

Eigenschaften und Kristall- bzw. Molekül-Struktur von 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol — ein Beitrag zur Problematik der Phosphol-Aromatizität

Werner Winter

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 13. September 1976

Bei der Belichtung des Triarylphosphin-Bis(acetylen) 1 entsteht das Phosphindol-Derivat 2, welches monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstruktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis zu $R = 3.8\%$ verfeinert. Die endocyclischen P–C-Bindungen sind $0.02–0.05 \text{ \AA}$ kürzer als die exocyclische P–C(Phenyl)-Bindung. Das Phosphoratom hat eine pyramidale Ligandenanordnung und „ragt“ ca. 0.1 \AA aus der „Phosphol“-Ebene heraus. Erschwerte Quartärisierung, Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals nach tiefem Feld und die P–C-Abstände sprechen für eine teilweise Delokalisierung des P-Elektronenpaares in 2. Konformationsänderungen der Phosphindole 2, 3 und 4 in Lösung werden diskutiert.

Properties, Crystal and Molecular Structure of 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindole — A Contribution to the Problem of Phosphole Aromaticity

Irradiation of the triarylphosphine-bis(acetylene) 1 affords the phosphindole 2, which crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.038$. The endocyclic P–C bonds are $0.02–0.05 \text{ \AA}$ shorter than the exocyclic P–C(phenyl) bond. The ligands at the phosphorus atom have a pyramidal geometry and the phosphorus atom is displaced by 0.1 \AA from the “phosphole” plane. The reduced quarternisation, the downfield shift of the ^{31}P n. m. r. absorption, and the P–C bond-lengths are consistent with some electron delocalisation in the phosphindole. The conformational changes of the phosphindoles 2, 3, and 4 in solution are discussed.

Die Frage nach einer möglichen Aromatizität der λ^3 -Phosphole ist gegenwärtig noch heftig umstritten. Wie Hughes und Kleemola¹⁾ kürzlich dargelegt haben, muß diese Frage im Lichte unterschiedlicher Aromatizitäts-Kriterien gesehen werden. So sprechen einige chemische Befunde für eine teilweise Delokalisierung des P-Elektronenpaares (verminderte Bereitschaft zur Bildung von σ -Komplexen mit Übergangsmetallen und von Phosphoniumsalzen, ungewöhnlich niedriger pK_a -Wert, reduzierter Dien-Charakter bei Diels-Alder-Reaktionen usw.); spektroskopische Daten (^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR, ESR usw.) sind ebenfalls mit einer Delokalisierung des nichtbindenden P-Elektronenpaares vereinbar. Daneben gibt es eine Reihe von Reaktionen, die mit einem *cis*-Butadien- bzw. Phosphin-Charakter der Phosphole eher erklärbar sind (Photodimerisierung, Dien-Übergangsmetallkomplexe, Reaktion mit Acetylendicarbonsäureester usw.). Berechnungen

¹⁾ A. N. Hughes und D. Kleemola, J. Heterocycl. Chem. 13, 1 (1976); s. dort weitere Lit.

über die elektronische Struktur der Phosphole haben zu widersprüchlichen Ergebnissen geführt; die neueste Arbeit zu diesem Problem von Schäfer, Schweig und Mathey²⁾ führt zu der Schlußfolgerung, daß dem Phosphol-System trotz pyramidaler Struktur am Phosphor aromatischer Charakter zukommt ($n\pi^*$ - und $P-C/\pi^*$ -Hyperkonjugations-Wechselwirkungen zwischen den *cis*-Butadien- und $P-R$ -Untereinheiten^{*)}).

Schließlich liegen noch zwei Röntgenstrukturanalysen von λ^3 -Phospholen vor: Im 1-Benzylphosphol³⁾ sind die endocyclischen $P-C$ -Bindungen etwas kürzer als die Summe der kovalenten Bindungsradien, während beim 1,2,5-Triphenylphosphol⁴⁾ alle $P-C$ -Bindungen gleich lang sind (ähnliche Bindungslängen wie im Triphenylphosphin). Beide Moleküle sind nicht planar und zeigen dem Butadien vergleichbare $C-C$ -Bindungsabstände.

Von den mono-benzokondensierten Phospholen (= Phosphindolen) sind bis jetzt nur einige Vertreter bekannt^{5,6)}, wovon einerseits das 3-Butyl-1,2-diphenylphosphindol von Hughes und Mitarbb.⁷⁾ erstmals hinsichtlich seines Phosphin-Charakters untersucht wurde (Addition an Acetylendicarbonsäureester und Ringöffnungsreaktionen mit Säurechlorid und CH_2I_2), und andererseits die entsprechenden *P*-substituierten Derivate von Mislow und Mitarbb.⁶⁾ zur ¹H-NMR-spektroskopischen Bestimmung der Inversionsbarriere am Phosphor herangezogen wurden.

Die vor kurzem von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Methylphosphoniumiodids 3 von 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol (2)⁸⁾ war deshalb Anlaß, beim entsprechenden nicht-quartärisierten Phosphindol eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Darstellung und Eigenschaften von 2

Bei der Belichtung einer $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von 2,2'-Bis(phenylethynyl)triphenylphosphin (1) in Benzol erhält man als einziges Reaktionsprodukt (neben einem geringen Polymerenanteil) 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol (2)⁹⁾.

Die photolytische Spaltung der $P-C$ (Phenyl)-Bindung wurde bei der Photolyse von Triphenylphosphin von Horner¹⁰⁾ und Griffin¹¹⁾ bereits beobachtet. Im Triarylphosphin 1 findet der Bindungsbruch selektiv an den $P-C$ (*o*-Diphenylacetylen)-Bindungen statt, da 2 als einziges Reaktionsprodukt entsteht. Die bevorzugte Abspaltung eines Diphenylacetylen-Radikals zeigt sich auch bei der Belichtung von 5¹²⁾.

Wäre bei 5 neben der photolytischen Tolan-Abspaltung auch eine Abspaltung von Phenyl-Radikalen möglich, so müßte analog der Reaktion $1 \rightarrow 2$ 1,2,3-Triphenylphosphindol (6) entstehen. Trotz erheblich längeren Belichtungszeiten wie im Falle von 1 kann ein

^{*)} Anmerkung bei der Korrektur (15. 2. 1977): Zum gleichen Ergebnis gelangten auch N. D. Epiotis und W. Cherry [J. Am. Chem. Soc. **98**, 4365 (1976)] in einer kürzlich erschienenen Arbeit.

