

Nachweis von Phenylphosphiniden durch Einschlebung in die C—C-Bindung des Biphenylens

Über Phosphinidene, 6. Mitt.¹

Von

Alfred Ecker und Ulrich Schmidt*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 30. Juli 1971)

*Identification of Phenylphosphinidene by Insertion into the
C—C Bond of Biphenylene*

Phenylphosphinidene, formation of which by thermolysis is only considerable above 350°C, inserts into the C—C bond of biphenylene at 400°C forming 9-phenyl-9-phosphafluorene. Formation of 9-phenyl-9-phosphafluorene was demonstrated by gas chromatography coupled with mass spectrometry, and by comparison of the IR and mass spectra of the sulphide and oxide of the phosphafluorene with those of an authentic P-compound.

Phenylphosphiniden, das durch Thermolyse erst oberhalb 350°C in größerem Ausmaß entsteht, lagert sich bei 400°C unter Bildung von 9-Phenyl-9-phosphafluoren in die C—C-Bindung des Biphenylens ein. Der Nachweis des gebildeten 9-Phenyl-9-phosphafluorens erfolgte durch Gaschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie und durch Vergleich der IR- und MS-Spektren vom Sulfid und Oxid des Phosphafluorens mit denen einer authentischen P-Verbindung.

Zur Erzeugung des den Nitrenen^{2, 3} in der Phosphorreihe entsprechenden Sextettbruchstücks Phenylphosphiniden⁴ (*Ph*—P) haben wir die Reduktion von Phenyldichlorphosphin mit Metallen⁵ und den thermischen sowie photochemischen Zerfall des cyclischen Pentameren⁶,

* Herrn Prof. Dr. A. Lüttringhaus mit herzlichen Grüßen gewidmet.

¹ 5. Mitt.: H. F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt, Chem. Ber. **102**, 3230 (1969).

² L. Horner und A. Christmann, Angew. Chem. **75**, 707 (1963).

³ R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Rev. **64**, 149 (1964).

⁴ U. Schmidt, I. Boie, Ch. Osterroht, R. Schröder und H. F. Grützmacher, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968).

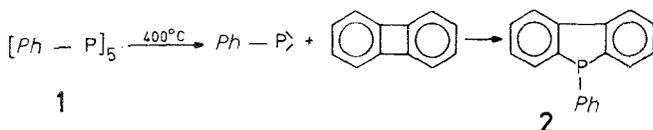
⁵ U. Schmidt und Ch. Osterroht, Angew. Chem. **77**, 455 (1965).

⁶ U. Schmidt und I. Boie, Angew. Chem. **78**, 1061 (1966).

(Ph—P)₅, untersucht. Im Gegensatz zur Bildung von Diphenylsilylen^{7, 8} (Ph₂Si, des entsprechenden Bruchstücks aus der Siliciumreihe) durch thermische Eliminierung aus 7,7-Diphenyl-7-silanorbornadien konnte eine analoge Phenylphosphinidenquelle nicht erschlossen werden, da 7-Phosphanorbornadiene⁹ sich bisher noch nicht darstellen ließen.

Thermisch bzw. photochemisch aus Pentaphenylcyclopentaphosphin (1) gebildetes Phenylphosphiniden reagiert mit 1,3-Dienen unter 1,4-Addition zu Phospholenen bzw. Tetrahydro-1,2-diphosphorinen, mit Benzil zu Dioxaphospholenen und mit Disulfiden zu Dithiophosphonig-säureestern⁵ durch Einschiebung in die S—S-Bindung aliphatischer Disulfide. Die letzte Reaktion läßt sich jedoch plausibler mit einem Angriff von Alkylschwefelradikalen auf die P—P-Bindung der Cyclophosphine deuten, weil durch Pyrolyse-Massenspektrometrie bewiesen wurde¹, daß erst oberhalb 350° C aus Pentaphenylcyclopentaphosphin beträchtliche Mengen an Phenylphosphiniden entstehen.

Es gelang uns nun, auch die Einlagerung des aus Pentaphenylcyclopentaphosphin (1) thermisch gebildeten Phenylphosphinidens in die C—C-Bindung des Biphenylens unter Bildung von 9-Phenyl-9-phosphaphluoren (2) nachzuweisen.



Um die besten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde an Hand mehrerer Versuche die Umsetzung von Pentaphenylcyclopentaphosphin mit Biphenylen sowohl im Bombenrohr als auch im offenen Gefäß unter N₂ bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Diese Versuche bestätigten die durch Pyrolyse-Massenspektrometrie gewonnenen Ergebnisse, daß das Cyclophosphin erst bei 400° merklich in Phenylphosphiniden zerfällt.

⁷ W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **81**, 485 (1969).

⁸ H. Gilman, S. G. Cottis und W. H. Atwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1596 (1964).

⁹ E. H. Braye und W. Hübel, *Chem. Ind.* 1250 (1959); E. H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4406 (1961). Bei der dort erwähnten Verbindung müßte noch nachgewiesen werden, ob es tatsächlich ein Maleinsäureanhydrid-Addukt des Pentaphenylphosphols ist, weil die bisherigen Versuche zur Darstellung der 7-Phosphanorbornadiene immer zu Produkten ohne Phosphor führten. Die l. c.⁴ berichtete Herstellung des P-Oxids des 1,4,7-Triphenyl-7-phospha-bicyclo[2,2,1]-2,5-heptadien-2,5-dicarbonsäureanhydrids (C₂₆H₁₇O₄P) aus 1,2,5-Triphenylphospholoxid mit Brommaleinsäureanhydrid ließ sich nicht reproduzieren und sollte gestrichen werden.

