

DIETER HELLWINKEL

**at-Komplexe mit sechsbindigem Phosphor**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 4. August 1964)

Die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit 2.2'-Dilithium-biphenyl führte zu dem onium-at-Komplex I, dessen Reaktion mit Natriumjodid Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (II) und Natrium-tris-biphenylen-phosphat (III) ergab. Die Ermittlung der Strukturen von I, II und III stützte sich auf chemische Abwandlungen zu definierten Sekundärprodukten sowie auf NMR-spektroskopische Daten. Auf unabhängigen Wege konnte das Phosphoniumsalz II durch Reaktion von Triphenyl- und auch Triäthyl-phosphat mit 2.2'-Dilithium-biphenyl dargestellt werden. II und 2.2'-Dilithium-biphenyl reagieren zu Lithium-tris-biphenylen-phosphat (III a), das durch Thermolyse in das Phosphin VI a umgewandelt wurde.

Obwohl über anorganische at-Komplexe<sup>1)</sup> mit sechsfach koordiniertem Phosphor mehrfach berichtet wurde<sup>2)</sup>, hat man der Frage analoger Verbindungen mit sechs rein organischen Liganden bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Daß die Existenz derartiger Strukturen im Bereich des Möglichen liegt, wurde erstmals durch die Entdeckung des *Lithium-hexaphenyl-antimonats* von G. WITTIG und K. CLAUSS<sup>3)</sup> gezeigt. Ein weiteres Indiz lieferte in der Arsenreihe die von G. WITTIG und D. HELLWINKEL beobachtete Racemisierung eines optisch aktiven Spiro-arsoniumsalzes bei der Umsetzung mit Phenyllithium, die sich am einfachsten durch Annahme eines *Hexaaryl-arsenat-Zwischenproduktes* erklären ließ<sup>4)</sup>. Schließlich wiesen auch neuere Untersuchungen von Austauschreaktionen an Pentaaryl-arsenen<sup>5)</sup> und -phosphoranen<sup>6)</sup> mit metallorganischen Verbindungen auf intermediäres Auftreten hexa-koordinierten Arsens bzw. Phosphors hin.

Es stellte sich somit die Aufgabe, durch Einführung geeigneter Liganden die Stabilität der offensichtlich wenig beständigen einfachen Hexaaryl-at-Komplexe so weit anzuheben, daß ihre Darstellung und Handhabung ermöglicht würde.

Wie aus den kürzlich erschienenen Arbeiten über Pentaaryl-arsene<sup>4)</sup>, -antimone<sup>7)</sup> und -phosphorane<sup>8)</sup> hervorgeht, bewirkte der Ersatz je zweier Phenylreste durch eine

1) Zum Begriff der at-Komplexe vgl. G. WITTIG, *Angew. Chem.* **70**, 65 [1958].

2) E. FLUCK: *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, S. 198, 256, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963.

3) *Liebigs Ann. Chem.* **577**, 35 [1952].

4) *Chem. Ber.* **97**, 769 [1964].

5) D. HELLWINKEL und G. KILTHAU, unveröffentlicht.

6) M. SCHLOSSER und T. KADIBELBAN, unveröffentlicht.

7) G. WITTIG und D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.* **97**, 789 [1964].

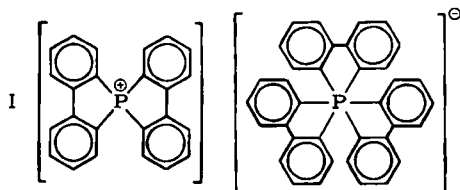
8) G. WITTIG und A. MAERCKER, *Chem. Ber.* **97**, 747 [1964].

Biphenylen-Gruppe eine erhebliche Zunahme der Beständigkeit der Pentaarylverbindungen. Die Übertragung dieser Stabilisierungsfaktoren auf die zugeordneten at-Komplexe sollte daher die größten Chancen zu ihrer Gewinnung bieten.

#### A. DARSTELLUNG DES [BIS-BIPHENYLEN-PHOSPHONIUM]-[TRIS-BIPHENYLEN-PHOSPHATS] (I)

Phosphorpentachlorid war auf Grund seines ionischen Aufbaus im festen Zustand gemäß  $[\text{PCl}_4]^{\oplus}[\text{PCl}_6]^{\ominus 9)}$  als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen besonders geeignet.

Die Reaktion mit 2,5 Äquivalenten 2,2'-Dilithium-biphenyl in Äther bei  $-70^{\circ}$  führte zu einem in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslichen salzartigen Produkt, das aus Dimethylformamid/Äthanol in prächtigen, gelben Nadeln kristallisierte. Mannigfaltige chemische Abwandlungen sicherten im Verein mit den Analysenwerten die Struktur des in etwa 50-proz. Ausbeute angefallenen [*Bis-biphenylen-phosphonium*]-[*tris-biphenylen-phosphats*] (I).



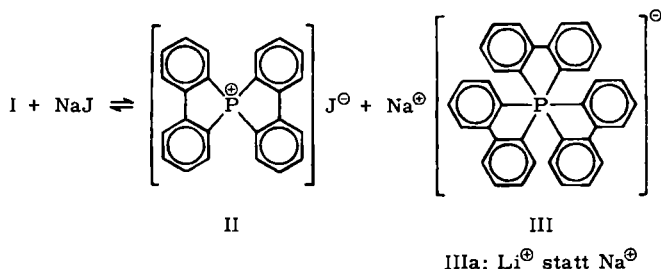
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des in Dimethylformamid gelösten Komplexes zeigte zwei Signale bei  $\delta = -26.5$  und  $\delta = +186.5$  ppm, bezogen auf 85-proz. Phosphorsäure. Da Phosphoniumsalzen chemische Verschiebungen um  $\delta = -25$  ppm entsprechen<sup>10)</sup>, wird durch das bei tieferer Feldstärke liegende Resonanzsignal das Vorliegen einer Phosphoniumstruktur angezeigt, während das Signal bei hoher Feldstärke in Analogie zu den Daten für  $\text{PF}_6^{\ominus}$  ( $\delta = +118$  ppm) und  $\text{PCl}_6^{\ominus}$  ( $\delta = +305$  ppm)<sup>2)</sup> dem Phosphatteil des Moleküls zuzuordnen ist.

