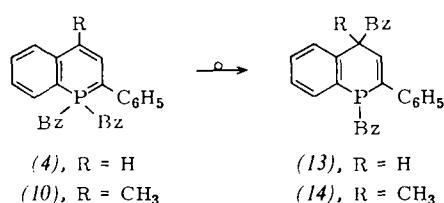


Nadeln, Fp = 186 bis 188 °C (aus Äthanol/Essigester). IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C-O} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ (zum Vergleich: für $(C_6H_5)_3P=CH-CO-C_6H_5$ liegt ν_{C-O} bei 1527 cm^{-1} ^[115]), charakteristische Doppelbande bei 1270 und 1290 cm^{-1} ^[114]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($CDCl_3$): Benzyl- CH_2 : $\tau = 6.21$ (m) 4 H (ABX-Spektrum). -- UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{max}(\varepsilon) = 395$ (26 000); 275 nm (8200) Sch. - Massenspektrum: m/e = 508, rel. Int. 68% (M); 417, rel. Int. 44% (M - C_7H_7); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7).

(4) reagiert auch mit Chlorameisensäureäthylester. Der gelbe 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin-4-carbonsäureäthylester (12) konnte bis jetzt nicht kristallin erhalten werden. - (12): IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=O}$ = 1640 cm⁻¹. - UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 415 (10400); 375 (9500); 312 nm (10900). -- Massenspektrum m/e = 476, rel. Int. 40% (M); 385, rel. Int. 49% (M - C₇H₇); 91, rel. Int. 100% (C₆H₅).

Eine Überraschung bringt die Thermolyse der 1,1-Dibenzyl-phosphanaphthaline. Während sich 1,2-Dibenzyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphabenzol bei 180°C in die 1,1-Dibenzylverbindung umlagert, die ihrerseits bei 220°C in 2,4,6-Triphenylphosphabenzol und Bibenzyl zerfällt^[8], lagern sich die 1,1-Dibenzyl-phosphanaphthaline (4) und (10) bei 230 bis 250°C unter Benzylwanderung in die 4-Stellung zu den 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydrophosphanaph-



thalinen (13) bzw. (14) um. (13): $F_p = 126$ bis $128^\circ C$, blaßgelbe Kristalle. - UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 265 (6500); 220 nm (48000) Sch. - Massenspektrum: m/e = 404, rel. Int. 19% (M); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7). - (14): $F_p = 131$ bis $134^\circ C$, farblose Kristalle. - UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 268 (5200); 215 nm (38000) Sch. - Massenspektrum: m/e = 418, rel. Int. 50% (M); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7).

Anders als bei den Phosphabenzolen sind offenbar die 1,4-Dihydro-phosphanaphthaline als tert. Phosphane gegenüber den Phosphanaphthalinen des 3- und 5-bindigen Phosphors energetisch begünstigt.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 699 a]

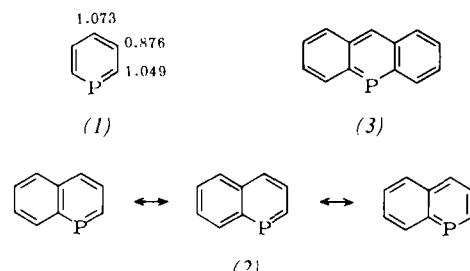
- [1] G. Märkl, *Angew. Chem.* 75, 669 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 479 (1963).
 - [2] G. Märkl, A. Merz u. H. Rausch, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2989.
 - [3] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3611; 1969, 1231; K. Dimroth u. W. Städe, *Angew. Chem.* 80, 966 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 881 (1968); A. Hettche u. K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1972, 829, K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, *ibid.* 1972, 835.
 - [4] S. F. Mason, *Nature* 205, 495 (1965).
 - [5] K. Fukui, K. Morokuma u. Ch. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 1214 (1961).
 - [6] R. Vilceanu, A. Balint u. Z. Simon, *Nature* 217, 61 (1968).
 - [7] H. Oehling u. A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4941.
 - [8] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215; A. Merz, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
 - [9] J. J. Daly u. G. Märkl, *Chem. Commun.* 1969, 1057.
 - [10] G. Märkl, *Angew. Chem.* 75, 168 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 153 (1963).

- [11] R. C. Hinton u. F. G. Mann, J. Chem. Soc. 1959, 2835.
 - [12] Y. Hirasawa, M. Oku u. K. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 30, 667 (1959); L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser u. P. Beck, Chem. Ber. 99, 2782 (1966).
 - [13] G. Märkl, Z. Naturforsch. 18b, 84 (1963).
 - [14] Alle untersuchten 1,1-disubstituierten Phosphabenzoole zeigen dieses Bandenpaar.
 - [15] F. Ramirez u. S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957).

