

Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin und 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan als Reagenzien zur Darstellung von Phosphorheterocyclen und Acylphosphinen

Dieter Fenske, Ernst Langer, Michael Heymann und Hermann J. Becher*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster/W., Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 12. Mai 1975

Aus Phthalsäure-dichlorid bzw. Diphensäure-dichlorid werden durch Reaktion mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (1) die zu erwartenden cyclischen Diacylphosphine (4, 5) dargestellt. Aus 1 und Acetylchlorid erhält man Diacetylphenylphosphin (3). Mit 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid bzw. -thioanhydrid und 1 entstehen unter Verknüpfung von 2 Anhydridringen Derivate des 1,4-Dihydro-*p*-diphosphorins (6, 7). Durch Reaktion von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (2) mit Benzoylchlorid bzw. Äthoxalylchlorid erhält man Acylderivate des 1,2-Diphenyl-diphosphans (8 und 9).

Phenylbis(trimethylsilyl)phosphine and 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane as Reagents for the Preparation of Heterocyclic Phosphor Compounds and Acylphosphines

The cyclic diacyl phosphines of phthalic acid and diphenic acid (4, 5) are obtained by reaction of the acyl chlorides with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine (1). 1 yields with acetyl chloride diacetylphenylphosphine (3). Starting with 2,3-dichloromaleic acid anhydride or -thioanhydride and 1 derivatives of 1,4-dihydro-*p*-diphosphorin (6, 7) are prepared. Acyl-substituted 1,2-diphenyldiphosphanes (8, 9) are obtained from 1,2-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane (2) and benzoyl chloride or ethoxalyl chloride.

Mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin als Reagenz war es möglich, eine Reihe bisher unbekannter Phosphororganyle darzustellen¹⁻⁴. Überträgt man diese Reaktion auf Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (1)⁵ bzw. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (2)⁶, sollten entweder über P verknüpfte Kettenmoleküle oder phosphorhaltige Heterocyclen gebildet werden.

Zur Prüfung der Reaktivität von 1 setzten wir es mit Acetylchlorid um und erhielten in guter Ausbeute das bisher in der Reihe der Acetylphosphine fehlende Diacetylphenylphosphin (3).

¹) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

²) D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974).

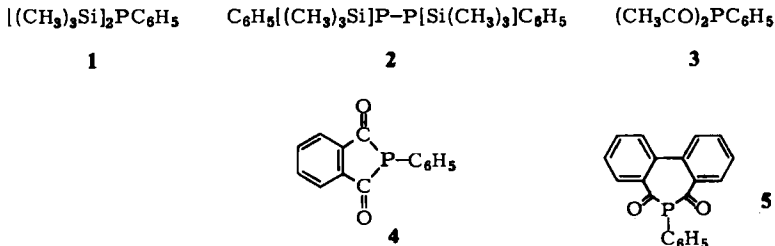
³) H. J. Becher und E. Langer, Angew. Chem. 85, 910 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 842 (1973).

⁴) D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 108, 2115 (1975).

⁵) K. Itoh, M. Fukui und Y. Ischii, J. Chem. Soc. C 1969, 2002.

⁶) M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Talls, Chem. Ber. 106, 3962 (1973).

Setzt man Phthalsäure-dichlorid mit **1** um, bildet sich das kürzlich von *Issleib*⁷⁾ durch Reaktion von Phenylphosphin mit Phthalsäure-dichlorid erhaltene 1,3-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-2-benzophosphol (**4**). Eine analoge Reaktion führt bei der Umsetzung von **1** mit Diphensäure-dichlorid zu 5,7-Dioxo-6-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-dibenzo[*c,e*]phosphin (**5**).

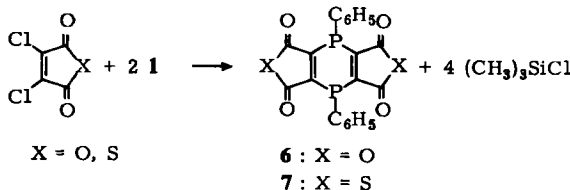


4 und **5** sind im Gegensatz zu den entsprechenden Bis(diphenylphosphiden)^{1,8)} nur schwach gelb. Im IR-Spektrum von **4** findet man nur eine ν_{CO} , die bei 1662 cm^{-1} kaum verändert gegenüber der ν_{CO} im Phthalsäure-bis(diphenylphosphid)¹⁾ erscheint.

