

## Notiz über die Darstellung von 1-Diphenylphosphinyl-anthrachinon

Von

**Hellmuth Schindlbauer**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Januar 1969)

Oxydation von 1-Diphenylphosphino- bzw. 1-Diphenylphosphinylanthracen mit Chlorat und  $V_2O_5$  in Eisessig führt in 70% Ausb. zu 1-Diphenylphosphinylanthrachinon.

*Note on the Synthesis of 1-Diphenylphosphinyl-anthraquinone*

The oxidation of 1-diphenylphosphino- and 1-diphenylphosphinyl anthracene with  $NaClO_3$  and  $V_2O_5$  in glacial acetic acid gives 70% 1-diphenylphosphinyl anthraquinone.

Durch Diazotierung von Tris(3-aminophenyl)phosphinoxid sind Farbstoffe zugänglich, die eine Phosphorylgruppe enthalten<sup>1</sup>; deshalb war es interessant, auch die Darstellung eines mit der Diphenylphosphorylgruppe substituierten Anthrachinons zu versuchen, um dann von hier aus ebenfalls zu Farbstoffen zu gelangen. Als Ausgangsverbindung diente das seit kurzem verhältnismäßig leicht zugängliche 1-Diphenylphosphinoanthracen<sup>2</sup>. Der Anthracenring dieser Verbindung mußte zum Anthrachinon oxydiert werden, wobei zu erwarten war, daß der dreibindige Phosphor gleichzeitig in das Phosphinoxid übergeführt wird. Bei der Oxydation zum Anthrachinon sollte die Diphenylphosphino- bzw. die Diphenylphosphorylgruppe keinen allzu störenden Einfluß ausüben, obwohl es sich um einen mäßigen bzw. im zweiten Fall um einen starken Elektronenakzeptor handelt, sind doch auch die Anthracene mit einer Nitril- oder Carboxylgruppe

<sup>1</sup> Darüber wird in Kürze berichtet werden.

<sup>2</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

in 1-Stellung mit Chromsäure in Eisessig zum Anthrachinon oxydierbar. Wie beim Anthracen<sup>3</sup> wurde also das 1-Diphenylphosphinoanthracen mit dem nicht sehr stark wirksamen Chlorat und  $V_2O_5$  in Eisessig behandelt und dennoch mit 72% Ausbeute in das 1-Diphenylphosphinylanthrachinon übergeführt. Auch die Oxydation des 1-Diphenylphosphinylanthracens führte in praktisch gleicher Ausbeute zu derselben Anthra-

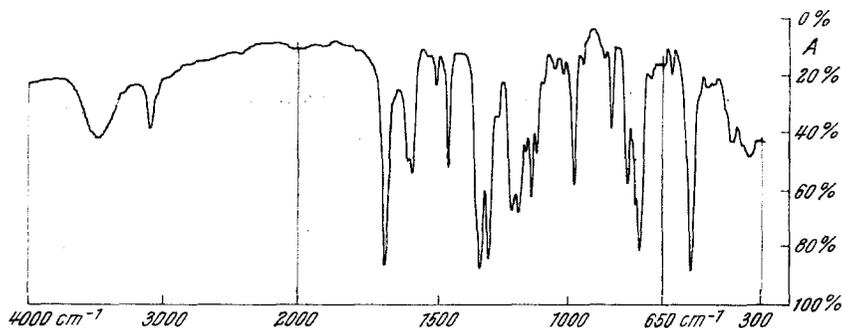
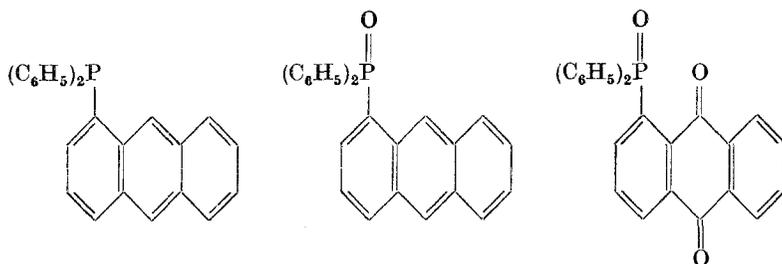


