit $X = S\text{-Aryl}^9$, $O\text{-Aryl}^9$ oder $P(C_6H_5)_2$, so nimmt die Ausbeute an Xanthon-Derivaten in der genannten Reihenfolge für X ab und beträgt 86,⁹ 27⁹ bzw. 11%. Dieser präparative Befund weist darauf hin, daß die photoinduzierte α -Spaltung von CO-X-Funktionen in CO- und $X\text{-Radikale}$ in der angegebenen Reihenfolge für X abnimmt, da die Bindungsstabilität offenbar ansteigt.

Für das Aroylphosphin **1h**, welches nach seinem IR-Spektrum zwei Carbonylfunktionen besitzt ($\nu_{\text{CO-P}}$ und $\nu_{\text{COOR}} = 1655$ bzw. 1725 cm^{-1}) scheidet die unbekannte Alternativstruktur **1h'.** aus, für die analog anderer 3,3-disubstituierter Phthalide^{7,8,11} nur *eine*, aber für Phthalide charakteristische Carbonylbande um $1780\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ auftreten sollte. Es ist von uns noch nicht überprüft worden, ob die im Schema (3) formulierte Photoreaktion von **1h** ähnlich den anderer Phthalsäure-Derivate^{7,8,11,12,14} bei UV-Bestrahlung durch Quarz hier über das Phthalid **1h'.** verläuft. Die nach Bestrahlung durch Quarz † und säulenchromatographischer Aufarbeitung der Photolyselösung von **1h** isolierten Produkte sind das Phosphinigsäure-Acetonaddukt **5** sowie Verbindung **7**, welche durch photoinduzierten Nachbargruppeneffekt in **1h** unter 5-Ringbildung (Dihydrofuranring) und Dimerisierung entsprechender freier 3-Phthalidyl-Radikale entstanden ist. Bezuglich der Bildung von **7** verhält sich das Phosphin **1h** photochemisch somit analog zu Thio- und Selenoestern der Phthalsäure,^{7,8,11,12,14} wenngleich analog zur Disulfid- bzw. Diselenidbildung aus diesen Estern das Aroylphosphin **1h** kein Diphosphin liefert hat.



Das Bisphosphin **1i** liefert bei UV-Bestrahlung neben wenig Triphenylphosphinoxid (s. weiter oben) die Phosphinoxide **5** (mit Aceton) und **9**. Die Verbindung **9** entsteht aus **3** und Phenanthrenchinon (**8**).

† Nachtrag bei der Korrektur (20. 5. 1981): Auch bei Bestrahlung von **1h** durch Pyrex^{7,8,11,12,14} ist neben **5** und **7** das Phthalid **1h'.** nicht erhalten worden.



Diese erste Phenanthrenchinon-Bildung aus einer Organophosphorverbindung (**1i**) steht in Analogie zum Photolysergebnis von Bis-thio- und Bis-selenodiphensäure-estern,^{10,20} die dort bei analoger UV-Bestrahlung allerdings bis zu 33²⁰ bzw. 89¹⁰% beträgt.

Diphenylphosphinigsäure (**3**) und Phenanthrenchinon (**8**) reagieren in situ zu **9** bis zum völligen Umsatz des gegenüber **3** in geringerer Ausbeute gebildeten **8** in einer hier erstmals beobachteten 1,4-Addition von **3** an ein α -Dicarbonylsystem des ortho-Chinons **8**.²¹ Überschüssiges **3** reagiert bei der Aufarbeitung mit Aceton zu **5** ab. Die Konstitution von **9** ist durch Acetylierung zu **10** gesichert.

Bekannt ist bisher, daß **3** auch mit *p*-Benzochinon in einer Art Michael-1,4-Addition unter Aufbau einer P-C-Bindung reagiert.²²

Abschließend kann festgestellt werden, daß die photochemische Bildung von Diphenylphosphinigsäure (**3**) aus Aroyl-diphenylphosphinen **1** für diesen Verbindungs-typ charakteristisch ist. In der Mehrzahl der Fälle lagert sich die im UV-Licht erzeugte Phosphinigsäure **3** in situ an Carbonylfunktionen an. Die durch α -Spaltung aus Aroyl-diphenylphosphinen mit geeigneten ortho-ständigen π -Funktionen entstandenen Aroyl-Radikale (aus **1g**, **h** und **i**) cyclisieren zu 5- bzw. 6-gliedrigen Hetero-oder Carbocyclen (Schema 2-4).

