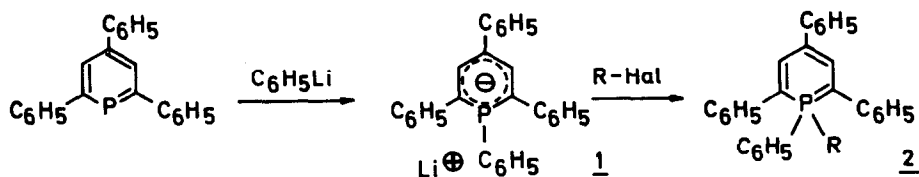


1.1-DIARYL-PHOSPHABENZOLE

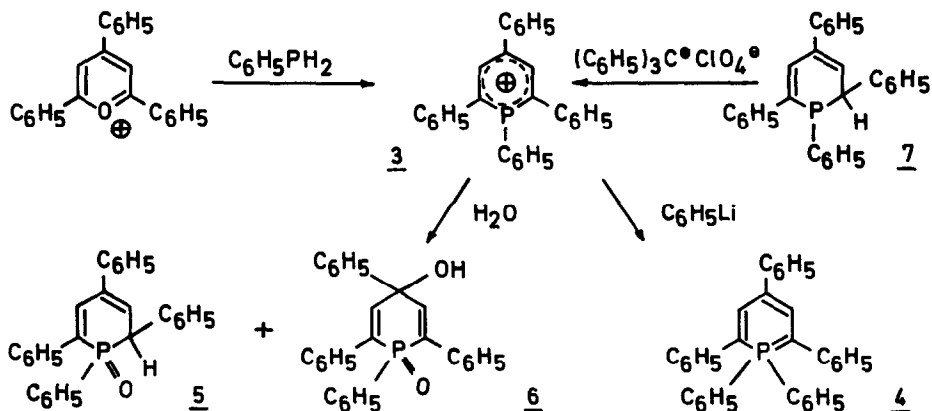
Gottfried Märkl und Andreas Merz
 Institut für Organische Chemie
 der Universität Würzburg

(Received in Germany 22 February 1969; received in UK for publication 3 March 1969)

Die Darstellung der "nichtklassischen" Phosphabenzole mit $3d\pi-2p\pi$ Doppelbindung aus dem 1.2.4.6-Tetraphenyl-phosphabenzol-Anion 1 [1] ist auf alkylsubstituierte Derivate 2, R = Alkyl beschränkt:



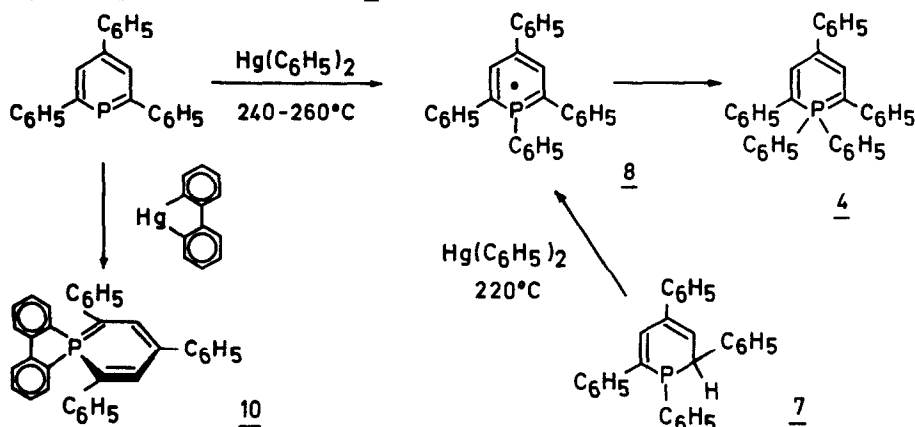
Versuche von Ch.C.Price [2], durch Umsetzung des 1.2.4.6-Tetraphenyl-phosphabenzol-Kations 3 mit Phenyl-MgBr zum 1.1.2.4.6-Pentaphenyl-phosphabenzol zu gelangen, scheiterten an der Synthese von 3. Aus 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat und Phenylphosphin erhielten die Autoren ein kristallines (Fp 256-257°C) und ein amorphes Produkt (Fp 70-80°C), aus letzterem isolierten wir die Phosphinoxide 5 [3] und 6, Fp 239-241°C (identisch mit dem aus 1.2.6-Triphenyl-1-oxo-1-phosphacyclohexadien-2.5-on-4 und Phenyl-MgBr erhaltenen Carbinol):



