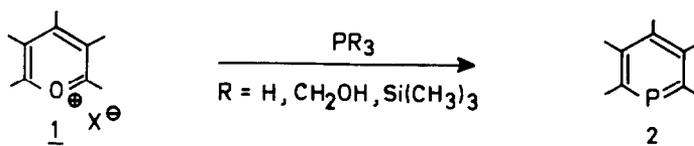


2.2'.6.6'-TETRAPHENYL-4.4'-DIPHOSPHAPYRYLEN
EINE NEUE PHOSPHABENZOLSYNTHESE

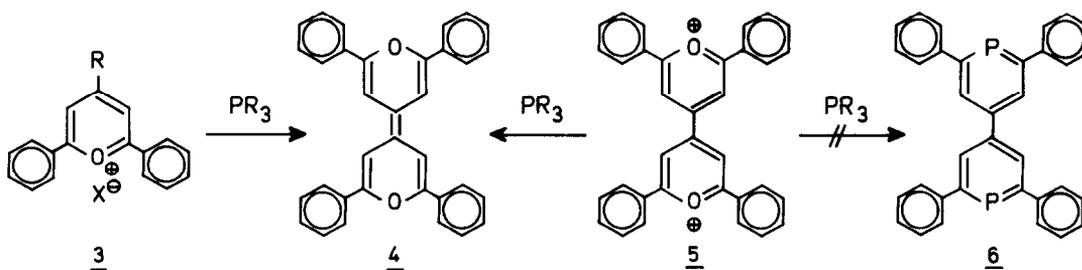
Gottfried Märkl, Dieter E. Fischer und Herwig Olbrich
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 18 December 1969; received in UK for publication 20 January 1970)

Alle bislang bekannten Phosphabenzole 2 wurden ausschließlich dargestellt durch Umsetzung der entsprechenden Pyryliumsalze 1 mit Phosphorwasserstoff [1] oder "potentiellen" Phosphorwasserstoffen wie Tris-hydroxymethyl-phosphin [2] bzw. Tris-trimethylsilyl-phosphin [3]:

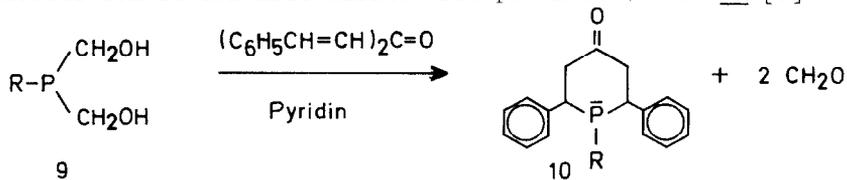


Diese Methoden versagen generell bei Pyryliumsalzen 3, die in 4-Stellung un-substituiert sind (R=H) bzw. funktionelle Gruppen (R= OCH₃, COOR) tragen, hier bildet sich durch Verknüpfung in 4-Stellung 2.2'.6.6'-Tetraphenyldipyrylen 4 [4]. Nach diesen Befunden nicht unerwartet, wird das Bispyryliumsalz 5 entsprechend seinem rel. hohen Redoxpotential (E₁= +147, E₂= +470 mV) durch PR₃ (R= H, CH₂OH, Si(CH₃)₃) quantitativ zum Dipyrylen 4 reduziert, Di-phospha-pyryler 6 war auch nicht in Spuren nachzuweisen (siehe Fußnote).



Wir berichten im folgenden über eine Synthese von 6, in der erstmals ein Phosphorin-Ringsystem durch stufenweise Dehydrierung totalhydrierter Vorstufen erhalten wird.

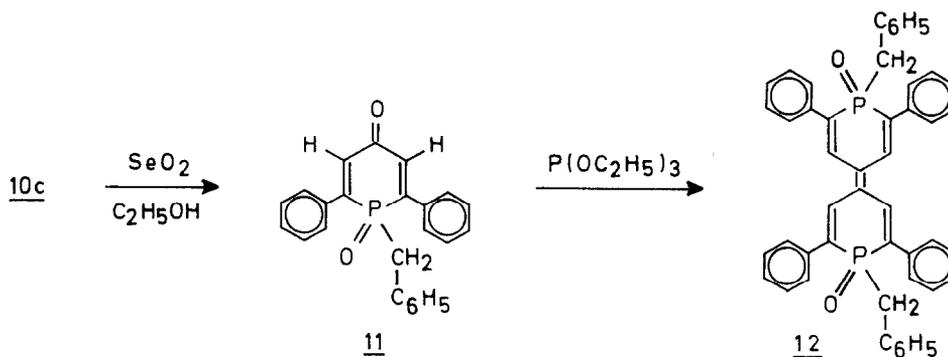
Bis-hydroxymethyl-phosphine 9 [5] reagieren in siedendem Pyridin mit Dibenzal-aceton unter Cycloaddition zu den kristallinen Phosphorin-4-onen 10 [6]:



