

GEORG WITTIG und ADALBERT MAERCKER

Zur Reaktionsweise aromatischer Spirophosphorane

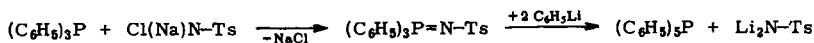
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 2. Oktober 1963)

Mit der „Tosylimin-Methodik“ lassen sich Triarylphosphine bequem und in befriedigenden Ausbeuten zu Pentaarylphosphoranen abwandeln. Die Spiro-derivate VI, VIII, XI und XXV gingen beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte eine Ringerweiterung zu *o*-Quaterphenylen-(2.2'')-phosphinen ein. Experimentelle Befunde luden dazu ein, eine Korrelation mit den Symmetrieelementen der möglichen Raumanordnungen herzustellen, um — allerdings mit Vorbehalt — den Konfigurationstypus der Pentaarylphosphorane zu ermitteln.

Um die Eigenschaften der pentaarylierten Phosphorane kennenzulernen und gegebenenfalls aus ihrem Verhalten Rückschlüsse auf konfigurative Zusammenhänge ziehen zu können, war es notwendig, die Methoden zur Erschließung der neuen Verbindungsklasse auszubauen und zu verbessern. Die Bemühungen richteten sich vordringlich auf die Synthese von aromatischen Spirophosphoranen, da ihre Stereochemie insofern leichter durchschaubar erschien, als sich Modellbetrachtungen zufolge, auf die am Ende der Arbeit eingegangen werden soll, die Zahl der möglichen Stereoisomeren gegenüber Phosphoranen mit fünf verschiedenen monovalenten Liganden erheblich verringert.

A. DARSTELLUNG CYCLISCHER AROMATISCHER PHOSPHINE

Zur Synthese von Spirophosphoranen geht man von aromatischen Phosphinen aus, in denen der Phosphor bereits in einen Ring eingebaut ist¹⁾. Die Grundverbindung, das *Phenyl-biphenylen-phosphin* (Ia), das nach G. WITTIG und G. GEISSLER²⁾ aus Triphenylphosphin und Phenylnatrium in mäßiger Ausbeute entsteht, soll nach G. A. RASUWAJEV und N. A. OSSANOWA³⁾ bei Zersetzung von Pentaphenylphosphoran in Pyridin zu 60% erhältlich sein. Bei der Nacharbeitung dieser offenbar radikalisch verlaufenden Zersetzungsreaktion isolierte man Ia in 45-proz. Ausbeute und konnte außerdem gaschromatographisch Benzol und Cyclohexan im Molverhältnis 3:1 nachweisen. Da nach G. WITTIG und D. HELLWINKEL⁴⁾ Pentaphenylphosphoran aus Triphenylphosphin über dessen Tosylimin⁵⁾ gemäß



bequem zugänglich geworden ist, bietet die Gewinnung von Ia auf diesem Wege gegenüber der Umsetzung mit Phenylnatrium große Vorteile.

¹⁾ S. vorstehende Mitteil.: G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER, Chem. Ber. 97, 741 [1964].

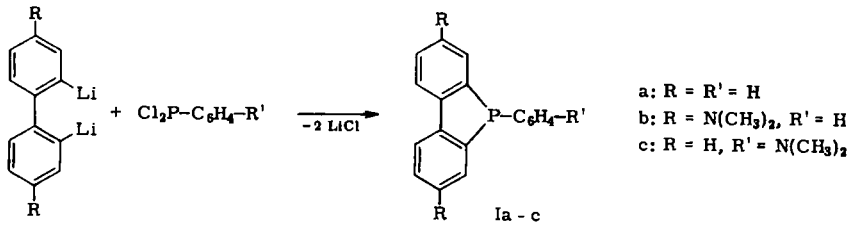
²⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

³⁾ Doklady Akad. Nauk. S. S. R. 104, 554 [1955], C. A. 50, 11268c [1956].

⁴⁾ Kurzzmitteil., Angew. Chem. 74, 76 [1962]; D. HELLWINKEL, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1960.

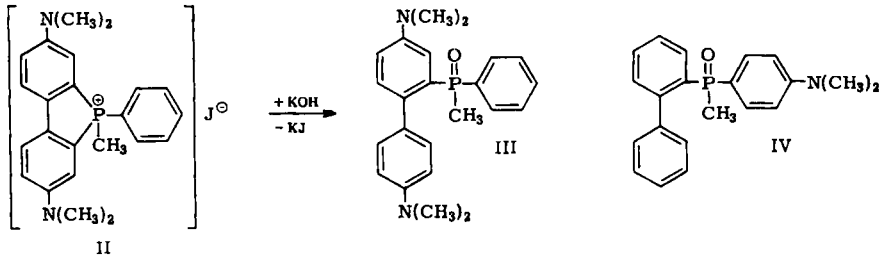
⁵⁾ F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. [London] 1937, 530.

Um zu Derivaten von Ia zu gelangen, war der ebenfalls von G. WITTIG und G. GEISSLER ²⁾ eingeschlagene Weg gemäß



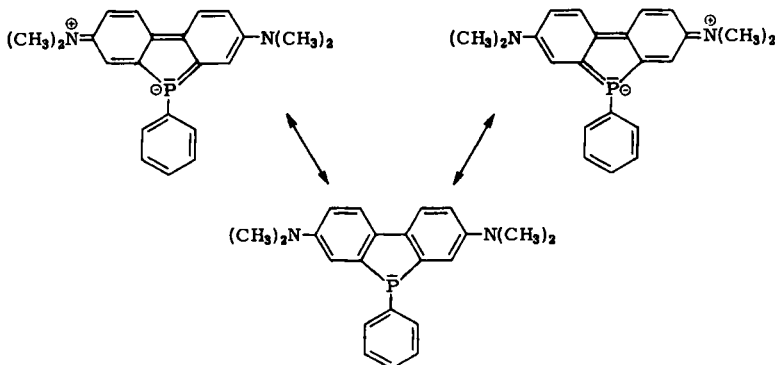
richtungweisend. Die von den Autoren für Ia mit 7% angegebenen Ausbeuten konnten auf etwa 80% heraufgesetzt werden, als man 2,2'-Dilithium-biphenyl mit Phenyldichlorphosphin umsetzte.

Entsprechend bildete sich *Phenyl-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenyl]-phosphin* (Ib) (41%). Wie alle Phosphine, addierte auch Ib Quecksilberchlorid zu einer in roten Nadeln kristallisierenden Verbindung. Bei Oxydation von Ib mit alkoholischem H₂O₂ entstand das zugehörige Phosphinoxyd, das wie die Ausgangssubstanz gelbe Kristalle bildete. Die Anlagerung von CH₃J an Ib führte zu einem orangefarbenen *Jodmethylat*. Die Entscheidung, ob der Phosphor oder Stickstoff quartärisiert wurde, brachte die alkalische Zersetzung zum farblosen Phosphinoxyd III, die gemäß



nur mit der Struktur des Phosphoniumsalzes II vereinbar ist.

Die leuchtend gelbe Farbe von Ib, die sich zu Rot vertieft, wenn der Phosphor bei Quartärisierung eine positive Ladung erhält, ist auf die Mesomerie



zurückzuführen. Voraussetzung für die Resonanzmöglichkeiten ist die ebene Anordnung der beiden Benzolringe im Biphenylenrest, die wohl auch bei den Spirophosphoranen anzunehmen ist. Für *Phenyl-biphenylen-arsin* wurde die Planarität des Heterocyclus bereits von I. G. M. CAMPBELL und R. C. POLLER⁶⁾ gefordert, nachdem die des Fluorens röntgenographisch⁷⁾ gesichert ist. Die freie Phenylgruppe des Phosphins Ib hingegen wird nicht in der Ebene des Dibenzophosphols liegen, da die Existenz optisch aktiver Phosphine nach L. HORNER und Mitarbb.⁸⁾ die pyramidale Konfiguration des dreibindigen Zentralatoms festlegt.

Zu Derivaten von Ia, die an der freien Phenylgruppe substituiert sind, gelangte man, als *p*-Dimethylamino-phenyl-dichlorphosphin mit 2.2'-Dilithium-biphenyl umgesetzt wurde. Das resultierende [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphin (Ic) (65%), das farblos wie sein Quecksilberchloridaddukt ist, bildete mit Methyljodid ebenfalls ein quartäres Phosphoniumsalz, wie die alkalische Hydrolyse zum Phosphinoxid IV bewies.

Mit der umrissenen allgemeinen Methodik zur Darstellung cyclischer aromatischer Phosphine war die Variationsbreite zur Synthese substituierter Spirophosphorane gegeben, über die zu berichten ist.

B. DARSTELLUNG EINIGER AROMATISCHER SPIROPHOSPHORANE

Zur Präparierung der Spirophosphorane auf der Basis der Tosylimin-Methode⁴⁾, die gegenüber dem in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Methyliminium-halogenid-Verfahren¹⁾ den Vorzug hat, daß sie eine Stufe einspart, wurden die optimalen Versuchsbedingungen bei der Synthese des *Pentaphenylphosphorans* ermittelt. Man kann die Ausbeute an Tosylimin bei Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chloramin T von 41 auf über 70% erhöhen, wenn man bei möglichst hohen Konzentrationen in Dimethylformamid arbeitet.

Bei Übertragung der verbesserten Methodik auf die Synthese des Phenyl-biphenylen-phosphin-tosylimins aus Ia und Chloramin T entstand das gewünschte Produkt V in einer Reinausbeute von 92%. Das anschließend mit 2.2'-Dilithium-biphenyl sich bildende *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (XI) wurde in 77-proz. Reinausbeute isoliert und war mit der von G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER¹⁾ beschriebenen Verbindung vom Schmp. 201–202° identisch.

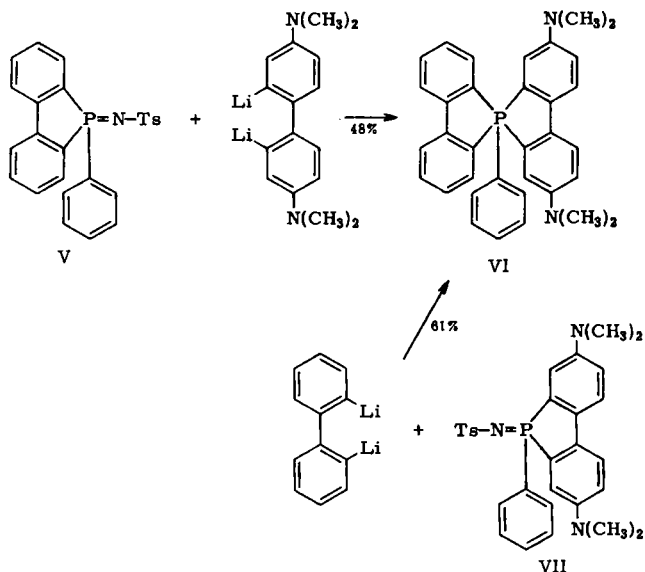
Für die späteren stereochemischen Betrachtungen bedeutungsvoll ist der Befund, daß *das aus dem Tosylimin V und 2.2'-Dilithium-N.N.N'.N'-tetramethyl-benzidin gewonnene Phenyl-biphenylen-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran (VI)*¹⁾ in seinen Eigenschaften mit der aus VII und 2.2'-Dilithium-biphenyl erhaltenen Verbindung völlig übereinstimmte.