Der onium-at-Komplex I, der neben dem *Tris-biphenylen-phosphat-Anion* das bisher gleichermaßen unbekannte *Bis-biphenylen-phosphonium-Kation* enthält, ist gegen Äthanol und Wasser auch in der Siedehitze völlig beständig! Erst verdünnte Salzsäure vermag die at-Struktur zu zerstören.

Zur Abtrennung und Identifizierung der beiden Molekülteile von I bediente man sich der glatt verlaufenden Spaltung mittels Natriumjodids, wobei *Bis-biphenylen-phosphonium-jodid* (II) und *Natrium-tris-biphenylen-phosphat* (III) entstanden. Im Hinblick auf die große Hydrolyseempfindlichkeit von Lithium-hexaphenyl-antimonat<sup>3)</sup> überraschte es besonders, daß III gegen Wasser so beständig war, daß es damit aus acetonischen oder alkoholischen Lösungen ausgefällt werden konnte. Die Vereinigung von II und III in Äthanol/Dimethylformamid lieferte 92% reines I zurück, wie durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich gesichert wurde.

<sup>9)</sup> E. R. ANDREW, A. BRADBURY, R. G. EADES und G. J. JENKS, Nature [London] **188**, 1097 [1960]; D. CLARK, H. M. POWELL und A. F. WELLS, J. chem. Soc. [London] **1942**, 642.

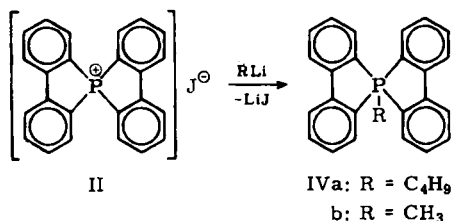
<sup>10)</sup> Siehe l. c. <sup>2)</sup> S. 273.



Entsprechend konnte III auch durch Bildung schwerlöslicher Salze mit anderen onium-Verbindungen, namentlich *Tetraphenyl-arsonium-chlorid*, *Bis-biphenylen-arsonium-jodid*<sup>4)</sup> und *Tetraphenyl-phosphonium-jodid* charakterisiert werden. Die zur Analyse aus Aceton umkristallisierten Salze hielten trotz Trocknung bei 100° im Hochvakuum hartnäckig ein Mol. Aceton fest, wie aus den Analysen und IR-Spektren zu entnehmen war.

Zur Identifizierung des bei 295–297° unter teilweiser Zersetzung schmelzenden *Bis-biphenylen-phosphonium-jodids* (II) setzte man es mit Kalignost in Äthanol zum entsprechenden Tetraphenylborat vom Zers.-P. 310° um, das auch aus I mit überschüssigem Kalignost direkt erhältlich war.

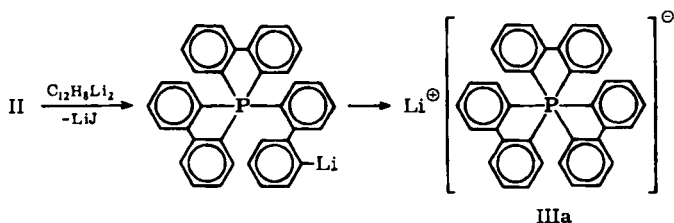
Besonders aufschlußreich sollten die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen sein, da hierbei teilweise mit bereits bekannten Folgeprodukten zu rechnen war. Beim Rühren einer ätherischen Suspension von II mit Butyllithium trat schon nach fünf Minuten völlige Lösung des Ausgangsstoffes ein, womit die Vollständigkeit der Reaktion angezeigt war. Nach der Hydrolyse konnten aus der ätherischen Schicht 68% *Butyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IV a) isoliert werden. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer authentischen Verbindung<sup>6)</sup> lag unverändert bei 177–178°. Weniger rasch verlief die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Umsetzung mit Methyllithium, zu deren Beendigung mehrstündiges Rühren erforderlich war. Hierbei erhielt man 67% *Methyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IV b) mit Schmp. 215–217°.



#### B. LITHIUM-TRIS-BIPHENYLEN-PHOSPHAT (III a)

Mit dem Ziel, *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (III a) zu präparieren, setzte man *Bis-biphenylen-phosphonium-jodid* (II) mit überschüssigem 2,2'-*Dilithium-biphenyl* in Äther um. Die Reaktion verlief unter diesen Bedingungen in der Hauptsache nur bis zur Stufe des Komplexes I (65% Ausbeute); lediglich 2,5% des gewünschten Phosphats III a konnten mit *Tetraphenyl-phosphonium-jodid* als [*Tetraphenyl-phosphonium*]-[*tris-*

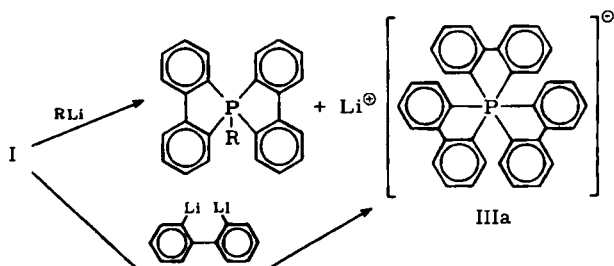
*biphenylen-phosphat*] ausgefällt werden. Arbeitete man jedoch in einem Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch, so entstand IIIa mit 71-proz. Ausbeute, während I nur noch zu 2% vorlag.



IIIa konnte wie III durch Vereinigung mit II in Methanol in guter Ausbeute zu I zurückverwandelt werden; die IR-Spektren von IIIa und III erwiesen sich als nahezu deckungsgleich.

