

# Die Ultraviolettspektren einiger Phosphine und Phosphinoxide, die den Benzol-, Naphthalin- und Anthracenkern enthalten

Von

H. Schindlbauer und H. Hagen

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe  
an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1964)

Die Absorptionsspektren von 1,3- und 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyldiphenylphosphin, 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin, 1- und 2-Diphenylphosphinoanthracen und von 1,5-Bis-diphenylphosphinoanthracen sowie der meisten ihrer Phosphinoxide wurden untersucht und die Fluoreszenzspektren der Anthracen- und einiger Naphthalinderivate der Phosphinoxide angeführt. In den höheren aromatischen Verbindungen des dreiwertigen Phosphors ist eine gewisse konjugationsartige Wechselwirkung anzunehmen, was mit einer Aufweitung der Bindungswinkel und einer Änderung der Hybridisierung am P-Atom verbunden sein dürfte. In den entsprechenden Phosphinoxiden wirkt das vierbindige, + 5wertige P-Atom als „Isolator“; eine Konjugation in diesen Verbindungen ist weitgehend herabgedrückt. Der Zusammenhang zwischen starrem Molekülmodell und Schwingungsstruktur ist auch bei den Phosphinoxiden zu finden, während man annehmen kann, daß bei den Phosphinen die Strukturierung durch Torsionsschwingungen verloren geht. Wenn diese Annahme stimmt, dann müßte eine Parallelität zwischen dem *Nichtauftreten* der Schwingungsstruktur und dem Fehlen von Fluoreszenz bestehen, denn die Energieaufnahme durch diese Torsionsschwingungen würde zur strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Zustände führen. Die Aufnahme einiger Fluoreszenzspektren brachte tatsächlich den Beweis dafür, da Fluoreszenz nur bei den Phosphinoxiden und nicht bei den Phosphinen zu finden ist.

The ultraviolet absorption spectra of 1,3- and 1,4-phenylene-bis-diphenylphosphine,  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthyl-diphenylphos-

phine, 1,4-, 1,5-, 2,6- and 2,7-naphthylene-bis-diphenylphosphine, 1- and 2-diphenylphosphino-anthracene and 1,5-bis-diphenylphosphino-anthracene as well as those of most of their phosphine oxides have been investigated and the fluorescence spectra of the anthracene compounds and of several of the naphthalene derivatives recorded. In the higher aromatic derivatives of trivalent phosphorus, a certain conjugation-like interaction has to be assumed which probably is connected with widening of the bond angles and a change in hybridization at the phosphorus atom. In the corresponding phosphine oxides, the tetravalent, positively charged phosphorus atom acts as an „insulator“; conjugation in these compounds is largely decreased. The relationship between a rigid molecular model and vibrational fine structure exists also in the spectra of phosphine oxides, while it can be assumed that in the spectra of phosphines the fine structure is lost because of twisting vibrations. If this assumption is true, a parallelism between the absence of vibrational fine structure and lack of fluorescence should exist, because energy absorption by these twisting vibrations would lead to a radiationless deactivation of excited states. The fluorescence spectra recorded in fact have proved this assumption, as fluorescence has been observed only in phosphine oxides and not in phosphines.

Auf Grund eines neuen Herstellungsverfahrens für rein aromatische tertiäre Phosphine und ditertiäre Phosphine<sup>1</sup> war es möglich, zu Phosphinen und Phosphinoxiden zu gelangen, die außer dem Benzolkern häufig auch noch den Naphthalin- oder Anthracenrest enthalten. Über die Absorptionsspektren einfacher aromatischer Vertreter dieser Substanzklasse im Ultraviolett war schon früher berichtet worden<sup>2</sup>. Den Ausgangspunkt für die Betrachtung aller aromatischer Verbindungen bilden immer wieder die drei  $\pi$ - $\pi^*$ -Bandensysteme des Benzols, die sich in abgewandelter Form bei allen aromatischen Kohlenwasserstoffen wiederfinden. Während also der prinzipielle Aufbau der Aromatenspektren bei der Einführung von Substituenten weitgehend erhalten bleibt, stehen die Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Banden in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Struktur der Substanzen.

In den hier untersuchten Verbindungen können die Diphenylphosphino- ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>P- und die Diphenylphosphinylgruppe<sup>3</sup> ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>PO- als Substituenten betrachtet werden, ebenso das dreibindige Phosphoratom mit seinem freien Elektronenpaar und die P=O-Gruppe. Daß die Doppelbindung der P=O-Gruppe mit den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Systeme

<sup>1</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Vortrag beim IUPAC-Symposium „Organophosphorus Compounds“, Heidelberg, 1964.

<sup>2</sup> H. Schindlbauer, Mh. Chem. **94**, 99 (1963).

<sup>3</sup> Bezeichnung nach Houben-Weyl, Meth. org. Chemie, Bd. 12/1, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.

nur in sehr geringe Wechselwirkung tritt, wurde erst kürzlich von *Kabachnik*<sup>4</sup> aufgezeigt. Dies erleichtert die Auswertung der Phosphinoxid-spektren erheblich. Da jedoch die  $\pi$ -Elektronenzustände der Phosphine infolge der Konjugation dem Gesamtmolekül zuzuordnen sind, ist es manchmal schwierig, die beobachteten Absorptionen auf die Elektronenübergänge der Teil-Chromophore zurückzuführen. Die Frage, ob eine solche Vergrößerung des Konjugationssystems noch mit den Gesetzmäßigkeiten der einfachen Benzolsubstitution oder der Anellierung von Benzolringen erfaßt werden kann, scheint nicht unbegründet. Bei der Deutung der Naphthalin- und Anthracenphosphinspektren ist die Kenntnis der Polarisationsrichtungen der einzelnen Elektronenübergänge von großem Nutzen. Die Übergangsmomente können entlang den Quer- bzw. Längsachsen des zweidimensionalen  $\pi$ -Elektronensystems orientiert sein. Die Bezeichnung der einzelnen Bandensysteme erfolgt mit Hilfe der *Plattschen* Symbole<sup>5</sup>.