2-Phenyl-1-phosphanaphthalin

Von Gottfried Märkl und Karl-Heinz Heier^[*]

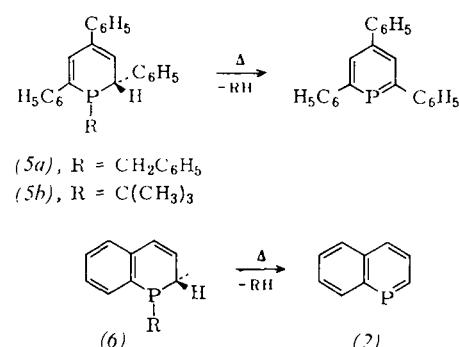
In den Phosphabenzolen (*I*) liegen nach den Ergebnissen von Spektroskopie^[1], Röntgen-Strukturanalyse^[2] und CNDO/2-Rechnungen^[3] hückel-aromatische Systeme mit einer vom Pyridinsystem abweichenden π -Elektronendichteverteilung vor.



Das dibenzanellierte Derivat, 9-Phosphaanthracen (3)^[4], ist – entsprechend der aus der π -Elektronendichtheverteilung resultierenden Reaktivität der Stellungen 9 und 10 im Anthracen selbst – wenig stabil und nicht in Substanz isolierbar. Erst das 10-Phenylderivat^[5] (Herabsetzung der Reaktivität durch sterische Abschirmung) ist relativ beständig.

Es ergibt sich die Frage, ob die abnehmende Stabilität schon bei den einfach benzanellierten Phosphabenzolen, den Phosphanaphthalinen (2), zu beobachten ist, ob eine Bindungsfixierung unter Bevorzugung der Kekulé-Strukturen mit Benzolmesomerie erfolgt oder ob sich unter Einbeziehung der $P=C-3\pi-2\pi$ -Doppelbindung ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem bildet.

Wir berichten über die erstmalige Synthese eines am P-Atom unsubstituierten Phosphanaphthalins, des 2-Phenyl-1-phosphanaphthalins (4). Die gleichzeitige Beschreibung des 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalins^[6] erlaubt den Vergleich der Phosphanaphthaline mit 3- und 5-bindigem Phosphor.



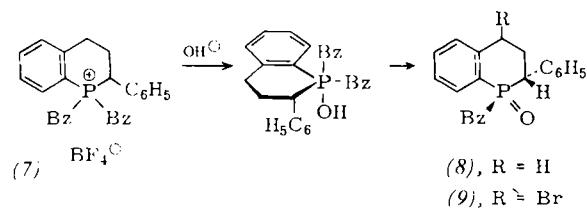
[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. K.-H. Heier
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Anders als die 1,1-Dibenzyl-2,4,6-triphenyl-phosphabenzole, die bei 220°C glatt in die 2,4,5-Triphenyl-phosphabenzole und Bibenzyl zerfallen -- die Benzylreste in 1-Stellung besitzen Schutzgruppencharakter – isomerisieren die 1,1-Dibenzyl-1-phosphanaphthaline unter Benzylgruppenwanderung^[6] zu den 1,4-Dihydrophosphanaphthalinen.

Auch die 1-Alkyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphabenzole (*5*) unterliegen einer glatten thermischen Spaltung zu den Phosphabenzolen^[17] [*(5a*) bei 22°C, *(5b*) bei 120°C].

Analog sollten 1-Alkyl-1,2-dihydrophosphanaphthaline (6) zu den Phosphanaphthalinen (2) thermolysieren.

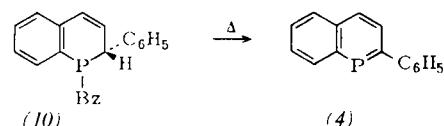
Zur Darstellung von 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydrophosphorphanaphthalin wurde das 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-tetrahydrophosphonianaphthalin-tetrafluoroborat (7) alkalisch hydrolysiert. Da im pentakoordinierten Übergangszustand der Hydrolyse^[8] die diäquatoriale Anknüpfung des Ringes am Phosphor begünstigt ist, verläuft der Abbau quantitativ zum 1-Benzyl-2-phenyl-tetrahydrophosphorphanaphthalin-1-oxid (8). [Fp=209 bis 211 °C, Ausbeute: 100%; Massenspektrum: m/e = 332 (M).]



Die Bromierung des Oxids (8) mit *N*-Bromsuccinimid zum 4-Brom-tetrahydrophosphoranaphthalin-1-oxid (9) gelingt mit 50% Ausbeute^[9]. Das Produkt kristallisiert mit 1 mol Äthanol. – Fp = 120 bis 122 °C, Massenspektrum: m/e = 410 (⁷⁹Br - M); 412 (⁸¹Br - M); 330, rel. Int. 100% (M - HBr).