Die Umkristallisation von IIIa aus Aceton/Äther führte stets zu Produkten, die noch wechselnde Mengen Aceton enthielten. Nach mehrtägigem Erhitzen der Substanzen auf 100° im Hochvakuum waren noch mindestens 2 Moll. Kristallaceton vorhanden! Diese Befunde wurden durch ausgeprägte Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 1700/cm bestätigt. Ebenso wurden bei der Umkristallisation aus Tetrahydrofuran immer Addukte mit variablen Mengen Kristallsolvens erhalten.

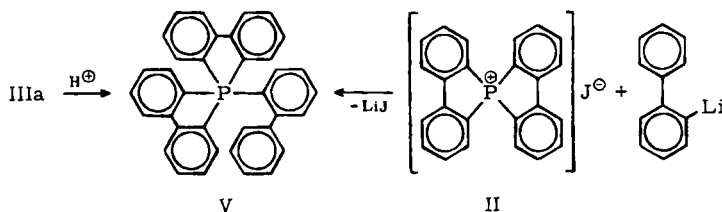
Bemerkenswert glatt reagierte auch der onium-at-Komplex I mit metallorganischen Reagenzien. Beim Rühren von I mit überschüssigem Phenyllithium wurde innerhalb von 5 Stunden das gelbe Ausgangsprodukt in einen voluminösen, farblosen Niederschlag umgewandelt. Die Aufbereitung ergab 92% Rohausbeute an *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran*, das durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat<sup>11)</sup> identifiziert wurde. Als zweites Reaktionsprodukt war praktisch quantitativ *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (IIIa) entstanden. Selbst die Umsetzung mit dem vergleichsweise wenig reaktiven Methyllithium ergab nach 38-stündigem Rühren 90% *Methyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IVb) und quantitativ IIIa. Die Reaktion mit 2,2'-Dilithium-biphenyl in Äther, die zu IIIa führen sollte, lieferte nach 15-stündigem Kochen 96% Ausgangsprodukt zurück. Schon der Übergang zu einem Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch genügte, um die gewünschte Umsetzung zu fördern, die dann 70% IIIa erbrachte.



Da III und IIIa gegen wäßrige und alkoholische Medien überraschend beständig waren, wurden weitere Abbauprobe mit verd. Salzsäure durchgeführt. Nach Ver-

<sup>11)</sup> G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER, Chem. Ber. 97, 741 [1964].

setzen einer Lösung von IIIa in Methanol mit einem Äquivalent  $n$  HCl kristallisierte ein Phosphoran aus. Unter Aufspaltung eines Biphenylen-Ringes waren 93% *Biphenylyl-(2)-bis-biphenylen-phosphoran* (V) vom Zers.-P. 244–245° entstanden. Säureeinwirkung auf I zersetzte den at-Teil des Moleküls zum gleichen Phosphoran V. Zur Reaktion mit Wasser war längeres Erwärmen notwendig, wonach ebenfalls V zu isolieren war. Ein Vergleichspräparat wurde auf unabhängigem Wege aus Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (II) und 2-Lithium-biphenyl in siedendem Äther hergestellt.



Die Folgereaktionen von III und IIIa, die ihre Zusammensetzung eindeutig sichern, erlauben keine Aussagen zur räumlichen Anordnung der Liganden. Wie aus der anorganischen Chemie bekannt ist, sind Chelatkomplexe der Koordinationszahl 6 oktaedrisch strukturiert<sup>12)</sup>. Es liegt daher nahe, das gleiche Bauprinzip für die hier dargestellten Phosphatkomplexe zu postulieren. Daraus folgt, daß III und IIIa in optische Antipoden zerlegbar sein müssen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

### C. BIS-BIPHENYLEN-PHOSPHONIUM-JODID (II)

In den vorliegenden Untersuchungen nimmt das Phosphoniumjodid II die Rolle einer Schlüsselsubstanz ein, da von ihm ausgehend sowohl Spirophosphorane als auch die Verbindungen mit at-Struktur leicht und in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich sind. Prinzipiell ist II zwar aus dem Komplex I erhältlich; Darstellungen im größeren Maßstab wären jedoch nach dieser Methode recht unökonomisch.

Damit war es unumgänglich geworden, eine leistungsfähigere Synthese für II zu entwickeln. Versuche, die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit 2,2'-Dilithium-biphenyl auf der Stufe des Phosphoniumsalzes II aufzuhalten, mißlangen. Die große Reaktivität der Phosphor-Halogen-Bindungen verhindert ein definiertes Abfangen von Zwischenstufen. Der Übergang zu Systemen mit reaktionsträgeren P—O-Bindungen sollte hier Abhilfe schaffen.

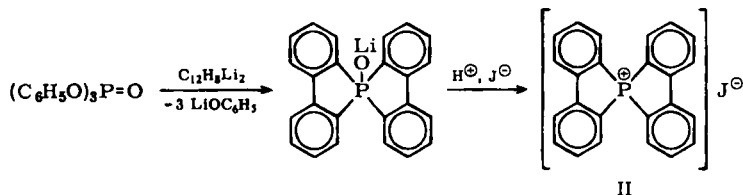
Demzufolge setzte man Phosphoroxychlorid mit 2,2'-Dilithium-biphenyl unter den an der Reaktion mit Phosphorpentachlorid erprobten Bedingungen um. Wiederum wurde die erwünschte Zwischenstufe unter Bildung von 35% I übersprungen. Daneben waren 9% *Biphenylen-biphenylyl-(2)-phosphinoxid* entstanden.

Eine weitere Herabminderung der Reaktivität gegenüber Organometall war beim *Triphenylphosphat* zu erwarten. Nach dem Vereinigen ziemlich konzentrierter Lösungen von 2,2'-Dilithium-biphenyl und Triphenylphosphat in Äther waren zunächst keine Anzeichen einer Reaktion zu erkennen. 15 bis 30 Min. Kochen führte zur Abscheidung eines farblosen Niederschlages, die dann rasch zunahm. Nach weiterem

<sup>12)</sup> Vgl. H. J. EMELÉUS und J. S. ANDERSON, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie, S. 113, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954.