#### Phosphine, die nur Benzolkerne enthalten

Im Triphenylphosphin ist die  ${}^1L_b$ -Bande des Benzols um  $900\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben. Dieselbe Verschiebung (siehe Tab. 1) und ein annähernd gleiches Spektrum wird beim 1,3-Phenylen-bis-diphenylphosphin beobachtet. Eine wesentlich stärkere bathochrome Verschiebung ist jedoch im Spektrum des 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphins zu beobachten. Das steht im Einklang mit Untersuchungen von einfach substituierten Benzolen<sup>6</sup>, wonach die längstwellige Bande von disubstituierten Benzolen mit gleichartigen Substituenten in p-Stellung stets längerwellig als in den entsprechenden o- und m-Derivaten liegt.

Tabelle 1.  ${}^1L_b$ -Bande von Phosphinen, die nur Benzolkerne enthalten

	m $\mu$	cm $^{-1}$	log $\epsilon_{\text{max}}$
Benzol	256	39 050	2,35
Triphenylphosphin	262	38 150	4,02
1,3-Phenylen-bis-diphenylphosphin	262	38 150	4,13
1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin	272	36 750	4,15

#### Phosphine, die auch noch einen Naphthalinrest enthalten

Das Absorptionsspektrum des Naphthalins zeigt drei Hauptbanden bzw. Bandensysteme im nahen UV, zwei im Vakuum-UV. *J. R. Platt*<sup>7</sup>

<sup>4</sup> *M. J. Kabachnik*, Tetrahedron [London] **20**, 655 (1964).

<sup>5</sup> *J. R. Platt*, J. Chem. Physics **17**, 484 (1949).

<sup>6</sup> *A. L. Sklar*, J. Chem. Physics **10**, 135 (1942); *Th. Förster*, Z. Naturforsch. **2 a**, 149 (1947).

<sup>7</sup> *J. R. Platt*, J. Chem. Physics **18**, 1168 (1950).

hat das Naphthalinmolekül theoretisch behandelt. Für die richtige Bezeichnung der Banden ist die Kenntnis der Polarisationsrichtung von größter Bedeutung. Eine Vergrößerung des Konjugationssystems in einer bestimmten Richtung wird hauptsächlich die in dieser Richtung polarisierten Banden beeinflussen. So vergrößert eine Substitution in 1-Stellung die Konjugation in der Querrichtung und sollte deshalb einen

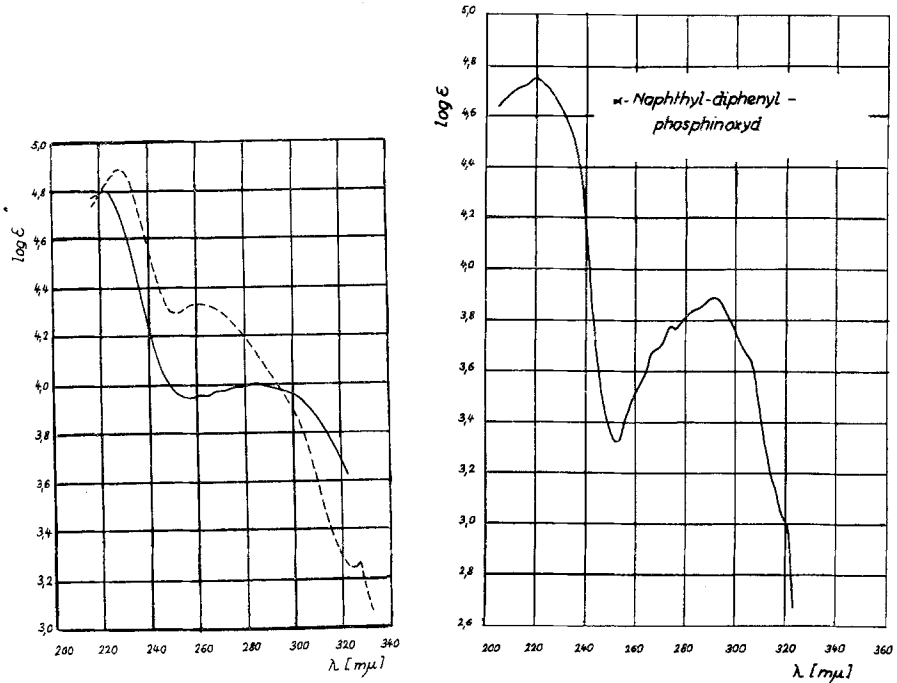


Abb. 1. Die Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-diphenyl-phosphin (links) und  $\alpha$ -Naphthyl-diphenyl-phosphinoxid (rechts) in 96% Äthanol.

