

PHOTOCHEMISCHE CYCLISIERUNG VON  $\alpha,\alpha'$ -BIS(PHENYLÄTHINYL)-TRIPHENYLPHOSPHIN ZUM  
PHOSPHINDOL-SYSTEM

Werner Winter

Institut für Organische Chemie der Universität D-74 Tübingen

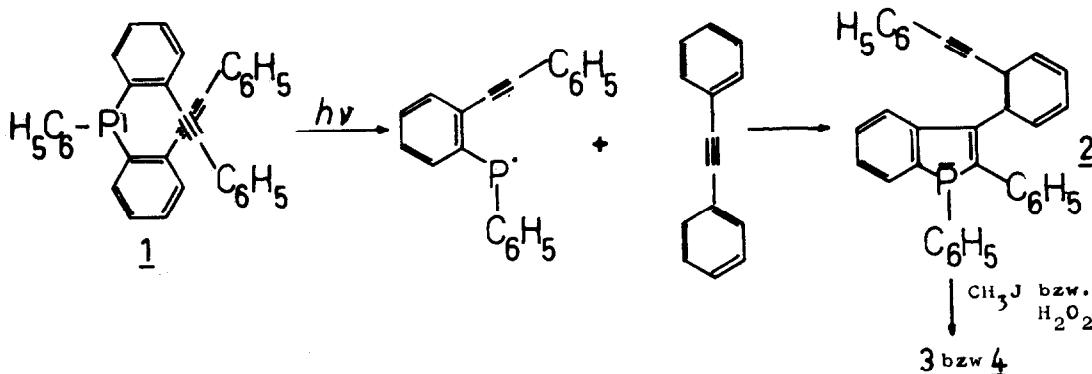
(Received in Germany 27 August 1975; received in UK for publication 29 September 1975)

Über das komplexchemische Verhalten von  $\alpha,\alpha'$ -Bis(phenyläthinyl)-triphenylphosphin 1 wurde vor kurzem berichtet<sup>(1)</sup>. 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<sup>(2)</sup>. Ähnlich wie sich 1 komplexchemisch bifunktionell verhält, ist bei der Belichtung von 1 mit einer weiteren Reaktion zu rechnen: Nach Untersuchungen von Horner<sup>(3)</sup> und Griffin<sup>(4)</sup> wird Triphenylphosphin photochemisch in ein Phenyl- und ein Diphenylphosphin-Radikal gespalten.

Belichtet man eine  $5 \times 10^{-3}$  molare Lösung von 1 in Benzol (unter Stickstoff, Quecksilber-Hochdrucklampe), so erhält man nach achtständiger 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.,  $^{31}\text{P}$  δ = -31.4 ppm ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext., MeOH)] 3 und eines Oxids [farbl.Kristalle, Fp = 175-176°C, 90% Ausb.,  $^{31}\text{P}$  δ = -39.9 ppm ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext., Aceton)] 4 beweist das Vorhandensein von trivalentem Phosphor. Folgende charakteristische Eigenschaften sind noch erwähnenswert:

- 1) 3 und 4 zeigen schwache IR-Banden um  $2200\text{cm}^{-1}$ , und im Raman-Spektrum des Photoisomeren findet man eine starke, IR-inaktive Bande bei  $2220\text{cm}^{-1}$  ( $^{13}\text{C}$ -FT-NMR: 89.2 und 93.7 ppm, -C≡C-, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ). 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<sup>(5)</sup>, während 3 unter gleichen Bedingungen erst bei Temperaturen von 60-80°C entsteht.
- 3) Das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Photoisomeren ( $\delta = -2.4$  ppm,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CHCl}_3$ ) ist gegenüber der Ausgangsverbindung 1 um 14.3 ppm nach tieferem Feld verschoben. Dies spricht für ein Phosphol-Strukturelement mit cyclischer Delokalisation des P-Elektronenpaares ( vgl. dazu das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum von 1-Methylphosphol<sup>(6)</sup>).

Diese Befunde lassen sich so deuten, daß bei Belichtung von 1 zunächst ein Tolan-Radikal abgespalten wird, das dann mit dem restlichen o-(Phenyläthinyl)-diphenylphosphin-Radikal einen Ringschluß zum 1,2-Diphenyl-3-(o-diphenyl-äthinyl)-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-diphenyläthinyl)-phosphindol eine IR-aktive Acetylen-Streckschwingung zeigen müßte (wie z.B. in 1 und o-Phenyläthinyl-triphenylphosphin<sup>(5)</sup>). Diese bevorzugte Abspaltung eines Tolan-Radikals wird auch deutlich, wenn man o-(Phenyläthinyl)-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 Delokalisierung des P-Elektronenpaares, wurde an schon bekannten Phosphindolen<sup>(7)</sup> bereits beobachtet<sup>(8)</sup>.

Erste Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse<sup>(9)</sup> 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.Dörge, 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.