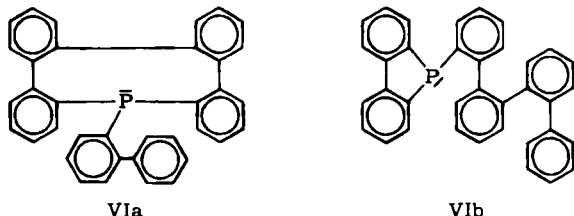
5- bis 10-stündigem Kochen wurde mit salzsaurer Kaliumjodid-Lösung versetzt, wobei 87% II ausfielen. Daneben waren noch 0.5% Komplex I nachzuweisen.

Triäthylphosphat ergab unter vergleichbaren Bedingungen nur 46% II, so daß der Umsetzung mit Triphenylphosphat der Vorzug zu geben ist.



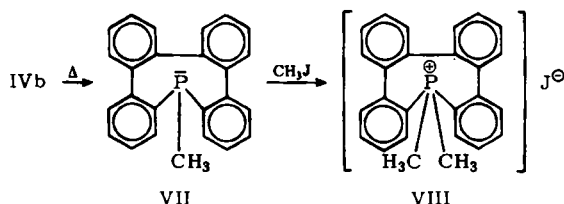
#### D. THERMOLYSEN

Cyclische Derivate des pentavalenten Phosphors erleiden bei der thermischen Behandlung interessante Umlagerungen zu Phosphinen<sup>8)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß auch *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (IIIa) als erster organischer Vertreter der höchsten Koordinationsmöglichkeit des Phosphors durch 10 Min. Erhitzen auf 270° zu einer neuen Verbindung umgewandelt wurde, die ihren Eigenschaften nach als Phosphin anzusprechen war. Die gleiche, bei 193–195° schmelzende Substanz entstand bei der Thermolyse des Phosphorans V, das aus der Säurespaltung von IIIa resultierte. Dem neuen Phosphin (VI) können grundsätzlich zwei Strukturen zugeordnet werden.



Die Entscheidung zu Gunsten von VIa stützte sich auf Vergleichsbetrachtungen an analogen Systemen<sup>8)</sup>. Darüber hinaus war die Ähnlichkeit des IR-Spektrums von VIa mit dem des eindeutig als *o*-Quaterphenylen-Abkömmling bestimmten Phenyl-*[o*-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphins<sup>8)</sup> so frappant, daß die Formulierung als *Biphenyl-(2)-[o*-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin gerechtfertigt schien.

Die Thermolyse des *Methyl-bis-biphenylen-phosphorans* (IVb) führte in quantitativer Ausbeute zu *Methyl-[o*-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin (VII) vom Schmp. 130 bis 131°. Daraus entstand mit Methyljodid *Dimethyl-[o*-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphonium-jodid (VIII), das bis über 350° beständig ist.



Die Zuordnung der Strukturen wurde hier hauptsächlich auf Grund der Protonenresonanzspektren getroffen. Phosphoran IVb zeigt ein auf der Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Atom beruhendes Dublett der Methylprotonen bei  $\delta = 1.99$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von 11 Hz. Die Integration liefert das richtige Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen von 16:3. Phosphin VII gibt ein Dublett bei  $\delta = 1.24$  ppm mit  $J = 5.2$  Hz. Aus der Integration folgt ein Protonenverhältnis von 17.4:3. Beim Phosphoniumsalz VIII schließlich tritt ein Dublett bei  $\delta = 1.07$  ppm auf mit der Kopplungskonstanten  $J = 13.6$  Hz. Der Integration entnimmt man ein Protonenverhältnis von 16:6. Die beobachteten  $\delta$ - und  $J$ -Werte sind mit den aus der Literatur für  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ -Funktionen bekannten vereinbar<sup>13)</sup>. Damit ist eindeutig gezeigt, daß die Methylgruppe bei der thermischen Umwandlung nicht vom Phosphor abgelöst wird.

#### E. VORLÄUFIGE DISKUSSION DER $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTREN<sup>14)</sup>

Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten, die im Verlauf der Arbeit anfielen, läßt sich eine erste grobe Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu Gruppen von Verbindungen verschiedener Koordination des Phosphors herleiten, die in bestimmten Fällen eine wertvolle Hilfe bei der Identifikation leisten kann.

Die Werte für *Triphenyl-phosphin* ( $\delta = +5.6 \pm 0.2$  ppm)<sup>15)</sup>, *Biphenylen-phenyl-phosphin* ( $\delta = +10.25$  ppm) und *Tris-[biphenyl-(2)]-phosphin*<sup>16)</sup> ( $\delta = +27 \pm 0.5$  ppm) können mit den von E. FLUCK<sup>2)</sup> zitierten Daten anderer tertiärer Phosphine in einen Bereich von +5 bis +35 ppm eingefügt werden.

*Bis-biphenylen-phosphonium-jodid* (II) ( $\delta = -24$  ppm), *Tetraphenyl-phosphonium-jodid* ( $\delta = -23.5$  ppm) und *Triphenyl-methyl-phosphonium-bromid* ( $\delta = -22.2$  ppm)<sup>10)</sup> gehören einem anderen Bereich an, der sich von dem der Phosphine deutlich abhebt.

Derivate des pentavalenten Phosphors liegen im *Methyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IVb) ( $\delta = +97 \pm 2$  ppm) und im *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran*<sup>11)</sup> (IV, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $\delta = +85 \pm 2$  ppm) vor. Eine deutliche Zunahme der Abschirmung des Phosphors gegenüber der bei Phosphinen führt hier zu einer weiteren gut abtrennbaren Gruppe von  $\delta$ -Werten.

Mit dem *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (IIIa) ist die höchste Koordinationsstufe des Phosphors erreicht, was sich in einer erneuten Verschiebung von  $\delta$  nach höherer Feldstärke ( $\delta = +181 \pm 2$  ppm) ausdrückt.