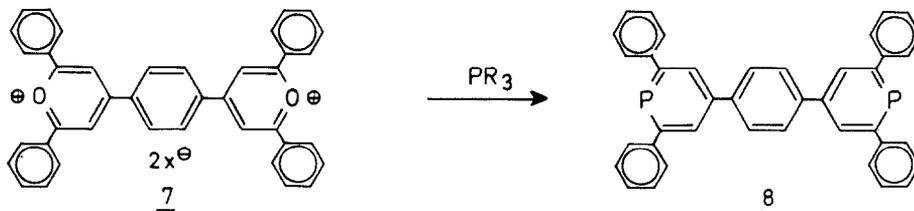
<u>10</u> R=	Ausb. % d.Th.	Fp [°C]	ν_{CO} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [in CDCl ₃]
<u>10a</u> CH ₃	34	144-145	1696	-CH ₃ 9.29τ(d), ² J _{P-H} 4.1 Hz ^{+))}
<u>10b</u> C ₆ H ₅	87	176-177	1700	9.23τ(d), ² J _{P-H} 4.1 Hz ⁺⁺⁾
<u>10c</u> CH ₂ C ₆ H ₅	80	167-169	1702	Benzyl-CH ₂ 7.36τ(d), ² J _{P-H} 5.0 Hz

^{+))} Äquatoriale, ⁺⁺⁾ axiale Position.

1-Benzyl-phosphorin-4-on 10c wird analog 10b [7] durch Selendioxid glatt zum Dienon 11, Fp 142-143°C in 84-proz. Ausbeute dehydriert:



Fußnote: In Übereinstimmung mit der Absenkung des Redox-potentials in dem zu 5 phenylogenen Pyryliumsalz 7 (E₁ = -152 mV, E₂ = -30 mV) gelingt dessen Umsetzung mit PR₃ (R = H, CH₂OH, Si(CH₃)₃) in 8-15-proz. Ausb. zum Phosphabenzol 8, Fp 218°C:

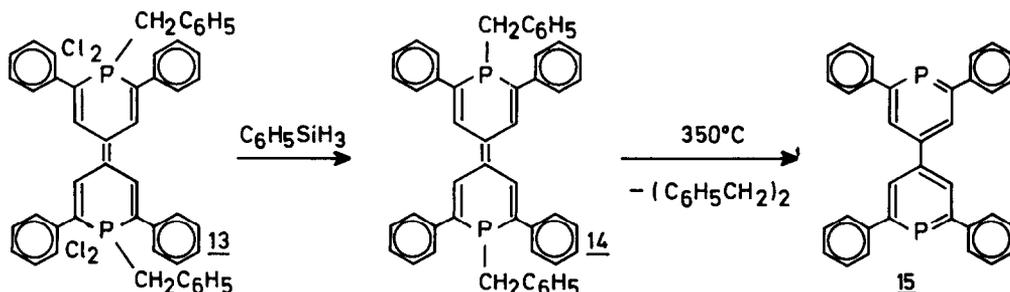


11, UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} 337 nm (ϵ 10600), 312 nm (Schulter, ϵ 10000);
 IR-Spektrum: ν_{CO} 1641 cm^{-1} , ν_{PO} 1175 cm^{-1} ;
 NMR-Spektrum (in CDCl_3): Benzyl-H: 6.69 τ (d), $^2J_{\text{P-H}}$ 18 Hz, Vinyl-H: 3.24 τ (d),
 $^3J_{\text{P-H}}$ 30.5 Hz.

Triäthylphosphit dimerisiert das ungesättigte Keton 11 zum 1-Benzyl-1-oxo-diphosphapyrylen 12, Ausb. 80% d.Th., Fp 319-320°C.

