

GEORG WITTIG und ERNST KOCHENDOERFER

Zur Synthese von pentaarylierten Phosphoranen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. Oktober 1963)

Triphenylphosphin sowie Phenyl-biphenylen-phosphin wurden durch Umsetzung mit Phenylazid und anschließend Methylbromid in die zugehörigen Iminiumbromide I und III übergeführt, die sich bei Einwirkung von Lithiumarylen zu pentaarylierten Phosphoranen abwandeln ließen. Nach diesem neuen Verfahren konnten außer Pentaphenylphosphoran die analogen Verbindungen IV, V und XI präpariert werden.

Mit der Synthese des Pentaphenylphosphorans sowie der Pentaaryl-Derivate des Arsens, Antimons und Wismuts²⁾ sind homöopolare Verbindungen der seltenen Koordinationszahl fünf erschlossen worden. Da das bei S_N2 -Reaktionen am Kohlenstoff durchlaufene Übergangsstadium am pentavalenten Phosphor eingefroren ist³⁾, stellt sich die Aufgabe, das Verhalten der neuen Verbindungsklasse namentlich im Hinblick auf den sterischen Ablauf von Substitutionsvorgängen zu untersuchen. Voraussetzung hierzu ist die Ermittlung der Raumanordnung der fünf Liganden am Zentralatom, die beim Phosphor und Arsen noch ungeklärt ist⁴⁾. Die naheliegende Annahme einer trigonal bipyramidalen Gruppierung ist nach dem überraschenden Befund von P. J. WHEATLEY⁵⁾, daß Pentaphenylantimon tetragonal pyramidal aufgebaut ist, fragwürdig geworden.

Versuche, Phosphorane mit fünf verschiedenen aromatischen Liganden herzustellen, stießen auf große Schwierigkeiten⁶⁾, die nach dem präparativ einfacheren Problem abdrängten, *aromatische Spirophosphorane* zu synthetisieren. Die dabei angewandte neue Methodik diente auch zur Gewinnung von *Pentaphenylphosphoran* und monocyclischen Derivaten⁷⁾.

Das nach H. STAUDINGER und Mitarbb.⁸⁾ aus Triphenylphosphin und Phenylazid leicht zugängliche Triphenylphosphin-phenylimin wurde mit Methylbromid in das Iminiumbromid I übergeführt. Dieses setzte sich mit 2 Moll. Phenyllithium in 84-proz.

1) Aus der Dissertat. von E. KOCHENDOERFER, Univ. Heidelberg, 1959.

2) G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. **562**, 187 [1949]; G. WITTIG und K. CLAUS, ebenda **577**, 26 [1952]; **578**, 136 [1952].

3) Vgl. G. WITTIG, Festschrift A. STOLL, S. 48, Birkhäuser-Verlag, Basel 1957.

4) Für die Koordinationszahl fünf kommen theoretisch vier verschiedene Raumanordnungen der Liganden in Frage, für die G. E. KIMBALL, J. chem. Physics **8**, 188 [1940], die Elektronenkonfigurationen berechnet hat.

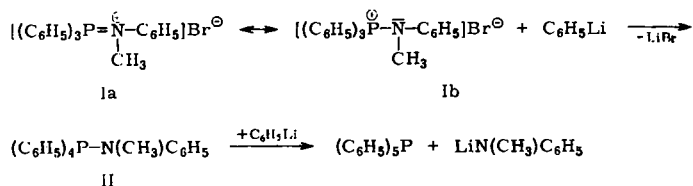
5) P. J. WHEATLEY und G. WITTIG, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 251.

6) Die Schwierigkeiten sind inzwischen von H. MATZURA behoben worden, worüber später berichtet werden wird.

7) Kurzmitteil. von G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER, Angew. Chem. **70**, 506 [1958].

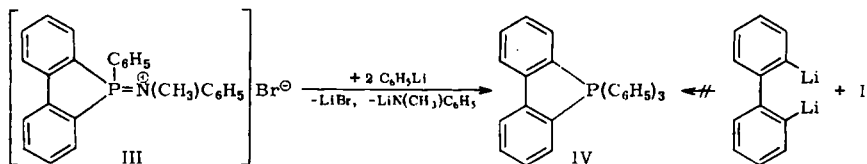
8) H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 861 [1921]; H. STAUDINGER und W. BRAUNHOLTZ, ebenda **4**, 897 [1921].