Den Herren *M. Dettlaff* und *Dr. H.-J. Kroth*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, danken wir für die Messung der ^{31}P -NMR-Spektren. Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Beckman IR 9.—Massenspektren: Varian MAT 44 S oder MAT 711/Spektrosystem 100 MS. Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenufuhr, Angabe der Verdampfungstemperatur in Klammern. —¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 oder Bruker WH 270; ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20 Impulsspektrometer; für beide Tetramethylsilan als inneren Standard. —³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 80; 85-proz. Phosphorsäure als äußeren Standard. —Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 oder Electrothermal Schmelzpunktgerät, unkorrigiert. —Elementaranalysen: Hewlett Packard HP 185. Die beschriebenen Säulenchromatographien erfolgten in einer Säule mit einem Innendurchmesser von 28 mm an Kieselgel der Korngröße 0.15–0.30 mm.

I. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Aroylphosphine **1f–i** wurden nach bekannter Vorschrift¹⁸ aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden und Trimethylsilyldiphenylphosphin dargestellt. Absoluter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff wurde durch Arbeiten in einer nachgetrockneten Reinst-Argon-Atmosphäre gewährleistet.

2-(Phenylbenzoyl)-diphenylphosphin (1f): Aus 7.9 g (0.04 mol) 2-Phenylbenzoësäure erhält man mit Thionylchlorid nach quantitativer Überführung in das Säurechlorid und Röhren in absol. Ether mit 10.4 g (0.04 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin 9.82 g (67%) **1f**, Schmp. 74–75°C (Ethanol). —IR (CHCl₃): 1655 cm⁻¹ (CO). —¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.00–7.63 (m; Aromaten-H). —¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 219.96 (d, J_{CP} = 41.8 Hz; CO). —³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 19.572. —MS (50°C): m/e = 366 (2%, M⁺), 293 (7%), 201 (12%, C₁₂H₁₀OP, unter O-Transfer), 186 (26%), 185 (4%, C₁₂H₁₀P), 183 (14%, C₁₂H₈P), 181 (50%, C₁₁H₉O, durch α -Spaltung), 167 (13%), 152 (28%, C₁₂H₈), 149 (68%), 127 (24%), 108 (100%, C₆H₅P), 92 (18%), 77 (8%).

C ₂₅ H ₁₉ OP (366.4)	Ber. C 81.95	H 5.23
	Gef. C 81.98	H 5.30

2-(Phenoxybenzoyl)-diphenylphosphin (1g): Aus 8.6 g (0.04 mol) 2-Phenoxybenzoësäure erhält man analog **1f** über deren Säurechlorid mit 10.4 g (0.04 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin nach zweimaliger Säulenchromatographie (700 g Kieselgel, 1.5 l Methylchlorid) und fraktionierter Kristallisation aus Ethanol 7.2 g (47%) **1g**, Schmp. 73–75°C (Ethanol). —IR (CHCl₃): 1630 cm⁻¹ (CO). —¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.65–7.85 (m; Aromaten-H). —¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 213.56 (d, J_{CP} = 41.8 Hz; CO). —³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 24.325. —MS (Raumtemp.): m/e = 382 (11%, M⁺), 242 (16%), 228 (5%), 214 (20%), 201 (25%, C₁₂H₁₀OP, unter O-Transfer), 197 (100%, C₁₁H₉O₂, durch α -Spaltung), 185 (4%, C₁₂H₁₀P), 183 (14%, C₁₂H₈P), 168 (14%, C₁₂H₈O), 152 (6%, C₁₂H₈), 141 (44%), 139 (57%), 121 (74%), 115 (71%), 108 (14%, C₆H₅P), 94 (11%), 77 (30%, C₆H₅). Molmasse (Feinbestimmung) Ber. 382.1124: (C₂₅H₁₉O₂P), Gef. 382.1124.