—  $\alpha$ -Naphthyl-diphenyl-phosphin  
 - - -  $\beta$ -Naphthyl-diphenyl-phosphin

spektroskopischen Effekt hauptsächlich in den querpolarisierten  ${}^1L_a$ - und  ${}^1B_a$ -Bandensystemen hervorgerufen. Substitution in 2-Stellung erweitert die Konjugation in der Längsrichtung und sollte hauptsächlich die longitudinal polarisierte  ${}^1B_b$ -Bande beeinflussen.

In der Abb. 1 sind die Spektren von 1- und 2-Naphthyl-diphenyl-phosphin wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß im  $\alpha$ -Naphthyl-diphenyl-phosphin, die parallel polarisierte  ${}^1B_b$ -Bande etwas weniger intensiv und nicht verschoben ist; die  ${}^1L_a$ - und  ${}^1L_b$ -Banden überlagern sich zu einem breiten Absorptionsgebiet. Im  $\beta$ -Naphthyl-diphenyl-phosphin hingegen zeigt die  ${}^1B_b$ -Bande eine deutliche bathochrome Verschiebung, ebenso ist die  ${}^1L_b$ -Bande stark intensiviert und bathochrom verschoben.

Bei den Naphthylen-bis-phosphinen wäre folgende Zuordnung möglich: Im 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin ist das Konjugationssystem ausschließlich in der Querrichtung vergrößert, die längstwellige intensive Bande kann daher als die querpolarisierte  ${}^1L_a$ -Bande gedeutet werden; sie ist gegenüber Naphthalin um  $5000\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Im Spektrum des 1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphins erscheint die  ${}^1L_a$ -Bande bei  $318\text{ m}\mu$

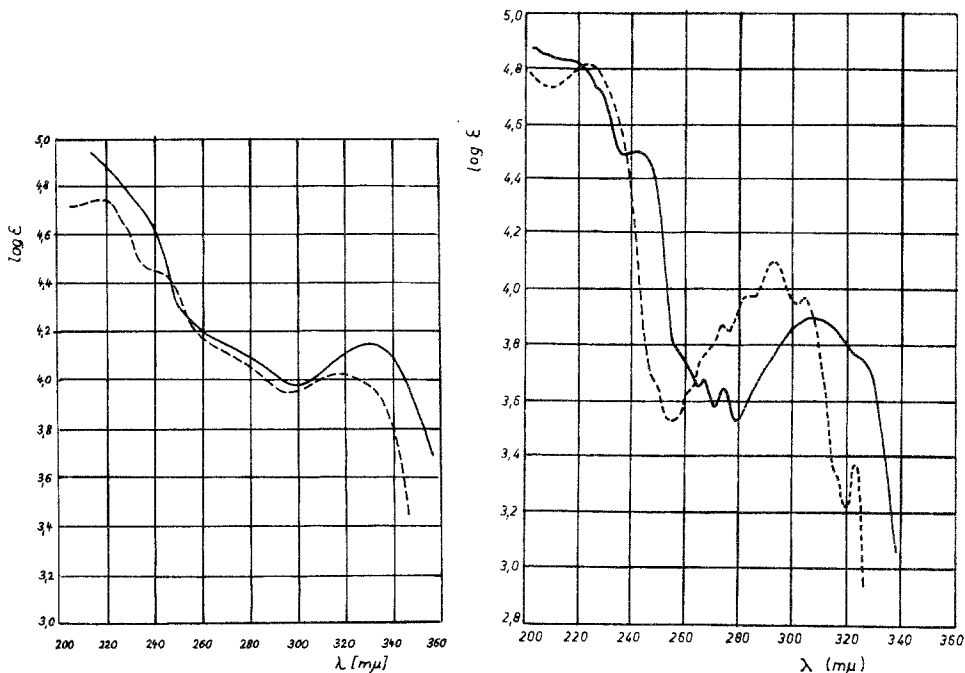


Abb. 2. Die Spektren von 1,4- und 1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphin (links) und deren Oxiden (rechts)

— 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin, bzw. -oxid  
 - - - 1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphin, bzw. -oxid

( $31450\text{ cm}^{-1}$ ). Die parallel polarisierte  ${}^1L_b$ -Bande ist wie in der 1,4-Verbindung nicht eindeutig festzulegen. Dagegen tritt sie im Spektrum des 2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphins bei  $234\text{ m}\mu$  ( $42750\text{ cm}^{-1}$ ) — deutlich bathochrom verschoben — in Erscheinung. Die  ${}^1L_b$ -Bande ist bei dieser Verbindung als intensive breite Schulter bei rund  $315\text{ m}\mu$  ( $31750\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Im 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin ist die  ${}^1L_b$ -Bande, entsprechend ihrer longitudinalen Polarisation, stark bathochrom auf  $236\text{ m}\mu$  ( $42400\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben.

#### Die Spektren der Phosphinoxide

Der spektroskopische Effekt der  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe kann durch die Berücksichtigung zwitterionischer Strukturen beschrieben werden, in denen die Doppelbindung „aufgerichtet“ ist und der Sauerstoff zum Sitz einer nega-

Tabelle 2. Zuordnungsversuch der Phosphine mit einem Naphthalinkern zu den  $\pi-\pi^*$ -Übergängen in Benzol und Naphthalin