Ausbeute zum Pentaphenylphosphoran um, das sich als identisch mit dem aus Tetraphenylphosphoniumjodid und Phenyllithium bereiteten Vergleichspräparat²⁾ erwies. Im Sinne der Mesomerie Ia ↔ Ib erlangt das Phosphoratom eine positive Teilladung, die einen nucleophilen Angriff eines Phenylanions erlaubt. Im entstandenen II kann jetzt der Methylanilin-Rest von einem weiteren Phenylanion in einer S_N2-Reaktion verdrängt werden.



Da man beim Molverhältnis 1:1 der Partner in angenähert 50-proz. Ausbeuten außer Pentaphenylphosphoran auch I isolierte, sollte II rascher als I reagieren. Sofern nicht die Schwerlöslichkeit von I diese Geschwindigkeitsabstufung vortäuscht, ist die Möglichkeit zu erwägen, daß vor dem Angriff des zweiten Phenylanions II zu Tetraphenylphosphonium- und Methylanilid-Ionen dissoziiert; ein Vorgang, der mit einem S_N1-Mechanismus zu beschreiben wäre. Triphenylphosphin-phenylimin selbst ließ sich mit Phenyllithium nicht zum Pentaphenylphosphoran umsetzen.

Zur Synthese von *Triphenyl-biphenylen-phosphoran* (IV) wurde aus dem bereits bekannten *Phenyl-biphenylen-phosphin*⁹⁾ und Phenylazid das zugehörige Phenylimin¹⁰⁾ und daraus mit Methylbromid das Iminiumbromid III¹¹⁾ bereitet, das mit Phenyllithium wiederum in 84-proz. Ausbeute zu IV vom Schmp. 155.5–156.5° abgewandelt werden konnte:



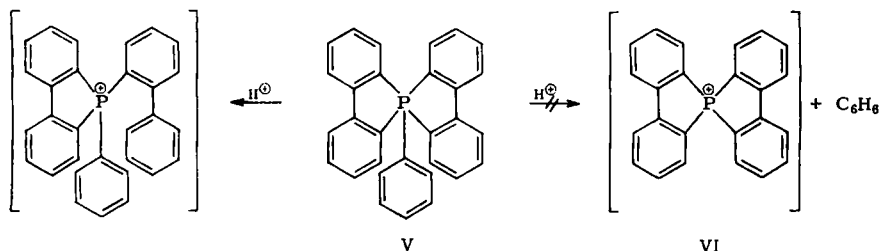
Dagegen scheiterte der Versuch, IV durch Umsetzung von I mit 2,2'-Dilithium-biphenyl zu erhalten.

Keine Schwierigkeiten bereitete die Herstellung von *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (V) aus III und 2,2'-Dilithium-biphenyl. Die in einer Ausbeute von 68% anfallende Spiroverbindung schmolz bei 201.5–202.5°, wobei sie in eine isomere Form übergang¹¹⁾. Beim Kochen in Säure, die Pentaphenylphosphoran zu Tetraphenylphosphonium-Salz und Benzol zersetzt, bildete sich gemäß

9) G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953]. Nach Vorschlag von Prof. F. RICHTER, Beilstein-Institut, ist dieses Phosphoranaloge des 9-Phenyl-carbazols als 9-Phenyl-2.3.4.5-dibenzo-phosphol zu bezeichnen.

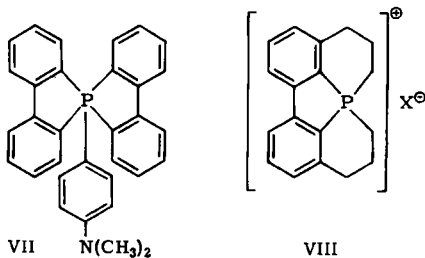
10) Die Farbvertiefung vom nahezu farblosen Triphenylphosphin-phenylimin zum gelben Phenyl-biphenylen-phosphin-phenylimin hat ihr Analogon im farblosen Benzophenon und gelben Fluorenol.