C ₂₅ H ₁₉ O ₂ P (382.4)	Ber. C 78.52	H 5.01
	Gef. C 78.55	H 5.13

2-(Methoxycarbonylbenzoyl)-diphenylphosphin (1h): Aus 7.2 g (0.04 mol) Phthalsäuremono-methylester dargestellt in 95-proz. Ausb. eines 0.1 M Ansatzes aus Phthalsäureanhydrid und absol. Methanol, Schmp. 82°C (Lit.:²³ 82.5°C) erhält man analog **1f** über dessen Säurechlorid mit 10.4 g (0.04 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin 9.4 g (67%) **1h**, Schmp. 54–56°C (Ethanol). —IR (CHCl₃): 1725 (CO—OCH₃), 1655 (CO—P) cm⁻¹. —¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.28–7.76 (m; 14 H, Aromaten-H), 3.81 (s; 3 H, OCH₃). —¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 218.15 (d, J_{CP} = 37.2 Hz; CO—P), 166.83 (CO—OCH₃). —³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 19.148. —MS (110°C): m/e = 348 (4%, M⁺), 333 (4%, M⁺—CH₃), 317 (1%, M⁺—OCH₃), 289 (<1%, C₁₉H₁₄OP, durch Carbmethoxy-Eliminierung), 201 (4%, C₁₂H₁₀OP, durch O-Transfer), 185 (8%, C₁₂H₁₀P), 183 (51%, C₁₂H₈P), 163 (100%, C₉H₇O₃, durch C-P- α -Spaltung), 152 (12%, C₁₂H₈), 135 (27%, C₈H₇O₂, durch CO-P-Gruppen-Eliminierung), 120 (8%), 108 (13%, C₆H₅P), 104 (11%), 92 (22%), 77 (75%, C₆H₅). Molmasse (Feinbestimmung) Ber. 348.0916: (C₂₁H₁₇O₃P), Gef. 348.0916.

$C_{21}H_{17}O_3P$ (348.3)	Ber. C 72.41	H 4.92
	Gef. C 72.22	H 5.15

Biphenyl-2,2'-diylbis (carbonyl)-bis(diphenylphosphin) (1i): Aus 9.7 g (0.04 mol) Diphensäure erhält man analog **1f** über deren Säurechlorid mit 20.8 g (0.08 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin 19.4 g (84%) **1i**, Schmp. 153–155°C (Ethanol) [Lit.^{18a} Schmp. 129–130°C]. — IR-, ¹H- und ³¹P-NMR- sowie Massenspektrum identisch mit bekannten Angaben.^{18a} — ¹³C-NMR-Teilspektrum ($CDCl_3$): δ = 213.46 (d, J_{CP} = 39.7 Hz; CO).

$C_{38}H_{28}O_2P_2$ (578.6)	Ber. C 78.88	H 4.88
	Gef. C 78.60	H 5.11

II. UV-Bestrahlungen, Aufarbeitung der Reaktionslösungen und Charakterisierung der Photo- sowie deren Folgeprodukte

0.005 bzw. 0.01 mol der Aroyl-diphenylphosphine **1f–i** wurden in 500 bzw. 1000 ml Benzol (reinst, der Fa. E. Merck, Darmstadt, über Natrium fraktioniert destilliert) gelöst, die Lösungen vor Bestrahlungsbeginn 30 min. mit getrocknetem Reinststickstoff gespült und entweder mit UV-Lampen der Typen Philips HPK 125 W (**1i**) oder Hanovia 450 W (**1f–h**) durch einen wassergekühlten Lampentauchschaft aus Quarz (Temp. ca. 20°C) (**1i**) bzw. ca. 22°C (**1f–h**) unter stationärer Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren bestrahlt. Die Abnahme des Ausgangsmaterials wird durch DC überwacht. Nach so effizientem Bestrahlungsende wird das Lösungsmittel am Rotavapor (Badtemp. 30°C) im Vakuum abgedampft und die Rückstände bei diffusem Tageslicht und eingeschalteter Leuchtstoffröhren-Deckenbeleuchtung an je 275 g Kieselgel chromatographiert (SC) unter Elution mit Benzin (30–70°C) und kontinuierlich steigender Menge Aceton resp. mit Aceton und steigender Menge Methanol.

Bekannte Substanzen sind durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen authentischer Verbindungen bzw. charakteristischer Derivate identifiziert worden.

UV-Bestrahlung von 1f: Nach 8.5 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie mit 15 l Benzin (30–70°C)/Aceton werden aus 3.66 g (0.01 mol) **1f** erhalten: (1) 283 mg (10%) Triphenylphosphinoxid; (2) 210 mg (12%) 2-Phenylbenzaldehyd (**2f**); (3) eine uneinheitliche Fraktion, welche nach erneuter Säulenchromatographie [250 g Kieselgel, 5 l Benzin 30–70°C/Aceton] 550 mg (18%) Triphenylphosphinoxid liefert und schließlich (4) 1.008 g eines bräunlichen Öles, aus dem nach Stehen 200 mg einer beigefarbenen, nicht identifizierten Substanz kristallisieren (Schmp. > 250°C).