Die auf beiden Wegen entstandenen Phosphorane schmolzen bei 216° (Misch-Schmp. ohne Depression); ihre IR-Spektren waren deckungsgleich.

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 1195.

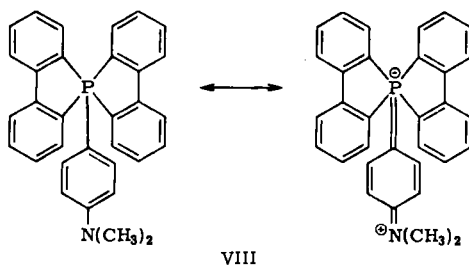
⁷⁾ D. M. BURNS und J. IBALL, Nature [London] 173, 635 [1954].

⁸⁾ Tetrahedron Letters [London] 1961, 161.



Beide Präparate waren leuchtend gelb wie Ib — zum Unterschied vom unsubstituierten Phenyl-bis-biphenyl-phosphoran (XI) und den ebenfalls farblosen monocyclischen Phosphinen Ia und Ic. Den Erwartungen entsprechend besaß das sinngemäß synthetisierte *Phenyl-bis-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenyl]-phosphoran* vom Schmp. 217.5–218° eine intensiv gelbe Farbe.

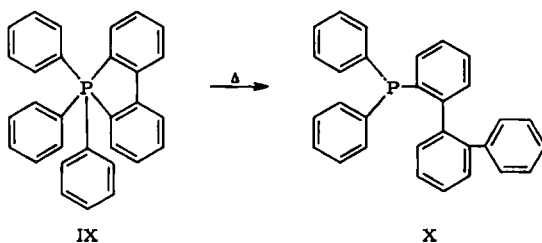
Für die Frage, ob sich die basischen Phosphorane in optische Antipoden zerlegen lassen, interessierte schließlich das [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenyl-phosphoran (VIII), das sich aus dem Tosylimin von Ic mit 2,2'-Dilithium-biphenyl in einer Reinausbeute von 79% gewinnen ließ. Die farblose Verbindung vom Schmp. 208–208.5° zeigte nur eine sehr geringe Basizität, für die wahrscheinlich folgende Mesomerie verantwortlich zu machen ist.



C. UMLAGERUNGEN CYCLISCHER PHOSPHORANE IN DER SCHMELZE

Beim *Triphenyl-biphenyl-phosphoran* (IX)¹⁾ stellte man fest, daß es bei kurzem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (155.5–156.5°) auf 200° ohne erkennbare äußerliche Veränderung zu 93% in eine neue Verbindung umgewandelt wurde, die bei

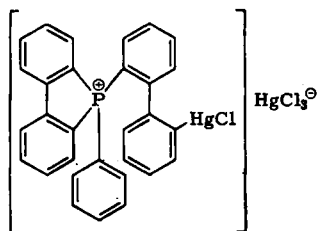
133–133,5° schmolz und der Analyse nach dieselbe Summenformel besaß. Ihre Löslichkeit in konz. Salzsäure, aus der sie beim Verdünnen wieder ausfiel, und ihre Fähigkeit, mit Quecksilberchlorid ein definiertes Addukt zu bilden, wiesen darauf hin, daß es sich um ein *Phosphin* handelte:



Zum Strukturbeweis für X wurde sein Jodmethylat mit methanolischer Kalilauge zersetzt, wobei die zu erwartenden Spaltprodukte Methylidiphenylphosphinoxyd und *o*-Terphenyl isoliert und identifiziert wurden. Die Isomerisation IX→X entspricht dem Zersetzungsvorgang von Pentaphenylphosphoran zu Triphenylphosphin und Biphenyl²⁾, der hier allerdings nur als Nebenreaktion zu beobachten ist⁹⁾.

Phenyl-bis-biphenyl-phosphoran (XI) lieferte bei kurzem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt auf 210° ein Isomerisationsprodukt, das bei 131–132° schmolz (86%)^{9a)}. Der Strukturbeweis für das resultierende *Phenyl-[o-quaterphenyl-(2.2'')]-phosphin* (XIII) gründet sich auf die folgenden Befunde.

XI ging bei halbstdg. Kochen in methanolischer Salzsäure unter Aufspaltung des einen Fünfringes zu 85% in das Phosphoniumsalz XII (Cl statt J) über¹⁾. Mit Quecksilberchlorid in Glykoldimethyläther reagierte XI ebenfalls unter Ringöffnung und Mercurierung zum folgenden Phosphonium-trichloromercurat:

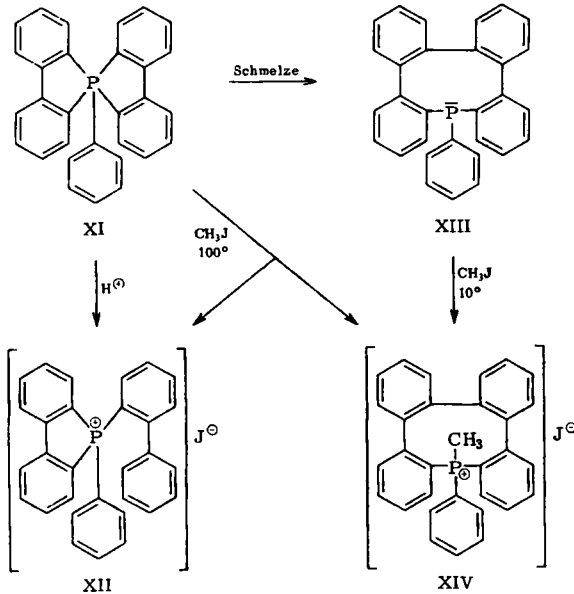


Eine Lösung von XI in Methyljodid bei Raumtemperatur blieb auch im Laufe mehrerer Wochen unverändert, während Pentaphenylphosphoran in offenbar

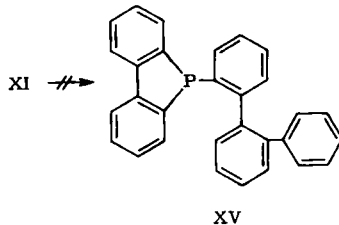
⁹⁾ Vgl. hierzu A. W. JOHNSON und J. C. TEBBY, *J. chem. Soc. [London]* 1961, 2126; J. B. HENDRICKSON, R. E. SPENGER und J. J. SIMS, *Tetrahedron Letters [London]* 1961, 477.

^{9a)} Beim Abnehmen des Schmelzpunktes von XI erhielt man eine Substanz gleicher Summenformel, die nach dem Umlösen aus Tetrahydrofuran/Methanol bei 207–208° schmolz. Da sie andere Eigenschaften als das Ausgangsphosphoran XI und das Endprodukt der thermischen Abwandlung XIII zeigte, hielt man sie zunächst für eine stereoisomere Form von XI. Es stellte sich aber heraus, daß es sich um eine Mischung von XI und XIII handelte; denn eine mechanische Vereinigung von XI mit XIII ergab über ein Mischungsintervall von 10 bis 40 Mol.-% an XIII überraschend den scharfen höheren Schmelzpunkt 207–208° des vermeintlichen Stereoisomeren zu XI, obwohl die verunreinigende Komponente XIII sehr viel tiefer bei 131–132° schmilzt. Auch beim Umlösen von XI und XIII (1:1) aus Tetrahydrofuran und Methanol wurde das bei 207–208° scharf schmelzende Produkt erhalten.

radikalischem Prozeß Tetraphenylphosphoniumjodid und Benzol, fernerhin etwas Toluol lieferte¹⁰⁾. Erst bei 100° nach 14 Tagen hatte sich XI vollständig zersetzt. Die dabei in angenähert gleichen Teilen gebildeten beiden Phosphoniumsalze konnten über ihre Tetraphenylborate getrennt werden und erwiesen sich als identisch mit den Tetraphenylboraten von XII und XIV. Während der Vorgang XI→XII der Reaktion des Methyljodids mit Pentaphenylphosphoran entspricht, mußte außerdem — wie im Schmelzfluß — eine Umlagerung zum *Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin* (XIII) erfolgen, das nachträglich mit Methyljodid zu XIV quartärisiert wurde.



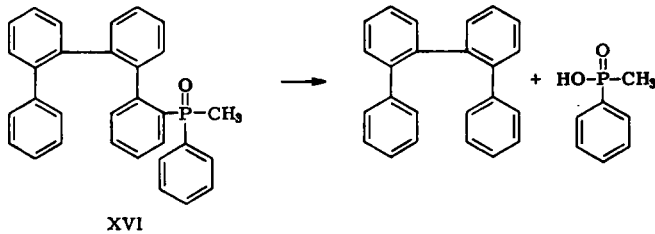
Daß das Isomerisationsprodukt von XI ein *Phosphin* ist, folgte aus dem Verhalten gegenüber Quecksilberchlorid, mit dem es ein wohldefiniertes Addukt bildete. Zur Diskussion stehen zwei Möglichkeiten, XIII und XV, je nachdem welche Liganden sich vom Phosphor unter Ausbildung einer neuen C—C-Bindung lösten.



Das IR-Spektrum, in dem die für das Dibenzophosphol-System charakteristische Bande zwischen 722 und 725/cm fehlt sowie die stärkere Basizität des entstandenen Phosphins sprechen eindeutig gegen die Struktur XV. Es löst sich wie Triphenylphosphin in halbkonz. Salzsäure, während das XV nahestehende Phosphin X darin

¹⁰⁾ F. LÖFFLER, Dissertat., Univ. Heidelberg 1961, S. 20.