Verbindung	Elektronenübergänge			
	im Benzol		im Naphthalin	
	$^1L_b$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$
Benzol	256 (2,35)			
	39 050			
Naphthalin		312 (3,40)	286 (3,62)	221 (4,98)
		32 050	34 950	45 250
I			285 (4,00)	221 (4,8)
			35 100	45 250
II	262 (4,34)	326 (3,27)		228 (4,9)
	38 150	30 700		44 850
III	S 276 (4,13)		332 (4,15)	
	36 250		30 100	
IV			318 (4,02)	220 (4,74)
			31 450	
V	268 (4,6)	S 315 (4,24)		234 (4,82)
	37 300	31 750		42 750
VI	270 (4,48)	S 330 (3,36)	S 290 (4,38)	236 (4,78)
	37 050	30 300	34 500	42 400

S = Schulter; die Werte in Klammer bedeuten  $\log \epsilon_{\max}$

I =  $\alpha$ -Naphthyldiphenylphosphin

II =  $\beta$ -Naphthyldiphenylphosphin

III = 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin

IV = 1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphin

V = 2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphin

VI = 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin

Obere Zahl =  $m\mu$

Untere Zahl =  $\text{cm}^{-1}$

tiven Ladung wird. Diese Strukturen sind ja an den Anregungszuständen stärker beteiligt als am Grundzustand, sodaß die Anregungsenergie, verglichen mit dem unsubstituierten Benzol oder Naphthalin, gesenkt wird. Das heißt, die aromatischen Phosphinoxide absorbieren längerwellig als die unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, was durch die beobachteten Bandenverschiebungen bestätigt wurde. Wie in den Spektren der Phosphine gelten auch bei den Phosphinoxyden die Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich Polarisationsrichtung und Bandenlage. Wie Tab. 3 zeigt, lassen sich auch hier die beobachteten Banden den  $\pi-\pi^*$ -Übergängen der unsubstituierten Aromaten zuordnen. Es soll allerdings die

Möglichkeit eines intramolekularen „charge transfer“ zwischen dem Substituenten und den  $\pi$ -Elektronensystemen nicht außer Acht gelassen werden<sup>8</sup>.

### Die Spektren der Phosphine und Phosphinoxide mit einem Anthracenrest

In den Spektren dieser Verbindungen dominiert bereits der Charakter des Anthracens. Die Schwingungsteilbanden bleiben nicht nur in den Oxiden, sondern auch in den Phosphinen selbst erhalten.

Tabelle 3. Vergleich der Absorptionsmaxima der untersuchten Phosphinoxide mit den  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergängen in Benzol und Naphthalin

Verbindung	Elektronenübergänge				
	im Benzol		im Naphthalin		
	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$
Benzol	256* (2,35)	200 (3,65)			
	39 050	50 000			
Naphthalin			312 (2,40)	286 (3,62)	221 (4,98)
			32 050	34 950	45 250
I	259 (3,13)	225 (4,30)			
	38 600	44 450			
	266 (3,22)				
	37 600				
	273 (3,14)				
	36 650				
II	260 (3,44)	225 (4,59)			
	38 450	44 450			
	267 (3,58)				
	37 450				
	273 (3,55)				
	36 650				
III	S 270 (3,68)		S 318 (3,04)	292 (3,89)	221 (4,75)
	37 050		31 450	34 250	45 250
	275 (3,78)				
	36 400				

\* Hier ist nur die Hauptbande angegeben.

S = Schulter; die Werte in Klammer bedeuten  $\log \epsilon_{\max}$

I = Triphenylphosphinoxid

II = 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphinoxid

III =  $\alpha$ -Naphthylidiphenylphosphinoxid

<sup>8</sup> J. Tanaka, S. Nagakura und M. Kobayashi, J. Chem. Physics **24**, 311 (1956).

Fortsetzung von Tabelle 3

Verbindung	Elektronenübergänge				
	im Benzol		im Naphthalin		
	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$
IV	<i>S</i> 262 (3,63)	224 (4,82)	324 (3,38)	284 (3,98)	
	38 150	44 650	30 900	36 500	
	<i>S</i> 268 (3,77)			293 (4,11)	
	37 300			34 100	
	274 (3,86)			304 (3,98)	
	36 500		32 900		
V	266 (3,68)	<i>S</i> 220 (4,82)	326 (3,75)	307 (3,91)	245 (4,51)
	37 600	45 450	30 700	32 600	40 800
	274 (3,65)	<i>S</i> 226 (4,72)			
	36 500	44 250			
VI	268 (4,14)	226 (4,79)	322 (3,28)	280 (4,08)	245 (5,17)
	37 300	44 250	31 050	35 700	40 800
	272 (4,14)		334 (3,36)	<i>S</i> 292 (3,75)	
	36 750		29 950	34 250	
VII	266 (3,97)	225 (4,82)	313 (2,82)	<i>S</i> 285 (3,77)	245 (5,09)
	37 600	44 450	31 950	35 100	40 800
	273 (3,95)		321 (2,83)		
	36 650		31 150		
			329 (2,92)		
		30 400			