UV-Bestrahlung von 1g: Nach 150 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie mit 13 l Benzin (30–70°C)/Aceton werden aus 3.82 g (0.01 mol) **1g** erhalten: (1) 124 mg Diphenyl; (2) 168 mg (8%) 2-Phenoxybenzaldehyd (**2g**); (3) 214 mg (11%) Xanthon (**6**); (4) zwei nicht identifizierte braune Öle (780 und 752 mg); schließlich liefern (5) 2 l Aceton/Methanol 603 mg eines viskosen, braunen Materials, aus dem sich nach Stehen einige Kristalle [Schmp. > 190°C (Zers.)] gebildet haben.

UV-Bestrahlung von 1h: Nach 145 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie mit 13 l Benzin (30–70°C)/Aceton werden aus 3.48 g (0.01 mol) **1h** erhalten: (1) 1424 mg (87%) 3,3'-Dimethoxy-diphtahlidyl-(3,3') (**7**), Schmp. 283°C (Aceton), IR (KBr): 1780 (γ -Lacton) und 2845 cm^{-1} (OCH₃) [Lit.⁷: 283°C (Aceton) und identische IR-Daten]; (2) 1531 mg (59%) Diphenyl(2-hydroxy-2-propyl)phosphinoxid (**5**), Schmp. 149–150°C [Zers., Benzin (30–70°C/Aceton), Lit.⁷: Schmp. 149–150°C (Zers.)], s. dort auch spektroskopische Daten, Röntgenstrukturanalyse und weitere Lit.], ³¹P-NMR ($CDCl_3$): δ = 33.511; (3) mit 1 l Aceton/Methanol 1.1 g braunes, nicht identifiziertes (polymeres?) Material.

UV-Bestrahlung von 1i: Nach 14 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie mit 11 l Benzin (30–70°C/Aceton) werden aus 2.89 g (0.005 mol) **1i** erhalten: (1) 110 mg (4%) Triphenylphosphinoxid; (2) 738 mg (36%) 9-(Diphenylphosphinyloxy)-phenanthren-10-ol (**9**), Schmp. 140–141°C [Benzin (30–70°C)/

Aceton], — IR (CHCl₃): 3460 (OH), 1440 cm⁻¹ (P-Ph), — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.47 (s; 1 H, OH), 7.23–8.13 und 8.33–8.67 (2 m; 16 bzw. 2 H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 39.059, — MS (140°C): m/e = 410 (100%, M⁺), 392 (1%, M⁺ - H₂O), 218 (8%, C₁₂H₁₁O₂P), 217 (11%, C₁₂H₁₀O₂P), 202 (24%, C₁₂H₁₁OP), 201 (48%, C₁₂H₁₀OP), 152 (7%, C₁₂H₈), 125 (6%), 77 (13%, C₆H₅),

C ₂₆ H ₁₉ O ₃ P (410.4)	Ber. C 76.09	H 4.67
	Gef. C 76.09	H 4.77

(3) 1073 mg (41%) **5**, (4) danach liefern 3 l Aceton/Methanol 823 mg braunes, harziges, undefiniertes (polymers?) Material.

9-(Diphenylphosphinoxy)-10-(acetoxyl)phenanthren (**10**) durch Acetylierung von **9**: 40.2 mg (0.098 mmol) **9** werden mit 2 ml Essigsäureanhydrid (frisch destilliert) und 3 ml Pyridin (absol.) versetzt und 72 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach dreimaliger Extraktion mit je 10 ml Methylchlorid und anschließendem Trocknen über Magnesiumsulfat, werden 43 mg (97%) **10** erhalten. — Schmp. 197–198°C (Aceton/Tetrachlorkohlenstoff). IR (CHCl₃): 1770 (CO), 1435 cm⁻¹ (P-Ph). — ¹H-NMR: δ = 8.64 (dd, J ≈ 2 und 8 Hz; 2 H, Aromaten-H), 7.27–8.20 (m; 16 H, Aromaten-H), 1.99 (s; 3 H, CH₃), — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 31.041, — MS (Raumtemp.): m/e = 452 (1%, M⁺), 410 (75%, C₂₆H₁₉O₃P, M-Keten), 409 (12%, C₂₆H₁₈O₃P, M-Acetyl), 201 (100%, C₁₂H₁₀OP), 152 (16%, C₁₂H₈), 91 (91%, C₇H₇).