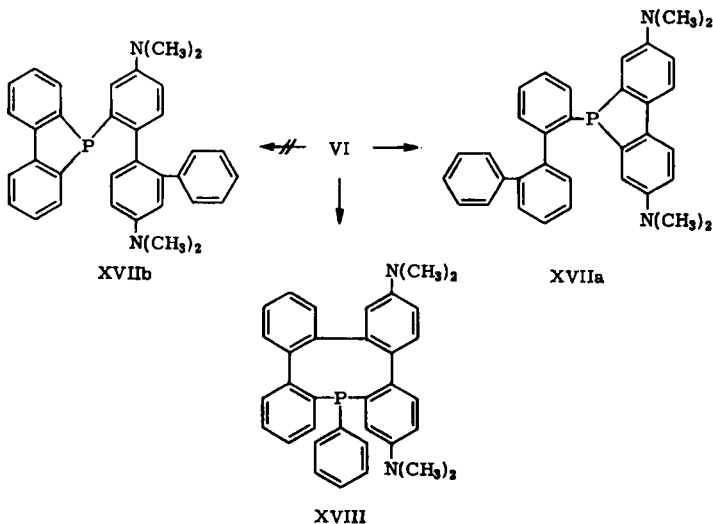
unlöslich ist. Es bleibt daher die Formel XIII für die fragliche Verbindung, deren Quartärisierung mit Methyljodid zu dem bereits oben genannten Jodmethylat XIV führte. Beim Kochen von XIV in Natronlauge bildete sich das nicht zur Kristallisation zu bringende Spaltprodukt XVI, das in einer Ätznatronschmelze¹¹⁾ zu *o*-Quaterphenyl und Methyl-phenyl-phosphinsäure weiter zerlegt wurde:



Beide Verbindungen wurden durch ihre Mischschmelzpunkte mit den zugehörigen Vergleichspräparaten identifiziert.

Das hiermit in seiner Struktur gesicherte *Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin* (XIII) repräsentiert einen neuen heterocyclischen Verbindungstypus, der insofern Interesse beansprucht, als man von dem Neuring mit seinen 10 π -Elektronen im Sinne der HÜCKEL-Regel ein resonanzstabilisiertes aromatisches System erwarten könnte. Dem widerspricht aber die verhältnismäßig starke Basizität des Phosphins, dessen einsames Elektronenpaar am Phosphor einem elektrophilen Angriff nicht in dem Maße zugänglich sein sollte. Man muß daher annehmen, daß der Neuring nicht eben angeordnet ist.

Bei der thermischen Abwandlung des *Spirophosphorans VI* erhielt man ein Gemisch zweier isomerer *Phosphine* mit der gleichen Summenformel wie VI. Dem hellgelben

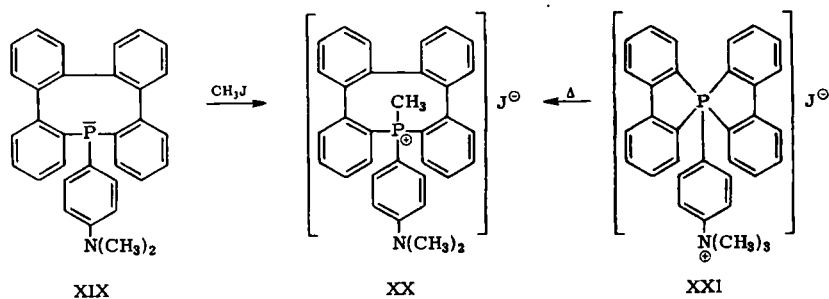


11) Nach L. HÖRNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958].

Hauptprodukt, das mit Quecksilberchlorid gelbliche Nadeln bildete, ist die Struktur XVIII zuzuschreiben, da nach dem IR-Spektrum kein Dibenzophosphol-System vorliegen kann. Demgegenüber zeigte das intensiv gelbe Nebenprodukt, das mit Quecksilberchlorid ein dunkelrotes Addukt lieferte, Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Phosphin Ib und dürfte daher das Phospholderivat XVIIa mit seinen Resonanzmöglichkeiten und nicht das gleichzeitig zu erwägende Phosphin XVIIb sein.

Daß die thermische Isomerisierung hier zum Unterschied vom unsubstituierten Phosphoran XI zu einem nachweisbaren Anteil an Phosphin XVIIa führte, zeigt auf, daß der substituierte Ring fester mit dem Phosphor verknüpft ist als der unsubstituierte.

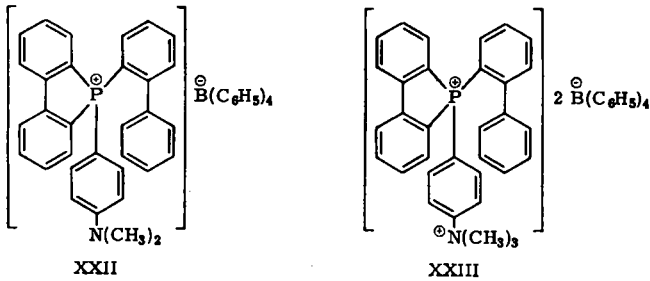
Im Einklang mit diesen Befunden und Überlegungen entstand aus dem schmelzenden [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran (VIII) in über 90-proz. Reinausbeute [*p*-Dimethylamino-phenyl]-[*o*-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin (XIX). Auf Grund seines hohen Schmelzpunktes 235–236° vermutete man zunächst eine stereoisomere Form von VIII. Da aber im IR-Spektrum die für die Phosphorane charakteristischen Banden bei 650–675, 1060–1065 und 1260–1265/cm fehlten und außerdem mit Quecksilberchlorid ein farbloses Addukt entstand, kann es sich nur um ein Phosphin handeln, dessen Konstitution XIX durch Nachweis von *o*-Quaterphenyl bei der alkalischen Zersetzung seines Jodmethylates XX gesichert wurde.



Mit dem Verlauf dieses alkalischen Abbaus ist gleichzeitig nachgewiesen, daß das Jodmethylat ein Phosphoniumsalz (XX) und nicht das ebenfalls zu erwägende isomere Ammoniumsalz darstellt. Dementsprechend bildete XIX mit methanolischer Salzsäure ein stabiles Hydrochlorid, dessen IR-Spektrum die für die P–H-Bindung charakteristische Bande bei 2300/cm¹²⁾ besaß.

Als man das Phosphoran VIII eine Woche bei Raumtemperatur in einer Lösung von Methyljodid sich überließ, isolierte man das Jodmethylat XXI in 81-proz. Reinausbeute. Dieses bildete mit methanolischer Kalilauge – offenbar unter Methanol-Abspaltung – das Ausgangsphosphoran VIII zurück. Die thermische Zersetzung von XXI lieferte als Hauptprodukt das farblose Phosphoniumjodid XX und in 8-proz. Ausbeute eine leuchtend gelbe isomere Verbindung noch unklarer Konstitution. XXI sowohl wie die Ausgangsverbindung VIII erlitten beim Kochen mit methanolischer Salzsäure eine Ringspaltung, wobei aus VIII in 94-proz. Ausbeute das zu-

¹²⁾ I. C. SHELDON und S. Y. TYREE JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 2117 [1958]; H. SCHINDLBAUER und E. STEININGER, Mh. Chem. **92**, 868 [1961].



gehörige Tetraphenylborat XXII und aus XXI mit 78% das Bis-tetraphenylborat XXIII zu isolieren waren; XXIII ist Phosphonium- und Ammoniumsalz zugleich.

D. VERSUCHE ZUR OPTISCHEN AKTIVIERUNG VON SPIROPHOSPHORANEN

Nachdem Versuche, das Phosphoran XI und sein Bis-dimethylamino-derivat VI in optische Antipoden zu zerlegen, fehlgeschlagen waren¹⁾, galten unsere Bemühungen dem [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran (VIII), das aus mehreren Gründen besonders geeignet erschien. VI erwies sich als zu schwach basisch, um mit optisch aktiven Säuren diastereomere Salze zu bilden. Versuche, VI mit Methyljodid am Stickstoff zu quartarisieren, führten zu amorphen Produkten. Aber selbst wenn ein definiertes Jodmethylat entstanden wäre, könnte es nur dann von Nutzen sein, wenn *beide* Dimethylaminogruppen quartarisiert worden wären, da sonst zusätzliche Asymmetrien in der Molekel die Sachlage kompliziert hätten. Demgegenüber lieferte VIII mit Methyljodid das wohldefinierte Ammoniumsalz XXI, das zudem farblos war und daher für die Messung von Drehwerten geeignet erschien.

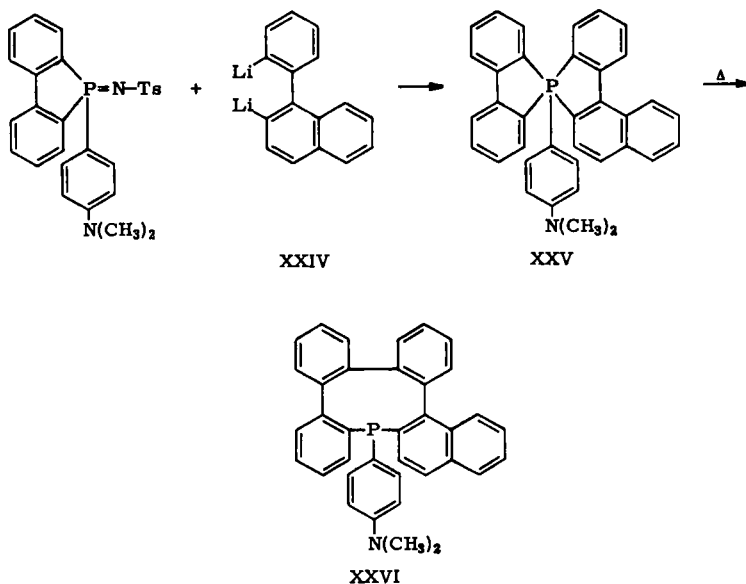
Bei Umsetzung von XXI mit dem Monosilbersalz der *D*-(-)-Dibenzoylweinsäure¹³⁾ in Methanol entstand unter Silberjodid-Abscheidung eine Lösung des gesuchten Dibenzoyltartrates, aus der sich mit Kalignost das Tetraphenylborat der Ausgangsverbindung zurückgewinnen ließ. Bei Zusatz von Essigester fielen farblose Nadeln vom Zers.-P. 155° aus, deren Analyse ergab, daß ein Zersetzungsprodukt mit zwei Dibenzoyltartrat-Resten pro Phosphor vorlag. Die Umsetzung mit Kalignost führte zum Bistetraphenylborat XXIII. Merkwürdig dabei war, daß die Säurespaltung erst beim Übergang in die feste Phase erfolgte; denn die Mutterlaugen des Zersetzungsproduktes enthielten auch nach mehrmaligem Einengen noch das unveränderte Phosphoran.

Um diese Säurespaltung zu verhindern, wurden mehrere einbasige, optisch aktive Säuren eingesetzt, von deren Salzen mit XXI das (+)-Campher- β -sulfonat nach monatelangem Stehenlassen kristallisierte. Doch blieben bei vielfachem Umkristallisieren Schmelzpunkt und Rotation des Salzes konstant, und bei Rückspaltung mit Kalignost erhielt man wieder das optisch inaktive Tetraphenylborat der Ausgangsverbindung XXI¹⁴⁾.