Eine analoge Abstufung der  $\delta$ -Werte trifft man bei Phosphorhalogeniden an<sup>2)</sup>. Wie in der Reihe der organischen Verbindungen nimmt auch hier die Abschirmung des Phosphors von der dreibindigen über die fünfbindige zur sechsbindigen Stufe zu:

Verbindung:	$\text{PF}_3$	$\text{PF}_5$	$\text{PF}_6^\ominus$	$\text{PCl}_3$	$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_6^\ominus$
$\delta$ (ppm):	-97	+35	+118	-220	+80	+305

<sup>13)</sup> V. MARK und J. R. VAN WAZER, J. org. Chemistry **29**, 1006 [1964]; G. MARTIN und G. MAVEL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **253**, 644 [1961].

<sup>14)</sup> Eine umfassendere Arbeit über NMR-Spektren organischer Abkömmlinge des pentavalenten Phosphors ist in Vorbereitung.

<sup>15)</sup> vgl. W. A. HENDERSON JR. und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5794 [1960].

<sup>16)</sup> Von Dr. A. MAERCKER dargestellt.

Frau Prof. Dr. M. BECKE danke ich für die Bereitstellung des Gerätes zur Messung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektren, gleichzeitig danke ich Herrn Dr. H. P. LATSCHA für die Ausführung und Auswertung der Spektren. Herr Dr. A. MANNSCHECK führte dankenswerterweise die Protonenresonanzspektren aus. Herrn Prof. Dr. G. WITTIG bin ich für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, dankbar.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektren wurden mit dem Gerät HR 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif. bei einer Sendefrequenz von 24.3 MHz gemessen. — Für die Protonenresonanzspektren stand das Gerät A 60 (60 MHz) der gleichen Firma zur Verfügung.

#### A. Darstellung des [Bis-biphenylen-phosphonium]-[tris-biphenylen-phosphats] (I)

12.2 g (30 mMol) 2,2'-Dijod-biphenyl<sup>17)</sup> wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 60 mMol Butyllithium in 50 ccm Äther versetzt. Nach 4stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur kühlte man auf  $-70^\circ$  und fügte 12 mMol möglichst fein gepulvertes  $\text{PCl}_5$  zu. Man setzte das Rühren über Nacht fort, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmte. Nach Hydrolyse wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol ausgekocht. Hierbei blieben 2.37 g I ungelöst, die nach Absaugen und Trocknen einen Zers.-P. von  $250^\circ$  zeigten. Zur Analyse wurde aus einem Äthanol/Dimethylformamid-Gemisch umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Zers.-P.  $254-256^\circ$ . Ausb. 2.37 g (2.88 mMol, 48%). Völlige Entfernung des Dimethylformamids erreichte man durch mehrtägiges Erwärmen i. Hochvak. auf  $120^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{P}[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{P}]$  (822.9) Ber. C 87.57 H 4.90 P 7.53 Gef. C 87.55 H 4.91 P 7.59

Die wäbr. Lösung ergab mit Kalignost noch 4% Bis-biphenylen-phosphonium-tetraphenylborat. Aus der äther. Lösung konnten 0.5 g 2,2'-Dijod-biphenyl isoliert werden.

Das  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum einer konz. Lösung von I in Dimethylformamid zeigte zwei Signale vergleichbarer Intensität bei  $\delta = -26.5 \pm 0.5$  ppm und  $\delta = +186.6 \pm 1$  ppm.

*Spaltung von I mit Natriumjodid:* Die Suspension von 0.556 g (0.68 mMol) I in 250 ccm Aceton wurde unter Erwärmen mit einem großen Überschuß  $\text{NaJ}$  (1 g) versetzt. Nachdem alles gelöst war, engte man (evtl. nach Filtrieren) bis auf etwa 50 ccm ein, worauf sich 0.252 g (0.546 mMol) farblose, blättchenförmige Kristalle von Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (II) abschieden (82% Rohausb.). Aus Äthanol Schmp.  $295-297^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{P}[\text{J}]$  (462.3) Ber. C 62.35 H 3.49 J 27.45 Gef. C 62.33 H 3.71 J 27.74

Beim weiteren Einengen der Acetonlösung schieden sich wenige mg eines Gemisches von unumgesetztem I und II ab, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit viel Wasser versetzt, worauf sich feine, verfilzte Nadeln von III bildeten. Nach Trocknen wurde aus absol. Tetrahydrofuran umkristallisiert. Zers.-P.  $266-268^\circ$ .

$\text{NaC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (654.7) Ber. C 80.71 H 6.16 P 4.73 Gef. C 80.46 H 6.40 P 4.77

*Rückbildung von I aus II und III:* 52 mg (0.0795 mMol) III wurden mit 50 mg (0.10 mMol) II in 2 ccm Dimethylformamid gelöst und in der Wärme mit Äthanol versetzt. Nach kurzer Zeit waren 60 mg (0.073 mMol) reines I vom Zers.-P.  $255^\circ$  auskristallisiert (92%) (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich).

*Umsetzung von III mit Tetraphenyl-phosphonium-jodid:* 61 mg (0.0933 mMol) III und 64 mg (0.14 mMol) Tetraphenyl-phosphonium-jodid wurden in 2 ccm Dimethylformamid gelöst und

<sup>17)</sup> Durch Thermolyse von Biphenylen-jodoniumjodid erhalten, vgl. W. C. LOTHROP, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1190 [1941]. Das Jodoniumjodid wurde nach R. B. SANDIN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **78**, 3820 [1956], dargestellt.



dann mit Äthanol versetzt. Es schieden sich 70 mg (0.085 mMol, 91 %) farblose Kristalle vom Zers.-P. 267–269° ab (aus Aceton).