²⁾ W. Schäfer, A. Schweig und F. Mathey, J. Am. Chem. Soc. **98**, 407 (1976); s. dort weitere Lit.

³⁾ P. Coggon und A. T. McPhail, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1888.

⁴⁾ W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson und J. C. Clardy, Chem. Commun. **1971**, 1062.

⁵⁾ M. D. Rausch und L. P. Klemann, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5732 (1967); T. H. Chan und L. T. L. Wong, Can. J. Chem. **49**, 530 (1971).

⁶⁾ W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6205 (1971); R. H. Bowman und K. Mislow, ebenda **94**, 2861 (1972).

⁷⁾ A. N. Hughes, K. Amornvaska, S. Phisithkul und V. Reutrakul, J. Heterocycl. Chem. **13**, 65 (1976); Herrn Prof. A. N. Hughes danke ich herzlich für die Kopie eines im Druck befindlichen Manuskripts (J. Heterocycl. Chem.).

⁸⁾ W. Winter und J. Strähle, Chem. Ber. **110**, 1477 (1977).

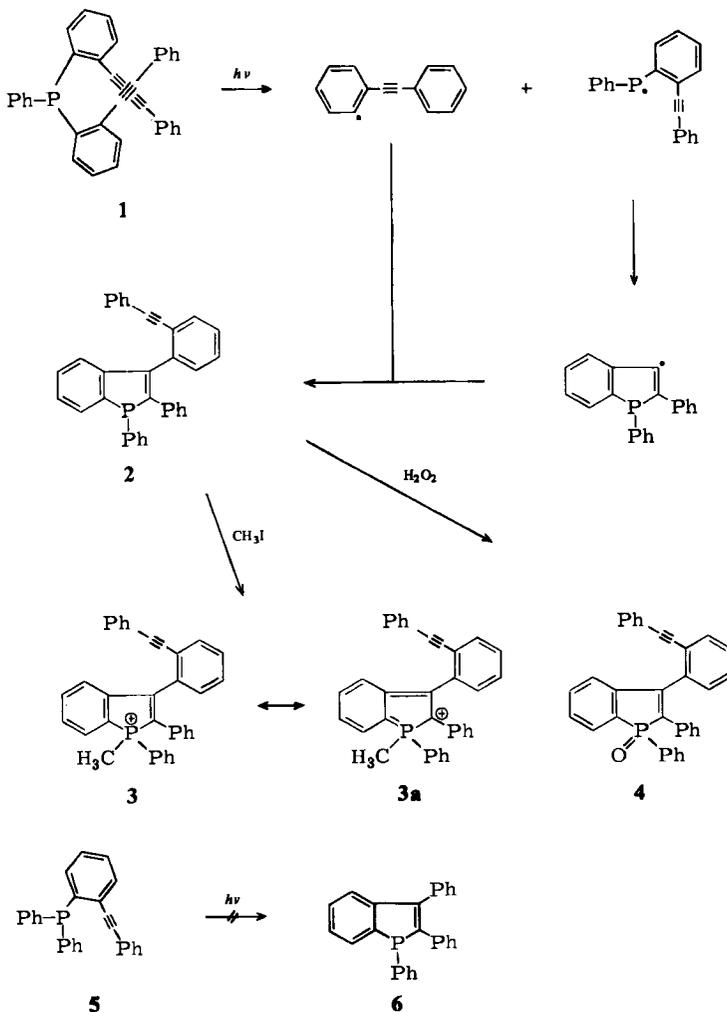
⁹⁾ W. Winter, Tetrahedron Lett. **1975**, 3913.

¹⁰⁾ L. Horner und J. Dörge, Tetrahedron Lett. **1965**, 763.

¹¹⁾ M. L. Kaufman und C. E. Griffin, Tetrahedron Lett. **1965**, 769.

¹²⁾ Vgl. dazu W. Winter, Angew. Chem. **88**, 260 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 241 (1976).

Cyclisierungsprodukt jedoch nicht nachgewiesen werden (das Ausgangs-Phosphin 5 wird im wesentlichen unverändert zurückgewonnen).



Weiterhin bildet sich 2 über einen intramolekularen Prozeß, da die bei einem intermolekularen Mechanismus noch möglichen Nebenprodukte (Biphenyle, Biphosphine und 3,3'-verknüpfte Biphosphindole) nicht nachgewiesen werden können.

Das Phosphindol-Derivat 2 unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich von 1: So bildet 1 als typisches Triarylphosphin mit Methyljodid bei Raumtemperatur quantitativ ein farbloses Phosphoniumsalz, während 2 erst bei Temperaturen $> 70^\circ C$ in 1–2 Tagen zum hellgelben Phosphoniumsalz 3 reagiert. Wie die Röntgenstrukturanalyse von 3 gezeigt hat⁸⁾, ist die gelbe Färbung von 3 wahrscheinlich mit einer geringen Beteiligung der Grenzstruktur 3a am Grundzustand von 3 zu erklären. Der deutlich reduzierte Phosphin-

Charakter von **2** bei der Quartärisierung kann mit dem analogen Verhalten von 1-Benzylphosphol verglichen werden¹³⁾.

Ähnlich verhalten sich **1** und **2** bei der Oxidation: Während **1** in organischen Lösungsmitteln an der Luft mehr oder weniger rasch oxidiert wird, bleibt **2** stabil und kann sogar ohne Schutzgas umkristallisiert werden. Daß **2** mit H₂O₂ in Aceton (Rückfluß) dennoch das Phosphindoloxid **4** bildet, spricht nicht unbedingt gegen den verminderten Phosphin-Charakter von **2**. Man muß dazu die ungewöhnlich hohe Bindungsenergie von 120 bis 150 kcal/mol der Phosphoryl-Gruppe in Betracht ziehen¹⁾, die in der Gesamtenergiebilanz bei der Reaktion **1** → **4** den Ausschlag gibt.

