

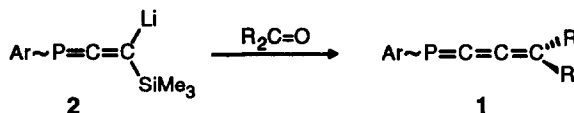
Oxidation von 4-N,N-Dimethylaminophenyl-1-phosphabutatrienen zu Diphosphanen mit "Malachitgrün"-Chromophoren

G. Märkl*, P. Kreitmeier, R. Daffner

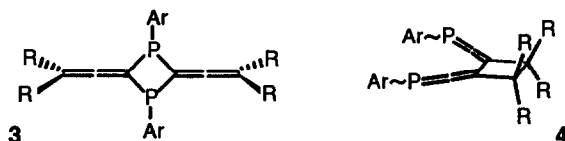
Institut für Organische Chemie der Universität D-93040 Regensburg

Summary: The 4-N,N-dimethylaminophenyl-1-phosphabutatrienes **5** and **9** are oxidized to give the diphosphanes with "Malachitgreen" substituents by dimerization of the corresponding phosphinyl radicals.

Vor einiger Zeit beschrieben wir die Synthese von 1-Phosphabutatrienen **1** (Ar = 2,4,6-Tri-(tert-butyl)-phenyl) durch Umsetzung von 3-Lithio-3-trimethylsilyl-1-phosphaallen **2** mit Ketonen¹⁾:



Arylsubstituierte Phosphabutatriene **1** mit +M/+I-Substituenten (R = C₆H₅; 4-C₆H₄OCH₃; 4-C₆H₄NMe₂; 4-C₆H₄CH₃) und die mit sterisch anspruchsvolleren Alkylresten substituierten Vertreter (z.B. R = Et, i-Prop, Adamantyl) sind stabile Verbindungen. Im Gegensatz hierzu dimerisieren die -I-substituierten Arylderivate **1** (R = 4-C₆H₄F, 4-C₆H₄Cl, 4-C₆H₄CF₃) spontan zu den 1,3-Diphosphetanen **3**²⁾ und der Grundkörper **1**, R = H ebenso wie **1**, R = CH₃, c-C₆H₁₁ zu den Bis-phosphaallenyl-cyclobutanen **4**³⁾



Die Tatsache, daß Lösungen des Phosphabutatriens **1**, R = 4-C₆H₄NMe₂ [≡ **5**, Schmp. = 175-179 °C (Zers.), weinrote, metallisch glänzende Blättchen (³¹P-NMR, δ = +123.85 ppm)], sich beim Stehenlassen an der Luft blaugrün färben, veranlaßte uns zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von **5**. Die elektrochemische Untersuchung von **5** zeigt im CV-Diagramm (Abb. 1) bei +0.50 V das Signal einer irreversiblen Oxidation und bei +0.06 V das Signal einer irreversiblen Reduktion, der Gesamtzyclus ist indes reversibel.

Die spektroelektrochemische Untersuchung⁴⁾ der Oxidation von **5** zeigt, daß sich bei der Oxidation zwei langwellige Absorptionsmaxima bei 628 nm und bei 680 nm aufbauen (Abb. 2). Das Auftreten von zwei isosbestischen Punkten bei 534 und 350 nm spricht für einen einheitlichen Reaktionsverlauf.

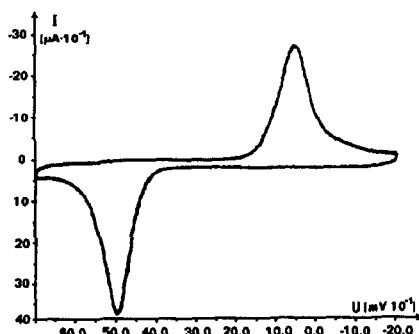


Abb. 1: Cyclicvoltogramm von 5, 10-facher Cyclus, Dünnschichtzelle; Solvens: CH_3CN ; Leitsalz: TBAHFP; Arbeitselektrode Pt; Referenzelektrode Ag/AgCl; 50 mV/s.