Das als Zwischenstufe zu postulierende Kation 3 besitzt - analog dem Anion 1 - ambidenten Charakter, die nucleophile Addition von Wasser in 1- bzw. 4-Stellung führt zu 5 und 6.

Wir konnten nun zeigen, daß aus dem 1.2.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-phosphabenzol 7 [1] durch Hydridabspaltung mit Triäthylperchlorat das gesuchte Kation 3 entsteht: bei der anschließenden Umsetzung mit Phenyllithium bildet sich 1.1-Diphenylphosphabenzol 4, Fp 191-193°C (Tab.1).

In der Folge stellte sich heraus, daß die direkte, radikalische Arylierung von 2.4.6-Triphenylphosphabenzol mit Quecksilber-diarylen bei 240-270°C! einen direkten, präparativ einfachen Zugang zu den stabilen, tiefroten, kristallinen 1.1-Diaryl-phosphabenzolen 4 eröffnet. Diese oxidierende Arylierung (es scheidet sich elementares Quecksilber ab) läuft sehr wahrscheinlich über das 1.2.4.6-Tetraphenyl-phosphabenzol-Radikal 8; für diese Annahme spricht, daß auch das 1.2-Dihydro-phosphabenzol 7 mit Quecksilber-diphenyl in quant. Ausbeute zu 4 reagiert:

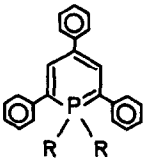


Mit dem intermediären Auftreten von 8 ist wahrscheinlich auch die Umsetzung von 7 mit Triphenylphenoxy-Radikal [4] zu einer stabilen, gelben, kristallinen Verbindung, Fp 213-215°C, 9, λ_{max} 428 m μ ($\log \epsilon$ 4.03), 331 (4.19) zu deuten, für die wir die Struktur eines 1.2.4.6-Tetraphenyl-1-triphenylphenoxy-phosphabenzols annehmen. Diese Reaktion entspräche der von K. Dimroth [5] beobachteten Bildung von 1.1-Dialkoxy-phosphabenzolen.


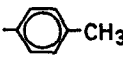
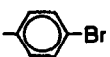

Nach diesen Beobachtungen kann das 1.2.4.6-Tetraphenyl-phosphabenzol in den reaktiven Zwischenstufen des Anions 1, des Radikals 8 und des Kations 3 auftreten.

In Tabelle 1 sind die Daten einiger 1.1-Diaryl-phosphabenzole 4 zusammengefasst.

Bemerkenswert ist die Umsetzung des 2.4.6-Triphenyl-phosphabenzols mit Diphenyl-quecksilber [6]. Bei 300°C bildet sich in 20-proz. Ausbeute Spiro-1.1-diphenyl-2.4.6-triphenyl-phosphabenzol 10, Fp 277-280°C, λ_{max}



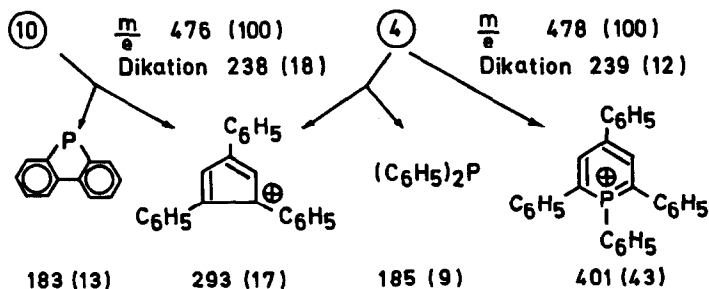
(in Benzol) 474 mu (log ε 3.80), 336 mu (4.05).