³¹P-NMR-Spektren liegen bei den wenigen der bisher bekannten Phosphindole noch nicht vor⁵⁻⁷⁾. In Übereinstimmung mit den geschilderten Eigenschaften von **2** erscheint die ³¹P-NMR-Absorption gegenüber **1** um 14.3 ppm nach tieferem Feld verschoben. Eine ähnliche Verminderung der Phosphor-Abschirmung wurde auch von *Quin*¹⁴⁾ angegeben: Die ³¹P-Absorption von offenkettigem Ethyldivinylphosphin (+20.8 ppm) wird bei 1-Methylphosphol nach +8.7 ppm verschoben. Dies zeigt, daß das Benzophosphol **2** bezüglich einer „Elektronenpaar-Konzentration“ am Phosphor mit den einfachen Phospholen vergleichbar ist.

Kristalldaten

Einkristalle von **2** konnten durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol erhalten werden. Monokline Symmetrie ergab sich aus Buerger-Präzessions- bzw. Weissenberg-Aufnahmen. Systematische Auslöschungen bei *0k0* für *k* = 2*n* + 1 und bei *h0l* für *l* = 2*n* + 1 ergab eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe *P*2₁/*c*. Dies bedeutet, daß **2** als Racemat kristallisiert.

Exakte Zellkonstanten wurden an Hand von 15 genau vermessenen Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren bestimmt (Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4, Enraf-Nonius). Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle folgte aus dem Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Dichte.

$$\begin{array}{ll} a = 13.69(2) \text{ \AA} & V = 2557.42 \text{ \AA}^3 \\ b = 7.74(1) \text{ \AA} & Z = 4 \\ c = 24.23(3) \text{ \AA} & d_{\text{rönt.}} = 1.201 \text{ gcm}^{-3} \\ \beta = 95.06(5)^\circ & d_{\text{exp.}} = 1.230 \text{ gcm}^{-3} \end{array}$$

Intensitätsmessung

Die Reflexintensitäten eines Kristalls mit den Abmessungen von ca. 0.4 × 0.3 × 0.4 mm wurden auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) im ω/Θ-scan gemessen. Innerhalb einer Meßzeit pro Reflex von höchstens 180 s wurden maximal 5000 Impulse gemessen. In einem Beugungswinkel-Bereich von Θ = 3 bis 14° wurden 1242 unabhängige Reflexe registriert, von denen nach der LP-Korrektur noch 1040 übrigblieben, deren Intensität größer als der doppelte statistische Fehler war. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

¹³⁾ L. D. *Quin*, S. G. *Borleske* und J. F. *Engel*, J. Org. Chem. **38**, 1858 (1973).

¹⁴⁾ L. D. *Quin*, J. G. *Bryson* und C. G. *Moreland*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3308 (1969).

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Erste Versuche, das Phasenproblem mit Hilfe einer Patterson-Synthese zu lösen, schlugen fehl, da kein deutliches Maximum für einen P-P-Vektor gefunden werden konnte. Für die direkten Methoden standen zwei MULTAN-Versionen zur Verfügung¹⁵⁾. Für 384 bzw. 276 normalisierte Strukturparameter ($E \geq 1.0$ bzw. 1.2) wurden jeweils 8 Startphasensätze berechnet und damit die Vorzeichen aller E -Werte bestimmt. Sämtliche daraus berechneten E -Maps lieferten jedoch keine Lösung der Struktur; auch bekannte Strukturelemente, wie z. B. Phenylringe, konnten nicht aufgefunden werden. Mit dem darauffolgend angewandten Programmsystem SHELX¹⁶⁾ konnten mit den

Tab. 1. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren der Atome P und C in 2 (Standardabweichungen in Klammern)^{a)}

