

Zum Problem der Bandenzuordnung in UV-Spektren tertiärer Phosphine

Oligophenylenbisdiphenylphosphine

Von

H. Schindlbauer und V. Hölzensauer

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Dezember 1966)

Die UV-Spektren der Phosphine $(C_6H_5)_2P[C_6H_4]_nP(C_6H_5)_2$, $n = 1-4$, und ihrer Oxide werden mit denen von Triphenylphosphin bzw. -oxid verglichen. Die Einführung zweier p-ständiger Diphenylphosphinogruppen in die Oligophenyle bewirkt eine starke, die zweier Diphenylphosphinylgruppen eine geringe bathochrome Verschiebung. Ausgehend von den Spektren der Oligophenyle kann man die längstwellige Absorption der vorliegenden Phosphine und Phosphinoxide als Primär-Bande deuten und auch das Auftreten oder Fehlen einer Schwingungsfeinstruktur bei den Phosphinoxiden verstehen.

The UV spectra of the phosphines $(C_6H_5)_2P[C_6H_4]_nP(C_6H_5)_2$, $n = 1-4$, and their oxides are communicated and compared to the spectra of triphenylphosphine and $(C_6H_5)_3PO$. The introduction of two diphenylphosphino groups in 4-position of oligophenyls gives a strong, and of two diphenylphosphinyl groups a small bathochromic shift. The absorption of these phosphines and their oxides at the longest wave length may be interpreted from the spectra of the oligophenyls as the primary band. From this interpretation also the presence or absence of a fine-structure in the spectra of phosphine oxides may be understood.

Kürzlich war auf die Schwierigkeiten bei der Zuordnung von UV-Spektren aromatischer Phosphine hingewiesen worden¹. Vor allem erhebt sich die Frage, welchen Übergang die längstwellige Absorption des

¹ G. P. Schiemenz, Naturwissensch. 53, 476 (1966).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ oder des 1,4-Phenylenbisdiphenylphosphins darstellt. Als Beitrag zu diesem Fragenkomplex haben wir eine Reihe von Oligophenyl-bisdiphenylphosphinen dargestellt und UV-spektroskopisch untersucht. Abb. 1 gibt die Spektren dieser Phosphine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $n = 1-4$ und von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ wieder; Abb. 2 enthält die Spektren der entsprechenden Phosphinoxide (Lösungsmittel: 96proz. Alkohol).