$C_{24}H_{20}P[C_3_6H_{24}P \cdot C_3H_6O$  (885.0) Ber. C 85.49 H 5.70 P 7.00 Gef. C 85.29 H 5.60 P 6.80

Das IR-Spektrum zeigte bei 1710/cm die Carbonylbande des Acetons.

*Umsetzung von III mit Tetraphenyl-arsonium-chlorid:* 98 mg (0.15 mMol) III wurden mit 0.16 mMol Tetraphenyl-arsonium-chlorid in Dimethylformamid/Äthanol wie oben umgesetzt, Ausb. 0.14 mMol (93.5%). Aus Aceton farblose Nadeln vom Zers.-P. 246–247°.

$C_{24}H_{20}As[C_3_6H_{24}P \cdot C_3H_6O$  (928.9) Ber. C 81.45 H 5.43 Gef. C 81.64 H 5.78

Die Carbonylbande des Kristallacetons liegt bei 1710/cm. Eine Probe wurde aus Dimethylformamid/Äthanol umkristallisiert und mehrere Tage i. Hochvak. auf 120° erhitzt.

$C_{24}H_{20}As[C_3_6H_{24}P$  (870.8) Ber. C 82.75 H 5.09 Gef. C 82.76 H 5.52

*Umsetzung von III mit Bis-biphenylen-arsonium-jodid:* 0.10 mMol III und 0.11 mMol des Arsonium-jodids wurden, wie schon mehrmals beschrieben, umgesetzt. Aus Aceton gelbe Kristalle, Ausb. 0.09 mMol (90%), Schmp. 243–245° (Zers.).

$C_{24}H_{16}As[C_3_6H_{24}P$  (866.8) Ber. C 83.13 H 4.65 Gef. C 83.27 H 4.95

*Umsetzungen des Bis-biphenylen-phosphonium-jodids (II)*

*Mit Kalignost:* 92.5 mg (0.20 mMol) II wurden aus einer methanol. Lösung mit überschüss. Kalignost in 92-proz. Ausb. (0.184 mMol) ausgefällt. Aus Dimethylformamid/Äthanol Schmp. 310° (Zers.).

$C_{24}H_{16}P[C_2_4H_{20}B$  (654.6) Ber. C 88.07 H 5.54 P 4.73 Gef. C 87.81 H 5.70 P 4.87

Die Lösung einer Probe *onium-at-Komplex I* in Dimethylformamid wurde nach Zugabe von überschüss. Kalignost mit Methanol versetzt. Farblose Kristalle, die mit den oben erhaltenen ohne Depression bei 310° schmolzen (Zers.).

*Mit Butyllithium:* 0.516 g (1.12 mMol) II suspendierte man in 70 ccm Äther und fügte unter Rühren 4 mMol Butyllithium in 3 ccm Äther zu. Schon nach 5 Min. war eine klare Lösung entstanden, die über Nacht stehengelassen wurde. Nach der Hydrolyse konnten aus der äther. Lösung 0.320 g (0.77 mMol) Butyl-bis-biphenylen-phosphoran (IVa) vom Schmp. 173–175° isoliert werden. (Ausb. 68.5%). Aus Petroläther Schmp. 177–178° (Mischprobe).

*Mit Methyllithium:* 2.31 g (5.00 mMol) II in 50 ccm Äther wurden mit 12 mMol Methyllithium in 10 ccm Äther 24 Stdn. gerührt. Das gelbe Ausgangsprodukt hatte sich dabei in einen farblosen Niederschlag von Methyl-bis-biphenylen-phosphoran (IVb) umgewandelt. Ausb. 1.16 g (3.32 mMol, 66.5%). Aus Aceton Schmp. 217–218°.

$C_{25}H_{19}P$  (350.4) Ber. C 85.69 H 5.47 Gef. C 85.90 H 5.58

Die gesättigte Lösung in Dimethylformamid zeigte ein  $^{31}P$ -Resonanzsignal bei  $\delta = +97 \pm 2$  ppm.

Das Protonenresonanzspektrum der in  $CS_2$  gelösten Verbindung ergab ein Dublett bei  $\delta = 1.99$  ppm mit der Kopplungskonstanten 11 Hz. Die Integration lieferte für das Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen 16 : 3.

### B. Lithium-tris-biphenylen-phosphat (IIIa)

1. 0.341 g (0.74 mMol) Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (II) wurden mit überschüss. 2,2'-Dilithium-biphenyl (1.6 mMol) in Äther 20 Stdn. gerührt. Nach Hydrolyse wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol ausgekocht; der *onium-at-Komplex I* (0.2 g, 0.244 mMol) blieb ungelöst (Ausb. 66%) (Mischprobe). Aus der alkohol. Auskochlösung konnten mit Tetraphenyl-phosphonium-jodid 2.5% [Tetraphenyl-phosphonium]-[tris-biphenylen-phosphat] ausgefällt werden, Schmp. 267–269° (Mischprobe).

2. 5.0 g (12.3 mMol) 2,2'-Dijod-biphenyl wurden mit 26 mMol *Butyllithium* in insgesamt 75 ccm Äther 4 Stdn. stehengelassen. Danach fügte man 50 ccm Tetrahydrofuran und 5.68 g (12.3 mMol) *Spirojid II* zu. Nach 18stdg. Rühren war das gelbe Ausgangsprodukt in einen farblosen Niederschlag umgewandelt. Es wurde ohne Hydrolyse abgesaugt und mit viel absol. Äther gewaschen. Das farblose, kristalline Pulver von *IIIa* wog nach 2tägigem Trocknen im Exsikkator über KOH 6.82 g (71% Ausb.). Schmp.: je nach Geschwindigkeit des Hochheizens unscharf zwischen 247 und 255° unter Tetrahydrofuran-Freisetzung.

$\text{LiC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 4.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (818.9) Ber. C 79.19 H 7.38 P 3.78  
Gef. C 78.92, 79.19 H 7.07, 7.23 P 4.06

Aus absol. Tetrahydrofuran farblose Kristalle, die auch nach mehrtägigem Erwärmen i. Hochvak. auf 50° noch stark nach Tetrahydrofuran rochen.