x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
P	0.3927(1)	0.5044(2)	0.4147(1)	0.0572(13)	0.0586(13)	0.0614(12)	-0.0064(11)	0.0024(10)	-0.0055(12)
C1	0.2961(5)	0.3578(7)	0.4327(2)	0.0412(42)	0.0510(44)	0.0316(35)	-0.0132(33)	0.0059(33)	-0.0024(41)
C2	0.2056(5)	0.4123(9)	0.4127(3)	0.0505(59)	0.0439(53)	0.0385(40)	-0.0077(53)	0.0151(38)	-0.0041(42)
C3	0.2062(10)	0.5700(10)	0.3777(5)	0.0346(66)	0.0509(72)	0.0607(56)	-0.0120(56)	0.0152(58)	-0.0207(78)
C4	0.3010(9)	0.6227(14)	0.3748(3)	0.0790(107)	0.0159(57)	0.0581(52)	0.0061(46)	-0.0085(49)	0.0022(54)
C5	0.3189(6)	0.7656(13)	0.3413(5)	0.0429(67)	0.0577(86)	0.0797(58)	-0.0247(61)	0.0013(63)	0.0203(75)
C6	0.2422(12)	0.8529(10)	0.3130(5)	0.0789(67)	0.0511(60)	0.0899(65)	0.0085(51)	0.0264(74)	-0.0307(85)
C7	0.1489(10)	0.8039(13)	0.3193(4)	0.0924(116)	0.0327(67)	0.0793(62)	0.0210(53)	-0.0016(53)	-0.0012(55)
C8	0.1277(7)	0.6631(15)	0.3526(4)	0.0328(69)	0.0628(75)	0.0739(54)	-0.0060(54)	-0.0021(56)	0.0037(72)
C9	0.4541(9)	0.3803(11)	0.3627(3)	0.0403(77)	0.0453(62)	0.0664(57)	0.0176(50)	0.0045(52)	-0.0060(47)
C10	0.4054(6)	0.2594(14)	0.3291(5)	0.0569(61)	0.0770(66)	0.0981(67)	-0.0084(54)	0.0374(74)	-0.0235(74)
C11	0.4565(13)	0.1761(12)	0.2914(5)	0.1376(128)	0.0832(80)	0.1051(94)	-0.0203(64)	0.0658(79)	-0.0209(82)
C12	0.5540(13)	0.2029(16)	0.2852(4)	0.1685(148)	0.0565(84)	0.0845(82)	0.0124(69)	0.0715(86)	0.0556(79)
C13	0.5973(7)	0.3254(21)	0.3192(6)	0.0933(86)	0.1044(94)	0.1005(83)	0.0312(68)	0.0548(95)	0.0443(97)
C14	0.5518(10)	0.4094(10)	0.3578(4)	0.0589(93)	0.0653(67)	0.0686(79)	0.0051(59)	-0.0051(53)	0.0030(55)
C15	0.3206(9)	0.2033(14)	0.4677(4)	0.0550(56)	0.0579(89)	0.0391(60)	0.0134(47)	0.0081(53)	0.0068(68)
C16	0.3050(8)	0.2125(14)	0.5093(6)	0.0678(86)	0.0875(106)	0.0515(62)	0.0049(76)	-0.0027(73)	0.0173(56)
C17	0.4189(7)	0.0701(26)	0.5428(4)	0.0611(68)	0.1328(103)	0.0559(76)	0.0013(66)	-0.0059(52)	0.0180(99)
C18	0.3675(12)	-0.0791(18)	0.5335(6)	0.0841(84)	0.0884(119)	0.0743(89)	0.0393(68)	0.0235(74)	0.0367(85)
C19	0.2949(10)	-0.0959(14)	0.4913(6)	0.0774(98)	0.0702(102)	0.0845(75)	0.0012(88)	0.0303(83)	0.0025(62)
C20	0.2704(6)	0.0487(21)	0.4581(3)	0.0683(63)	0.0660(69)	0.0491(69)	-0.0019(77)	0.0064(44)	0.0015(85)
C21	0.1125(5)	0.3300(9)	0.4225(6)	0.0505(54)	0.0575(48)	0.0438(58)	0.0139(51)	0.0187(76)	0.0032(43)
C22	0.0793(9)	0.3247(11)	0.4740(5)	0.0627(83)	0.0652(60)	0.0535(111)	0.0065(68)	0.0196(50)	-0.0020(59)
C23	-0.0067(12)	0.2435(15)	0.4838(4)	0.0979(101)	0.0743(65)	0.0643(91)	0.0139(67)	0.0351(84)	0.0045(61)
C24	-0.0606(6)	0.1611(12)	0.4410(8)	0.0670(73)	0.0792(70)	0.1065(85)	-0.0043(70)	0.0331(97)	-0.0198(59)
C25	-0.0302(10)	0.1654(11)	0.3888(5)	0.0810(96)	0.0617(65)	0.0535(117)	-0.0094(50)	0.0238(65)	0.0023(69)
C26	0.0558(9)	0.2492(11)	0.3779(4)	0.0475(74)	0.0487(52)	0.0528(94)	0.0125(75)	0.0127(97)	-0.0069(47)
C27	0.0861(6)	0.2492(9)	0.3253(5)	0.0651(65)	0.0421(46)	0.0445(74)	0.0141(70)	0.0065(67)	-0.0045(41)
C28	0.1128(6)	0.2509(9)	0.2793(6)	0.0677(64)	0.0415(47)	0.0518(75)	0.0109(79)	0.0112(67)	-0.0110(43)
C29	0.1489(7)	0.2421(18)	0.2252(5)	0.0420(62)	0.0494(71)	0.0768(134)	0.0380(125)	0.0111(63)	-0.0157(54)
C30	0.1283(5)	0.1101(14)	0.1865(7)	0.0743(61)	0.0445(78)	0.0734(106)	-0.0082(74)	-0.0153(77)	-0.0239(46)
C31	0.1070(10)	0.1201(18)	0.1535(5)	0.1206(85)	0.1170(133)	0.0296(93)	-0.0154(59)	0.0044(59)	0.0033(94)
C32	0.2256(8)	0.2508(24)	0.1231(4)	0.0747(70)	0.1131(93)	0.0806(103)	0.0271(114)	0.0397(68)	-0.0199(62)
C33	0.2490(6)	0.3788(18)	0.1610(8)	0.0979(73)	0.0560(85)	0.1009(108)	0.0010(79)	-0.0051(91)	-0.0373(54)
C34	0.2098(10)	0.3740(14)	0.2113(5)	0.1048(83)	0.0921(118)	0.0251(96)	-0.0051(58)	0.0148(54)	0.0011(98)

^{a)} Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}hka + 2U_{13}hcl + 2U_{12}hka^2b^2)]$$

[40/778.10b]

^{a)} Eine Liste der verfeinerten Lageparameter der Wasserstoffatome sowie eine Strukturfortabelle ist auf Anfrage beim Autor erhältlich.

¹⁵⁾ MULTAN, „A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures“ von P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Version Mai 1971; P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J. P. Declercq, Version Nov. 1974.

¹⁶⁾ SHELX-Programmsystem von G. M. Sheldrick, Version 1975.

E -Werten ≥ 1.2 und 2^{14} Vorzeichen-Permutationen 13 E -Maps berechnet werden, wovon jene mit dem höchsten $M(\text{ABS})$ -Wert (1.046) neben dem Phosphoratom die Position des Phenylrings C21–C26 (s. Abb. 1) klar erkennen ließ. Mit einer Reihe von Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen konnten die übrigen Atome lokalisiert werden. Sechs Verfeinerungszyklen^{16,17)} mit isotropen Temperaturfaktoren (Phenylringe als „rigid-group“) lieferten einen R -Wert von 9.9%¹⁸⁾. Nach der Einführung der berechneten Wasserstoff-Atomkoordinaten (feste Temperatur-Parameter mit $B = 5.0 \text{ \AA}^2$) und der weiteren blockweisen Verfeinerung der P-, C- und H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren (H nur Lageparameter) wurde schließlich $R = 3.8\%$ erreicht.

Die Streufaktorkurven wurden der Literatur entnommen¹⁹⁾. Tab. 1 enthält die ermittelten Lageparameter mit den zugehörigen Temperaturfaktoren und Standardabweichungen der Nichtwasserstoffatome *).

Diskussion der Molekülstruktur

Die Anordnung der Atome in **2** läßt sich aus Abb. 1 ersehen.

