

PHOTOCHEMISCHE CYCLISIERUNG VON o,o'-BIS(PHENYLÄTHINYL)-TRIPHENYLPHOSPHIN ZUM PHOSPHINDOL-SYSTEM

Werner Winter

Institut für Organische Chemie der Universität D-74 Tübingen

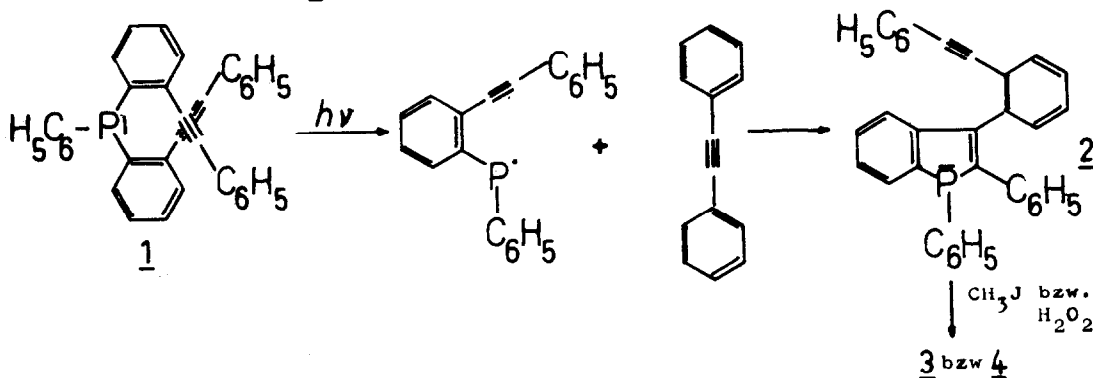
(Received in Germany 27 August 1975; received in UK for publication 29 September 1975)

Über das komplexchemische Verhalten von o,o'-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphin 1 wurde vor kurzem berichtet⁽¹⁾. Die hierbei aufgetretene Ringschlußreaktion zum benzokondensierten Phosphepin-System sollte prinzipiell auch photochemisch möglich sein. Intramolekulare Photocyclisierungen zweier Acetylengruppierungen sind an anderen Verbindungstypen bereits eingehend untersucht worden⁽²⁾. Ähnlich wie sich 1 komplexchemisch bifunktionell verhält, ist bei der Belichtung von 1 mit einer weiteren Reaktion zu rechnen: Nach Untersuchungen von Horner⁽³⁾ und Griffin⁽⁴⁾ wird Triphenylphosphin photochemisch in ein Phenyl- und ein Diphenylphosphin-Radikal gespalten.

Belichtet man eine 5×10^{-3} molare Lösung von 1 in Benzol (unter Stickstoff, Quecksilber-Hochdrucklampe), so erhält man nach achtstündiger Bestrahlung und anschließender Aufarbeitung eine farblose, kristalline Verbindung (70% Ausb., Fp = 173.5-175°C). Nach Elementaranalyse und Massenspektrum handelt es sich um ein Isomeres von 1. Die Bildung eines Methylphosphoniumjodids [hellgelbe Kristalle, Fp = 248-250°C, 98% Ausb., ^{31}P δ = -31.4ppm (H_3PO_4 ext., MeOH)] 3 und eines Oxids [farbl.Kristalle, Fp = 175-176°C, 90% Ausb., ^{31}P δ = -39.9ppm (H_3PO_4 ext., Aceton)] 4 beweist das Vorhandensein von trivalentem Phosphor. Folgende charakteristische Eigenschaften sind noch erwähnenswert:

- 1) 3 und 4 zeigen schwache IR-Banden um 2200cm^{-1} , und im Raman-Spektrum des Photoisomeren findet man eine starke, IR-inaktive Bande bei 2220cm^{-1} (^{13}C -FT-NMR: 89.2 und 93.7ppm, -C≡C-, TMS, CDCl_3). Bei der katalytischen Hydrierung des Oxids 4 (10% Pd/Aktivk.) werden 2 Mol Wasserstoff rasch aufgenommen, was beweist, daß nur noch eine freie Acetylengruppe vorhanden ist.
- 2) Die Bildung des Methylphosphoniumjodids 3 erfolgt deutlich schwerer im Vergleich zu typischen Triarylphosphinen. So bildet z.B. ein Tribenzo[a.c.e]-phosphepin bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden quantitativ ein farbloses Phosphoniumsalz⁽⁵⁾, während 3 unter gleichen Bedingungen erst bei Temperaturen von 60-80°C entsteht.
- 3) Das ^{31}P -Signal des Photoisomeren (δ = -2.4ppm, H_3PO_4 ext., CHCl_3) ist gegenüber der Ausgangsverbindung 1 um 14.3ppm nach tieferem Feld verschoben. Dies spricht für ein Phosphol-Strukturelement mit cyclischer Delokalisation des P-Elektronenpaars (vgl. dazu das ^{31}P -Spektrum von 1-Methylphosphol⁽⁶⁾).

Diese Befunde lassen sich so deuten, daß bei Belichtung von 1 zunächst ein Tolan-Radikal abgespalten wird, das dann mit dem restlichen o-(Phenyläthynyl)-diphenylphosphin-Radikal einen Ringschluß zum 1,2-Diphenyl-3-(o-diphenyl-äthynyl)-phosphindol 2 eingeht.



Die im ersten Reaktionsschritt ebenfalls denkbare Abspaltung eines Phenylradikals ist aufgrund des IR-Spektrums von 2 auszuschließen, da das entstehende 2,3-Diphenyl-1-(o-diphenyläthynyl)-phosphindol eine IR-aktive Acetylen-Streckschwingung zeigen müßte (wie z.B. in 1 und o-Phenyläthynyl-triphenylphosphin⁽⁵⁾). Diese bevorzugte Abspaltung eines Tolan-Radikals wird auch deutlich, wenn man o-(Phenyläthynyl)-triphenylphosphin unter gleichen Bedingungen wie 1 belichtet. In diesem Fall entsteht kein 1,2,3-Triphenylphosphindol durch primäre Phenylradikal-Abspaltung. Die Ausgangsverbindung wird unverändert zurückgewonnen, da offensichtlich nach der Spaltung in Tolan- und Diphenylphosphin-Radikale eine Cyclisierung analog zu 1 nicht mehr möglich ist. Die erschwerte Phosphoniumsalz-Bildung, verursacht durch eine zumindest teilweise Delokalisation des P-Elektronenpaares, wurde an schon bekannten Phosphindolen⁽⁷⁾ bereits beobachtet⁽⁸⁾.

Erste Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse⁽⁹⁾ von 3 bestätigen die Struktur 2.

Literatur

- 1) W. Winter, *Angew. Chem.* **87**, 172 (1975), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 170 (1975).
- 2) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuß u. R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1195; H. A. Staab u. J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **104**, 1170 (1971).
- 3) L. Horner u. J. Dörges, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 763.
- 4) M. L. Kaufman u. C. E. Griffin, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 769.
- 5) W. Winter, noch unveröffentlicht.
- 6) L. D. Quin, J. G. Bryson u. C. G. Moreland, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3308 (1969).
- 7) M. D. Rausch u. L. P. Kleman, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5732 (1967).
T. H. Chan u. L. T. L. Wong, *Can. J. Chem.* **49**, 530 (1971).
- 8) D. W. Allen, J. R. Charlton, B. G. Hutley u. L. C. Middleton, *Phosphorus* **5**, 9 (1975).
W. B. Farnham u. K. Mislow, *Chem. Commun.* **1972**, 469.
- 9) J. Strähle u. W. Winter, in Vorbereitung.