¹³⁾ C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2605 [1933].

¹⁴⁾ Auch der Versuch, eine Trennung mit der Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge Silbercamphersulfonat zu erleichtern, führte nicht zum Ziel.

Da diese Mißerfolge bei den Versuchen der Antipodenspaltung keinen Beweis für die optische Inaktivität der untersuchten Phosphorane darstellen, synthetisierte man das Spirophosphoran XXV, dessen asymmetrischer Aufbau gesichert ist. Die neue Verbindung gewann man auf dem vorgezeichneten Wege aus dem Tosylimin von Ic und XXIV (aus der Dijodverbindung¹⁵ mit Butyllithium erhältlich).



Auch das Spirophosphoran XXV vom Schmp. 167.5–168° isomerisierte sich im Schmelzfluß zum entsprechenden Phosphin XXVI, wie aus der starken Basizität und dem IR-Spektrum hervorgeht.

Aus dem *Jodmethylat* von XXV und Silber-(+)-campher-β-sulfonat ließ sich das kristallisierte *Camphersulfonat* bereiten, das mit Kalignost das Tetraphenylborat des Ausgangssalzes zurückbildete. Nach achtmaligem Umkristallisieren des diastereomeren Salzpaars, bei dem Drehwert und Schmelzpunkt anstiegen, um dann konstant zu bleiben, enthielt aber das Endprodukt keinen Phosphor mehr. Es stellte sich heraus, daß jetzt das *Trimethylanilinium-camphersulfonat* vorlag, das sich als identisch mit einem Vergleichspräparat erwies. Da sich demnach wider Erwarten die Trimethylanilinium-Gruppe aus dem zugehörigen quartären Salz von XXV abgelöst hatte, bleibt die Frage nach der optischen Aktivität des Spirophosphorans noch unbeantwortet.

E. VERSUCH EINER KONFIGURATIVEN ZUORDNUNG BEI SPIROPHOSPHORANEN

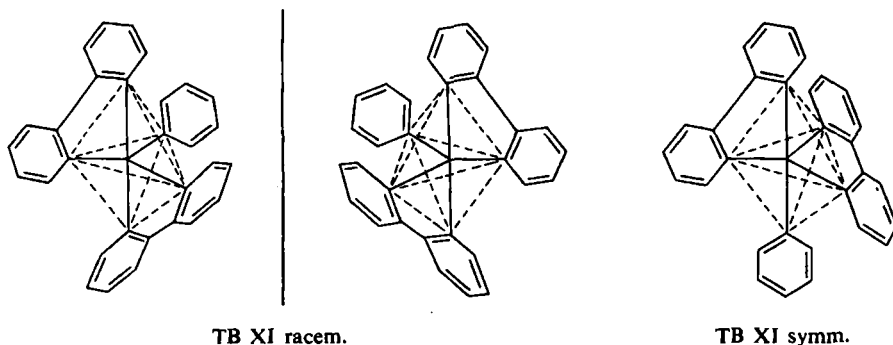
Nachdem P. J. WHEATLEY¹⁶⁾ auf Grund seiner Röntgenstrukturanalyse beim *Pentaphenylantimon* gezeigt hatte, daß die Verbindung keine trigonale Bipyramide,

¹⁵⁾ M. P. CAVA und J. F. STUCKER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6022 [1955]; K. TORSELL, Acta chem. scand. **16**, 87 [1962].

¹⁶⁾ P. J. WHEATLEY und G. WITTIG, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 251.

sondern eine tetragonale Pyramide bildet, ist mit der Möglichkeit einer analogen Raumstruktur auch beim *Pentaphenylphosphoran* zu rechnen, zumal diese Verbindung anscheinend ein endliches Dipolmoment besitzt¹⁷⁾. Daher sollen für die Stereochemie der Spirophosphorane zunächst einmal beide Grundtypen der trigonalen Bipyramide und tetragonalen Pyramide in Erwägung gezogen werden¹⁸⁾.

Zum Unterschied von Phosphoranen mit fünf verschiedenen Liganden, für die theoretisch 20 Stereoisomere bzw. 10 Racemate vorherzusehen sind, gibt es für das *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (XI) bei Annahme einer *trigonalen Bipyramide* (TB) nur zwei Möglichkeiten der Anordnung der Liganden um das Zentralatom:



Racem. XI sollte in optische Antipoden zerlegbar sein. Diese Form besitzt keine Symmetrieebene, aber eine zweizählige Symmetrieachse, die P—Phenyl-Valenz. Eine 180°-Drehung um diese Achse führt zu derselben Anordnung; d. h. die beiden jeweils eine Spitze- und eine Basis-Position besetzenden Ringe sind gleichwertig. Symm. XI dagegen besitzt keine Symmetrieachse, wohl aber eine Symmetrieebene (die Papier-ebene). Hier stehen die beiden Biphenylene senkrecht zueinander und sind verschieden angeordnet. Für die freie Phenylgruppe, die in der racem. Form eine äquatoriale Lage einnimmt, bleibt hier nur eine axiale übrig.

Für das Bis-dimethylamino-substituierte Phosphoran VI sind drei Stereoisomere zu erwarten, außer einem Racemat mit seiner zweizähligen Symmetrieachse, in diesem Falle zwei optisch inaktive symm. Formen; denn wegen der konfigurativen Ungleichwertigkeit beider Biphenylene ist die eine mit dem substituierten Spitze-Basis-Biphenylen nicht identisch mit der Form, deren Basis-Basis-Biphenylen substituiert ist.

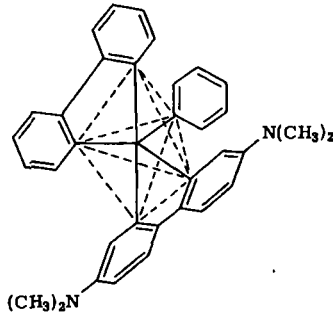
Für den Fall, daß als Konfigurationstypus die *tetragonale Pyramide* (TP) zutrifft, sind für das Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran (XI) ebenfalls ein Racemat und eine inaktive symm. Form zu erwarten.

Im Gegensatz zur trigonal bipyramidalen Anordnung hat hier das racem. XI keine Symmetrieachse, während das symm. XI zwei Symmetrieebenen und eine zwei-

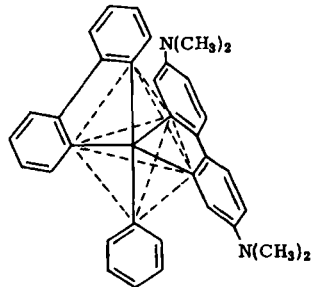
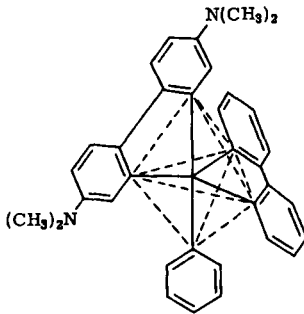
17) Nach einer Mitteil. von Prof. R. MECKE, Freiburg/Br., betragen die Werte in Benzol 1.34 D für $(C_6H_5)_5P$ und 1.59 D für $(C_6H_5)_5Sb$. Nach neuerlichen Messungen formiert *Pentaphenylphosphoran* eine trigonale Bipyramide mit leicht gewinkelter Hauptachse; Privatmitteil. von P. J. WHEATLEY.

18) Die beiden weiteren Konfigurationstypen eines regulären ebenen Fünfringes und einer pentagonalen Pyramide mit dem Phosphor an der Spitze, für die von G. E. KIMBALL, J. chem. Physics 8, 188 [1940], ebenfalls die Elektronenkonfigurationen berechnet wurden, sollen hier als höchst unwahrscheinlich unberücksichtigt bleiben.

zählige Symmetrieachse besitzt. Für die hier nicht abgebildeten substituierten Phosphorane VI sind wie für TB VI drei Formen anzunehmen, zwei Racemate und eine symmetrische, die wie TP XI symm. eine zweizählige Symmetrieachse und als optisch inaktive Form eine Symmetrieebene hat.

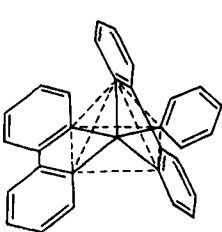


TB VI racem.

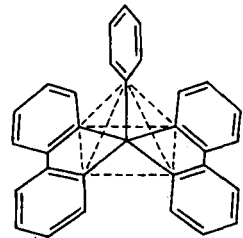
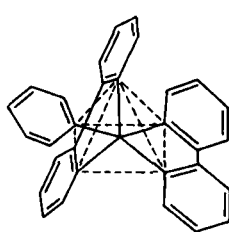


TB VI symm.

Der Befund nun, daß ein und dasselbe Spirophosphoran VI unabhängig davon entsteht, in welcher Reihenfolge die beiden Fünfringe am Phosphor zum Spiran angefügt werden, legt den Schluß nahe, daß beide Ringe konfigurativ gleichwertig sind, und daß daher die Molekel eine zweizählige Symmetrieachse besitzen muß. Diese Forderung ist beim Vorliegen einer trigonalen Bipyramide nur mit der racem. Form (TB VI racem.) erfüllt und für den Fall der tetragonal pyramidalen Anordnung nur für die symmetrische Form, die wie TP XI symm. zwei konfigurativ gleichwertige Fünfringe enthält.



TP XI racem.



TP XI symm.

Da nun von den zur Untersuchung gelangten Spirophosphoranen weder das unsubstituierte XI noch die Dimethylamino-Derivate VI und VIII, von denen das letztere in seinen Konfigurationsmöglichkeiten völlig analog dem unsubstituierten Phosphoran XI ist, in optische Antipoden zu zerlegen waren, würde die weitere Konsequenz sein, daß die aus den cyclischen Phosphinen Ia, Ib und Ic hervorgehenden *Spirophosphorane die Raumstruktur einer tetragonalen Pyramide besitzen*, da nur diese als symmetrische Gebilde optisch inaktiv sind.