$\text{LiC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 3.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (746.8) Ber. C 80.40 H 7.02  
Gef. C 80.22, 80.32, 80.41 H 7.21, 7.20, 7.30

Die Umkristallisation von *IIIa* aus Äther/Aceton ergab Addukte mit wechselndem Acetongehalt:

$\text{LiC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (610.6) Ber. C 82.60 H 5.94 Gef. C 82.30 H 5.60  
 $\text{LiC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (668.7) Ber. C 80.82 H 6.33 Gef. C 81.13 H 6.52  
 $\text{LiC}_{36}\text{H}_{24}\text{P} \cdot 5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (784.9) Ber. C 78.04 H 6.94 P 3.95  
Gef. C 78.02, 78.01 H 6.96, 7.01 P 4.46

Die IR-Spektren der einzelnen Solvate zeigten eine sehr starke Carbonylfunktion bei 1700/cm. Das  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal der konz. Lösung in Dimethylformamid lag bei  $\delta = +181 \pm 2$  ppm.

*IIIa* löst sich wie *III* bemerkenswert leicht in Äther, wenn nur wenige Tropfen Wasser zugefügt wurden, während die Löslichkeit in absol. Äther gering ist. Das gleiche Verhalten konnte bei Kalignost beobachtet werden.

Zurückbildung von *I* aus *IIIa* und *II*: 75 mg (0.096 mMol) *IIIa* mit 4 Kristall-Tetrahydrofuran löste man in Methanol und versetzt mit einer ebensolchen Lösung von 70 mg (0.15 mMol) *II*. Es fielen sofort 71 mg (0.086 mMol, 90%) *I* aus, die durch Mischprobe identifiziert wurden.

#### Umsetzungen von *I* mit metallorganischen Verbindungen

##### Mit Dilithiumbiphenyl

1. Nach 18stdg. Kochen einer Suspension von 0.2 g *I* in ätherischer 2,2'-Dilithium-biphenyl-Lösung konnten 95% unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

2. 0.74 g (1.82 mMol) 2,2'-Dijod-biphenyl wurden mit 3.7 mMol *Butyllithium* in insgesamt 33 ccm Äther 4 Stdn. sich selbst überlassen. Danach fügte man 30 ccm Tetrahydrofuran sowie 1.0 g (1.21 mMol) *I* unter Rühren zu. Bereits nach 4 Stdn. war das gelbe Ausgangsprodukt verschwunden. Nach Rühren über Nacht saugte man ohne Hydrolyse ab und erhielt 1.33 g (1.7 mMol)  $\cong 70\%$  *IIIa* (Mischprobe).

Mit *Phenyllithium*: 1.5 g (1.82 mMol) *I* rührte man mit 4.0 mMol *Phenyllithium* in 45 ccm Äther. Nach 5 Stdn. war alles Ausgangsprodukt umgesetzt. Es wurde noch über Nacht gerührt und dann hydrolysiert. Die Ätherlösung wurde zur Trockne gedunstet und der Rückstand mit kaltem Methanol digeriert. Hierbei löste sich das entstandene *IIIa* quantitativ, während *Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IV, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ungelöst blieb. Rohausb. an Phosphoran 0.70 g (1.7 mMol)  $\cong 92\%$ . Aus Tetrahydrofuran/Methanol Schmp. 201° (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich). Das  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal lag bei  $\delta = +85 \pm 2$  ppm (in Dimethylformamid).

Das methanol. Filtrat wurde zur Trockne gedunstet, wonach in quantitativer Ausb. *IIIa* hinterblieb. Aus Tetrahydrofuran Schmp. 250° (Zers.).

Mit *Methylithium*: Die Umsetzung mit *Methylithium* wurde wie die mit *Phenyllithium* ausgeführt und ergab dann 90% *Methyl-bis-biphenylen-phosphoran* (IVb) und praktisch quantitativ *IIIa*.

#### Säurezersetzung von *IIIa*

276 mg (0.353 mMol) *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (*IIIa*) mit 4 Kristall-Tetrahydrofuran wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 0.56 ccm *n HCl* versetzt. Bereits nach wenigen Sek. schied sich ein kristalliner Niederschlag ab, der nach 1 stdg. Stehenlassen abgessaugt wurde. Ausb. 161 mg (0.33 mMol) *Biphenyl-(2)-bis-biphenylen-phosphoran* (*V*) (93.5%). Aus Benzol/Äthanol Schmp. 244–245°.

$C_{36}H_{25}P$  (488.5) Ber. C 88.50 H 5.16 P 6.34 Gef. C 88.59 H 5.34 P 6.24

Eine Probe Komplex *I* wurde in Dimethylformamid gelöst und mit *n HCl* versetzt. Nach Zugabe von Methanol kristallisierte auch hier das Phosphoran *V* aus (Mischprobe).

*Vergleichspräparat*: 0.95 g (3.4 mMol) *2-Jod-biphenyl* wurden mit *Butyllithium* in Äther in das Lithiumderivat übergeführt. Nach Zugabe von 0.52 g (1.13 mMol) *Phosphoniumsalz II* kochte man 3 Stdn. und saugte dann ohne Hydrolyse ab. Rohausb. 0.53 g (95.5%) *V*. Aus Benzol/Äthanol Schmp. 244–245° (Mischprobe).

#### C. Thermolysen

*Lithium-tris-biphenylen-phosphat* (*IIIa*): 300 mg (0.39 mMol) *IIIa* mit 4 Kristall-Tetrahydrofuran erhitzte man im offenen Reagenzglas 10 Min. auf 270°. Das dunkle, halbfeste Thermolyseprodukt wurde mit Äther digeriert, wobei nicht alles in Lösung ging. Das in Äther gelöste *Biphenyl-(2)-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphin* (*VIa*) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 193–195°. Die ätherunlösliche Substanz wurde auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit, der alkalischen Reaktion der Lösung und durch die Flammenfärbung als Lithiumhydroxyd erkannt.

