

SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON 2-TERT-BUTYL-4-ARYL-5.6-DIHYDRO-NAPHTHO- 1.2 -b -PHOSPHORIN.

Werner Fischer und Erwin Hellner

Mineralogisches Institut der Universität Marburg (Lahn)

Anastasios Chatzidakis und Karl Dimroth

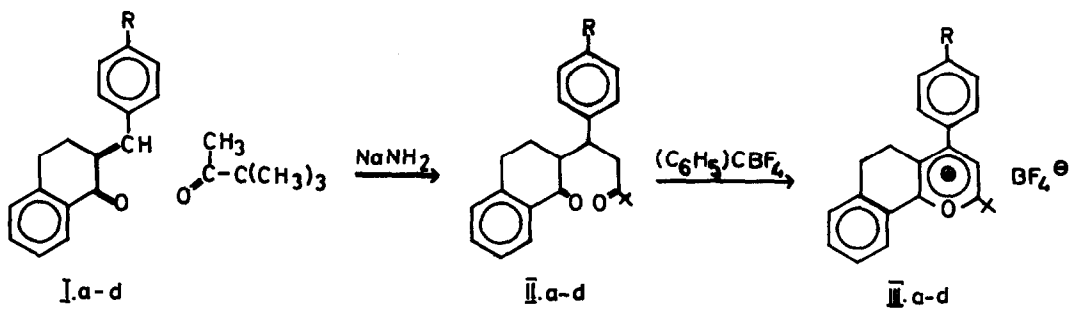
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn) Deutschland-W.

(Received in Germany 4 November 1968; received in UK for publication 14 November 1968)

Phosphamethincyanine (1) und Phosphorine (2,3) enthalten eine delokalisierte  $-P=C$ -Doppelbindung. Während von der ersten Gruppe die Konstitution durch zwei Röntgenstrukturanalysen (4,5) bestätigt werden konnte, bereitete die Strukturuntersuchung des 2.4.6-Triphenylphosphorins unerwartete Schwierigkeiten. Dagegen gelang jetzt die röntgenographische Strukturbestimmung von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5.6-dihydro-naphtho[1.2-b]-phosphorin IV b. Sie bestätigt den auf Grund der Elektronenspektren und anderer physikalischer wie chemischer Eigenschaften vermuteten aromatischen Charakter der neuen Pyridin-analogen Phosphorheterocyclen.

Synthese

Zur Synthese kondensiert man I a-d (6) mit Pinakolon in Gegenwart von  $\text{NaNH}_2$  (7) zu II a-d. Die hieraus nach (8) erhältlichen Pyryliumfluoborate III a-d ergeben mit  $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  in Pyridin die Phosphorine IV a-d:



TABELLE

I-IV	R	IV	
		Ausb. %	Schmp. °C
a	H	73	99-101
b	OCH <sub>3</sub>	70	160-163
c	Cl	66	150-152
d	CH <sub>3</sub>	81	115-117

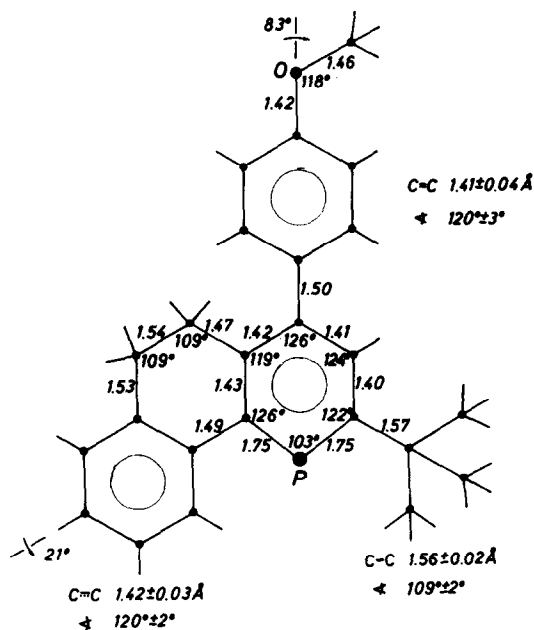
## Kristallstruktur

IV b kristallisiert monoklin in kurzen Nadeln rautenförmigen Querschnitts (Nadelachse parallel der monoklinen Achse) mit der Raumgruppensymmetrie  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a_0 = 11.13$ ,  $b_0 = 10.00$ ,  $c_0 = 18,44 \text{ \AA}$  und  $\beta = 104.3^\circ$ , die Elementarzelle enthält 4 Moleküle IV b.