Bei der Aufarbeitung konnte das entstandene 9-Phenyl-9-phosphafluoren (2) vom Triphenylphosphin, einem schon länger bekannten Zersetzungsprodukt¹⁰ des Pentaphenylcyclopentaphosphins, das in ungefähr gleicher Konzentration entstand, nicht abgetrennt werden. Um dennoch mit Sicherheit das 9-Phenyl-9-phosphafluoren (2) identifizieren zu können, wiesen wir es durch Kopplung von *GC* und *MS* nach und nahmen auch von dem Sulfidgemisch und Oxidgemisch *MS*- und *IR*-Spektren auf, die mit denen des Oxids und Sulfids von (2) verglichen wurden.

Experimenteller Teil

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten am Gerät der Firma Perkin-Elmer Modell F 11 mit N₂ als Trägergas. Die *IR*-Aufnahmen wurden mit dem *IR*-Spektrometer Modell 237 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt, zur Aufnahme der Massenspektren stand das Spektrometer CH 7 (Varian MAT) zur Verfügung.

Umsetzung von Pentaphenylcyclopentaphosphin¹¹ (1) mit Biphenylen¹²

300 mg **1** und 400 mg Biphenylen wurden in einem Bombenrohr unter N₂ eingeschmolzen und im Metallbad 1 Stde. auf 400° C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Bombenrohres versetzten wir den Inhalt mit Schwefel, gelöst in CS₂. Nach Stehen über Nacht destillierten wir nicht umgesetztes Biphenylen im Kugelrohr ab und trennten den Rückstand auf einer Kieselgelsäule mit Lösungsmitteln steigender Polarität auf. Durch Eluieren mit einem Gemisch von CHCl₃ und Benzol wurde eine Fraktion erhalten, die nach Abziehen des Lösungsmittels erstarrte und durch Sublimation einer weiteren Reinigung unterzogen wurde. Wir erhielten farblose Kristalle (40 mg), Schmp. 160—180° C, die bei 240° C über eine 15 cm lange Säule (OV-17) aufgetrennt und direkt dem Massenspektrometer zugeführt wurden.

Gaschromatographische Überprüfung der Umsetzung von **1** mit Biphenylen

Mischungen von **1** und Biphenylen wurden auf verschiedene Temperaturen (150°, 180°, 300°, 350° und 400° C) 10—60 Min. erhitzt und danach auf mehreren Säulen (AK 60 000, XE 60, OV 17, SE 30) untersucht, wobei sowohl isotherm bei 220° C bzw. 250° C als auch temperaturprogrammiert gearbeitet wurde. Während wir Biphenylen, Triphenylphosphin, 9-Phenyl-9-phosphafluoren¹³ (2) und deren Oxide mit Vergleichssubstanzen identifizierten, wurden kleinere Peaks, die Zersetzungsprodukten¹⁴ von Biphenylen und **1** entsprechen, nicht untersucht. Zur Durchführung der Reaktions-Gas-Chromato-

¹⁰ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).

¹¹ L. Maier, Helv. chim. Acta **49**, 1119 (1966).

¹² L. Friedman und D. F. Lindow, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2329 (1968).

¹³ A. F. Bedford, D. M. Heineckey, I. T. Millar und C. T. Mortimer, J. Chem. Soc. **1962**, 2932.

¹⁴ L. Friedman und D. F. Lindow, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2324 (1968).

graphie¹⁵, wodurch wir die Umwandlung von **2** in das Sulfid verfolgen konnten, verwendeten wir bei einer Temperatur von 240° C eine 1,5 m lange Säule AK 60 000.

Die Darstellung von 9-Phenyl-9-phosphafluoren-sulfid erfolgte durch Erwärmen von **2** mit einer Lösung von Schwefel in CS₂ und ergab farblose Kristalle, die, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 182° hatten.

Die Massenspektren von **2** und dessen Sulfid, die bei 20° C bzw. 70° C und mit Ionisierungsenergien von 70 eV bzw. 30 eV aufgenommen wurden, enthielten Peaks mit folgenden relativen Intensitäten:

MS von **2**:

<i>m/e</i>	51	77	152	154	157	183	228	260
rel. Int., %	22	12	18,7	18,7	18	62,5	17	100

MS des Sulfids:

<i>m/e</i>	51	77	107	108	152	183	215	228	260	292
rel. Int., %	5,4	3,2	3,4	3,4	6,1	100	9,1	2,4	3,2	42

Das *IR*-Spektrum des Sulfids von **2**, aufgenommen als KBr-Preßling, unterscheidet sich vom Spektrum des Triphenylphosphinsulfids im Gebiet von 2000—1600 nm, wo die Oberschwingungen von mono- und disubstituierten Benzolen liegen, sowie durch eine intensivere C=C-Schwingung bei 1593 nm. Zusätzlich zu den Banden, die auch bei Triphenylphosphinsulfid (aber etwas verschoben und mit anderer Intensität) auftreten, waren noch Banden bei 1282, 1270, 1130, 1077, 942, 870, 778, 769, 708 nm vorhanden.

¹⁵ E. Bayer, Gaschromatographie, S. 159. Berlin: Springer. 1962.