Es sei hervorgehoben, daß diese Schlußfolgerungen hypothetisch sind, da sie sich auf ungesicherte Voraussetzungen stützen. Denn noch problematisch ist die Frage nach der Erhaltung der Raumanordnungen bei Eingriffen, die das Zentralatom unmittelbar berühren, und ebenfalls noch fraglich ist, ob die untersuchten Spirophosphorane tatsächlich optisch inaktiv sind. Da aber über die Stereochemie des pentavalenten Phosphors und allgemein über das konfigurative Verhalten fünfbindiger Zentralatome bislang noch keine Aussagen vorliegen, erschien es zweckmäßig, erst einmal einen Rahmen abzustecken, innerhalb dessen naheliegende Untersuchungen die Postulate bestätigen oder widerlegen können. Von entscheidender Bedeutung sind röntgenographische Strukturanalysen, die von Dr. J. WEISS, Heidelberg, durchgeführt werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT dankt der eine (A. M.) für das gewährte Stipendium. Gleichzeitig sei an dieser Stelle dem FONDS FÜR CHEMIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, und der Firma E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (INC.), Wilmington, für die Unterstützung dieser und seit geraumer Zeit auch anderer Untersuchungen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Cyclische Phosphine Ia, Ib und Ic

Phenyl-biphenylen-phosphin (Ia)

1. 20 mMol *Pentaphenylphosphoran*⁴⁾ bildeten in 40 ccm *Pyridin* (über KOH getrocknet und destilliert) nach 150stdg. Schütteln eine dunkelrote Lösung. Nach Abdestillieren des Solvens, in dem man gaschromatographisch *Benzol* und *Cyclohexan* (Gewichtsverhältnis planimetrisch 2.85:1) nachwies, wurde der Rückstand mit Methanol angerieben und Ia abgesaugt. Aus Äthanol Schmp. 92–93° (Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁾); Ausb. 45% d. Th.

2. In eine Lösung von 32 mMol *2,2'-Dibrom-biphenyl*¹⁹⁾ in 50 ccm absol. Äther wurden bei 0° langsam 64 mMol *Butyllithium* in 50 ccm Äther eingerührt. Nach 3 Stdn. (Colorrest II auf Lithiumalkyle²⁰⁾ negativ) tropfte man in die siedende Lösung des entstandenen *2,2'-Dilithium-biphenyls* im Laufe von 15 Min. 32 mMol *Phenyldichlorphosphin*²¹⁾ in 35 ccm absol. Äther und hielt noch 30 Min. am Sieden (Gilman-Test negativ). Nach Filtrieren vom Lithiumchlorid und Verjagen des Äthers vertrieb man den Rückstand mit wenig Methanol und kristallisierte Ia (61% d. Th. vom Schmp. 90–94°) aus Methanol um; Schmp. 92–94° (Mischprobe). Bei Wiederholung des 2- bis 3fachen Ansatzes konnte die Rohausb. auf 78–88% erhöht werden; die Reinausb. lag zwischen 54 und 57% d. Th. Zur weiteren Identifizierung wurde Ia mit *Methyljodid* zum *Methyl-phenyl-biphenylen-phosphoniumjodid* um-

19) H. GILMAN und B. J. GAJ, *J. org. Chemistry* **22**, 447 [1957].

20) H. GILMAN und J. SWISS, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1847 [1940].

21) B. BUCHNER und L. B. LOCKHART JR., *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 755 [1951].

gesetzt; Schmp. 204–206° (Zers.) (aus verd. Äthanol); Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat²⁾ ohne Depression.

Phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphin (Ib): Zu einer aus 20 mMol 2.2'-Dibrom-N.N.N'.N'-tetramethyl-benzidin mit 40 mMol Butyllithium in 80 ccm Äther nach G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER¹⁾ bereiteten Suspension von 2.2'-Dilithium-tetramethylbenzidin (Color-Test II²⁰⁾ nach 3 Stdn. negativ) ließ man unter Rühren eine Lösung von 20 mMol Phenylchlorphosphin in 50 ccm absol. Äther zutropfen und kochte die auf siedende Lösung noch 1 Stde. (Gilman-Test negativ). Der abgesaugte rote Niederschlag (LiCl-haltig) ging beim Behandeln mit Methanol in das gelbe *Ib* über, das mit weiterem nach Verjagen des Solvens aus der äther. Mutterlauge erhaltenen und aus Aceton umkristallisierten *Ib* vereinigt wurde; Rohausb. 50% d. Th.; Ausb. nach einmaliger Umkristallisation aus Toluol 41% d. Th., Schmp. 223–225°; Analysenprobe vom Schmp. 226–227° (aus Aceton).

C₂₂H₂₃N₂P (346.4) Ber. C 76.28 H 6.69 N 8.09 Gef. C 76.06 H 6.86 N 7.83

Eine Probe wurde mit Quecksilberchlorid in Äthanol zu dem in roten Nadeln auskristallisierenden Addukt vom Schmp. 264–265° vereinigt.

Phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphinoxid: Eine Probe *Ib* wurde in wenig Äthanol, dem einige Tropfen Wasserstoffperoxyd (30-proz.) zugesetzt waren, aufgeköcht. Nach Einengen kristallisierten gelbe Nadeln vom Schmp. 271–273° (aus Äthanol).

C₂₂H₂₃N₂OP (362.4) Ber. C 72.91 H 6.40 N 7.73 Gef. C 73.18 H 6.69 N 7.76

Methyl-phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoniumjodid (II): 0.4 g *Ib* wurden in 5 ccm Methyljodid gelöst und unter Zusatz von absol. Äther 12 Stdn. stehengelassen. Das abgesaugte orangefarbene Phosphoniumsalz *II* (97%) schmolz aus Äthanol bei 299.5–300°; Ausb. 67.5% d. Th.

C₂₃H₂₆N₂PJ (488.4) Ber. C 56.57 H 5.37 N 5.74 Gef. C 56.47 H 5.45 N 5.72

Eine Lösung von 100 mg *II* in Methanol wurde nach Zusatz von 3 ccm 25-proz. methanol. Kalilauge (Methanol/Wasser 3:1) 30 Min. gekocht und mit 2*n* Schwefelsäure neutralisiert. Nach Wasserzusatz saugte man das entstandene Methyl-phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenyl-(2)]-phosphinoxid (*III*) ab. Aus wäßrigem Äthanol oder Cyclohexan farblose Nadeln vom Schmp. 97–100°; Ausb. 80% d. Th.

C₂₃H₂₇N₂OP (378.5) Ber. C 72.99 H 7.19 N 7.40 Gef. C 72.72 H 7.25 N 7.22

[p-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphin (Ic): Zu einer Lösung von ca. 100 mMol 2.2'-Dilithium-biphenyl in 350 ccm Äther gab man langsam bei 0° 90 mMol [*p*-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin²²⁾ in 120 ccm absol. Äther (Gilman-Test negativ) und nach einigen Stdn. etwas Methanol. Die Aufarbeitung lieferte 17.6 g (65% d. Th.) *Ic* vom Schmp. 116–118°. Aus Äthanol Schmp. 117–117.5°; farblose Kristalle.

C₂₀H₁₈NP (303.3) Ber. C 79.19 H 5.98 N 4.62 Gef. C 79.25 H 5.69 N 4.86

Mit Quecksilberchlorid bildete sich ein farbloses Addukt vom Schmp. 234–235°.

Das aus *Ic* mit äthanol. Wasserstoffperoxyd bereitete [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphinoxid schmolz aus Essigester bei 177–177.5°; Ausb. 82% d. Th.

C₂₀H₁₈NOP (319.3) Ber. C 75.22 H 5.68 N 4.39 Gef. C 75.16 H 5.60 N 4.15

Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphoniumjodid: Das aus einer Lösung von *Ic* in Methyljodid nach Zusatz von Äther entstandene Jodmethylat von *Ic* schmolz bei 182 bis 183°, aber nach Umkristallisation aus Äthanol unscharf bei 100–110°.

C₂₁H₂₁NPJ (445.3) Ber. C 56.64 H 4.75 Gef. C 56.35 H 5.03

²²⁾ A. MICHAELIS und A. SCHENK, Liebigs Ann. Chem. **260**, 1 [1890].

Eine Probe des *Jodmethylates* lieferte nach halbstdg. Kochen mit methanol. *Kalilauge* 85% d. Th. an *Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-biphenyl-(2)-phosphinoxid* (IV) vom Schmp. 195–197°, aus Cyclohexan Schmp. 196–197°.

$C_{21}H_{22}NOP$ (335.4) Ber. C 75.21 H 6.61 N 4.18 Gef. C 75.43 H 6.86 N 4.10

B. Spirophosphorane

a) *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (XI)

Phenyl-biphenylen-phosphin-tosylimin (V): 50 mMol *Phenyl-biphenylen-phosphin* in 50 ccm Dimethylformamid wurden mit 50 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) vereinigt, wobei sich die Mischung stark erwärmte. Nach 30 Min. Kochen saugte man noch heiß vom ausgefallenen Natriumchlorid durch eine G2-Fritte ab, wusch mit wenig warmem Dimethylformamid nach und ließ das Filtrat nach Zusatz von wenig Äther einige Zeit bei -30° stehen. Die dabei auskristallisierte Hauptmenge an V wurde mit weiterem aus der Mutterlauge durch Verjagen der Solventien i. Vak. und nach Umkristallisation aus Benzol gewonnenen V vereinigt. Reinausb. 92% d. Th., Schmp. 176–177°.

$C_{25}H_{20}NO_2PS$ (429.5) Ber. C 69.92 H 4.69 N 3.26 Gef. C 70.05 H 4.94 N 3.18

Umsetzung von V mit 2,2'-Dilithium-biphenyl: In eine Lösung von *2,2'-Dilithium-biphenyl* (aus 10 mMol *2,2'-Dibrom-biphenyl* und 20 mMol Butyllithium in 40 ccm Äther bereitete) trug man 6 mMol V ein und rührte die Mischung 12 Stdn. (Gilman-Test noch positiv). Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser wurde das ausgefallene *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (XI) abgesaugt und mit Äther gewaschen, Rohausb. 91% d. Th. — Die wäßr. Phase der Mutterlauge wurde nochmals ausgeäthert und mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei *p-Toluolsulfonamid* ausfiel (52%), aus Wasser Schmp. 137–138° (Mischprobe). Die mit Methanol versetzte Ätherphase wurde eingeeengt und das auskristallisierte XI (0.3 g) mit der Hauptmenge vereinigt. Das Rohprodukt löste man in siedendem Tetrahydrofuran und filtrierte es in Methanol, aus dem es in farblosen Nadeln vom Schmp. 201–202° auskristallisierte (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁾); Reinausb. 77% (bez. auf V).

$C_{30}H_{21}P$ (412.5) Mol.-Gew. 418.5 (Osmometer²³), Benzol)

b) *Phenyl-biphenylen-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran* (VI)

1. Eine Lösung von 5 mMol *2,2'-Dibrom-N.N.N'.N'-tetramethylbenzidin* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde bei -60° mit 10 mMol *Butyllithium* in 8 ccm Äther versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur fügte man 4.2 mMol *Tosylimin V* hinzu, wobei eine homogene, ockergelbe Lösung entstand, die nach 12 Stdn. in Methanol eingetragen wurde. Das entstandene *Spirophosphoran VI* schied sich in zitronengelben Kristallen vom Schmp. 216–216.5° ab (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁾); Reinausb. 48% d. Th.