R =	Fp [°C]	Ausb. d.Th.	Elektronenspektren λ max (log ε)	¹ H-NMR-Spektren (in CDCl ₃) τ;
	191-193	80	515 (3.95); 381 + (3.80); 342 (4.23)	Aryl-H: 2.2-3.1 (25H); 2.3 (2H), J _{P-H} ³ 34 Hz;
	225-228	59	516 (4.02); 340 (4.27)	CH ₃ : 7.67 (6H); Aryl-H: 2.3-3.15 (23H); 2.37 (2H); J _{P-H} ³ 34 Hz;
	251-254	44	519 (3.99); 383 (3.86); 337 (4.24)	Bandenkomplex 2.25-3.0
	260-262	54	525 (4.02); 441 (4.25); 346 (4.63)	Bandenkomplex 2.05-3.1

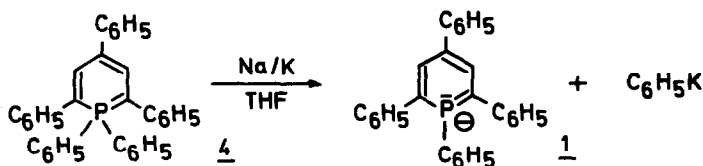
⁺Schulter

TABELLE 1

In den Massenspektren von 4 und 9 zeigt eine Diskussion der Schlüsselbruchstücke (siehe Zerfallsschema) die Bildung der Phosphabenzol-Kationen (für 10 identisch mit dem Molekülion); eine Abspaltung des zweiten Arylsubstituenten zum unsubstituierten Phosphabenzol ist nicht zu beobachten, sie wird durch den Zerfall in Diphenyl- bzw. Diphenylen-phosphor und das C₂₃H₁₇⁺-Bruchstück überspielt:



Bei der Einwirkung von K/Na Legierung auf 4, R = C₆H₅ in Tetrahydrofuran gelingt die präparative Abspaltung eines Phenylrestes zum Anion 1, der zweite Phenylrest ist auch unter energischen Bedingungen nicht abzulösen:



Die Elektronenspektren von **4** zeigen den interessanten Befund einer nahezu konstanten Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums bei 515-520 m μ , unabhängig von den p-ständigen Substituenten im Phenylrest R (dies gilt auch für die noch nicht kristallin erhaltenen Derivate **4**, R = -N(CH₃)₂, λ_{\max} = 517 m μ und R = -OCH₃, λ_{\max} = 520 m μ).

Hieraus folgt eine nur geringe elektronische Wechselwirkung der 1.1-Diaryls substituenten mit dem Phosphor-Heterocyclus. In der starren Spiroverbindung **10** mit orthogonaler Anordnung der π -Systeme des Phosphafloren- und des Phosphabenzol-Ringsystems ist allerdings ein stark hypsochromer Effekt zu beobachten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, F.Lieb u. A.Merz, *Angew.Chem.* **79**, 59 (1967); G.Märkl u. A.Merz, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3611.
- [2] Ch.C.Price, T.Parasaran u. T.V.Lakshminarayan, *J.Amer.chem.Soc.* **88**, 1034 (1966); *Chem.and Ind.(Japan)*, **16**, 715 (1963).
- [3] Siehe [1], *Angew.Chem.* **79**, 59 (1967); G.Märkl u. H.Olbrich, *Angew.Chem.* **78**, 588 (1966).
- [4] K.Dimroth, F.Kalk u. G.Neubauer, *Chem.Ber.* **90**, 2058 (1957).
- [5] K.Dimroth u. W.Städe, *Angew.Chem.* **80**, 966 (1968).
- [6] G.Wittig u. W.Herwig, *Chem.Ber.* **87**, 1511 (1954); G.Wittig u. G.Lehmann, *ibid.* **90**, 875 (1957).