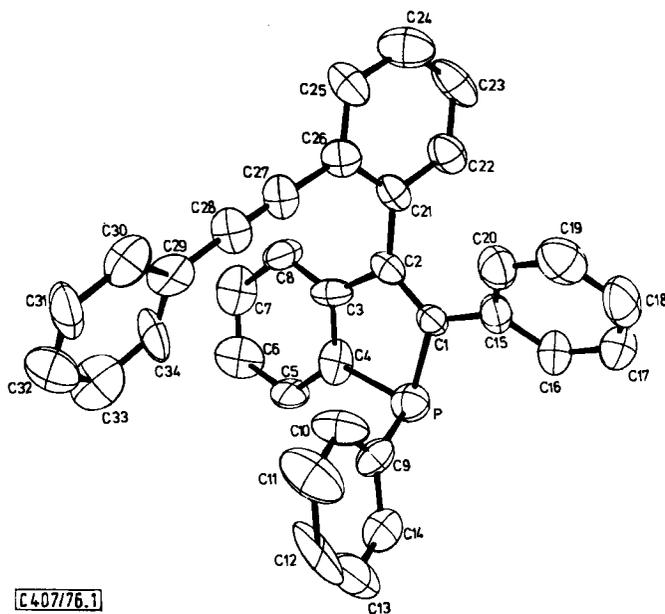


Abb. 1. ORTEP-Plot des Phosphindols **2** (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

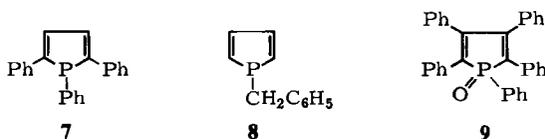
Zur Beurteilung einer eventuellen Elektronen-Delokalisierung im zentralen, benzo-kondensierten Phospholring werden in Tab. 2 die Fünfring-Bindungsabstände von **2**, **3**⁸⁾, 1,2,5-Triphenylphosphol (**7**)⁴⁾, 1-Benzylphosphol (**8**)³⁾ und 1,2,3,4,5-Pentaphenylphosphol-1-oxid (**9**)²⁰⁾ miteinander verglichen.

¹⁷⁾ Rechenanlage Telefunken TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

¹⁸⁾ $R = [\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|] \times 100$.

¹⁹⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).

²⁰⁾ M. Dräger und K. G. Walter, Chem. Ber. **109**, 877 (1976).



Tab. 2. Bindungsabstände in Phospholingen (in Å)

	2	3	1,2,5-Triphenylphosphol (7)	1-Benzylphosphol (8)	1,2,3,4,5-Tetraphenylphospholoxid (9)
P—C1	1.824(6)	1.780(8)	} durchschnittl.	1.786(5)	1.803(3)
P—C4	1.794(10)	1.764(12)		1.780(5)	1.818(3)
P—C9	1.845(10)	1.778(10)		1.822	1.858(5)
C1—C2	1.358(9)	1.348(15)	1.348	1.343(6)	1.360(4)
C2—C3	1.487(12)	1.473(15)	1.440	1.438(6)	1.505(4)
C3—C4	1.375(18)	1.391(17)	1.351	1.343(6)	1.349(4)

Zur Beurteilung der drei P—C-Bindungslängen in den λ^3 -Phospholen 2, 7 und 8 sind die entsprechenden Bindungslängen des tetravalenten Phosphoniumsalzes 3 und des Phospholoxids 9 mit aufgeführt. Für P—C(phenyl)-Einfachbindungen in cyclischen Phosphoniumsalzen findet man im allgemeinen Werte von 1.780–1.800 Å^{8, 21)} und in Phosphinoxiden 1.790–1.800 Å^{22–24)}. Tab. 2 zeigt, daß dies auch bei 3 und 9 annähernd zutrifft. Bei den dreibindigen Phosphinen beträgt die Summe der Einfachbindungs-Kovalenzradien 1.84 Å für den P—C-Abstand²⁵⁾. Dieser Wert wird von den beiden endocyclischen P—C-Bindungen in 8 merklich unterschritten, während die Verkürzung im Phosphindol 2 nicht so stark ausgeprägt ist. Auffallend ist bei 2 aber der Unterschied zwischen endocyclischer und exocyclischer P—C-Bindungslänge: Trotz erheblicher Standardabweichungen im Vergleich zu 8 oder 9 ist die exocyclische P—C(phenyl)-Bindung in 2 deutlich länger und entspricht der Summe der Kovalenzradien (analog 8).

Beim entsprechenden Phosphoniumsalz 3 ist ein solcher Unterschied zwischen endo- und exocyclischer P—C-Bindung nicht feststellbar. Die unsymmetrische Bindungslängenverteilung von P—C1 und P—C4 ist ähnlich wie bei 3 auf einen höheren „Doppelbindungs“-Grad der P—C4-Bindung zurückzuführen, wobei eine zu 3a analoge Grenzstruktur im Falle des farblosen 2 zweifelhaft erscheint.

Schwer einzuordnen in diesen Zusammenhang ist die Bindungslängenverteilung im 1,2,5-Triphenylphosphol (7). Ob hier die Substitutions-Effekte in 2,5-Stellung einen Einfluß ausüben, wie *Coggon* und *McPhail*³⁾ vermuten, kann erst anhand weiterer Strukturdaten von substituierten Phospholen entschieden werden.

Die Bindungslängen C1—C2 bzw. C2—C3 in 2 entsprechen in etwa einer Doppel- bzw. Einfach-Bindung, wobei die C1—C2-Doppelbindung etwas länger als eine normale

²¹⁾ A. Fitzgerald, G. D. Smith, C. N. Caughlan, K. L. Marsi und F. B. Burns, J. Org. Chem. 41, 1155 (1976).

²²⁾ W. Dreissig und K. Plieth, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 1140, 1147 (1971).

²³⁾ J. J. DeBoer und D. Bright, Acta Crystallogr., Sect. B 30, 797 (1974).

²⁴⁾ M.-ul-Haque, J. Chem. Soc. B 1971, 117; s. dort weitere Lit.

²⁵⁾ M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959).

Doppelbindung⁸⁾ und der analogen Bindung im Furan vergleichbar ist³⁾. Ein stärkerer Bindungslängen-Ausgleich wurde beim planaren 2,3-Diphenylindol gefunden²⁶⁾: Die zu 2-analogen Bindungen C1–C2, C2–C3 und C3–C4 haben eine Länge von 1.375(3), 1.438(3) und 1.414(3) Å.