IV = 1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid

V = 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid

VI = 2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid

VII = 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid

Obere Zahl =  $m\mu$ Untere Zahl =  $\text{cm}^{-1}$ 

*R. N. Jones*<sup>9</sup> hat verschiedene einfach substituierte Anthracen-Derivate untersucht und gefunden, daß bestimmte Substituenten in 9- oder 10-Stellung nur das  $^1L_a$ -Bandensystem bathochrom verschieben, während die  $^1B_b$ -Bande praktisch unbeeinflusst bleibt. Umgekehrt führte Substitution in 2- oder 3-Stellung, die das Konjugationssystem in der Längsachse verändert, zu einer hauptsächlichlichen Beeinflussung der  $^1B_b$ -Bande. In Übereinstimmung mit diesem Befund ist auch aus den Absorptionsspektren der untersuchten Anthracenphosphine die Polarisationsrichtung der betreffenden Elektronenübergänge klar ersichtlich. Allerdings bewirkt eine Substitution durch die  $\text{Ph}_2\text{P}$ - oder  $\text{Ph}_2\text{PO}$ -Gruppe in 1- bzw. 2-Stellung eine bathochrome Verschiebung beider Bandensysteme, aber in verschiedenem Ausmaß. So erscheint im Spektrum des 1-Diphenylphosphinylanthracens das querpolarisierte  $^1L_a$ -Bandensystem stärker bathochrom verschoben (rund  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) als die längspolarisierte  $^1B_b$ -Bande ( $950 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Spektrum des 1-Diphenylphosphinoanthracens weisen die beiden Bandensysteme die gleiche bathochrome Verschiebung auf ( $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ), während im 2-Diphenylphosphinoanthracen,

<sup>9</sup> *R. N. Jones*, Chem. Rev. **41**, 353 (1947).



dessen Konjugationssystem hauptsächlich in der Längsachse vergrößert ist, die  ${}^1L_a$ -Banden eine bedeutend geringere Verschiebung aufweisen als die  ${}^1B_b$ -Bande (Abb. 4). Lage und Extinktionskoeffizienten der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In der Abb. 5 sieht man außer der bathochromen Verschiebung beim Übergang vom unsubstituierten zum disubstituierten Anthracen deutlich eine Verbreiterung der Schwingungsteilbanden, d. h. der Phosphincharakter tritt immer stärker hervor.

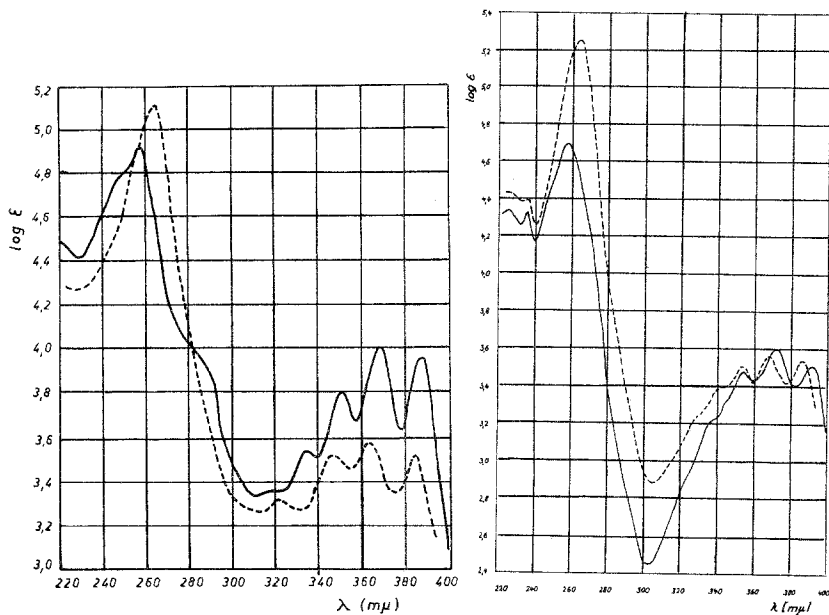


Abb. 3. Die Spektren von 2,6- und 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin (links) und deren Oxiden (rechts).

— 2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin- bzw. -oxid  
 - - - 2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphin- bzw. -oxid

### Schwingungsstruktur und Konstitution dieser Verbindungen

Beim Vergleich all dieser Spektren zeigt sich wieder, daß die Absorptionsspektren der Phosphine meist strukturlose und stark verbreiterte Banden aufweisen, während die Phosphinoxide wesentlich differenziertere Banden mit vielfach ausgeprägter Schwingungsstruktur besitzen. *Kortüm* und *Dreesen*<sup>10</sup> setzen die Schwingungsstruktur der Absorptionsspektren in Beziehung zur Konstitution der Verbindungen. Für ein starres Molekülmodell ist demnach das Auftreten von Schwingungsstruktur notwendig. Diese Strukturierung geht dagegen stets mehr oder weniger verloren, wenn einzelne Molekülteile die Möglichkeit zu Torsionsschwingungen gegeneinander haben. Die Energieaufnahme durch diese Vorgänge würde durch

<sup>10</sup> G. Kortüm und G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 (1951).

strahlungslose Desaktivierung die Lebensdauer der angeregten Zustände verringern. Dieser kurzen Lebensdauer ist die Bandenbreite nach der *Heisenbergschen* Unschärfebeziehung umgekehrt proportional. Dies würde auch die Parallelität erklären, die zwischen dem Nichtauftreten der Schwingungsstruktur und der Unfähigkeit der Molekeln zur Wiederaus-

