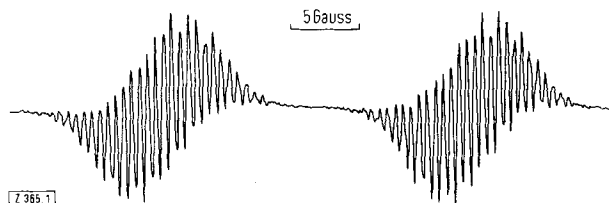


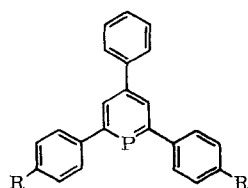
Ein neuartiges, stabiles Phosphorradikal

Von K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und F. W. Steuber,
unter Mitarbeit von W. Sauer und L. Duttka^[*]

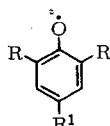
Während Phosphamethincyanine^[1] als erste Vertreter von Verbindungen mit delokaliserter C=P-C-Bindung bei vorsichtiger Oxidation oder Reduktion sehr viele, nicht leicht identifizierbare radikalische und nicht-radikalische Produkte liefern, erhält man aus 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1a)^[2] mit 2,4,6-Triphenylphenoxy (2a)^[3] in Benzol unter sofortiger Entfärbung der roten Phenoxy-Lösung eine beständige grünlich-gelbe, schwach fluoreszierende Lösung, die auf Grund des ESR-Spektrums (siehe Abbildung) ein Phosphorradikal enthält.



Die Phosphor-Kopplungskonstante a_P beträgt 23,2 Gauss. Das gleiche Spektrum erhält man bei der Umsetzung von (1a) mit 2,6-Bis-pentadeuteriophenyl-4-phenylphenoxy (2b), 2,4,6-Tris-pentadeuteriophenyl-phenoxy (2c)^[4], 2,6-Di-phenyl-4-tert.-butylphenoxy und ¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenoxy. Das beweist, daß das ESR-Spektrum des neuen Radikals unabhängig vom oxidierenden Phenoxy-Radikal ist und daß der Sauerstoff, da er nicht mit dem Phosphor koppelt, mit diesem wahrscheinlich auch nicht chemisch verbunden ist.



(1a) R = H
(1b) R = OCH₃



(2a) R = R¹ = C₆H₅
(2b) R = C₆D₅, R¹ = C₆H₅
(2c) R = R¹ = C₆D₅

Mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-phenoxy reagiert (1a) nicht. Ob das daran liegt, daß das Redoxpotential dieser Radikale nicht ausreicht^[5], oder daß die ortho-ständigen tert.-Butylgruppen die Reaktion sterisch behindern, wird zur Zeit untersucht. Erniedrigt man

Luftausschluß bei 0 °C in Benzol beständig. Nach 14-tägigem Stehen war noch keine Abnahme der Radikalkonzentration zu beobachten.

Eingegangen am 24. Oktober 1966, ergänzt am 7. November 1966 [Z 365]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth
Dipl.-Chem. N. Greif
Dr. H. Perst
Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
355 Marburg/Lahn
Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433, 512 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966); N. Greif, Dissertation, Universität Marburg, 1967.

[2] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[3] K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957).

[4] K. Dimroth, A. Berndt u. R. Volland, Chem. Ber. 99, 3040 (1966); K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland u. A. Schweig, Angew. Chem. 79, Januar 1967; Angew. Chem. internat. Edit. 6, Januar 1967.

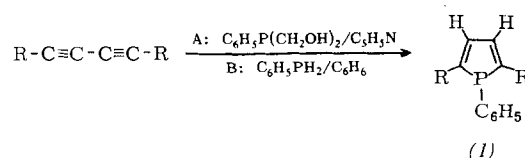
[5] F. W. Steuber u. K. Dimroth, Chem. Ber. 99, 258 (1966).

Eine einfache Synthese von Phospholen

Von G. Märkl und R. Potthast^[*]

Die den Pyrrolen analogen Phosphole (1) besitzen wegen ihrer möglichen – bislang nicht bestätigten – aromatischen Bindungsverhältnisse Interesse.

Die bekannten Phospholsynthesen^[1,2] sind auf spezielle Fälle beschränkt. Wir fanden jetzt in der zur Synthese von Pyrrolen^[3] und Thiophenen^[4] analogen Umsetzung von Butadiinen mit Phenylphosphin ein allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese von Phospholen. Während bei thermischer oder radikalischer Reaktionsführung Phosphole nur in Spuren entstehen, gelingt die Cycloaddition unter Bedingungen, bei denen sich intermediär Phenylphosphin-Anionen bilden: Das aus Phenylphosphin leicht zugängliche Bis-(hydroxymethyl)-phenylphosphin^[5] reagiert in siedendem Pyridin mit Butadiinen zu Phospholen (Methode A).