11) Näheres s. folgende Mitteil.: G. WITTIG und A. MAERCKER, Chem. Ber. 97, 747 [1964].

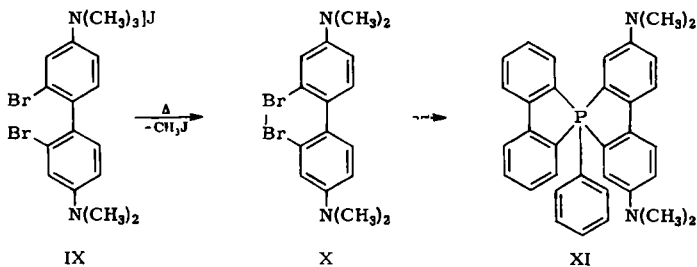


Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-phosphonium-Salz, das zu 85% über sein Tetraphenylborat zu fassen war¹²⁾.

Da die saure Hydrolyse zu Bis-biphenylen-phosphonium-Salz VI und Benzol ausblieb, war die Möglichkeit verschlossen, über VI mit *p*-Lithium-dimethylanilin das Spirophosphoran VII herzustellen. Dieses Derivat mit seiner basischen Gruppe sollte daraufhin geprüft werden, ob es in optische Antipoden zerlegbar ist. Während in dem von F. A. HART und F. G. MANN¹³⁾ in optisch aktiver Form erhaltenen Spirophosphoniumsalz VIII die über den Phosphor geschlossenen beiden Cyclen senkrecht zueinander stehen, ist die Raumanordnung der beiden Ringe in den Phosphoranen VII und V noch ungeklärt.



Es interessierte daher in diesem Zusammenhang das Verhalten des *Phenyl-biphenylen-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphorans XI*, das auf folgendem Wege präpariert wurde. Das nach S. GABRIEL¹⁴⁾ leicht erhältliche 2,2'-Dibrom-benzidin wurde in siedendem Methanol mit Methyljodid und Natronlauge in das Benzidiniumjodid IX verwandelt, das sich zu X thermisch zersetzen ließ:



12) Bearbeitet von A. MAERCKER, Dissertat. Univ. Heidelberg, 1962.

13) J. chem. Soc. [London] 1955, 4107.

14) Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1405 [1876].

Das bei Einwirkung von Butyllithium sich bildende 2.2'-Dilithium-*N.N.N'.N'*-tetramethyl-benzidin (X, Li statt Br), das im Kontrollansatz mit Benzophenon das zu erwartende Glykol bildete, lieferte bei Einwirkung von III das Spirophosphoran XI vom Schmp. 212.5–213° mit 55-proz. Ausbeute.

Zur Beantwortung der Frage, ob die beiden Spirophosphorane V und XI in optische Antipoden zerlegbar sind, wurde zunächst versucht, eine Auftrennung durch Chromatographie an optisch aktivem Adsorbens nach dem Vorbild von V. PRELOG und P. WIELAND¹⁵⁾ zu erzielen. Hierzu wurden Weinsäure und Milchzucker nach l. c.¹⁵⁾ präpariert; zum Eluieren diente Cyclohexan. Vom nahezu quantitativ zurückgewonnenen V war keine der Fraktionen optisch aktiv. Auch XI, das aus der Weinsäuresäule nur zur Hälfte wiedererhalten wurde, blieb optisch inaktiv. An der Milchzuckersäule liefen beide Verbindungen unzersetzt durch, ohne daß Anzeichen einer optischen Aktivität zu erkennen waren. Versuche einer Auftrennung über diastereomere Salze mit optisch aktiven Säuren wie Weinsäure, (+)-Campher- β -sulfonsäure und (+)- α -Brom-campher- π -sulfonsäure scheiterten an der zu geringen Basizität der Spirophosphorane.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Pentaphenylphosphoran

N-Methyl-N-phenyl-triphenylphosphin-iminiumbromid (I): 21 mMol *Tripheylphosphin-phenylimin* vom Schmp. 131–132° (aus Cyclohexan)⁸⁾ wurden mit 105 mMol *Methylbromid* in 30 ccm Benzol 14 Std. auf 105–120° erhitzt. Nach Absaugen des Rohproduktes (8 g = 85% d. Th.) und Waschen mit wenig Benzol wurde es in Äthanol gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit Äther zum Auskristallisieren gebracht. Aus Wasser Schmp. 235.5 bis 237° (Zers.).