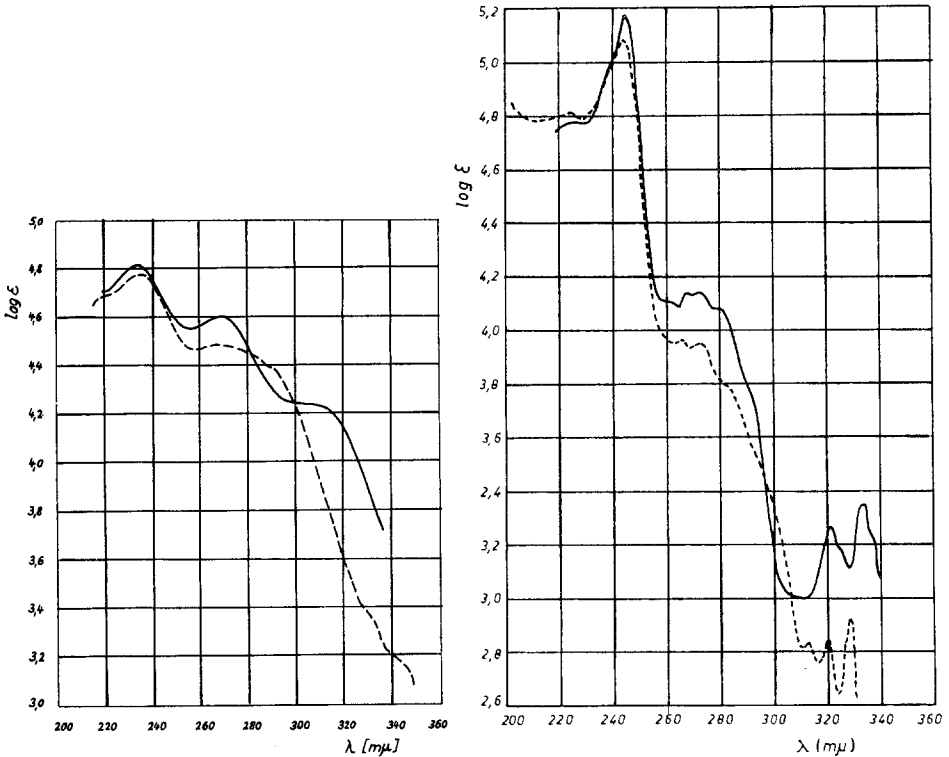


Abb. 4. Die Spektren von 1- und 2-Diphenylphosphinoanthracen (links) sowie von 1- und 2-Diphenylphosphinylanthracen (rechts).

— 1-Diphenylverbindung  
 - - - - - 2-Diphenylverbindung

strahlung der absorbierten Energie (Fluoreszenz) besteht. *Lewis* und *Calvin*<sup>11</sup> sprechen in diesem Zusammenhang von einem „loose bolt“-Effekt.

Demnach müßten die Phosphinoxide in Einklang mit ihrer Schwingungsstruktur als mehr oder weniger starre Molekeln aufgefaßt werden. Durch die Beanspruchung des freien Elektronenpaares wird die konjugationsartige Wechselwirkung der einzelnen  $\pi$ -Elektronensysteme aufgehoben und es treten weitgehend die Absorptionen der einzelnen aromati-

<sup>11</sup> *G. N. Lewis* und *M. Calvin*, *Chem. Rev.* **25**, 273 (1939).

schen Reste auf, beeinflußt nur durch den Substituenteneinfluß der P=O-Gruppe. Eine Mesomerie, wie sie in den Phosphinen angenommen wird, setzt aber auf Grund des Überlappungsprinzips eine angenähert koplanare Einstellung der einzelnen  $\pi$ -Elektronensysteme voraus. Mit zunehmender

Tabelle 4. Absorptionsmaxima der Anthracenverbindungen

Verbindung	Elektronen- übergang	$\lambda_{\max}$		log $\epsilon_{\max}$	Bathochrome Ver- schiebung gegen Anthracen ( $\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$ )
		m $\mu$	$\text{cm}^{-1}$		
1-Diphenylphosphino- anthracen	$^1B_b$	258	38 750	(4,92)	950
	$^1L_a$	335	29 850	(3,54)	1 050
		350	28 550	(3,8)	850
		369	27 100	(4,0)	850
		388	25 800	(3,96)	800
2-Diphenylphosphino- anthracen	$^1B_b$	264	37 900	(5,12)	1 800
	$^1L_a$	346	28 900	(3,52)	500
		363	27 550	(3,57)	400
		384	36 050	(3,53)	550
1,5-Bis-diphenyl- phosphinoanthracen	$^1B_b$	266	37 600	(4,79)	2 100
	$^1L_a$	360	27 800	(3,06)	1 600
		378	26 450	(3,82)	1 500
		396	25 250	(3,78)	1 350
1-Diphenylphosphinyl- anthracen	$^1B_b$	258	38 750	(4,70)	950
	$^1L_a$	354	28 250	(3,48)	1 150
		372	26 800	(3,60)	1 150
		392	25 500	(3,51)	1 100
2-Diphenylphosphinyl- anthracen	$^1B_b$	264	37 900	(5,25)	1 800
	$^1L_a$	353	28 350	(3,53)	1 050
		368	27 200	(3,57)	750
		387	25 850	(3,55)	750
1,5-Bis-diphenyl- phosphinyl-anthracen	$^1B_b$	265	37 750	(4,98)	1 950
	$^1L_a$	340	29 400	(3,52)	1 500
		355	28 200	(3,83)	1 200
		374	26 750	(4,06)	1 200
		394	25 400	(4,03)	1 200

Abweichung von dieser Coplanarität nimmt bekanntlich die Mesomerie-energie ab und zwar ist ja die Abnahme bei zunehmender Verdrillung des Konjugationssystems in roher Näherung dem  $\cos^2$  des Verdrillungswinkels proportional<sup>12</sup>. Das heißt, die Mesomerie-energie nimmt bei nicht zu großen Abweichungen aus der ebenen Anordnung erst nur sehr langsam ab. Der weitgehenden Einebnung des Konjugationssystems dürfte in den Phosphinen die Hybridisierungsenergie am Phosphoratom entgegenwirken. Für tertiäre aromatische Phosphine wurde  $sp^3$ -Hybridisierung — mit