Übereinstimmend mit der in allen bisherigen Fällen beobachteten „envelope“-Konformation liegt das Phosphoratom ca. 0.095 Å außerhalb der Ebene C1 bis C4 (3: 0.06 Å; 7: 0.16 Å; 8: 0.21 Å und 9: 0.08 Å). Die Abweichungen aller Atome des zentralen Phosphindol-Ringsystems von den besten Ebenen veranschaulicht Tab. 3.

Tab. 3. Beste Ebenen im zentralen Phosphindolsystem von 2

Ebene C1 – C8	Abweichungen [Å]	Ebene C1 – C4	Abweichungen [Å]
C1	0.0020	C1	0.0037
C2	0.0256	C2	–0.0062
C3	–0.0009	C3	0.0061
C4	–0.0155	C4	–0.0036
C5	–0.0204		
C6	0.0363		
C7	0.0087		
C8	–0.0358		

Ebene P,C1 – C8	Abweichungen [Å]	Ebene P,C1 – C4	Abweichungen [Å]
P	–0.0944	P	0.0425
C1	0.0498	C1	–0.0386
C2	0.0338	C2	0.0153
C3	0.0026	C3	0.0282
C4	0.0259	C4	–0.0474
C5	0.0240		
C6	0.0456		
C7	–0.0193		
C8	–0.0679		

Im Vergleich zu den Phospholen 7 und 8 wird eine stärkere Abweichung des Phosphoratoms aus der C1 – C4-Ebene durch den starren Benzolring C3 – C8 verhindert (analog 3).

Interessant ist die unterschiedliche Phospholring-Konformation bezüglich des 1-Phenylsubstituenten in 2 und 3: Während im Phosphoniumsalz 3 das Phosphoratom nach der Seite aus der C1 – C4-Ebene herausragt, nach der auch der Phenylring zeigt, ist es beim Phosphindol 2 genau umgekehrt. Hier weist der 1-Phenyl-Substituent entgegengesetzt zur Richtung, in die das Phosphoratom aus der C1 – C4-Ebene gelenkt wird (dieselbe Konformation ist auch beim 1-Benzylphosphol (8) gefunden worden³⁾, während bei 7 dazu keine Angaben vorliegen⁴⁾).

Auch die pyramidale Ligandenanordnung um das Phosphoratom entspricht den bisherigen Phosphol-Strukturdaten: Die exocyclischen C1 – P – C9- bzw. C4 – P – C9-Winkel betragen 102.9(0.4) bzw. 102.6(0.4)°; sie sind damit deutlich kleiner als beim sp³-

²⁶⁾ B. Schmelzer, H. Bradaczek und P. Luger, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 971 (1973).

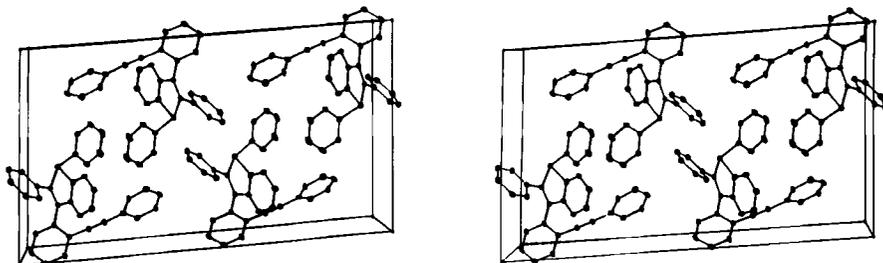
hybridisierten Phosphoniumsalz **3** [109.4(0.5) bzw. 110.1(0.5)°] und gegenüber den Phospholen **7** und **8** um 2–4° verengt. Ebenso ist der endocyclische C1–P–C4-Winkel im Fünfring mit 88.1(0.4)° im Vergleich zu **3** und **8** [95.4(0.5) und 90.7(0.2)°] etwas kleiner. Die Verteilung der übrigen endocyclischen Fünfring-Winkel ist wegen des ankondensierten Benzolrings zwar nicht symmetrisch [P–C1–C2 112.3(0.4)°; C1–C2–C3 114.0(0.7)°; C2–C3–C4 110.2(0.9)°; C3–C4–P 114.8(0.7)°], weicht aber im Gegensatz zum Phosphoniumsalz **3** nicht sehr stark davon ab.

Die räumliche Anordnung der Substituenten an P, C1 und C2 ist derjenigen am Phosphoniumsalz **3** sehr ähnlich: Bezüglich der besten Phosphindol-Ebene sind die Achsen der Phenylringe C9–C14, C15–C20 und C21–C26 um 63.9°, 1.6° und 2.1° aus dieser Ebene herausgedreht. Die Flächenneigung dieser Phenylringe zur Phosphindolebene beträgt 84.6°, 40.1° und 66.0°.

Auch die Geometrie des Diphenylacetylen-Substituenten ist der Verbindung **3** analog: Die Achse C23–C32 ragt mit 51.0° aus der Phosphindolebene heraus, und die beiden Phenylringe sind um 26.8° gegeneinander verdrillt. Der gesamte Diphenylacetylen-Rest ist nicht völlig linear gebaut, da die beiden Phenylring-Achsen C23–C26 und C29–C32 um 4.3° gegeneinander geneigt sind; die Bindungsabstände des sp²–sp–sp–sp²-Systems C26–C27–C28–C29 betragen analog **3** 1.422(17), 1.158(19) bzw. 1.422(17) Å.

Erschwerte Alkylierung, ³¹P-Signal und P–C-Abstände sprechen durchaus für eine leichte „Aromatizität“ des zentralen Phosphindol-Systems in **2**.

Einen räumlichen Eindruck des gesamten Molekülbaus und der Kristallpackung vermittelt die stereoskopische Darstellung der monoklinen Elementarzelle (Abb. 2).