Das entsprechend mit *Methyljodid* durch 5stdg. Rückflußkochen in Benzol hergestellte *Iminiumjodid I* (J statt Br) schmolz bei 239.5–241°, Ausb. 80% d. Th.

C₂₅H₂₃NPJ (495.4) Ber. C 60.62 H 4.68 N 2.83 P 6.25
Gef. C 60.64 H 4.39 N 2.89 P 6.32

Pentaphenylphosphoran

1. Zu einer Suspension von 5 mMol *Iminiumjodid I* (J statt Br) in 5 ccm absol. Äther fügte man unter Stickstoff 12.5 mMol *Phenyllithium* in 11 ccm Äther und schüttelte die Mischung 2 Tage lang. Nach Dekantieren (Gilman-Test noch positiv) wurde der feinkörnig gewordene Niederschlag mit Äther gewaschen und mit 1 *n* HCl bei –15° behandelt. Das erhaltene *Pentaphenylphosphoran* schmolz aus Benzol/Cyclohexan bei 123–124° (Zers.), Ausb. 84% d. Th.

C₃₀H₂₅P (416.5) Ber. C 86.51 H 6.05 Gef. C 86.84 H 6.31

Vom ebenfalls mit 1 *n* HCl bei –15° behandelten Dekantat wurde die wäbr. Phase alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach Verjagen des Äthers verbleibende Öl wurde mit *Acetylchlorid* in Pyridin zum *N-Acetyl-N-methyl-anilid* acetyliert. Aus Cyclohexan Schmp. 100°, Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat ohne Depression.

2. Die Suspension von 5 mMol *Iminiumbromid I* in 5 ccm absol. Äther geriet bei Zugabe von 12.5 mMol *Phenyllithium* in 11 ccm Äther ins Sieden und wurde gekühlt. Nach eintägigem Schütteln isolierte man 70% d. Th. *Pentaphenylphosphoran* vom Schmp. 123–124° (Zers.), das auch in geringer Menge in der äther. Phase neben *Tripheylphosphinoxid* vorlag.

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 27, 1127 [1944].

B. Triphenyl-biphenylen-phosphoran (IV)

Phenyl-biphenylen-phosphin: Zu *Phenylnatrium* (aus 1.2 Mol Chlorbenzol und 2.4 g-Atom Natrium in 600 ccm absol. Benzol — zweckmäßig nach dem kontinuierlichen Verfahren von H. RUSCHIG, R. FUGMANN und W. MEIXNER¹⁶⁾ — dargestellt) gab man 0.2 Mol *Triphenyl-phosphin* und schüttelte einen Tag bei Raumtemperatur und 3 Tage bei 70°. Vom abzentrierten Schlamm wurde die überstehende Lösung dekantiert und mit Methanol, dann Wasser behandelt. Nach Verjagen des Benzols gingen zwischen 135 und 145°/0.05—0.1 Torr 245 g eines erstarrenden Destillates über, das mit konz. Salzsäure/Wasser (2:1) extrahiert wurde. Das verbliebene *Phenyl-biphenylen-phosphin* schmolz aus Äthanol bei 94.5—95°. Ausb. 47 g (15%).

Phenyl-biphenylen-phosphin-phenylimin: Zu einer Lösung von 48 mMol *Phenyl-biphenylen-phosphin* in 70 ccm absol. Äther tropfte man 48 mMol *Phenylazid* in 50 ccm absol. Äther, wobei Stickstoff entwickelt wurde und das Solvens ins Sieden geriet. Nach 1 stdg. Kochen und nach Zusatz von 100 ccm trockenem Petroläther saugte man das in einer Kältemischung abgeschiedene Kristallisat ab und trocknete es samt Fritte im evakuierten Exsikkator (an feuchter Luft zersetzen sich die gelben Kristalle zu *Phenyl-biphenylen-phosphinoxid* und Anilin!). Von den 16.2 g (96.2% d. Th.) Rohprodukt, das unscharf um 188° schmolz, wurde eine Probe aus Toluol umkristallisiert, Schmp. 194—195°.

