

Herbert Fischer und Hans Fischer

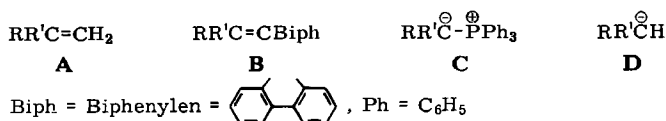
Stabile Phosphin-Ylide; Zur Frage der $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 10. Juli 1965)

Einige stabile Phosphapolyene (Ylide) wurden dargestellt. Der Vergleich ihrer UV-Spektren mit denen der entsprechenden Polyene erlaubte eine Abschätzung des Ausmaßes der d -Orbital-Konjugation.

Problemstellung

Die Elektronenspektren der 4 Verbindungsklassen **A**, **B**, **C** und **D** sollen verglichen werden, um evtl. Anhaltspunkte über die $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung beim Phosphor zu erhalten:



Phosphin-Ylide ($\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{P}}$) sind umso beständiger gegen elektrophile Reagenzien (z. B. Wasser), je besser die negative Ladung am Kohlenstoff auf das übrige Molekül delokalisiert werden kann. Beispielsweise ließen sich Triphenylphosphin-fluorenylid¹⁾ und -cyclopentadienyld²⁾ in Substanz gewinnen. Depoorter und Mitarbb.³⁾ konnten, ausgehend von dem letzteren, zahlreiche stabile Phosphacyanine aufbauen, die ebenfalls als Phosphin-Ylide aufzufassen sind. In den Anionen hochacider Kohlenwasserstoffe^{4,5)} (meist Abkömmlinge des Cyclopentadiens bzw. Fluorens) liegen Systeme vor, die eine negative Ladung besonders gut zu delocalisieren vermögen. Zum Aufbau stabiler Phosphin-Ylide haben sie sich, wie zu erwarten, als gut geeignet erwiesen.

Darstellung und chemische Eigenschaften der Phosphin-Ylide

1. *Sondheimer*⁶⁾ fand, daß 1.1-Biphenylen-penten-(1) Triphenylphosphin-butylyd glatt anlagerte. Das Anlagerungsprodukt stabilisierte sich unter Abspaltung von Triphenylphosphin. Setzt man Biphenylenvinylbromid (9-Brommethylen-fluoren) mit Triphenylphosphin-methylid um, so spaltet das primäre Anlagerungsprodukt **1** nicht Triphenylphosphin ab, sondern stabilisiert sich unter Umlagerung zum Phosphonium-

1) *A. W. Johnson*, J. org. Chemistry **24**, 282 (1959).

2) *F. Ramirez* und *S. Levy*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 67 (1957).

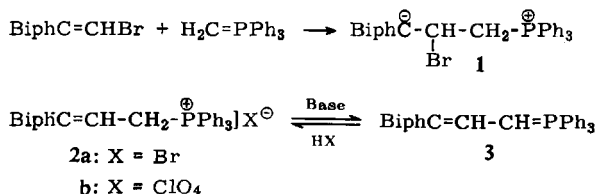
3) *H. Depoorter*, *J. Nys* und *A. van Dormael*, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 199.

4) *R. Kuhn*, *Herbert Fischer*, *F. A. Neugebauer* und *Hans Fischer*, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 (1962).

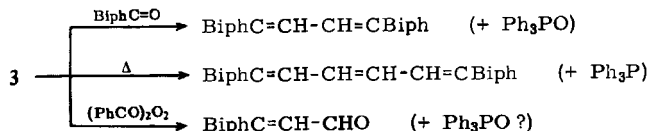
5) *R. Kuhn*, *Herbert Fischer*, *D. Rewicki* und *Hans Fischer*, Liebigs Ann. Chem. **689**, 1 (1965).

6) *R. Mechoulam* und *F. Sondheimer*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4386 (1958).

salz **2a**, welches sich als Perchlorat **2b** (λ_{\max} 318 m μ) in kristallisiertem Zustand isolieren läßt. Mit alkoholischer Lauge kommt man von diesem zum ziegelroten, kristallisierten Phosphabutadien **3**:



Das Ylid **3** ist gegen Wasser und Alkali stabil. Eisessig entfärbt eine Lösung von **3** sofort, doch auf Zusatz von Alkali tritt die Farbe des Ylids wieder auf. Brom und Jod entfärben **3** zwar ebenfalls, es läßt sich aber kein einheitliches Produkt isolieren, und mit Alkali kommt man nicht mehr zum Ylid zurück. Beim Erhitzen mit Fluorenon setzt sich **3** zum Bis-biphenylen-butadien⁷⁾ um (Mischprobe, IR- und UV-Spektrum), während es sich beim Kochen in Xylol allmählich in das *trans*-Bis-biphenylen-hexatrien⁸⁾ verwandelt (Mischprobe, IR- und UV-Spektrum). Mit 1 bis 2 Moläquiv. Dibenzoylperoxid in Benzol wird **3** bei Raumtemperatur augenblicklich entfärbt unter Bildung von Biphenylenacrolein⁹⁾. Ob diese Reaktion zur Herstellung anderweitig schwer zugänglicher Carbonylverbindungen verwertbar ist, bleibt offen. Beispielsweise liefert Triphenylphosphin-fluorenylid bei der Umsetzung mit Dibenzoylperoxid nur untergeordnete Mengen Fluorenon.



Man kann **3** direkt — wenn auch in geringerer Ausbeute — aus Fluorenon mit überschüssigem Triphenylphosphin-brommethyld herstellen, wenn man das letztere aus dem entsprechenden Salz mit Phenyllithium bereitet. Wie Köbrich¹⁰⁾ sowie Seyferth und Mitarbb.¹¹⁾ gezeigt haben, entsteht dabei in erheblichem Maße auch Triphenylphosphin-methyld. Offenbar reagiert erst das Brommethyld mit Fluorenon zum Biphenylenvinylbromid, welches dann, wie oben formuliert, das Methyld anlagert.

2. Die Verlängerung der Phosphapolyenkette gelingt ausgehend von Biphenylenacrolein⁹⁾. Mit Triphenylphosphin-brommethyld¹⁰⁻¹²⁾ erhält man daraus das in gelben Nadeln kristallisierende 4-Brom-1.1-biphenylen-butadien-(1.3) (**4**) (λ_{\max} 348, 332 m μ). Die beiden gleichstarken Banden bei ca. 335 und 355 m μ sind für den Bi-

7) E. D. Bergmann und Y. Hirshberg, Bull. Soc. chim. France **1950**, 1091.

8) R. Kuhn und Herbert Fischer, Chem. Ber. **93**, 2285 (1960).

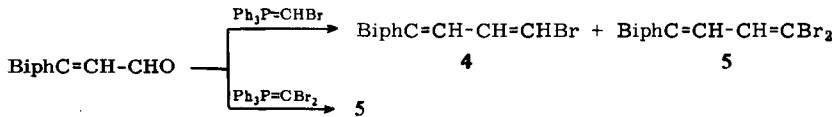
9) G. F. Hennion und B. R. Fleck, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3253 (1955).

10) G. Köbrich, Angew. Chem. **74**, 33 (1962).

11) D. Seyferth, J. K. Heeren und S. O. Grim, J. org. Chemistry **26**, 4783 (1961).

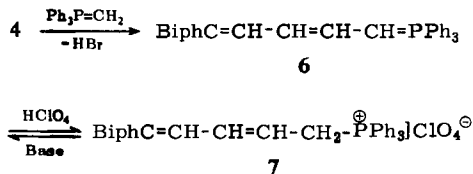
12) M. Schlosser, Angew. Chem. **74**, 291 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 266 (1962).

phenylenbutadien-Chromophor charakteristisch⁵⁾. Daneben bildet sich jedoch in nicht unerheblicher Menge auch das 4,4-Dibrom-1.1-biphenylen-butadien-(1.3) (**5**) (λ_{\max} 364, 346 m μ), welches einfacher aus Biphenylenacrolein und Triphenylphosphin-dibrommethylid¹³⁾ zu erhalten ist.



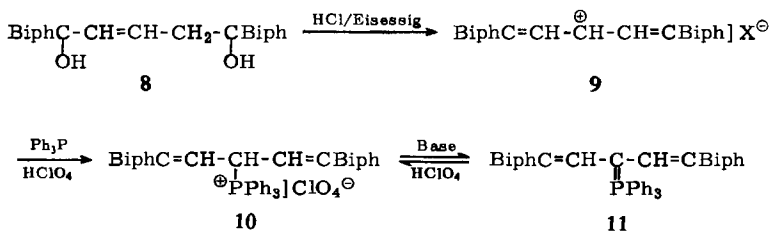
Worauf die gleichzeitige Bildung des Dibromids **5** neben **4** zurückzuführen ist, ist noch ungeklärt (das eingesetzte Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid zeigte korrekte CH-Analysen und den richtigen Schmelzpunkt).

Die Umsetzung des Bromids **4** mit Triphenylphosphin-methylid ergibt das rotviolette Phosphahexatrien **6**, welches mit Perchlorsäure in das blaßgelbe Perchlorat **7** (λ_{\max} 356, 339 m μ) übergeht. Mit Basen kommt man wieder zum violetten Ylid zurück.