2. *Phenyl-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphin-tosylimin* (VII): In eine Lösung von 0.75 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) in 50 ccm Äthanol wurden 0.75 mMol des *Phosphins Ib* eingetragen. Es wurde 1 Stde. gekocht, vom Kochsalz abfiltriert und nach einigem Stehenlassen bei -30° vom gelben Niederschlag abgesaugt. Das *Tosylimin VII* schmolz nach Umkristallisation aus Toluol (Filtration vom NaCl) und dann aus Aceton bei 255 bis 259°; leuchtend gelbe Kristalle; Ausb. 67% d. Th.

$C_{29}H_{30}N_3O_2PS$ (515.6) Ber. C 67.55 H 5.86 N 8.15 Gef. C 67.50 H 5.85 N 8.04

Aus der äthanol. Mutterlauge isolierte man nach Einengen 14% d. Th. an reinem *Phenyl-[4,4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphinoxid* vom Schmp. 271–273° (Mischprobe mit Vergleichspräparat, S. 760).

²³⁾ Die Messungen wurden mit dem Osmometer 301 A der Firma Mechrolab, Calif., durchgeführt.

Umsetzung von VII mit 2.2'-Dilithium-biphenyl: In eine turbinierte Lösung von 0.8 mMol 2.2'-Dibrom-biphenyl in 5 ccm absol. Äther tropfte man 1.7 mMol Butyllithium in 2 ccm Äther und fügte nach 3 Stdn. 0.6 mMol VII hinzu. Nach weiterem 12stdg. Rühren (Gilman-Test noch schwach positiv) gab man wenig Methanol hinzu, verjagte die Solventien und kochte den Rückstand mit absol. Tetrahydrofuran aus. Beim Einfiltrieren in Methanol fiel das Spirophosphoran VI in zitronengelben Kristallen vom Schmp. 215.5–216° aus; Misch-Schmp. mit dem unter 1. hergestellten Präparat ohne Depression; Ausb. 61% d. Th.

C₃₄H₃₁N₂P (498.6) Mol.-Gew. 485 (Osmometer, Benzol)

c) *Phenyl-bis-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran*

Eine Suspension von 0.8 mMol 2.2'-Dibrom-N.N.N'.N'-tetramethyl-benzidin in 5 ccm absol. Äther wurde nach Zusatz von 1.7 mMol Butyllithium in 2 ccm Äther 3 Stdn. turbiniert und mit 0.6 mMol des Tosylimins VII 12 Stdn. weitergerührt (Gilman-Test noch schwach positiv). Nach Zusatz von wenig Methanol destillierte man die Solventien ab und extrahierte den Rückstand mit siedendem Tetrahydrofuran. Ungelöst blieben 10% Tosylimin VII vom Schmp. 250–255° (Mischprobe). Die gelbe Lösung wurde in Methanol filtriert, aus dem sich das Phenyl-bis-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran in leuchtend gelben Kristallen abschied; Schmp. 217.5–218°; Ausb. 31% d. Th.

C₃₈H₄₁N₄P (584.8) Ber. C 78.06 H 7.07 N 9.58 Gef. C 78.21 H 7.03 N 9.75

d) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran (VIII)

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphin-tosylimin: 16.5 mMol des Phosphins Ic wurden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Dimethylformamid gelöst und bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 16.5 mMol Chloramin T (wasserfrei) in 10 ccm Dimethylformamid versetzt. Nach 30 Min. Kochen isolierte man, wie oben beschrieben, das Tosylimin von Ic in gelblichen Nadeln vom Schmp. 198–200° (aus Äthanol); Ausb. 83% d. Th. Analysenprobe Schmp. 200–201° (aus Benzol).

C₂₇H₂₅N₂O₂PS (472.6) Ber. C 68.63 H 5.33 N 5.93 Gef. C 68.79 H 5.64 N 5.74

Umsetzung des Tosylimins mit 2.2'-Dilithium-biphenyl: In eine turbinierte Lösung von 30 mMol 2.2'-Dibrom-biphenyl in 75 ccm absol. Äther ließ man bei 0° 60 mMol Butyllithium in 50 ccm Äther eintropfen und fügte nach etwa 5stdg. Rühren bei Raumtemperatur 18.5 mMol des Tosylimins von Ic hinzu. Nach 60stdg. Rühren bei Raumtemperatur (Gilman-Test noch positiv) zersetzte man mit Eiswasser, saugte das entstandene Phosphoran VIII ab und wusch es mit Wasser und Äther. Nach Vereinigung mit weiterem aus der Mutterlauge isolierten VIII (0.26 g) wurde das rohe Phosphoran in 150 ccm Tetrahydrofuran unter Rückfluß gelöst und in etwa 200 ccm Methanol filtriert. Reinausb. 6.64 g (79% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 208–208.5°.

C₃₂H₂₆NP (455.5) Ber. C 84.37 H 5.75 N 3.07

Gef. C 84.52 H 5.80 N 3.04 Mol.-Gew. 443 (Osmometer, Benzol)

e) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzo-biphenylen]-phosphoran (XXV)

Zu einer turbinierten Lösung von 35 mMol 2-Jod-I-[2-jod-phenyl]-naphthalin¹⁵⁾ in 100 ccm absol. Äther ließ man 70 mMol Butyllithium in 60 ccm Äther zutropfen und gab nach 4 Stdn. bei Raumtemperatur 33 mMol [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-phosphin-tosylimin hinzu. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur zersetzte man mit Wasser, saugte ab und wusch mit Wasser und Äther. Das rohe Phosphoran XXV wurde in 200 ccm siedendem Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol filtriert, wobei blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 167.5–168° ausfielen; Reinausb. 60% d. Th.

C₃₆H₂₈NP (505.6) Ber. C 85.52 H 5.58 N 2.77

Gef. C 85.76 H 5.45 N 2.93 Mol.-Gew. 484 (Osmometer, Benzol)

Aus der Mutterlauge erhielt man 11% des eingesetzten Tosylimins vom Schmp. 199 bis 200° (Mischprobe) zurück.

C. Zur Umlagerung cyclischer Phosphorane in der Schmelze

a) Triphenyl-biphenylen-phosphoran (IX)

0.5 g IX vom Schmp. 155.5–156.5°¹⁾ wurden kurz auf 200° erhitzt. Das glasartig erstarrte Schmelzgut wurde aus Äthanol umkristallisiert: farblose Kristalle des *Diphenyl-[o-terphenylyl-(2)]-phosphins* (X), Schmp. 133–133.5°; Ausb. 93% d. Th.

$C_{30}H_{23}P$ (414.5) Ber. C 86.94 H 5.59 Gef. C 86.72 H 5.79

Methyl-diphenyl-[o-terphenylyl-(2)]-phosphoniumjodid: Eine Lösung von 0.3 g des *Phosphins* X in 5 ccm *Methyljodid* schied nach 12 Stdn. das zugehörige *Jodmethylat* ab, aus Methanol Schmp. 313–315° unter Gelbfärbung; Ausb. 88% d. Th.

$C_{31}H_{26}PJ$ (556.4) Ber. C 66.92 H 4.71 Gef. C 66.95 H 5.06

Alkalische Spaltung: 0.3 g des *Jodmethylates* wurden in 15 ccm einer 25-proz. methanol. Kalilauge 30 Min. gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern ätherte man die Mischung aus, verjagte das Solvens der Ätherphase und kristallisierte den Rückstand aus Cyclohexan um: farblose Nadeln des *Methyldiphenylphosphinoxyds*, Schmp. 113–115° (Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁴⁾); Ausb. 34% d. Th. Chromatographieren der eingeeengten Mutterlauge an saurem Aluminiumoxyd (Merck) und Eluieren mit Cyclohexan lieferten 72% d. Th. an reinem *o-Terphenyl* vom Schmp. 57–58.5° (Mischprobe).

b) Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran (XI)

Die folgende Beobachtung führte zur Untersuchung der thermischen Umlagerungen: Nach Abnehmen des Schmelzpunktes von XI (201–202°) im Röhrchen schmolz die beim Reiben mit einem Blumendraht wieder zum Erstarren gebrachte Masse²⁵⁾ bei 207–208°, wiederum unter Zersetzung.

Verhalten von XI gegenüber Quecksilberchlorid: 100 mg XI wurden mit überschüss. *Quecksilberchlorid* in einer Lösung von Glykoldimethyläther vereinigt, wobei in wenigen Minuten ein farbloser, kristalliner Niederschlag ausfiel. Das *Phenyl-[2'-chlormercuri-biphenylyl-(2)]-biphenylen-phosphonium-trichloromercurat* wurde aus Äthanol umkristallisiert.

$C_{30}H_{21}ClHgP][HgCl_3 \cdot 2C_2H_5OH$ (1047.7) Ber. C 39.05 H 3.17 Gef. C 39.28 H 2.83

Verhalten von XI gegenüber Methyljodid: Eine Lösung von 0.2 g XI in 5 ccm *Methyljodid* wurde 14 Tage auf 100° erhitzt (eine Probe lieferte nach 6 Wochen bei Raumtemperatur unverändertes XI zurück). Die nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Methyljodid gewaschen (62 mg). 50 mg davon wurden mit 50 mg *Kalignost* in siedendem Methanol umgesetzt, wobei *Phenyl-biphenylyl-(2)-biphenylen-phosphonium-tetraphenylborat* nach Erkalten auskristallisierte (70 mg); aus wäBr. Aceton Nadeln vom Schmp. 205–206° (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁾). — In der ursprünglichen Methyljodid-Mutterlauge bildeten sich nach weiteren 24 Stdn. 84 mg Kristalle, die zwischen 290 und 317° unter Rotfärbung schmolzen. Umsetzung mit *Kalignost* in siedendem Methanol lieferte 106 mg *Methyl-phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphonium-tetraphenylborat*. Aus wäBr. Aceton Schmp. 240–241° (Mischprobe mit untenstehendem Vergleichspräparat).

²⁴⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 [1885].

²⁵⁾ Diese einfache Manipulation im Schmelzpunktröhrchen hat im Laufe der Zeit wiederholt zur Entdeckung von interessanten Umlagerungen geführt.

Umlagerung von XI zum Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin (XIII): 2 g des *Phosphorans XI* wurden geschmolzen und 5 Min. auf 210° gehalten. Umkristallisation der glasartig erstarrten Schmelze aus Äthanol lieferte 86% d. Th. farbloses *XIII* vom Schmp. 131–132°.

$C_{30}H_{21}P$ (412.5) Ber. C 87.36 H 5.13
Gef. C 87.10 H 5.42 Mol.-Gew. 419 (Osmometer, Benzol)

Im IR-Spektrum fehlte die für Dibenzophosphole charakteristische Bande bei 722–725/cm.