C₂₄H₁₈NP (351.4) Ber. C 82.03 H 5.16 N 3.99 Gef. C 81.75 H 5.45 N 4.03

N-Methyl-N-phenyl-phenyl-biphenylen-phosphin-iminiumbromid (III): Eine Mischung von 16 g rohem *Phenyl-biphenylen-phosphin-phenylimin* und 20 ccm *Methylbromid* in 50 ccm absol. Benzol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 14 Stdn. auf 80° erwärmt. Das entstandene *Iminiumbromid* wurde aus Wasser unter Tierkohlezusatz, dann aus Acetonitril umkristallisiert und anschließend 3 Tage unter Lichtausschluß bei 80° über P₄O₁₀ und Paraffinschnitzeln i. Hochvak. getrocknet. Die jetzt solvensfreien farblosen Kristalle schmolzen bei 219—221°; Ausb. 93% d. Th.

C₂₅H₂₁NPjBr (446.7) Ber. N 3.14 Gef. N 3.04

Triphenyl-biphenylen-phosphoran (IV): Zu einer Suspension von 7 mMol *Iminiumbromid III* in 25 ccm absol. Äther fügte man 30 mMol *Phenyllithium* in 35 ccm Äther und schüttelte 2 Tage. Die vom Niederschlag dekantierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure zersetzt, und aus der Ätherphase wurden 0.9 g *IV* vom Schmp. 149—152° (aus Cyclohexan) isoliert, die mit dem mit Wasser behandelten Rückstand (1.55 g) vom Schmp. 154—156° vereinigt wurden; Gesamtausb. 84% d. Th. Aus Cyclohexan oder Toluol Schmp. 155.5—156.5°.

C₃₀H₂₃P (414.5) Ber. C 86.94 H 5.59 P 7.47 Gef. C 87.16 H 5.45 P 7.62

Die wäbr.-saure Phase wurde alkalisch gemacht und das ausgeätherte *N-Methyl-anilin* mit *Toluolsulfonsäure-chlorid* und Natronlauge tosyliert. Das entstandene *N-Tosyl-N-methyl-anilid* vom Schmp. 92—93° (aus Benzin) war mit einem Vergleichspräparat identisch.

C. Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran (V)

Darstellung: 14 mMol *III* wurden unter Stickstoff mit 14 mMol *2,2'-Dilithium-biphenyl* in 90 ccm Äther (aus *2,2'-Dijod-biphenyl* und Lithium)¹⁷⁾ vereinigt und nach Zusatz von Glasscherben 3 Tage geschüttelt (Gilman-Test negativ). Nach Zersetzung mit Methanol saugte man das *Phosphoran V* ab. Schmp. 198—199°, Ausb. 68% d. Th., aus Benzol Schmp. 201.5—202.5°.

C₃₀H₂₁P (412.5) Ber. C 87.36 H 5.13 P 7.51 Gef. C 87.32 H 5.04 P 7.46

¹⁶⁾ Angew. Chem. **69**, 720 [1957].

¹⁷⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **87**, 1512 [1954].

Saure Hydrolyse: 0.7 mMol des *Phosphorans V* wurden in 30 ccm halbkonz. Salzsäure 3 Stdn. gekocht. Nach Filtration wurde die Lösung mit Natriumacetat auf pH 5–6 abgepuffert und mit Kaliumjodid versetzt. Das *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-phosphoniumjodid* schmolz aus Wasser bei 253.5–254.5°.