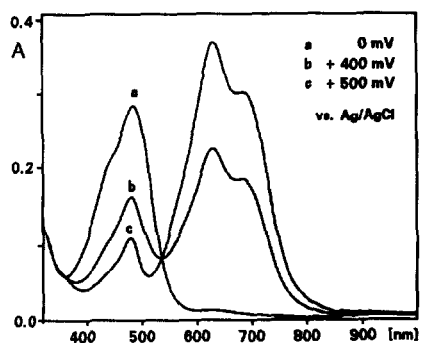
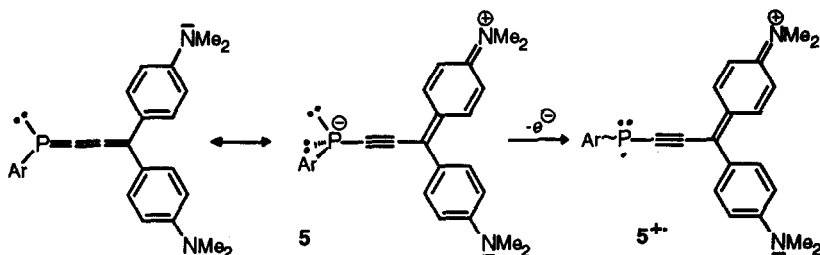
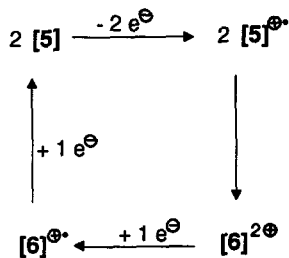
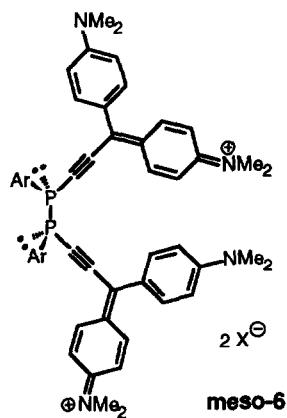


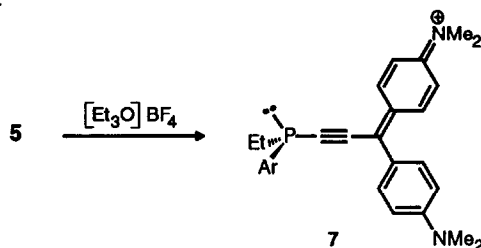
Abb. 2: UV/VIS-Spektren der Oxidation von 5 in Abhängigkeit vom Potential vs. Ag/AgCl.



Diese Befunde sprechen dafür, daß 5 zunächst zum Radikalkation $5^{+\bullet}$ oxidiert wird, das sofort zu 6 mit zwei kationischen Malachitgrün-Chromophoren dimerisiert. Das Dimere 6^{2+} kann zum Radikalkation $6^{+\bullet}$ reduziert werden, aus dem nach einem zweiten Einelektronen-Reduktionsschritt das Phosphabutatrien 5 zurückgebildet wird:



Für die ausgeprägte Tendenz von **5** zur Ausbildung von Malachitgrün-Strukturen spricht die Umsetzung mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ zum dunkelgrünen, feinkristallinen Phosphin **7** (neben dem von **7** sich ableitenden Ethylphosphoniumsalz), Schmp. = 210-215 °C (Zers.), FD-MS (CH_2Cl_2), $m/z = 581$ (71) $[\text{M}^+]$:



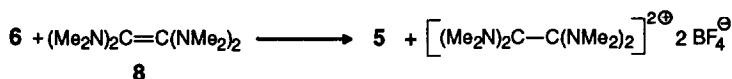
Daß die bei der elektrochemischen Oxidation von **5** auftretenden langwelligen Absorptionsmaxima auf die Bildung von Malachitgrünstrukturelementen zurückzuführen sind, läßt sich chemisch bestätigen.

Das Phosphin **5** wird in CH_2Cl_2 durch Ferroceniumtetrafluorborat (Schmp. ≥ 197 °C (Zers.)⁵⁾) sofort zum Diphosphin **6**, $\text{X}^\ominus = \text{BF}_4^\ominus$ oxidiert; rotbraune, metallisch glänzende Kristalle, Schmp. = 210–212 °C (Zers.), die sich in CHCl_3 mit tiefblauer Farbe lösen **6**). FD-MS (CH_2Cl_2), $m/z = 552$ (5^+ , 100%; MG **6** = 1279.2), ^{31}P -NMR ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$), $\delta = -21.32$ ppm. Dieser Wert ist gegenüber dem einfacher Diphosphine um etwa 20 ppm tiefeldverschoben (was für eine Beteiligung von $\lambda^4\sigma^3$ -Phosphabutatriengrenzstrukturen in **6** spricht). Das Diphosphin **6** kann als Racemat *R,S*-**6** oder als *meso*-**6** vorliegen; das ^{31}P -NMR-Spektrum spricht für das ausschließliche Vorliegen eines Stereoisomeren.