Hydrochlorid: Das beim Verreiben von 20 mg *XIII* mit 1 ccm konz. Salzsäure sich bildende Hydrochlorid wurde abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure gewaschen; Ausb. praktisch quantitativ; Rückbildung von *XIII* in Wasser oder heißem Äthanol.

Quecksilberchlorid-Addukt: Aus siedendem Äthanol farblose Kristalle, die bei 325–327° unter Bräunung schmolzen.

Phosphoniumjodid XIV: Aus einer Lösung von 2 g *XIII* in *Methyljodid* fiel nach wenigen Minuten *XIV* aus, das nach 12 Stdn. abgesaugt und mit *Methyljodid* und Äther gewaschen wurde. Ausb. 92% d. Th., aus Aceton Schmp. 322–324° unter Gelbfärbung; Reinausb. 63% d. Th.

$C_{31}H_{24}PJ$ (554.4) Ber. C 67.16 H 4.36 Gef. C 67.26 H 4.61

Tetraphenylborat zu XIV: 20 mg *XIV* und 25 mg *Kalignost* in siedendem Methanol lieferten 89% d. Th. *Methyl-phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphonium-tetraphenylborat* vom Schmp. 240.5–242°.

$C_{31}H_{24}P]C_{24}H_{20}B$ (746.8) Ber. C 88.46 H 5.94 Gef. C 88.29 H 6.03

Alkalische Spaltung des Phosphoniumjodids XIV: 4.5 mMol *XIV* wurden in 2n *Natronlauge* 2 Stdn. gekocht, wobei das *Methyl-phenyl-[o-quaterphenylyl-(2)]-phosphinoxid* (*XVI*) als farbloses amorphes Pulver resultierte, das zwischen 97 und 180° schmolz; Ausb. 73% d. Th.

3 mMol davon wurden mit wenig *Ätznatron* (beides fein gepulvert) langsam auf 250° (Badtemperatur) erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Stde. gehalten. Nach Zugabe von Wasser ätherte man aus und säuerte die wäbr. Phase an, wobei *Methylphenylphosphinsäure* vom Schmp. 135–136° farblos auskristallisierte (mit Vergleichspräparat [s. unten] keine Schmp.-Depression); Ausb. 31% d. Th. — Der Rückstand der Ätherphase wurde in Cyclohexan an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Cyclohexan eluiert. Das erhaltene *o-Quaterphenyl* schmolz aus verd. Äthanol bei 119–120° (Mischprobe); Ausb. 36% d. Th.

Methylphenylphosphinsäure: 19 mMol *Methyltriphenyl-phosphoniumjodid* wurden in 2n *Natronlauge* gekocht, wobei *Methyldiphenylphosphinoxid* entstand, das nach Ausäthern und Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 112–114° schmolz; Ausb. 74% d. Th. Dieses wurde mit 1.5 g gepulvertem *Ätznatron* auf 220° erhitzt, bis kein Benzol mehr abdestillierte. Nach Lösen der Schmelze in Wasser und Filtrieren säuerte man vorsichtig an und kristallisierte die abgesaugte *Methylphenylphosphinsäure* aus verd. Äthanol um; Schmp. 135–136°; Ausb. 46% d. Th.

c) *Phenyl-biphenylen-[4.4'-bis-dimethylamino-biphenylen]-phosphoran (VI)*

0.5 g *VI* wurden geschmolzen und kurz auf 250° (Badtemperatur) erhitzt. Das Produkt schied aus Aceton nach Einengen unter Äthanol-Zusatz eine Mischung fast farbloser und einiger intensiv gelber Kristalle ab; Ausb. 83%, Schmp. 200–207°; Analyse der Mischung:

$C_{34}H_{31}N_2P$ (498.6) Ber. C 81.90 H 6.27 N 5.62 Gef. C 81.95 H 6.50 N 5.72

Die Reaktion mit *Quecksilberchlorid* in Äthanol lieferte ein Gemisch gelber (Schmp. 270 bis 237°) und einiger dunkelroter Nadeln (Schmp. 255–256°), die sich manuell trennen ließen.

Aus dem ursprünglichen Gemisch beider Phosphine wurde das *Phenyl-[4.4'-bis-dimethyl-amino-o-qaaterphenylen-(2.2'')]-phosphin* (XVIII) durch dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 207–208° rein isoliert.

$C_{34}H_{31}N_2P$ (498.6) Ber. C 81.90 H 6.27 N 5.62 Gef. C 81.91 H 6.46 N 5.56

Im IR-Spektrum fehlte die für Dibenzophosphole charakteristische Bande bei 722–725/cm. Das gelbliche Nadeln bildende *Quecksilberchlorid-Addukt* schmolz bei 272–273° (aus Äthanol) und zeigte mit dem oben beschriebenen keine Schmp.-Depression.

d) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran (VIII)

1 g VIII wurde geschmolzen und kurz auf 240° erhitzt. Die Lösung des Produktes in Tetrahydrofuran lieferte nach Einfiltrieren in Methanol 92% d. Th. an [*p*-Dimethylamino-phenyl]-[*o*-qaaterphenylen-(2.2'')]-phosphin (XIX) vom Schmp. 235–236°.

$C_{32}H_{26}NP$ (455.5) Ber. C 84.37 H 5.75 N 3.07

Gef. C 84.46 H 5.83 N 3.13 Mol.-Gew. 439 (Osmometer, Benzol)

Im IR-Spektrum fehlte die für Dibenzophosphole charakteristische Bande bei 722 bis 725/cm. — Aus der Mutterlauge isolierte man noch 6% der Ausgangsverbindung VIII.

Das aus Äthanol anfallende *Quecksilberchlorid-Addukt* von XIX schmolz bei 260–263°.

Hydrochlorid von XIX: Eine Suspension von 0.2 g XIX in etwas Methanol ging nach Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure bei halbstgd. Kochen in Lösung, aus der beim Erkalten 89% d. Th. des *Hydrochlorids* vom unscharfen Schmp. 223–232° auskristallisierten (Rückbildung von XIX mit methanol. Kalilauge). — Die Mutterlauge schied nach Zusatz von wäbr. *Kalignost* 8 mg *Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-[o-qaaterphenylen-(2.2'')]-phosphonium-tetraphenylborat* vom Schmp. 203–204° (aus verd. Aceton) ab, das mit dem unten beschriebenen Vergleichspräparat (XX, $B(C_6H_5)_4$ statt J) keine Schmelzpunktsdepression gab. Demzufolge mußte das Phosphin XIX von der methanol. Salzsäure z. T. quartärisiert worden sein. Das Hydrochlorid von XIX bildete mit *Kalignost* in Methanol keinen Niederschlag.

Jodmethylat von XIX: Eine Lösung von 0.3 g XIX in *Methyljodid* schied nach Zusatz von wenig Äther innerhalb von 12 Stdn. *Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-[o-qaaterphenylen-(2.2'')]-phosphoniumjodid* (XX) ab, aus Aceton Schmp. 296–297° unter Gelbfärbung; Ausb. 92% d. Th.

$C_{33}H_{29}NPJ$ (597.5) Ber. C 66.34 H 4.89 N 2.34 Gef. C 66.31 H 4.66 N 2.51

Tetraphenylborat: 0.6 mMol des *Phosphoniumjodids* XX wurden in siedendem Methanol mit 0.6 mMol *Kalignost* umgesetzt. Ausb. 75% d. Th. farblose Nadeln vom Schmp. 204 bis 204.5° (aus verd. Aceton).

$C_{33}H_{29}NPJC_{24}H_{20}B$ (789.8) Ber. C 86.68 H 6.25 N 1.77 Gef. C 86.78 H 6.47 N 2.04

Alkalische Spaltung des Phosphoniumjodids XX

Das durch Erhitzen von 2.00 g VIII auf 240° erhaltene rohe *Phosphin* XIX wurde ohne weitere Reinigung in *Methyljodid* in sein *Phosphoniumjodid* XX übergeführt: aus Aceton Schmp. 296–297°; Reinausb. über beide Stufen 88% d. Th. — Die Gesamtmenge (2.32 g) kochte man in 25-proz. methanol. *Kalilauge* 5 Stdn., saugte den bei Zusatz von Wasser entstandenen Niederschlag ab und löste ihn aus Cyclohexan um; Ausb. des zwischen 78 und 100° schmelzenden, amorphen *Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-[o-qaaterphenylyl-(2)]-phosphinoxyds* 45% d. Th. — 0.82 g davon wurden mit wenig gepulvertem *Natriumhydroxyd* auf 250° erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und Äther filtrierte man, trennte die Ätherphase ab und chromatographierte den nach Verjagen des Äthers erhaltenen Rückstand in Cyclohexan an neutralem Aluminiumoxyd. Eluieren mit Cyclohexan lieferte 5% d. Th. an reinem *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 119–120° (Mischprobe).

Verhalten des Phosphorans VIII gegen Säure und Methyljodid

Saure Hydrolyse: Eine Lösung von 0.2 mMol VIII in Methanol wurde unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. gekocht und nach Neutralisation mit 2*n* Natronlauge mit einer methanol. Lösung von 0.29 mMol *Kalignost* versetzt. Das abgeschiedene [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenyl-(2)-biphenylen-phosphonium-tetraphenylborat (XXII) bildete aus Aceton grünlichgelbe Kristalle, die nach Hochvak.-Trocknung bei 130° den Schmp. 197.5 bis 198.5° erreichten; Ausb. 94% d. Th.

$C_{32}H_{27}NP]C_{24}H_{20}B$ (775.7) Ber. C 86.70 H 6.11 N 1.81 Gef. C 86.44 H 6.36 N 1.69

Umsetzung von VIII mit Methyljodid: Aus einer Lösung von 2.3 g VIII in 90 ccm Methyljodid schied sich bei 10° im Laufe einer Woche 3.1 g [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran-jodmethylat (XXI) ab, aus Äthanol Schmp. 157–158° (Zers.); Reinausb. der farblosen Nadeln 81% d. Th.

$C_{33}H_{29}NPJ \cdot C_2H_5OH$ (643.6) Ber. C 65.32 H 5.48 J 19.72 N 2.18 P 4.81
Gef. C 65.55 H 5.33 J 19.50 N 2.31 P 4.74

Tetraphenylborat: 0.1 mMol XXI lieferte mit 0.1 mMol *Kalignost* in siedendem Methanol 95% [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran-tetraphenylborat vom Schmp. 188.5–189°.

$C_{33}H_{29}NP]C_{24}H_{20}B$ (789.8) Ber. C 86.68 H 6.26 N 1.77 Gef. C 86.80 H 6.38 N 1.69

Saure Hydrolyse: Eine methanol. Lösung von 30 mg XXI wurde nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. gekocht, mit wäßr. Natriumacetat-Lösung abgepuffert und mit 30 mg *Kalignost* in Methanol umgesetzt. Das *Bis-tetraphenylborat* XXIII bildete blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 223–224° (aus verd. Aceton); Reinausb. 65% d. Th.