<sup>12</sup> F. J. Adrian, J. Chem. Physics **28**, 608 (1958).

räumlichen Vorzugsrichtungen nach den Ecken eines Tetraeders — angenommen, wobei das freie Elektronenpaar eine der vier gleichwertigen Valenzen besetzt. Eine ebene Anordnung der Liganden am Phosphoratom wäre nur mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung zu erreichen. Es wäre nun denkbar, daß die Hybridfunktionen am Phosphor für verschiedene Liganden

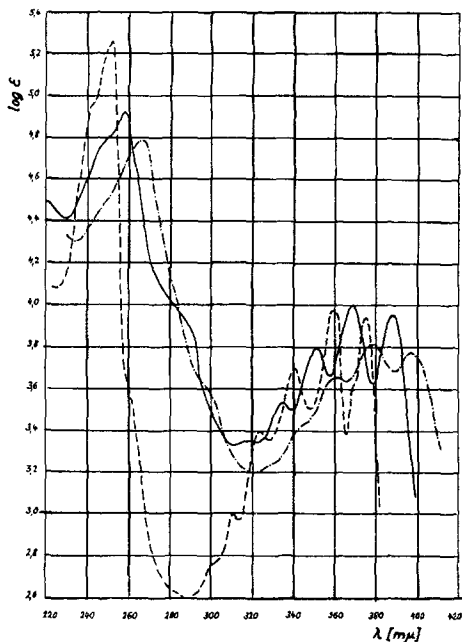


Abb. 5

Abb. 5. Die Spektren von Anthracen, 1-Diphenylphosphinoanthracen und 1,5-Bis-diphenylphosphinoanthracen

..... Anthracen  
 ——— 1-Diphenylphosphinoanthracen  
 - · - · 1,5-Bis-diphenylphosphinoanthracen

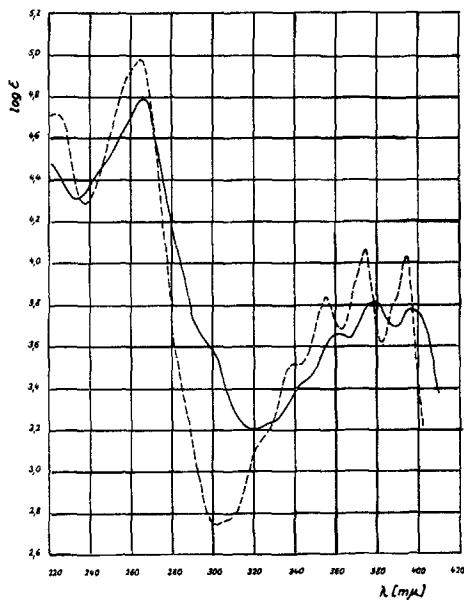


Abb. 6

Abb. 6. Die Spektren von 1,5-Bis-diphenylphosphino- und 1,5-Bis-diphenylphosphinylantracene

——— 1,5-Bis-diphenylphosphinoanthracen  
 ..... 1,5-Bis-diphenylphosphinylantracene

— wie bei den in dieser Arbeit beschriebenen Phosphinen — ein verschiedenes „*s*, *p*-Mischungsverhältnis“ haben, das der Forderung nach minimaler Gesamtenergie der Molekel entspricht. Dabei könnte der Verlust an Hybridisierungsenergie durch den Gewinn an Mesomerieenergie kompensiert werden.

### Fluoreszenzspektren

Bei der Aufnahme der UV-Absorptionsspektren obgenannter Verbindungen wurde festgestellt, daß die Phosphinoxide der Anthracenverbindungen eine bereits im sichtbaren Gebiet liegende Fluoreszenz aufweisen,

während dies bei den entsprechenden Phosphinen nicht der Fall war. Eine genauere Untersuchung zeigte dann, daß alle untersuchten tertiären aromatischen Phosphine tatsächlich keine Fluoreszenz zeigen, während dies bei den entsprechenden Phosphinoxiden der Fall ist. Aus apparativen Gründen konnten nur die Fluoreszenzspektren der Naphthalin- und Anthracenverbindungen aufgenommen werden (die kürzeste, zur Verfügung stehende Wellenlänge des Erregerlichtes war die Hg-Linie 313 m $\mu$ ).

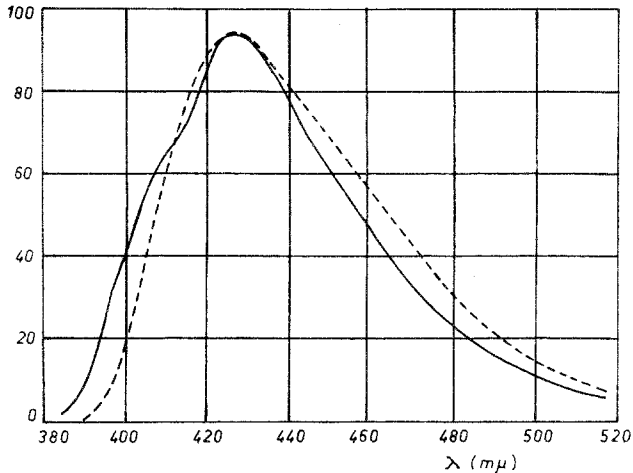


Abb. 7. Fluoreszenzspektrum von 1- und 2-Diphenylphosphinylanthracen (Lösungsmittel: Aceton).