(1), R	Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	Ausb. [%]		NMR-Spektrum in CDCl ₃
		A	B	
Phenyl	184–186	20,5	60	Bandenkomplex bei τ = 2,45 bis 3,0
β -Naphthyl	230–231	17,5	89,5	Singulett bei τ = 7,75 (6 H)
p-Tolyl	194–196	29	59	Bandenkomplex bei τ = 2,49 bis 3,16 (15 H)
p-Bromphenyl	200–202	16,5		Bandenkomplex bei τ = 2,67 bis 2,90
CH ₃	66–69/0,2	0	51	Dublett bei τ = 8,02 (6 H), J _{P-CH₃} = 10 Hz [a] Dublett bei τ = 3,61 (2 H), J _{P-H} = 12,5 Hz [a] Bandenkomplex bei τ = 2,59 bis 2,92 (5 H)

[a] Die schwache Kopplung H-C=C-CH₃ führt zur Bildung einer Schulter.

das Redoxpotential von (1a) durch Einführen von zwei p-OCH₃-Gruppen in die Phenylringe an C-2 und C-6 (1b), so gelingt eine Oxidation bereits mit Bleidioxid, und man erhält ein offenbar ganz analog gebautes Phosphorradikal. Die Feinstruktur des Dubletts in seinem ESR-Spektrum ist etwas schlecht aufgelöst, aber die Kopplungskonstante a_P ist fast genau so groß wie für das Radikal von (1a).

Das neuartige Phosphorradikal, über dessen genaue Konstitution wir hoffen, in Kürze berichten zu können, ist unter

Phenylphosphin selbst addiert sich in Gegenwart katalytischer Mengen Phenyllithium in Benzol bereits bei Raumtemperatur glatt an Butadiene (Methode B).

2,5-Dimethyl-1-phenylphosphol ist das erste Phosphol, das an den C-Atomen keine Arylgruppen trägt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der NMR-Signale der Protonen an den C-Atomen 3 und 4 mit der Verschiebung beim 2,5-Dimethylfuran ($\tau_{H_{3,4}}$ = 4,31; τ_{CH_3} = 7,86), beim 2,5-Dimethylthiophen ($\tau_{H_{3,4}}$ = 3,61, τ_{CH_3} = 7,70) und beim 1,2,5-Tri-

methylpyrrol ($\tau_{\text{H}_{3,4}} = 4,41$, $\tau_{2,5-\text{CH}_3} = 7,99$)^[6] spricht nicht gegen die Annahme aromatischer Bindungsverhältnisse in (1).

Methode A (1-Phenyl-2,5-di-*p*-tolylphosphol):

Zu einer Lösung von Bis-(hydroxymethyl)-phenylphosphin (nach^[5] dargestellt aus 0,55 g (5 mmol) Phenylphosphin) in 4 ml wasserfreiem Pyridin gibt man 0,8 g (3,5 mmol) 1,4-Di-*p*-tolyl-1,3-butadiin und kocht 5 Std. unter Rückfluß. Die Kristallisation von (1), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, wird durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Ausbeute 0,35 g.

Methode B (2,5-Dimethyl-1-phenylphosphol):

Zu einer mit 8 mmol Phenyllithium versetzten Lösung von 3,3 g (30 mmol) Phenylphosphin in 15 ml Benzol/Tetrahydrofuran (1:1 v/v) gibt man bei Raumtemperatur 2,34 g (30 mmol) 2,4-Hexadiin. 18 Std. nach Abklingen der stürmischen Reaktion wird das Produkt unter N_2 abdestilliert. Ausbeute 2,7 g, farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 31. Oktober 1966 [Z 352]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl
cand. chem. R. Pottthast
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
87 Würzburg
Röntgenring 11

[1] E. H. Braye u. W. Hübel, Chem. and Ind. 1959, 1250; E. H. Braye, W. Hübel u. I. Capier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961); F. C. Leavitt, T. A. Manuel u. F. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3163 (1959); F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. H. Matternas u. D. S. Lehmann, ibid. 82, 5099 (1960).

[2] J. M. Campbell, R. C. Cookson u. M. B. Hocking, Chem. and Ind. 1962, 359; J. chem. Soc. (London) 1965, 2184.

[3] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörner, Chem. Ber. 95, 1943 (1962).

[4] K. E. Schulte, J. Reisch u. H. Walker, Chem. Ber. 98, 98 (1965).

[5] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 659, 49 (1962).

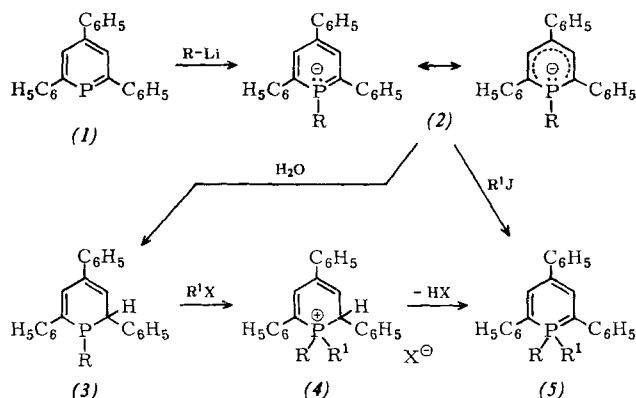
[6] G. S. Reddy u. J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 83, 5020 (1961).