5 zeigt dagegen mit Banden bei 1660 und 1620 cm^{-1} zwei ν_{CO} , die mit kleinen Verschiebungen nach 1655 und 1630 cm^{-1} auch in CHCl_3 -Lösung auftreten. Diese Aufspaltung ist offenbar an den phosphorhaltigen Siebenring in **5** gebunden, da wir im Diphensäure-bis(diphenylphosphid) nur eine ν_{CO} bei 1639 cm^{-1} beobachteten⁸⁾. Modellbetrachtungen zeigen, daß die beiden CO-Gruppen in **5** unterschiedlich zum freien Elektronenpaar am P-Atom orientiert sein müssen; damit wird auch die Wechselwirkung zwischen Phosphor und den beiden CO-Gruppen verschieden. Eine Kristallstrukturanalyse von **5** ist in Arbeit.

Cyclische Diacylphosphine aliphatischer Dicarbonsäuren konnten aus den jeweiligen Säurechloriden weder mit **1** noch mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ dargestellt werden^{7,8)}. Es fielen uneinheitliche, teils ölige Produkte an, die wahrscheinlich polymere, über P verknüpfte Acylphosphine enthalten. Die Bildung cyclischer Diacylphosphine wird vermutlich nur dann möglich sein, wenn die Ringbildung durch eine *cis*-Position der zu substituierenden COCl-Gruppen erleichtert wird.

2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid und davon abgeleitete Derivate reagieren mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Bis(diphenylphosphino)-Verbindungen^{2,4)}. Durch Reaktionen von 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid mit **1** entsteht hingegen in mäßigen Ausbeuten (15%) 1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-*p*-diphosphorin-2,3:5,6-tetracarbonsäure-dianhydrid (**6**). In analoger Weise gewinnt man durch Umsetzung von **1** mit 2,3-Dichlormaleinsäure-thioanhydrid das der Verbindung **6** entsprechende Tetracarbonsäure-dithioanhydrid (**7**).

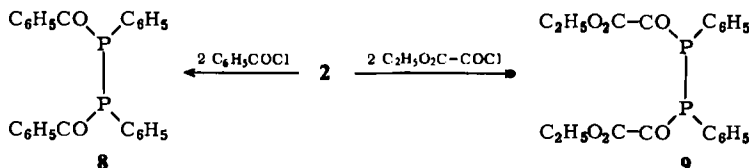


⁷⁾ K. *Issleib*, *Kr. Mohr* und H. *Sonnenschein*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 266 (1974).

⁸⁾ E. *Langer*, Dissertation, Univ. Münster 1975.

6 und 7 sind in Diäthyläther sehr schwer löslich und schwach gelb. Ein verwandter Verbindungstyp, bei dem die beiden PC_6H_5 -Gruppen in 7 durch Schwefelatome ersetzt sind, wurde von Scherer und Kluge⁹⁾ beschrieben. Wie diese Verbindung enthält das IR-Spektrum von 7 nur wenige scharfe Banden, wenn man die gut bekannten charakteristischen Banden der PC_6H_5 -Gruppe eliminiert.

Die Übertragung dieser Reaktionen auf 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (2) sollte es nun gestatten, Heterocyclen darzustellen, die eine P–P-Bindung im Ring enthalten. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, definierte Verbindungen dieses Typs zu isolieren. Setzt man jedoch 2 mit Benzoylchlorid um, erhält man das tief gelbe 1,2-Dibenzoyl-1,2-diphenyldiphosphan (8). Eine analoge Umsetzung von 2 mit Äthoxycarbonylchlorid führt zum 1,2-Diäthoxycarbonyl-1,2-diphenyldiphosphan (9).



Ebenso wie 8 ist 9 gelb. Im Schwingungsspektrum von 9 erkennt man $2\nu_{\text{CO}}$ -Banden bei 1717 und 1665 cm^{-1} . Davon ist die Bande bei kleineren Wellenzahlen der Valenzschwingung der dem Phosphoratom benachbarten CO-Gruppe zuzuordnen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 225, KBr, sofern nicht anders vermerkt. – Massenspektren: Atlas CH4-Gerät. – ¹H-NMR-Spektren: In CDCl_3 , Varian-A 60. – Alle Versuche wurden unter Argon und in absol. Lösungsmitteln durchgeführt.