*Biphenyl-(2)-bis-biphenylen-phosphoran* (*V*): 350 mg (0.717 mMol) *V* wurden 5 Min. auf 270° erhitzt. Die klare, farblose Schmelze, die lediglich 6 mg an Gewicht verloren hatte, ergab aus Äthanol 280 mg (0.575 mMol) eines *Phosphins*, das mit dem im vorigen Ansatz beschriebenen ohne Depression bei 193–195° schmolz (80% Ausb.). Die IR-Spektren beider Verbindungen waren deckungsgleich.

$C_{36}H_{25}P$  (488.5) Ber. C 88.50 H 5.16 P 6.34 Gef. C 88.53 H 5.38 P 6.31

*Methyl-bis-biphenylen-phosphoran* (*IVb*): 1.13 g (3.23 mMol) *IVb* erhitzte man 10 Min. auf 260°. Die klare, leicht gelbliche Schmelze (1.5 mg Gewichtsverlust) wurde 2 mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 130–131°.

$C_{25}H_{19}P$  (350.4) Ber. C 85.69 H 5.47 Gef. C 85.53 H 5.60

Das PMR-Spektrum des *Methyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphins* (*VII*) zeigte in  $CS_2$  ein Dublett bei 1.24 ppm mit  $J = 5.2$  Hz. Das Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen ergab sich zu 17.4:3.

Die Reaktion von 2.26 g (6.46 mMol) *VII* mit überschüssigem *Methyljodid* führte in quantitat. Ausb. zu *Dimethyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-phosphonium-jodid* (*VIII*), das aus Äthanol bei 370° schmolz (Zers.).

$C_{26}H_{22}PJ$  (492.3) Ber. C 63.42 H 4.50 J 25.77 Gef. C 63.51 H 4.77 J 26.03

Das Protonenresonanzspektrum wurde in Trifluoressigsäure aufgenommen. Das Dublett der Methylprotonen lag bei 1.07 ppm;  $J = 13.6$  Hz. Protonenverhältnis: 16:6.

#### D. Präparative Darstellung von Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (II)

*Versuch zur Darstellung aus Phosphoroxchlorid:* Zu der aus 5.0 g (12.3 mMol) 2.2'-Dijod-biphenyl mit 25 mMol Butyllithium in 75 ccm Äther bereiteten 2.2'-Dilithium-biphenyl-Lösung wurde innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 0.75 g (4.9 mMol)  $POCl_3$  in 50 ccm Äther getropft. Unter nur geringer Wärmentwicklung entstand eine dunkle Lösung, aus der sich ein farbloser Niederschlag abschied. Nach 11 stdg. Kochen hydrolysierte man und saugte von dem gelben Rückstand ab. Wie die Mischprobe sowie der IR-Spektrenvergleich zeigten, war Komplex I entstanden. Ausb. 720 mg (0.875 mMol, 35.5%).

Nach Einengen der Ätherlösung kristallisierten 150 mg (0.425 mMol, 9%) *Biphenylen-biphenyl-(2)-phosphinoxid* aus.

$C_{24}H_{17}OP$  (352.4) Ber. C 81.80 H 4.86 P 8.79 Gef. C 81.71 H 5.07 P 8.52

*Aus Triphenylphosphat:* Aus 40.6 g (100 mMol) 2.2'-Dijod-biphenyl und 200 mMol Butyllithium in insgesamt 500 ccm Äther stellte man eine 2.2'-Dilithium-biphenyl-Lösung her. Danach wurden 14.2 g (43.5 mMol) festes, über  $P_2O_5$  getrocknetes *Triphenylphosphat* zugefügt. Keinerlei Erwärmung der Reaktionsmischung war festzustellen. Erst nach etwa  $3/4$ stdg. Kochen begann Abscheidung eines farblosen Niederschlages. Nach 10stdg. Kochen wurde der ganze Ansatz in überschüss. *KJ*-haltige verd. Salzsäure gegossen, worauf sich 17.4 g (37.7 mMol) *Spirojodid II* (87%) abschieden. Aus Äthanol 14.1 g reines II vom Schmp. 295 bis 297° (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich). Die Mutterlauge lieferte beim Versetzen mit Äther noch 2 g weniger reines II.

Die äther. Lösung wurde getrocknet und nach Verjagen des Solvens fraktioniert. Im Wasserstrahlvak. wurden die leicht flüchtigen Anteile (Butyljodid vom Halogen-Metall-Austausch) abgezogen und die weiteren Fraktionen getrennt aufgefangen. Ein Vorlauf bis 85° (1.5 g) wurde verworfen. Die Hauptfraktion ging zwischen 85 und 110° über und erstarrte beim Abkühlen: 9.07 g (96.5 mMol, 74%) *Phenol*. Zur Identifizierung wurde mit *Brom Tribromphenol* hergestellt (Mischprobe). Von 110 bis 140° gingen noch 2.5 g einer Substanz über, die aus Methanol bei 69° schmolz. Wie der Misch-Schmp. zeigte, lag hier *Biphenyl* vor. Ausb. 1.23 g (8%). Außerdem hinterblieben noch 3 g eines undestillierbaren Rückstandes.

*Aus Triäthylphosphat:* Zu der aus 5.0 g (12.3 mMol) 2.2'-Dijod-biphenyl und 25 mMol Butyllithium in 50 ccm Äther bereiteten Lösung von 2.2'-Dilithium-biphenyl wurden 0.97 g (5.35 mMol) *Triäthylphosphat* gegeben. Nach 10 Min. Kochen, während dessen sich die Lösung orange färbte, begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlages. Nach 5stdg. Kochen wurde in angesäuerte *Kaliumjodid*-Lösung gegossen, wonach 1.15 g (2.5 mMol, 46.5%) *II* ausfielen (Mischprobe). Aus der Ätherlösung wurden 0.4 g (2.5 mMol, 20%) *Biphenyl* isoliert.