..... 1-Diphenylphosphinylanthracen  
 - - - - - 2-Diphenylphosphinylanthracen

Für eine ins Einzelne gehende Auswertung muß noch mehr Material gesammelt werden. Es seien hier nur noch die Fluoreszenzmaxima der gemessenen Verbindungen zusammengestellt:

2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid	347 m $\mu$ (28 800 cm $^{-1}$ )
2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid	354 m $\mu$ (28 250 cm $^{-1}$ )
1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphinoxid	424 m $\mu$ (23 600 cm $^{-1}$ )
1-Diphenylphosphinylanthracen	427 m $\mu$ (23 400 cm $^{-1}$ )
2-Diphenylphosphinylanthracen	426 m $\mu$ (23 500 cm $^{-1}$ )

Als Lösungsmittel für die Phosphinoxide wurde wegen der besseren Löslichkeit Aceton verwendet. Ein Vergleich der Lösungsmitteln am 1-Diphenylphosphinylanthracen zeigt beträchtliche Lösungsmittelinflüsse, so wird das Maximum von 427 m $\mu$  (23 600 cm $^{-1}$ ) in Aceton nach 432 m $\mu$  (23 150 cm $^{-1}$ ) in 96% Äthanol verschoben. Der in Abb. 7 gewählte Ordinatenmaßstab ist willkürlich.

Aus dem Nichtauftreten der Fluoreszenz bei den entsprechenden Phosphinen muß gefolgert werden, daß hier ein Prozeß einer strahlungs-

losen Desaktivierung erfolgreich mit der Fluoreszenz konkurriert. Daß die Desaktivierung in den Phosphinen durch einen Dissoziationsprozeß erfolgt, ist wohl auszuschließen, denn es ist kaum anzunehmen, daß die Bindungen in den Phosphinen schwächer als in den entsprechenden Phosphinoxiden sind. Hingegen scheint die Möglichkeit zu Torsionsschwingungen, im Gegensatz zu den Phosphinoxiden, gegeben zu sein. Am vierbindigen Phosphoratom mit tetraedrischer Anordnung, wie sie in den Phosphinoxiden vorliegt, sind diesen sperrigen aromatischen Resten Torsionsschwingungen bereits sehr erschwert. In diesen Verbindungen erfolgt deshalb die Desaktivierung durch Fluoreszenz leichter als durch andere Mechanismen. Das Fehlen der als „loose-bolt“-Effekt bezeichneten Einflüsse, die auch für das Auftreten der Schwingungsstruktur in den Absorptionsspektren verantwortlich sind, lassen die Parallelität zwischen Schwingungsstruktur und Fluoreszenz verständlich erscheinen. Die oben aus dem Auftreten der Schwingungsstruktur in den Absorptionsspektren gezogenen Folgerungen werden somit durch die Fluoreszenzuntersuchungen weitgehend gestützt, d. h. die Möglichkeit zu Torsionsschwingungen bei  $sp^3$ -Hybridisierung und tetraedrischer Anordnung der Liganden am P-Atom ist gering, weshalb die in den Phosphinen offensichtlich auftretende Desaktivierung durch Torsionsschwingungen zu der Annahme einer etwas geänderten Hybridisierung und Aufweitung der Bindungswinkelführt.

Tabelle 5

	Schmp., °C	
	Phosphin	Phosphinoxid
1,3-Phenylen-bis-diphenylphosphin	—*	—
1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin	170	298—300
$\alpha$ -Naphthyldiphenylphosphin	124	178—179
$\beta$ -Naphthyldiphenylphosphin	118—119	—
1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin	214—215	282—284
1,5-Naphthylen-bis-diphenylphosphin	261	> 330
2,6-Naphthylen-bis-diphenylphosphin	221	276—277
2,7-Naphthylen-bis-diphenylphosphin	141	121—122
1-Diphenylphosphinoanthracen	195—196	235
2-Diphenylphosphinoanthracen	164	206—207
1,5-Bis-diphenylphosphinoanthracen	326	> 350

\* Flüssig, erstarrt bei + 15°C glasig. Gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  ein Diphosphoniumsalz; Schmp.: 200°C.

Über die Darstellung der angeführten Verbindungen aus Diphenylkaliumphosphid ist bereits früher berichtet worden<sup>13</sup>. Dort ist auch beschrieben, daß dabei durch das Fehlen des Arinmechanismus immer isomerenreine Produkte entstehen. In jener Arbeit nicht angeführte Produkte wurden analog darge-

<sup>13</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Mh. Chem. **95**, 422 (1964).

stellt. Die Stellung der Substituenten war infrarotspektroskopisch leicht zu überprüfen, ebenso ein eventueller Gehalt an Phosphinoxid. Die Substanzen wurden vor der Aufnahme neuerlich durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol/Petroläther gereinigt, die Schmelzpunkte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Die Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II aufgenommen. Als Lösungsmittel diente, wenn nicht anders vermerkt, 96proz. Alkohol für die Absorptionsspektren und Aceton für die Fluoreszenz.

Dem Lehrkanzelvorstand, Herrn Prof. Dr. *H. Zorn*, danken wir aufrichtig für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und für das stete Interesse daran. Herrn Prof. Dr. *H. Schmid* und Herrn Prof. Dr. *A. Maschka* danken wir für die leihweise Überlassung des Fluoreszenzzusatzes zum Zeiss-Spektralphotometer.