[C 407/76.2]

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der monoklinen Elementarzelle von **2** (Blickrichtung: *b*-Achse, *a*-Achse vertikal)

Konformationen der Phosphindole **2** und **4** in Lösung

Löst man kristallines **2** z. B. in Chloroform, und prüft man unmittelbar danach dessen dünn-schichtchromatographisches Laufverhalten (Kieselgel; Benzol/Hexan 1:1), so ergibt sich ein scharf abgegrenzter Substanzfleck. Wiederholt man diese DC-Prüfung nach einigen Stunden mit der obigen Lösung, so erkennt man andeutungsweise eine Auftrennung in zwei Substanzflecke, wobei der neu hinzugekommene Fleck einen geringfügig niedrigeren *R_F*-Wert hat. Dasselbe Bild bietet sich auch bei der belichteten Reaktionslösung **1** → **2**. Bei der Rückgewinnung von **2** aus diesen Lösungen erhält man aber wieder ein kristallines Produkt, dessen erneute DC-Prüfung anfänglich nur die Anwesenheit einer einzigen Substanz anzeigt. Läßt man ³¹P-NMR-Proben von **2** einige Tage bei Raumtemperatur stehen (z. B. in CHCl₃), so findet man bei optimaler Geräteeinstellung

neben dem Hauptsignal (-2.6 ppm) ein weiteres, gerade abgetrenntes Signal geringerer Intensität bei -2.4 ppm (geschätztes Intensitätsverhältnis 10:1). Eine Isolierung der beiden Substanzen war wegen der nur wenig sich unterscheidenden R_F -Werte bis jetzt nicht möglich.

Ähnliche Verhältnisse liegen beim Phosphindoloxid **4** vor: Die DC-Prüfung der H_2O_2 -Reaktionslösung ergibt zwei gut getrennte Substanzflecke (SiO_2 ; Benzol/20% Essigester; Hauptfraktion R_F ca. 0.18, Nebenfraktion R_F ca. 0.22). Bei der Kristallisation des Ansatzes erhält man jedoch eine einheitliche Substanz (identisch mit Hauptfraktion R_F 0.18). Löst man kristallines **4** wieder in Aceton und mißt nach einigen Stunden das ^{31}P -NMR-Spektrum, so findet man zwei getrennte Signale (Hauptsignal: -39.9 ppm, Nebensignal: -39.4 ppm; geschätztes Intensitätsverhältnis ca. 10:1). Im Gegensatz zu **2** sind die Unterschiede im chromatographischen Laufverhalten groß genug, um bei einer rasch durchgeführten Säulenchromatographie mit anschließender Kristallisation (bei Raumtemperatur) zwei getrennte, kristalline Isomeren zu erhalten (s. exp. Teil). Sie unterscheiden sich im Schmelzpunkt und ^{31}P -NMR- bzw. IR-Spektrum. Beide Isomeren äquilibrieren in Lösung nach einigen Stunden bzw. Tagen.

Beim Phosphoniumsalz **3** ist ein solcher Isomeren-Nachweis mit den angewandten analytischen Methoden nicht möglich.

Für die geschilderten Phänomene sind folgende Erklärungen denkbar:

a) Konfigurationsänderungen am Phosphor

Die von *Mislow* und Mitarbb.⁶⁾ bestimmte Inversionsbarriere am Phosphor bei einem Phosphindol beträgt $\Delta G^* = 23.7$ bzw. 23.5 kcal/mol bei $165^\circ C$. Wegen dieser hohen Energiebarriere kann eine Konfigurationsumkehr am Phosphor bei Raumtemperatur im Falle von **2** ausgeschlossen werden. Auch beim Oxid **4** ist eine Konfigurationsumkehr unter den angewandten Bedingungen nicht möglich.

b) Konformationsänderung im Phosphindolring

Wie die Kristallstrukturen von **2** und **3** gezeigt haben, nimmt der „Phosphol“-Ring eine „envelope“-Konformation ein. Die im kristallinen Zustand bevorzugte Konformation **A** für **2** (Abb. 3) könnte in Lösung teilweise in **B** übergehen. Die Änderung des Winkels zwischen $P-C1$ und der Phosphindolebene würde jedoch nur ungefähr 10° betragen. Messungen zu einer solchen „Umklapp“-Barriere am Phosphol liegen bis jetzt nicht vor; sie dürfte aber, wenn der obige Mechanismus allein für die Isomerenbildung in Lösung verantwortlich wäre, in der Größenordnung von $\Delta G_{24^\circ C}^* \approx 10-14$ kcal/mol liegen, wenn man die Äquilibrierungsgeschwindigkeit grob abschätzt.

c) Atropisomerie durch den Diphenylacetylen-Rest

Eine weitere Möglichkeit der Konformationsisomeren-Bildung besteht in der gehinderten freien Drehbarkeit des Diphenylacetylenrests, der zwar am Benzolring $C15-C20$ nicht vorbeigedreht werden kann, der aber dennoch mit einem gewissen Energieaufwand die Phosphindol- $C8-H8$ - und $-C7-H7$ -Gruppierungen „überspringen“ kann, wie Molekülmodelle zeigen.

Welcher der beiden Prozesse für die Isomerenbildung in Frage kommt, kann anhand des vorliegenden Materials nicht endgültig entschieden werden. Wahrscheinlich ist aber der Prozeß c) maßgeblich, da der Atropisomeren-Typ **D** einen geringeren Raumbedarf hat (wie Molekülmodelle sehr anschaulich zeigen) und deswegen häufiger auftritt als **C**. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß das Hauptisomere des Oxids **4** den kleineren R_F -Wert hat. Dies würde der Struktur **D** entsprechen, da hierbei die polare $P=O$ -Gruppierung nicht mehr von dem Diphenylacetylen-Rest, wie in Struktur **C** „abgeschirmt“ wird.