C ₂₈ H ₂₁ O ₄ P (452.4)	Ber. C 74.33	H 4.68
	Gef. C 74.26	H 4.93

REFERENCES

1. Als XLII. Mitteilung gilt: I. Khait, R. Lüdersdorf, K. A. Muszkat und K. Praefcke, J. C. S. Perkin II, zum Druck eingereicht. Gilt gleichzeitig als VI. Mitteilung über Organische Phosphoverbindungen; V. Mitteilung, s. Lit.³.
2. M. Dankowski und K. Praefcke, *Phosphorus Sulfur* **8**, 105 (1980).
3. M. Dankowski, K. Praefcke, J.-S. Lee und S. C. Nyburg, *Phosphorus Sulfur*, **8**, 359 (1980).
4. M. Dankowski, K. Praefcke, S. C. Nyburg und W. Wong-Ng, *Phosphorus Sulfur*, **7**, 275 (1979).
5. Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht, vgl. jedoch Lit.⁴, dort Anmerkung 11.
6. Eine alternative Bildung über Carben-Zwischenstufen⁴, die formal nach dem 1,2-Sauerstoff-Transfer bei anschließend ausbleibendem C-PO-Bindungsbruch denkbar wäre und wohl mit Wasser^{2,4} **4** liefern könnte, kann ausgeschlossen werden, da weder das entsprechende Dimere noch Cycloadditiusprodukte mit Alkenen isolierbar sind.
7. Geplante ¹⁸O-Markierungen in **1a** sollen u. a. beispielhaft klären, welcher Herkunft der Hydroxyl-Sauerstoff^{2,4} in dem nach Schema (1) gebildeten **4a** ist.
8. K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 973.
9. H. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, *Tetrahedron*, **29**, 2877 (1973).
10. J. Martens, K. Praefcke und U. Schulze, *Synthesis* **1976**, 532.
11. J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 1717 (1976).
12. J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Chem. Ber.*, **109**, 3915 (1976).
13. J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Chemiker-Ztg.*, **102**, 108 (1978).
14. J. Martens und K. Praefcke, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 47 (1979).
15. J. Martens und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, **198**, 321 (1980).
16. J. Martens und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, **184**, 189 (1980).
17. K. Praefcke und H. Simon, *Organic Photochem. Syntheses*, zum Druck eingereicht.
18. (a) J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, *Phosphorus*, **6**, 247 (1976). (b) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organometal. Chem.*, **49**, 149 (1973).
19. Die Gründe, warum hier diese Reaktion und keine Wasserstoffabstraktion unter Bildung von **3** stattfindet, sind nicht klar.
20. S. N. Singh und M. V. George, *Tetrahedron*, **31**, 2029 (1975). — K. Praefcke und H. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse.
21. Dieser Reaktionsschritt dürfte analog dem von Aceton mit **3** zum Propanol-Derivat **5** nicht photo-sondern thermoinduziert sein.³ Vgl. hierzu L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Klahre, *Chem. Ber.*, **92**, 2499 (1959), sowie auch Lit.²² bzgl. der thermischen Reaktionen von **3** mit *p*-Benzochinon bzw. E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, *Angew. Chem.*, **89**, 276 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 269 (1977) bzgl. weiterer Additionen von **3** an andere Carbonylfunktionen.

22. I. G. M. Campbell und I. D. R. Stevens. *Chem. Commun.*, **1966**, 505. —Vgl. auch I. M. Magdeev, Ya. A. Levin und B. E. Ivanov, *Zh. Obsh. Khim.*, **42**, 2415 (1972) oder S. 2409 der engl. Übers.
23. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich Monophenylpivaloylphosphin bereits im Tageslicht, mehr noch im Sonnenlicht, unter Bildung mehrerer Produkte zersetzt; die von uns bei 1 für diesen Verbindungstyp als charakteristisch gefundene Sauerstoffübertragung vom Carbonylkohlenstoff auf den Phosphor (Bildung von 3) wird jedoch nicht beobachtet. - Siehe G. Becker, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439**, 121 (1978).
24. J. Walker, *J. Chem. Soc. [London]*, **61**, 696 (1892), dort S. 717.