Die Messung der Röntgenintensitäten erfolgte an einem im Mineralogischen Institut Marburg entwickelten automatisierten Messplatz (Weissenberg-Diffraktometer mit Szintillationszähler, on-line-gesteuert von einem Rechner Zuse Z25, Equi-Inclination-Technik,  $\omega$ -Scan) mit gefilterter  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung. Von 2848 erreichbaren unabhängigen Reflexen bleiben 608 unter der Messbarkeitsgrenze. Da eine dreidimensionale Pattersonsynthese nur unzureichende Informationen lieferte, wurden mit der "symbolic-addition-Methode" nach Karle und Karle (9) die Vorzeichen von 298 der stärksten Reflexe (alle mit  $E \geq 1.7$ ) ermittelt.

Eine entsprechende Fouriersynthese zeigte eindeutig alle Einzelheiten der Struktur. Diese wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen individuellen Temperaturfaktoren verfeinert. Im letztgenannten Stadium konnten dabei nur die Diagonalterme der Matrix benutzt werden. Ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome wurde unter Einschluss der unbeobachteten Reflexe ein gewogener R-Wert von 0.10 erreicht.

Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturbestimmung werden in Form des nebenstehenden Prinzipbildes gegeben. Der Phosphorinring ist in sich eben



IV b mit Abständen und Winkeln  
(Mittelwerte mit Maximalabweichungen  
für die Phenylringe und die tert.-  
Butylgruppe).

(innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens), desgleichen die beiden aromatischen  $C_6$ -Ringe. Die Wellung des dihydrierten Sechseringes erzwingt eine gegenseitige Verdrillung der beiden anschließenden Ringe um  $21^\circ$ , während der Flächenwinkel zwischen den Phosphorinring und dem die Methoxygruppe tragenden Sechsering mit  $83^\circ$  ungewöhnlich groß ist. Sowohl die P-C-Abstände von  $1.75 \text{ \AA}$  als auch der Winkel C-P-C von  $103^\circ$  sowie die durchschnittliche Aufweitung von  $3.5^\circ$  der übrigen Winkel im Phosphorinring sind bemerkenswert\* Sie sprechen für eine p -p -Bindung des Phosphoratoms mit den C-Atomen des Phosphorrings.

\* Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Kristallstruktur-analyse des 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorins (10), bei dem ganz analoge Abstände und Winkel für den Phosphorinring gefunden wurden.

## LITERATUR

1. a) K.Dimroth und P.Hoffmann, Angew.Chem. 76, 433 (1964) Internat.Edit. 3, 384 (1964) ; b) K.Dimroth und P.Hoffmann, Chem.Ber. 99, 1325 (1966)
2. G.Märkl, Angew.Chem. 78, 907 (1966) Internat.Edit. 5, 846 (1966)
3. K.Dimroth, N.Greif, W.Städe und F.W.Steuber, Angew.Chem. 79, 725 (1967) Internat.Edit. 6, 711 (1967)
4. R.Allmann, Chem.Ber. 99, 1332 (1966); Angew.Chem. 77, 134 (1965) Internat.Edit. 4, 150 (1965)
5. I.Kawada und R.Allmann, Angew.Chem. 80, 40 (1968)
6. W.S.Parson and R.G.Shuttleworth, Journ.Chem.Soc.(London) 1940, 636; W.I.Awad, A.H.Moustafa and A.R.A.Raouf, Journ. of Chemistry of U.A.R. 8, 137 (1965)
7. K.Dimroth und W.Mach, Angew.Chem. 80, 489 (1968)
8. M.Siemiatycki et Fugnitto, Bull.Soc.Chim. France 1961, 538
9. I.I.Karle and J.Karle, Acta Cryst. 16, 969 (1963)
10. J.C.J. Bart und J.J.Daly, Angew.Chem. 80, 843 (1968)