Elektrophile Reaktionen des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz^[*]

Während wir 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1)^[1] mit Methyljodid oder $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ nicht alkylieren konnten, gelang uns die Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern wie Li-Alkylen und Li-Arylen in Benzol bereits bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zu vergleichbaren nucleophilen Substitutionen am Pyridin^[2,3] tritt die Base direkt an den Phosphor unter Erweiterung der Elektronenschale zum Dezett (2). Bei der Hydrolyse der tief blauvioletten Reaktionslösungen erhält man die 1-Alkyl- oder 1-Aryl-1,2-dihydrophosphabenzole (3), die man durch Gefriertrocknung isoliert.



(3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fp} = 144\text{--}145^\circ\text{C}$ (bei Umkristallisation aus Äthanol unter Reinststickstoff), Ausbeute 64 %, $\lambda_{\text{max}} = 327\text{ m}\mu$, $\epsilon = 7300$ (in Benzol). $^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,79$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 13\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4\text{ Hz}$; Dublett bei $\tau = 3,6$ (1 H), $\text{J} = 4\text{ Hz}$; Bandenkomplex bei $\tau = 2,15$ bis $3,15$ (21 H).

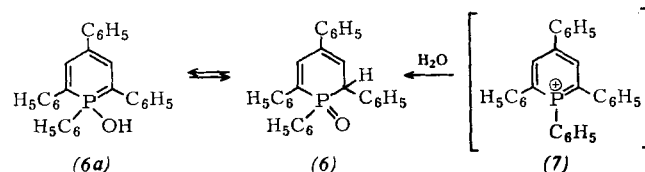
(3), $\text{R} = n\text{-Butyl}$, schwach gelbes Öl (Chromatographie an Al_2O_3 unter Reinststickstoff), Ausbeute 52 %;

$^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,96$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 8\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4\text{ Hz}$; Dublett bei $\tau = 3,78$ (1 H), Bandenkomplexe bei $\tau = 2,1$ bis $3,1$ (16 H) und bei $\tau = 8,5$ bis $9,6$ (9 H).

Die aus (3) leicht erhältlichen Phosphoniumsalze (4) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{X}^- = \text{J}^-$, $\text{Fp} = 160\text{--}162^\circ\text{C}$) scheiden beim Versetzen ihrer wäßrig-alkoholischen Lösung mit 2 N NaOH die tiefroten, nicht-kristallinen 1,1-disubstituierten Phosphabenzole (5)^[4] ab. Die benzolischen Lösungen von (2) reagieren mit Alkyljodiden, z.B. CH_3J , direkt zu Lösungen der Ylide (5).

Die Oxidation von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit H_2O_2 bei 0°C in Aceton liefert das Oxid (6), feine, farblose Nadelbüschel, $\text{Fp} = 156\text{--}158^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 332\text{ m}\mu$, $\epsilon = 6600$, (in Benzol), $^1\text{H-NMR}$: Quartett bei $\tau = 5,72$ (Benzyl-H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 16,5\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{HA/HB}} = 4\text{ Hz}$; Quartett bei $\tau = 3,6$ (1 H), $\text{J}_{\text{P-CH}} = 16,5\text{ Hz}$, Bandenkomplex bei $\tau = 2,2$ bis $3,0$ (21 H). Das Oxid (6) erhält man auch bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Phenylphosphin mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoroborat^[5] als Umsetzungsprodukt des intermediär gebildeten 1-Phenyl-phosphabenzol-Kations (7) mit Wasser.

Im UV-Spektrum der methanolischen Lösung von (6) treten ein isosbestischer Punkt bei $372\text{ m}\mu$ und zwei Maxima bei 340 und $432\text{ m}\mu$ auf. Das läßt auf das Gleichgewicht (6) \rightleftharpoons (6a) schließen. Schon mit schwachen Basen bildet (6) auch in Wasser das leuchtend rote, resonanzstabilisierte Anion ($\lambda_{\text{max}} = 348, 365, 475\text{ m}\mu$, in Benzol).



Eingegangen am 3. November 1966 [Z 359]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl
cand. chem. F. Lieb
cand. chem. A. Merz
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
87 Würzburg
Röntgenring 11

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[2] A. E. Tschitschibabin u. O. A. Seide, J. russ. physik.-chem. Ges. 46, 1216 (1914).

[3] K. Ziegler u. H. Zeiser, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1847 (1930); Liebigs Ann. Chem. 485, 174 (1931).

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 168, 669 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 153, 479 (1963).

[5] Siehe auch Ch. C. Price, Chem. and chem. Ind. (Kagaku to Kogyo) 16, 109 (1963); Ch. C. Price, T. Parasaran u. T. Lakshminarayan, J. Amer. chem. Soc. 88, 1034 (1966).

Synthese von Phosphinigsäure-silylestern^[**]

Von K. Issleib und B. Walther^[*]

Sekundäre Phosphinoxide, die nach ihren $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Spektren die Struktur $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ und nicht die einer „Phosphinigsäure“ R_2POH haben, reagieren beim Erhitzen mit Alkalimetallen in protonenfreien Lösungsmitteln unter Entwicklung der äquivalenten Wasserstoffmenge zu Verbindungen des Typs R_2POM .