$C_{30}H_{22}PJ$ (540.4) Ber. C 66.68 H 4.10 P 5.73 Gef. C 67.19 H 4.05 P 5.98

Zur quantitativen Erfassung des Phosphoniumjodids wurden die Bedingungen wie folgt variiert¹²⁾: Eine Suspension von 0.25 mMol V in Methanol wurde nach Zugabe von wenig konz. Salzsäure 30 Min. gekocht. Die klare Lösung neutralisierte man mit methanolischer Natronlauge und tropfte zu der gegebenenfalls unter Wasserzusatz wieder zum Sieden gebrachten Lösung 0.29 mMol Kalignost, wobei 85 % d. Th. an *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-phosphonium-tetraphenylborat* vom Schmp. 200–210° ausfielen. Aus wäbr. Aceton Schmp. 206–207°; Reinausb. 53.5 % d. Th.

$C_{30}H_{22}P]C_{24}H_{20}B$ (732.7) Ber. C 88.52 H 5.78 Gef. C 88.37 H 5.90

Das aus dem oben erhaltenen Phosphoniumjodid hergestellte Tetraphenylborat schmolz ebenfalls bei 206–207° und zeigte bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

D. *Phenyl-biphenylen-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran (XI)*

3-Brom-4-[2-brom-4-dimethylamino-phenyl]-N.N.N-trimethyl-aniliniumjodid (IX): 7.2 g *2.2'-Dibrom-benzidin* vom Schmp. 151–152°¹⁴⁾ wurden in 40 ccm Methanol mit 20 ccm *Methyljodid* und 3 g Natriumhydroxyd unter Rühren gekocht, wonach bei eintretender Neutralisation jeweilig weiteres Natriumhydroxyd hinzugefügt wurde. Das nach etwa 1 Stde. auskristallisierende *Aniliniumjodid IX* wurde nach Abkühlen der schließlich alkalisch bleibenden Lösung abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohausb. praktisch quantitativ, Schmp. 174–176°. Aus Wasser oder Nitromethan farblose Nadeln vom Schmp. 187.5–189° (Zers.).

$C_{17}H_{21}Br_2N_2J$ (540.1) Ber. C 37.80 H 3.92 N 5.19 Gef. C 37.47 H 4.32 N 4.91

2.2'-Dibrom-N.N.N'.N'-tetramethyl-benzidin (X): Das vorstehend dargestellte rohe *Aniliniumjodid IX* wurde in Anteilen von 2 g auf 230° (12 Torr) erhitzt, wobei sich unter Methyljodid-Abspaltung X als Sublimat am Kühlfinger abschied. Ausb. 78 % d. Th., Schmp. 182 bis 183° (aus Cyclohexan).

$C_{16}H_{18}Br_2N_2$ (398.2) Ber. Br 40.14 N 7.04 Gef. Br 40.21 N 7.22

Phenyl-biphenylen-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran (XI): Zu 4.5 mMol X in 40 ccm absol. Äther tropfte man 9 mMol *Butyllithium* in 8 ccm Äther, wobei X in Lösung ging und *2.2'-Dilithium-N.N.N'.N'-tetramethyl-benzidin (X, Li statt Br)* ausfiel. (Im getrennten Ansatz konnten bei Umsetzung mit *Benzophenon* 48 % *N.N.N'.N'-Tetramethyl-2.2'-bis-(α -hydroxy-benzhydryl)-benzidin* vom Schmp. 267.5–268.5° [Zers.] [aus Butanol] isoliert werden.) Nach 1 Stde. gab man 4.5 mMol III hinzu und schüttelte die Mischung (alle Operationen unter Stickstoff) 2 Tage, wobei das Iminiumbromid verschwand und ein zitronengelber Niederschlag ausfiel (Gilman-Test negativ). Nach Zusatz von 40 ccm Methanol saugte man das *Spirophosphoran XI* ab. Aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 212.5–213°, Ausb. 55 % d. Th. XI ist in verd. Salzsäure löslich und mit Natronlauge unzersetzt wieder abzuscheiden.

$C_{34}H_{31}N_2P$ (498.6) Ber. C 81.90 H 6.27 N 5.62 Gef. C 81.99 H 6.21 N 5.59

Das Filtrat des Rohproduktes wurde i. Vak. eingedampft und mit verd. Salzsäure und Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase hinterließ ein erstarrendes Öl, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 164–164.5° schmolz und sich als identisch mit *Phenyl-biphenylen-phosphinoxid* (Mischprobe) erwies; Ausb. 30 % d. Th.