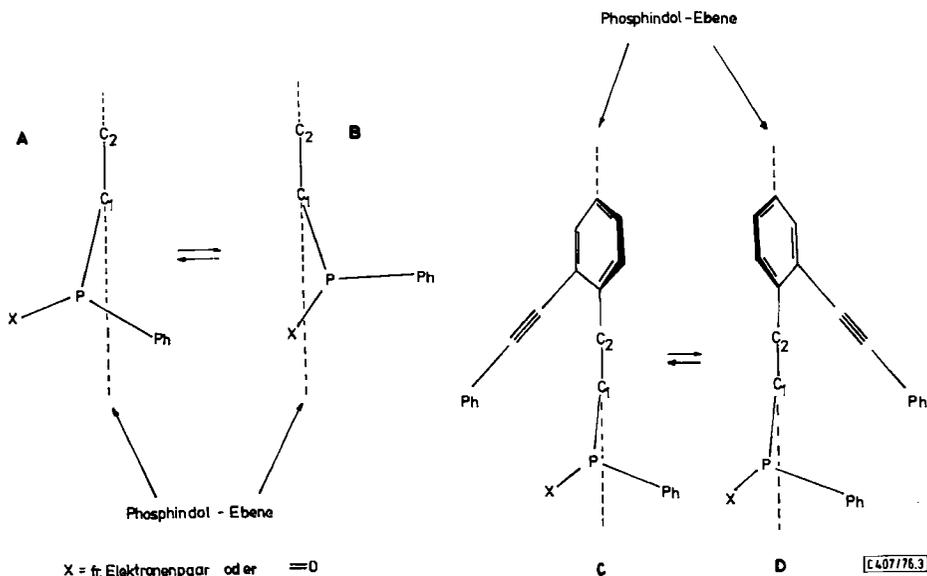


Abb. 3. Konformationsänderung im Phosphindolring (A, B) und Atropisomerie durch den Diphenylacetylenrest (C, D) in 2

Es ist anzunehmen, daß in Lösungen des Phosphoniumsalzes 3 ein ähnliches Isomeren-Gleichgewicht vorliegt, das aber NMR-spektroskopisch wegen zu geringer Unterschiede in den Absorptionen der einzelnen Isomeren nicht nachgewiesen werden kann.

Herrn Prof. Dr. J. Strähle, Univ. Tübingen, danke ich herzlich für die Messung der Reflexintensitäten und für viele wertvolle Hinweise bei der Lösung der Kristallstruktur.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Schmelzpunktsapparat bzw. elektrisch beheizter Metallblock. — Molekülmassen: Massenspektrometer AEI MS 9. — Kernresonanzspektren: Varian A 60 (^1H -NMR) bzw. Bruker HFX 90 (^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR; 36.43 MHz). — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 221 und Modell 700. — Raman-Spektren: Codberg, Modell PH 1 (Argon Laser). — UV-Spektren: Zeiss PMQ 2. — Elementaranalysen: teilweise Fa. I. Beetz, Kronach, teilweise am hiesigen Institut.

1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol (2): 924 mg (2.0 mmol) 2,2'-Bis(phenylethynyl)triphenylphosphin (1)²⁷⁾ werden in 400 ml absol. Benzol unter Stickstoff 8 h belichtet (Quecksilber-Hochdrucklampe Original Hanau TQ 150). Die Lösung wird zur Entfernung der polymeren Anteile auf ca. 50 ml eingengt und über eine Kieselgel-Säule (10 cm \times 3 cm) mit Benzol filtriert. Das hellgelbe Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand zweimal aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Ausb. 648 mg (70%), farblose Kristalle vom Schmp. 173.5 bis 175°C. — MS: $m/e = 462$ (M^+). — Raman: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2220 cm^{-1} (CHCl_3). — FT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -2.4$ ppm. — UV (CHCl_3 , λ , lg ϵ): 333 (4.38 sh), 305 (4.55 sh), 277 (4.66), 242 (4.76).

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{P}$ (462.5) Ber. C 88.29 H 5.01 P 6.70 Gef. C 88.03 H 5.00 P 6.90

²⁷⁾ W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976).

1-Methyl-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]-1-phosphindolium-iodid (3): 924 mg (2.0 mmol) **2** werden in 35 ml absol. Benzol unter Stickstoff mit 570 mg (4.0 mmol) Methyliodid versetzt. Man läßt 2 Tage bei 70°C in einem gut verschlossenen Gefäß stehen und saugt die entstandenen, hellgelben Kristalle danach ab. Nach Waschen mit Benzol Ausb. 1.18 g (98%), Schmp. 248–250°C (Methanol). – IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2200 cm^{-1} (schw.). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 2.96$ (d, $J_{\text{PH}} = 15$ Hz, CH_3); 7.0–7.8 ppm (m, arom. H). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -FT-NMR (Methanol, H_3PO_4 ext.): $\delta = -31.4$ ppm. – UV (Ethanol, λ , lg ϵ): 343 (3.89), 265 (4.39).

$[\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{P}]\text{I}$ (604.4) Ber. C 69.54 H 4.34 P 5.12 I 20.99

Gef. C 69.24 H 4.31 P 5.16 I 21.30

1-Oxo-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^5 -phosphindol (4): 462 mg (1.0 mmol) **2** werden in 20 ml Aceton und 0.5 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 60 ml Benzol hinzu und wäscht die org. Phase dreimal mit Wasser. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Xylol/Petrolether (80 bis 100°C) umkristallisiert. Ausb. 430 mg (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 175–176°C. – IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2220 (schw.), 1200 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$, sst). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -FT-NMR (Aceton, H_3PO_4 ext.): $\delta = -39.9$ ppm. – UV (Ethanol, λ , lg ϵ): 340 (3.91), 270 (4.48, sh), 250 (4.63, sh). – MS: $m/e = 478$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{PO}$ (478.5) Ber. C 85.34 H 4.84 P 6.47 Gef. C 85.57 H 4.95 P 6.37

Konformationsisomeres von 4: Der obige Ansatz wird vor der Umkristallisation auf eine 70 cm \times 1.5 cm- Al_2O_3 -Säule (Akt.-St. II) aufgetragen und innerhalb von 1–2 h mit Benzol/20% Essigester chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert man eine farblose, DC-reine Substanz, die wieder in ca. 5 ml Essigester gelöst wird. Diese Lösung wird in einem kleinen Kölbchen in eine große verschlossene Kammer gestellt, deren Boden mit ca. 100–200 ml Petrolether (60–80°C) bedeckt ist. Infolge des Austausches der beiden Lösungsmittel über die Dampfphase kristallisiert die reine Fraktion innerhalb von 24 h teilweise aus. In der Mutterlauge sind dünnschichtchromatographisch bereits wieder beide Isomeren nachweisbar. Ausb. 15 mg (3.1%) farblose Kristalle vom Schmp. 160–161°C. – IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2220 (schw.), 1160 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$, sst). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -FT-NMR (Aceton, H_3PO_4): $\delta = -39.4$ ppm. – Alle übrigen physikalischen Daten sind mit der Hauptfraktion **4** identisch.

[407/76]