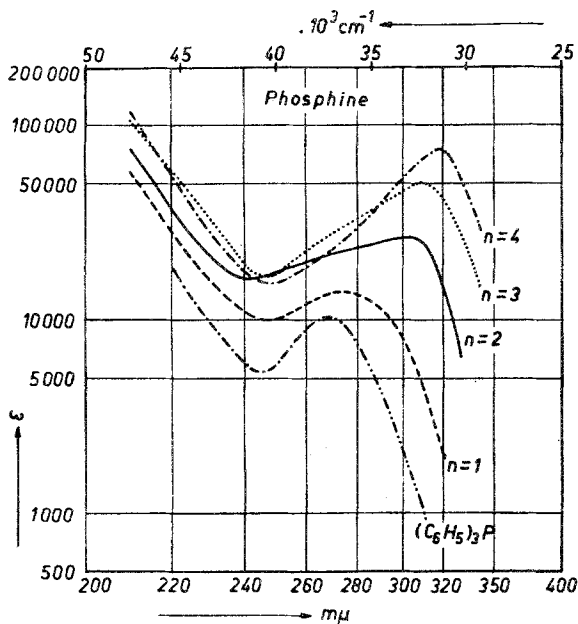


Abb. 1. UV-Spektren der Phosphine

Ein Vergleich der Primär-Banden* der Polyphenyle mit den Absorptionen, die durch Einführung von zwei p-ständigen Diphenylphosphinogruppen in das aromatische System entstehen, zeigt eine beträchtliche bathochrome Verschiebung ($\Delta \nu$). Wie bei den Polyphenylen selbst strebt die Absorption auch bei den Oligophenylbisdiphenylphosphinen einem Grenzwert zu. Die auftretende Verschiebung $\Delta \nu$ läßt sich mit der Vorstellung eines vergrößerten Konjugationssystems über den Phosphor hinweg und mit Einbeziehung seines einsamen Elektronenpaares deuten. Der bathochrome Effekt ist allerdings auch in diesem Fall beim Phosphor kleiner als beim Stickstoff (1,4-Phenylenbisdiphenylamin: $\nu_{\text{max.}}$ 32150 cm^{-1} , $\epsilon_{\text{max.}}$ 33 900). Wenn man $\log \Delta \nu$ gegen die Zahl der Brückenphenylene aufträgt, so erhält man eine Gerade (Abb. 3). Da die zur $\Delta \nu$ -Bildung ver-

* Es wurde die Nomenklatur für Benzolbandenspektren von L. Doub und J. M. Vandenberg, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2714 (1947) benutzt.

wendete Bande der Aromaten hinlänglich als Primär-Bande identifiziert erscheint, muß also eine lineare Abhängigkeit zwischen diesen Übergängen bei den Oligophenylen und den Phosphinen bzw. Phosphinoxiden bestehen. Betrachtet man das *o*-substituierte Derivat mit $n = 3$, so sollte das 4,4''-*o*-Terphenylenbis(diphenylphosphin) ($\nu_{\max.}$ 37 800 cm^{-1} ,

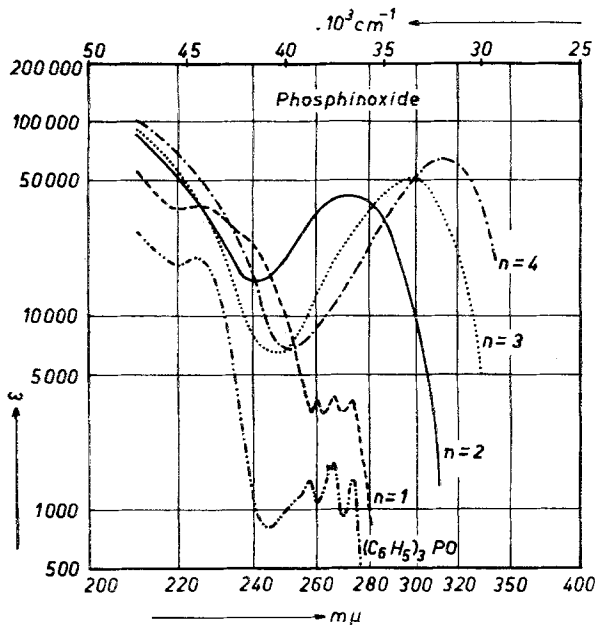


Abb. 2.

Abb. 2. UV-Spektren der Phosphinoxide

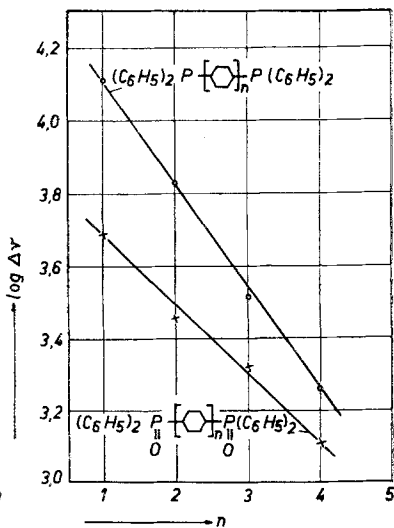


Abb. 3.

Abb. 3. Bandenverschiebung in Abhängigkeit von der Zahl der Phenylkerne

$\epsilon_{\max.}$ 32 500) zwei weitgehend getrennte Resonanzsysteme darstellen, die die Konfiguration je eines Triphenylphosphins haben sollten. Tatsächlich liegt das Absorptionsmaximum fast an derselben Stelle wie beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: 38 200 cm^{-1} . Die Übereinstimmung der Absorption des 4,4''-*m*-Terphenylenbis(diphenylphosphins) ($\nu_{\max.}$ 37 300 cm^{-1} , $\epsilon_{\max.}$ 43 000) mit der des Diphenyl-*p*-biphenylphosphins² (37 600 cm^{-1} , $\epsilon_{\max.}$ 22 000) kann als Bestätigung der Vorstellungen über die Resonanz in den isomeren Terphenylen gelten. Auch der Extinktionskoeffizient besitzt beim 4,4''-*m*-Terphenylenbis(diphenylphosphin) praktisch den doppelten Wert des einfachen Phosphins. Dieses Verhalten stellt wieder eine Parallelität zu den Oligophenylen selbst dar.