Abb. 1. IR-Spektrum des 1-Diphenylphosphinylanthrachinons

chinsonverbindung. Es ist daher anzunehmen, daß beim Diphenylphosphinoanthracen zuerst rasch die Oxydation zum Phosphinoxid erfolgt und dann erst der Anthracenkern in einer langsamen Reaktion (2 Tage bei 110°) angegriffen wird:



Die wichtigeren Banden der Verbindung im IR-Spektrum (KBr-Preßling) weisen folgende Lage auf (in  $cm^{-1}$ ): 3100 m ( $\nu$  CH Aromat), 1682 st (C=O [Chinon], fast unverändert gegenüber der Lage im unsubstit. Anthrachinon), 1596 m und 1580 m, 1490 s, 1441 m ( $\nu$  C=C des arom. Ringes), 1338 Sch, 1323 st und 1286 st ( $\nu$  C=C), 1245 s, 1192 st (P=O), 1167 st, 1140 s, 1120 st [diese Bande findet sich in allen  $(C_6H_5)_2PO$ -Gruppierungen), 1098 m, 1072 s, 1029 s, 999 s, 957 st, 925 s, 837 s, 814 st, 752 st, 738 s, 725 st, 707 st und 698 st.

Zur Deutung der Banden im Bereich von 1000–650  $cm^{-1}$  wurden vor allem die Spektren anderer in 1-Stellung substituierter Anthrachinone

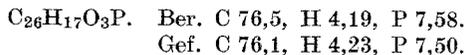
<sup>3</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 554.

herangezogen. So tritt die starke Bande bei  $957\text{ cm}^{-1}$  bei allen diesen Anthrachinonen im Bereich zwischen  $950$  und  $975\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Bereich der die Substitution der aromatischen Kerne bestimmenden  $\gamma$  CH-Schwingungen dürfte die Bande bei  $752\text{ cm}^{-1}$  den beiden monosubstituierten Benzolkernen zuzuschreiben sein. Ebenfalls charakteristisch für monosubstit. Benzolderivate ist die Ringdeformationsschwingung aus der Ebene bei  $698\text{ cm}^{-1}$ . Weitaus unsicherer ist die versuchsweise Zuordnung der Bande bei  $725\text{ cm}^{-1}$  zu den 4 benachbarten H-Atomen und der bei  $814\text{ cm}^{-1}$  zu den 3 benachbarten H-Atomen des Anthrachinonrestes. Die chinoide Struktur dürfte hier doch einen Einfluß ausüben und Verschiebungen verursachen. Das IR-Spektrum ist in der Abbildung wiedergegeben, während das UV-Spektrum an anderer Stelle veröffentlicht ist<sup>4</sup>.  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\log \varepsilon$  (in Alkohol): 225 nm (4,41), 256 nm (4,61) und 322 nm (3,63).

### Experimenteller Teil

#### *1-Diphenylphosphinylanthrachinon*

18,1 g (0,05 Mol) Diphenylphosphinoanthracen, 0,2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 20 g  $\text{NaClO}_3$  wurden in 200 ml Eisessig und 40 ml 2proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen und 2 Tage unter Rühren auf  $110^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert; aus dem Benzol konnte durch Versetzen mit Petroläther weiteres Produkt erhalten werden. Schmp.  $239\text{--}240^\circ$ , Ausb. 14,1 g = 72% d. Th. Die Substanz entfärbt alkohol. Jodlösung nicht, was die Oxydation des Phosphins zum Oxid bestätigt.



<sup>4</sup> Absorption spectra in the ultraviolet and visible region, ed. by L. Láng, Vol. VIII, Spektrum Nr. 1349, Akademiai Kiado, Budapest 1967.