$C_{33}H_{30}NP]C_{48}H_{40}B_2$ (1110.1) Ber. C 87.64 H 6.36 N 1.26 Gef. C 87.43 H 6.46 N 1.19

Thermische Umlagerung: 0.3 g des *Jodmethylats* XXI wurden kurz auf 250° (Badtemperatur) erhitzt. Extraktion mit siedendem Aceton lieferte beim Einengen der Lösung das farblos kristallisierende *Phosphoniumjodid* XX; Ausb. 0.19 g (64% d. Th.). Aus Aceton verblieben 98 mg vom Schmp. 296–297° (Mischprobe). — Der in Aceton unlösliche Rückstand (31 mg) ließ sich aus Äthanol umkristallisieren und bildete leuchtend gelbe Kristalle, die bei 312 bis 314° unter Rotfärbung schmolzen; Reinausb. 8% d. Th.

$C_{33}H_{29}NPJ$ (597.5) Ber. C 66.34 H 4.89 N 2.34 Gef. C 66.26 H 5.11 N 2.15

e) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzo-biphenylen]-phosphoran (XXV)

0.5 g XXV erhitzte man 5 Min. auf 175° (Badtemperatur), löste die farblose Schmelze in siedendem Aceton, filtrierte und engte die Lösung unter Äthanol-Zusatz ein. Es schieden sich 78% d. Th. *Phosphin* XXVI ab, das bei 168–170° schmolz und in halbkonz. Salzsäure löslich war.

$C_{36}H_{28}NP$ (505.6) Ber. C 85.52 H 5.58 N 2.77

Gef. C 85.00 H 5.83 N 3.05 Mol.-Gew. 510 (Osmometer, Benzol)

Im IR-Spektrum fehlte die für das Dibenzophosphol-System charakteristische Bande bei 722–725/cm.

D. Versuche zur Herstellung optisch aktiver Spirophosphorane

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran (VIII)

a) *Umsetzung des Jodmethylats XXI mit Silber-D(-)-dibenzoylhydrogentartrat:* 13 mMol *D(-)-Dibenzoyl-weinsäuremonohydrat*¹³⁾ in 150ccm Wasser wurden nach Zusatz von 13 mMol Ammoniak in 7 ccm Wasser unter Erwärmen auf 90° gelöst, und zu dem durch rasches Ab-

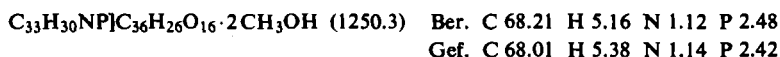
kühlen auf 45° in Lösung gehaltenen Ammoniumtartrat 13 mMol Silbernitrat in 40 ccm Wasser unter Rühren eingetropt. Unter ständigem Rühren temperierte man nach 36 Stdn. bei Raumtemperatur 12 Stdn. auf 45° und schließlich 12 Stdn. wieder auf Raumtemperatur. Ausb. an Silber-D-(—)-dibenzoylhydrogentartrat 57% d. Th.



Das der Analyse nach 84-proz. Silbersalz enthielt offenbar noch einen Anteil des Ammoniumhydrogentartrates, da mit Alkali Ammoniak entwickelt wurde.

Zu einer Lösung von 0.1 mMol *Jodmethylat XXI* in siedendem Methanol fügte man ohne weiteres Erwärmen 0.1 mMol des 84-proz. Silber-D-(—)-dibenzoylhydrogentartrates, filtrierte das Silberjodid ab, destillierte das Filtrat nach Zusatz von 0.2 mMol Kaliumjodid — zum Schluß i. Vak. — und extrahierte den Rückstand mit verd. wäbr. Ammoniak, wobei das gebildete Kalium-dibenzoylhydrogentartrat entfernt wurde. Das verbleibende *Jodmethylat XXI* (92% d. Th.) schmolz aus Äthanol bei 156–157° (Mischprobe); Ausb. 37% d. Th. — Eine in der beschriebenen Weise bereitete Lösung des Tartrates lieferte nach Abfiltrieren des Silberjodids mit 0.1 mMol *Kalignost* 86% d. Th. an [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran-tetraphenylborat vom Schmp. 188.5–189° (Mischprobe mit Vergleichspräparat, S. 766).

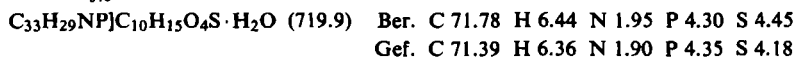
Eine wie beschrieben hergestellte Lösung des Tartrates wurde nach Filtration des Silberjodids unter Zusatz von Essigester eingeengt. Man erhielt 45% d. Th. an [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-biphenyl-(2)-biphenylen-phosphonium-bis-[D-(—)-dibenzoylhydrogentartrat] vom Zers.-P. 153–154°, der nach Umlösen der farblosen Nadeln aus Essigester/Methanol nur geringfügig auf 154.5–155° stieg.



Die Mutterlauge lieferte mit methanol. *Kalignost* 30% d. Th. an [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-bis-biphenylen-phosphoran-tetraphenylborat vom Schmp. 184–186°, aus verd. Aceton Ausb. 24% d. Th. vom Schmp. 188.5–189° (Mischprobe).

Eine Lösung von 0.025 mMol des erhaltenen *Phosphoniumtartrates* vom Zers.-P. 154.5 bis 155° in siedendem Methanol ergab mit 0.06 mMol methanol. *Kalignost* 76% d. Th. an *Bis-tetraphenylborat XXIII* vom Schmp. 223–224° (aus wäbr. Aceton, Mischprobe).

b) *Umsetzung des Jodmethylates XXI mit Silber-(+)-campher-β-sulfonat*: Zu einer Lösung von 5 mMol *XXI* in siedendem Methanol tropfte man 5 mMol Silber-(+)-campher-β-sulfonat²⁶⁾ in warmem Methanol, filtrierte vom Silberjodid, destillierte das Solvens — zuletzt i. Vak. — ab und impfte den Rückstand in 200 ccm Aceton mit Kristallen an, die aus einem gleichen Ansatz nach monatelangem Stehenlassen der glasartigen Masse in Aceton im Kühlschrank entstanden waren. Man erhielt farblose Nadeln des *Camphersulfonats* vom Zers.-P. 178–181°, $[\alpha]_{578}^{25}$: 12.3° (*c* = 5, in Methanol); Ausb. 95% d. Th.



Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton änderten sich weder Schmp. noch spezif. Rotation. Danach lieferte eine in Methanol gelöste Probe mit *Kalignost* das *Tetraphenylborat* des Ausgangssalzes *XXI* vom Schmp. 188–189° (Mischprobe), das optisch inaktiv war.

²⁶⁾ K. L. MARSI, C. A. VANDER WERF und W. E. McEWEN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3066 [1956].

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzobiphenylen]-phosphoran (XXV)

Jodmethylat von XXV: Aus 10 g XXV in 300 ccm *Methyljodid* schieden sich im Laufe einer Woche bei Raumtemperatur die Kristalle des *Jodmethylats* ab, aus Äthanol/Methanol Schmp. 186–188° (Zers.); Reinausb. 57% d. Th.

$C_{37}H_{31}NPJ \cdot CH_3OH$ (679.6) Ber. C 67.16 H 5.19 J 18.67 N 2.06 P 4.56
Gef. C 67.20 H 5.32 J 18.81 N 2.30 P 4.75

Tetraphenylborat: Aus einer siedenden methanol. Lösung des *Jodmethylats* von XXV erhielt man mit *Kalignost* 81% d. Th. an *Tetraphenylborat* in farblosen Kristallen vom Schmp. 186.5–188° (aus Aceton).

$C_{37}H_{31}NPJ C_{24}H_{20}B$ (839.9) Ber. C 87.23 H 6.12 N 1.67 P 3.69
Gef. C 86.10 H 5.91 N 1.67 P 3.62

Umsetzung des Jodmethylats von XXV mit Silber-(+)-campher-β-sulfonat: 10 mMol des *Jodmethylats* von XXV in siedendem Methanol wurden mit 10 mMol *Silber-(+)-campher-β-sulfonat* umgesetzt. Nach Filtration destillierte man das Solvens — zuletzt unter Zusatz von Aceton — ab, bis sich die Lösung trübte. Nach Animpfen mit dem *Camphersulfonat* aus dem *Jodmethylat* XXI (!) bildeten sich farblose Nadeln, die nach 12 Stdn. abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurden. Man erhielt 2.6 g des *Camphersulfonats* vom Schmp. 205 bis 206.5° (Zers.); $[\alpha]_{579}^{25}$: 24.4° ($c = 2.5$, in Methanol/Aceton). — Eine Probe wurde in siedendem Methanol/Aceton mit *Kalignost* in Methanol umgesetzt. Das resultierende *Tetraphenylborat* vom Schmp. 186–187° (aus Aceton) ergab mit dem vorstehenden keine Schmp.-Depression. Seine Lösung in Dimethylformamid war optisch inaktiv.

Die Hauptmenge des *Camphersulfonats* wurde mehrmals aus Methanol/Aceton umkristallisiert, wobei Schmp. und Drehwert zunächst anstiegen, um nach achtmaligem Umkristallisieren konstant zu bleiben. Die verbliebenen farblosen Nadeln des *Trimethylanilinium-campher-sulfonats* (0.51 g) schmolzen bei 233.5–235°; $[\alpha]_{578}^{25}$: 31.6° ($c = 2.5$, in Methanol/Aceton).

$C_9H_{14}N]C_{10}H_{15}O_4S$ (367.5) Ber. C 62.10 H 7.95 N 3.81 S 8.73
Gef. C 62.62 H 7.97 N 4.09 S 8.74

Tetraphenylborat: Aus einer siedenden Lösung des *Trimethylanilinium-camphersulfonats* mit *Kalignost*; farblose Nadeln vom Schmp. 210.5–212°; optisch inaktiv.

$C_9H_{14}N]C_{24}H_{20}B$ (455.5) Ber. C 87.03 H 7.52 N 3.08 Gef. C 86.78 H 7.46 N 3.33

Zum Vergleich wurde aus 1 mMol *Trimethylaniliniumjodid* und 1 mMol *Silber-(+)-campher-β-sulfonat* in siedendem Methanol das *Trimethylanilinium-camphersulfonat* bereitet, Schmp. 232–234° (Mischprobe); $[\alpha]_{578}^{25}$: 31.6° ($c = 2.5$, in Methanol/Aceton); Ausb. 68% d. Th.