Der Vergleich der Maxima der Phosphinoxide dieser Reihe mit denen der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe ergibt einen bathochromen

² F. Mitterhofer und H. Schindlbauer, Mh. Chem. 98, 206 (1967).

Tabelle 1. Absorptionsmaxima der p-Oligophenylenbisdiphenylphosphine und ihrer Oxide

	$\nu_{\text{max.}}$ in cm^{-1}	$\epsilon_{\text{max.}}$	$\Delta \nu$ in cm^{-1} *
Phosphine:			
$n = 1$	36 600	16 100	12 800
$n = 2$	33 100	26 500	6 650
$n = 3$	32 500	50 500	3 200
$n = 4$	31 500	75 800	1 800
Phosphinoxide:			
$n = 1$	44 400 (37 500 **)	38 900 (3 800)	4 900
$n = 2$	36 900	42 500	2 850
$n = 3$	33 600	50 500	2 100
$n = 4$	32 000	65 000	1 300

* Zur Differenzbildung der Absorptionsmaxima der vorliegenden Verbindungen gegenüber den Maxima der zugrundeliegenden Oligophenyle wurden für letztere die Werte von A. G. Gillam und D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1939**, 1170, verwendet.

** Intensivste von 3 Banden.

Tabelle 2. Kennzahlen der dargestellten Phosphine und Phosphinoxide

Verbindung	Schmp. des Phosphins	Schmp. des Phosphinoxids	Dipolmoment des Phosphins, in D (20°, Benzol)
$n = 1$	170—171°	298—300°	2,54
$n = 2$	194—196°	305—308°	2,06
$n = 3$	136—137°	240—242°	2,25
$n = 4$	184—186°	238—240°	1,77
(C ₆ H ₅) ₂ P-X-P(C ₆ H ₅) ₂			
X = 4,4'-o-Terphenylen	178—179°	311—314°	2,14
X = 4,4''-m-Terphenylen	73—74°	205—207°	2,82

Effekt, der allerdings deutlich kleiner als bei den Phosphinen ist. Obwohl mehrere Untersuchungen^{3, 4} eindeutig für eine Resonanzsperrung der P=O-Gruppe sprechen, haben Radiowellen und EPR-Untersuchungen³ Beweise für das Vorhandensein einer schwachen Wechselwirkung von π -Elektronensystemen mit der P=O-Gruppe gegeben. Auch die hier auf-

³ M. J. Kabachnik, Tetrahedron [London] **20**, 655 (1964).

⁴ G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters **1964**, 2729.

tretenden bathochromen Verschiebungen würden wieder für eine schwache Konjugation sprechen. An den Spektren dieser Phosphinoxide wird besonders deutlich, wie sich mit zunehmender Zahl von Brückenphenylen die Primär-Bande stark bathochrom verschiebt. Bei $n = 1$ ist neben der Absorption bei $44\,400\text{ cm}^{-1}$ noch die Feinstruktur der Sekundär-Bande vorhanden, wenn auch eine Verschiebung der Primär-Bande gegenüber dem Triphenylphosphinoxid eingetreten ist. Bei $n = 2$ wird aber die Feinstruktur der Benzol-Sekundär-Bande schon vollkommen von der Primär-Bande überdeckt; dadurch ist in diesen und den folgenden Phosphinoxiden auch keine Feinstruktur mehr zu finden.

Die Phosphine mit $n = 1$ und 2 wurden durch Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK}$ (oder Li) mit den entsprechenden Dibromarylen erhalten, während alle anderen Phosphine durch Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK}$ mit Sulfonaten^{5, 6} in 30—40% Ausbeute erhalten wurden.

⁵ H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

⁶ V. Hilzensauer, Diss. Wien 1964.