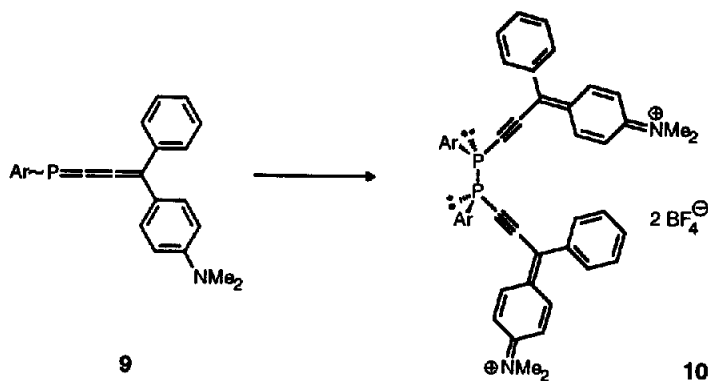
Im UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) entsprechen die Absorptionsmaxima den spektroelektrochemisch beobachteten Werten: **5**, $\lambda_{\text{max}} = 292$ (13.800), 483 (34.400); **6**, $\lambda_{\text{max}} = 305$ (31.500), 437 sh (14.900), 465 (15.900), 641 (60.000), 680 (sh).

Die ^1H -NMR-Daten von **6** sprechen für eine Rotationshinderung der Arylreste am Diphosphin.

Das Diphosphin **6** kann durch Tetrakis(dimethylamino)ethen **8** ⁷⁾ wieder vollständig und so glatt zum Phosphabutatrien **5** reduziert werden, daß man die blauen Lösungen von **6** mit **8** bis zum Umschlag zur roten Lösung von **5** titrieren kann, **5** wird in kristalliner Form quantitativ zurückerhalten.



Das ebenfalls aus **2** dargestellte 4-(*p*-Dimethylaminophenyl)-4-phenyl-1-phosphabutatrien (**9**) läßt sich analog **5** durch Ferroceniumtetrafluorborat zum Diphosphan **10** oxidieren.



9, E/Z-Isomerengemisch; Schmp. = 135-139 °C, Ausb. 70%; feine, rote Kristalle; MS (70 eV), $m/z = 509$ (18) [$\text{M}^{+\bullet}$]; 452 (5) [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$]; 275 (6) [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}^+$]; 234 (40) [$\text{M}^+-\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}$]; $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = 139.9$ ppm (E-Isomer), 137.3 ppm (Z-Isomer); $^{13}\text{C-NMR}$, $\delta = 177.3$ (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}} = 25.52$, C-2); 177.0 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}} = 24.90$, C-2); 161.1 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}} = 35.85$, C-3); 160.4 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}} = 35.9$, C-3); 123.0 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}} = 45.0$, C-4); UV/VIS (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}} = 309$ (14.100), 355 (sh) (9.100), 474 (31.700).

10, dunkelbraunes, feinkristallines Produkt, Schmp. = 208-212 °C (Zers.), Lösung in CH_2Cl_2 tiefviolett; FD-MS (CH_2Cl_2), $m/z = 509$ (100%) [$\text{P}^{+\bullet}$]; $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = -18.38$ ppm; UV/VIS (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}} = 260, 470, 538$ (sh), 610 (sh). Eine Entscheidung, ob **10** in der *R,S*- oder in der meso-Form vorliegt, ist nicht möglich.

Das Diphosphin **10** wird wie **6** durch Tetrakis(dimethylamino)ethen **8** wieder quantitativ zum Phosphabutatrien **9** zurückreduziert.

Wie zu erwarten, kann das 4,4-Diphenyl-1-phosphabutatrien **1**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ nicht mehr zu den **6** und **9** entsprechenden Diphosphanen oxidiert werden.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Märkl, P. Kreitmeier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4429.
- 2) G. Märkl, P. Kreitmeier, *ibid.* **1990**, *31*, 3260.
- 3) G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *ibid.* **1990**, *31*, 4429.
- 4) Herrn Dr. J. Salbeck sei für die Durchführung der spektroelektrochemischen Untersuchungen gedankt.
- 5) D.N. Hendrickson, Y.S. Sohn, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1559.
- 6) Die oxidative Dimerisierung zu **6** gelingt auch mit Tris-(*p*-bromphenyl)amminium-hexachloroantimonat (C.E.H. Bawn, F.A. Bell, A. Ledwith, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* **1968**, 599), allerdings werden die Hexachloroantimonate auch durch mehrfache Umkristallisation nicht rein erhalten.
- 7) M. Huhn, W.K. Kläui, L. Ramacher, R. Herbst-Irmer, E. Egert, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 339.

(Received in Germany 22 July 1993; accepted 9 August 1993)