Diacetylphenylphosphin (3): Zu einer Lösung von 0,05 mol Acetylchlorid in 50 ml Diäthyläther gibt man bei -78°C 0,02 mol Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin⁹⁾ (1). Nach 3 h Reaktionszeit zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält 3 durch Destillation des Rückstandes. Ausb. 60%, Sdp. $97^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$. – ¹H-NMR: CH_3 $\tau = 8.17$ (d, 6H), C_6H_5 2.95 (m, 5H). – IR: 1655 cm^{-1} (ν_{CO}).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (194.2) Ber. C 61.85 H 5.71 Gef. C 61.35 H 5.80

1,3-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-2-benzophosphol (4): Analog zu 3 aus 0,02 mol Phthalsäuredichlorid und 0,02 mol 1 in 100 ml Diäthyläther bei -78°C . Dabei bildet sich 4 als gelber, feinkristalliner Niederschlag. Ausb. 70%, Schmp. $73-74^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 240$ (M^+) und Fragmente. – IR: 1662 cm^{-1} (ν_{CO}).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{P}$ (240.2) Ber. C 70.00 H 3.75 Gef. C 69.28 H 3.85

5,7-Dioxo-6-phenyl-6,7-dihydro-5H-dibenzo[c,e]phosphepin (5): Analog zu 3 aus 0,02 mol Diphenylsäure-dichlorid¹⁰⁾ und 0,02 mol 1 in 100 ml Diäthyläther bei 0°C . Ausb. 76%, Schmp. $166-168^\circ\text{C}$. Blaßgelbe Kristalle. Gut löslich in Aceton und Chloroform. – MS: $m/e = 316$ (M^+) und Fragmente. – IR: $1660, 1620 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CO}).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}_2$ (316.3) Ber. C 75.95 H 4.11 P 9.81 Gef. C 75.66 H 4.01 P 9.67

⁹⁾ O. Scherer und F. Kluge, Chem. Ber. 99, 1973 (1966).

¹⁰⁾ C. Graebe und Ch. Aubin, Liebigs Ann. Chem. 247, 268 (1888).

1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-p-diphosphorin-2,3:5,6-tetracarbonsäure-dianhydrid (6): Zu einer Lösung von 0.02 mol 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid in 50 ml Diäthyläther tropft man bei 0°C 0.02 mol **1**. Die Lösung färbt sich gleich intensiv gelb, und es fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus. Ausb. 15%. Schwach gelb, schwer löslich in Diäthyläther, löslich in Benzol und Chloroform. — MS: $m/e = 408$ (M^+) und Fragmente. — IR: ν_{CO} 1838 (mst), 1806 (schw), 1770, $\nu_{C=C}$ 1542 cm^{-1} .

$C_{20}H_{10}O_6P_2$ (408.2) Ber. C 58.88 H 2.47 Gef. C 58.38 H 2.58

1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-p-diphosphorin-2,3:5,6-tetracarbonsäure-dithioanhydrid (7): Analog zu **6** aus 0,02 mol 2,3-Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und 0.02 mol **1**. Ausb. 15%. Gelbe Kristalle, schwer löslich in Diäthyläther, löslich in Benzol und Chloroform. — MS: $m/e = 440$ (M^+) und Fragmente. — IR: ν_{CO} 1672, $\nu_{C=C}$ 1550 cm^{-1} .

$C_{20}H_{10}O_4P_2S_2$ (440.4) Ber. C 54.55 H 2.29 Gef. C 54.12 H 2.39

1,2-Dibenzoyl-1,2-diphenyldiphosphan (8): Zu einer Lösung von 0.01 mol 1,2-Diphenyl-1,2-bis-(trimethylsilyl)diphosphan⁶⁾ in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0.02 mol Benzoylchlorid getropft. Die Lösung färbte sich sofort intensiv gelb. Nach Zusatz von 20 ml Petroläther fällt nach einigen h **8** als feinkristalliner, gelber Niederschlag aus. Ausb. 65%. Schmp. 137–138°C. Gut löslich in Tetrahydrofuran und Benzol, wenig löslich in Diäthyläther. — MS: $m/e = 426$ (M^+) und Fragmente. — IR: ν_{CO} 1636 cm^{-1} .

$C_{26}H_{20}O_2P_2$ (426.4) Ber. C 73.23 H 4.73 P 14.51 Gef. C 72.99 H 4.89 P 14.90

1,2-Diäthoxalyl-1,2-diphenyldiphosphan (9): Analog zu **8** aus 0.02 mol Äthoxalylchlorid¹¹⁾ und 0.02 mol **2**. Ausb. 67%. Schmp. 81–83°C. Gelbe, kristalline Verbindung, löslich in Chloroform und Benzol, wenig löslich in Diäthyläther. — IR: ν_{CO} 1717, 1665 cm^{-1} . — ¹H-NMR: CH_3 $\tau = 1.1$ (t, 6H), CH_2 5.8 (q, 4H), C_6H_5 2.8 (m, 10H).

$C_{20}H_{20}O_6P_2$ (418.3) Ber. C 57.42 H 4.82 P 14.81 Gef. C 57.94 H 4.79 P 14.36

¹¹⁾ K. Kindler, W. Metzendorf und Dschi-yin-Kwok, Ber. Deut. Chem. Ges. 76, 308 (1943).