UV-Spektrum (in Dimethylformamid): λ_{max} 445 nm (ϵ 49400), 327 nm (ϵ 25500);
 NMR-Spektrum (in CF_3COOH): Benzyl-H: 6.88 τ (d), $^2J_{\text{P-H}}$ 18.5 Hz, Vinyl-H: (d), ein Signal bei 2.37 τ (2H);

Während eine Reduktion des Phosphinoxids 12 mit Silanen bzw. LiAlH_4 versagt, gelingt es, das aus 12 mit PCl_5 erhältliche, tiefrote Tetrachlorid 13 mit Phenylsilan glatt zum Phosphin 14 zu enthalogenieren. 1.1'-Dibenzyl-1.1'-diphospha-4.4'-pyrylen 14 zerfällt bei 350°C unter Reinststickstoff innerhalb weniger Minuten in das Phosphabenzol 2.2'.6.6'-Tetraphenyl-1.1'-diphospha-4.4'-pyrylen 15 und Dibenzyl. Das Prinzip dieser Synthese ist allgemein und beruht auf der Qualität des mesomeriestabilisierten Benzylradikals als Abgangsgruppe. 15, Fp (unter N_2 im zugeschmolzenen Röhrchen): 236-238°C, Ausb. 51% d.Th.



Das UV-Spektrum (in Cyclohexan) zeigt gegenüber dem entspr. Dipyridyl die für Phosphabenzole charakteristische langwellige Verschiebung der 1L_a -Bande, während die 1L_b -Bande nur wenig beeinflusst wird:

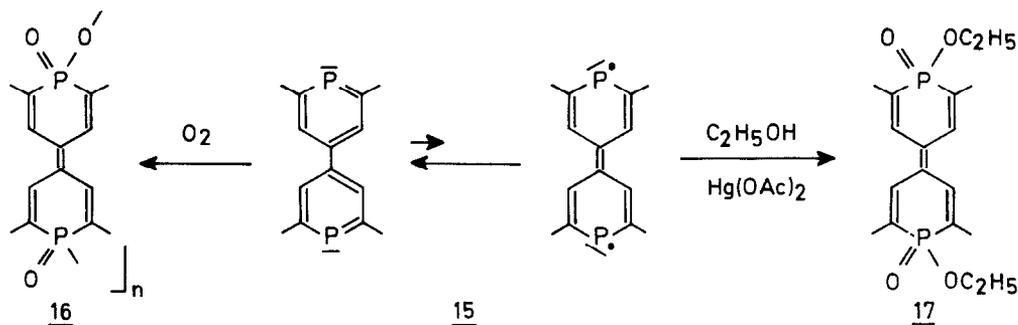
UV-Spektrum	1L_b (a) (ϵ)	1L_a (p) (ϵ)
Diphosphapyrylen <u>15</u>	328 nm (16600)	280 nm (64500)
2.2'.6.6'-Tetraphenyl-4.4'-dipyridyl	317 nm (16700)	246 nm (79500)

NMR-Spektrum (in CDCl_3): 2.10-2.84 τ , Bandenkomplex (20 H), Phosphorinring-H 1,77 τ (d), $^3J_{\text{P-H}}$ 5.5 Hz (4H); Mol. Gewicht (osm. in CHCl_3): 497, theor. Wert 496;

Die Stabilität des 1,1'-Diphospha-4,4'-dipyrylens 15 ist im Vergleich zu der normaler Phosphabenzole bemerkenswert herabgesetzt. An der Luft wandelt sich 15 bei 220°C ohne Veränderung der Kristallform in ein tiefrotes, nicht schmelzendes, praktisch unlösliches Produkt um (UV-Spektrum in DMF: λ_{\max} 428 nm, 334 nm; IR-Spektrum: ν_{PO} 1225 cm^{-1} , $\nu_{\text{P-O-R}}$ 940 cm^{-1}), bei dem wahrscheinlich ein polymeres Phosphonsäureanhydrid 16 vorliegt.

In äthanolischer, nicht sauerstofffreier Lösung bildet sich innerhalb weniger Stunden ein Umwandlungsprodukt, das identisch ist mit dem aus 15 und Äthanol/Hg(OAc)₂ gebildeten Phosphonsäureester 17, Fp 318-320°C, UV-Spektrum (in DMF): λ_{\max} 440 nm (ϵ 55800), 317 nm (ϵ 26300); IR-Spektrum (KBr): ν_{PO} 1210 cm^{-1} , $\nu_{\text{P-O-C}_2\text{H}_5}$ 1035, 947 cm^{-1} .

Die Reaktivität des Phosphorins 15 könnte dadurch verständlich werden, daß aus einer diradikalischen Dipyrylenstruktur 15a heraus eine erhöhte Reaktionsbereitschaft gegenüber radikalischen Partnern resultiert:



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966).
- [2] G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967).
- [3] G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 947 (1967).
- [4] A. Merz, Diplomarbeit Universität Würzburg 1967.
- [5] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und C. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 49 (1962).
- [6] siehe auch R. P. Welcher und N. S. Day, *J. org. Chem.* **27**, 1824 (1962).
- [7] G. Märkl und H. Glbrich, *Angew. Chem.* **78**, 598 (1966).