Durch Dehydriobromierung von (9) mit LiBr in DMF bei 150°C bildet sich das 1-Benzyl-1,2-dihydrophosphoranaphthalin-1-oxid mit 42% Ausbeute^[9] ($F_p = 143$ bis 144°C), dessen Reduktion mit Trichlorsilan in siedendem Benzol glatt das freie Phosphan (10) ergibt.

Das 1-Benzyl-1,2-dihydrophosphanaphthalin (**10**) wurde ohne weitere Reinigung auf 260 bis 300°C erhitzt. Das abdestillierende, schwach gelbe Öl (aufgesetztes Steigrohr), das schnell kristallin erstarrt, ist 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin (**4**), an der Luft beständige, schwach gelbe, glänzende Blättchen, $F_p=101$ bis 102°C (aus Äthanol).



Massenspektrum: m/e = 222, rel. Int. 100% (M); 189, rel. Int. 19% (M - PH₂); 178, rel. Int. 14% (M - HCP); 110, rel. Int. 18% (C₆H₅PH₂). - Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1), ein Multiplett bei τ = 1.34 bis 2.80, ist durch die P-Kopplungen sehr viel stärker aufgespalten als das Spektrum des 2-Phenylchinolins (τ = 1.50 bis 2.83). - Im ³¹P-NMR-Spektrum (H₃PO₄ als externer Standard) liegt das Resonanzsignal bei extrem tiefem Feld (-197 ppm) als Dublett mit nichtaufgelöster Feinstruktur. Ein Vergleich mit der chemischen Verschiebung einfacher tert. Phosphane (Tabelle 1) lässt die ungewöhnliche elektronische

sche Situation am 3-bindigen Phosphor der Koordinationszahl 2 deutlich werden. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} (\epsilon) = 332$ (9300); 271 nm (4980); zum Vergleich: 2-Phenylchinolin: 322 (6600); 256 nm (31600). Die noch ausstehende Bestätigung der Zuordnung vorausgesetzt, erfahren sowohl die

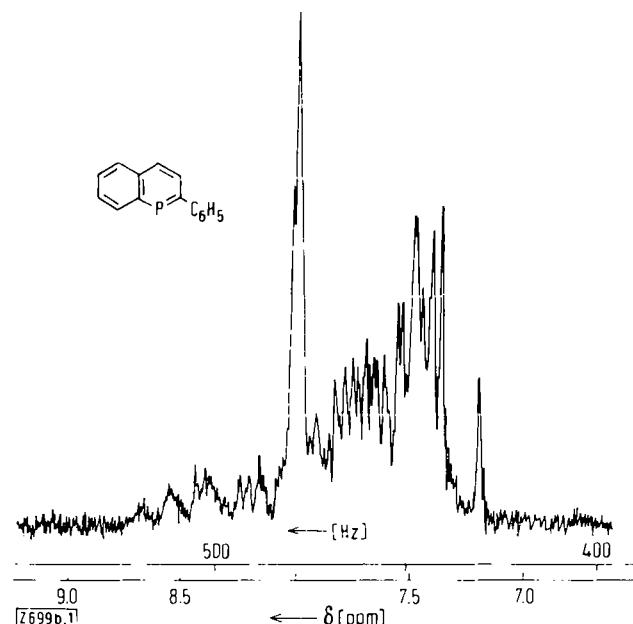


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin (**4**) in CDCl_3 .

langwellige α -(1L_b)-Bande bei 332 nm wie die β -(1B_b)-Bande bei 271 nm gegenüber den entsprechenden Banden des 2-Phenylchinolins bathochrome Verschiebungen von 10 bzw. 15 nm unter gleichzeitiger starker Erhöhung der molaren Extinktionen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren von Phosphorinen und tert. Phosphanen (H_3PO_4 als externer Standard).

2,4,6-Triphenylphosphabenzol	-178.0 ppm
2-Phenyl-1-phosphanaphthalin	-197.0 ppm
Triphenylphosphan	+ 7.0 ppm
Triäthylphosphan	+ 20.4 ppm

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 699 b]

- [1] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78, 907 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, *Angew. Chem.* 79, 475, 947 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 458, 944 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 725 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 711 (1967).

[2] J. C. J. Bart u. J. J. Daly, *Angew. Chem.* 80, 843 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 811 (1968).

[3] H. Oehling u. A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4941.

[4] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967).

[5] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 80, 912 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 889 (1968).

[6] G. Märkl u. K.-H. Heier, *Angew. Chem.* 84, 1066 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 11 (1972).

[7] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215.

[8] L. Horner, H. Winkler u. A. Rapp, *Tetrahedron Lett.* 1961, 161; L. Horner, *Pure Appl. Chem.* 9, 225 (1964).

[9] Neben der kristallinen Verbindung entstehen ölige Isomere, die ebenfalls zur Darstellung von (4) verwendet werden können.