6 ist nicht sehr beständig; daher bereitet seine Reindarstellung Schwierigkeiten. Eine weitere Verlängerung der Phosphapolyenkette erschien daher nicht aussichtsreich. Günstiger werden die Verhältnisse bei Verzweigung der Polyenkette.

3. Bis-biphenylen-pentadiol **8** bildet unter sauren Bedingungen das stark elektrophile Bis-biphenylen-pentadienyl-Kation **9**, das von *Kuhn* und *Rewicki*¹⁴⁾ als Perchlorat in Substanz dargestellt werden konnte. Setzt man das Pentadiol **8** in Eisessig/HCl mit Triphenylphosphin um (Wawzonek-Kondensation^{4,5,15)}), so erhält man das Phosphoniumperchlorat **10**. Die angegebene Lage der Doppelbindungen folgt aus dem UV-Spektrum ($\lambda_{\max 1}$ 325 m μ). Schon beim Lösen in Pyridin bildet sich aus **10** das tiefviolette Ylid **11**, das in glänzenden, schwarzvioletten Blättchen kristallisiert:



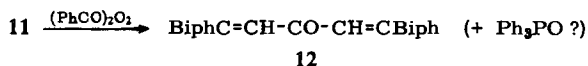
¹³⁾ F. Ramirez, N. B. Desai und N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1745 (1962).

¹⁴⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

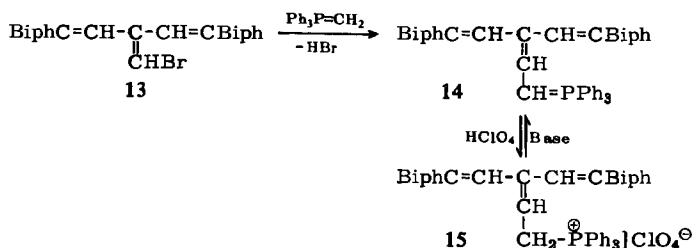
¹⁵⁾ S. Wawzonek und E. Dufek, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3530 (1956).

Die hier beschriebene Anlagerung von Triphenylphosphin an das Kation **9** ist weitgehend analog der von *Hoffmann*¹⁶⁾ aufgefundenen Anlagerung von Triphenylphosphin an Mehrfachbindungen im sauren Medium, ferner den Synthesen von Phosphoniumsalzen in der Vitamin A-Reihe, die soeben *Freyschlag* und *Mitarbb.*¹⁷⁾ mitgeteilt haben.

Mit Dibenzoylperoxid wird **11** sofort entfärbt, und es läßt sich 1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)-on-(3) (**12**)¹⁸⁾ (25%) isolieren.

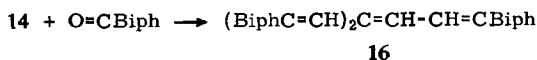


4. 1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)-on-(3) ließ sich mit Triphenylphosphinbrommethylid – wenn auch in schlechter Ausbeute – in die Brommethylenverbindung **13** überführen⁵⁾. In diesem Falle überwiegt die Bildung der unerwünschten Dibromverbindung (entspr. **5**). Analog den unter 1. und 2. beschriebenen Umsetzungen lagert **13** Triphenylphosphin-methylid unter Bildung des in violetten Prismen kristallisierenden Phosphapolyens **14** an. Mit Perchlorsäure läßt es sich in das blaßgelbe Perchlorat **15** (λ_{max} 342 m μ) verwandeln, für das die Lage der Doppelbindungen auf Grund des UV-Spektrums (vgl. I. c.⁵⁾) gesichert ist.



Die Darstellung von **14** erfolgt zweckmäßiger im Eintopfverfahren, indem man auf die Isolierung der Bromverbindung **13** verzichtet und Bis-biphenylen-pentadienon gleich mit einem Gemisch von Triphenylphosphin-brommethylid und -methylid (hergestellt aus Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid mit Phenyllithium) zusammenbringt.

Das verzweigte Phosphahexatrien **14** ist im Gegensatz zum unverzweigten **11** außerordentlich beständig. Es kann mit Benzaldehyd in Xylol auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu entfärben. Beim Erhitzen mit Fluorenon auf 230° wird es allerdings angegriffen unter Bildung des 1.1-Bis-biphenylenvinyl-4.4-biphenylen-butadiens **16**. Die Darstellung von **16** wird unten zum Konstitutionsbeweis auf einem anderen Weg beschrieben.



¹⁶⁾ *H. Hoffmann*, Chem. Ber. **94**, 1331 (1961).

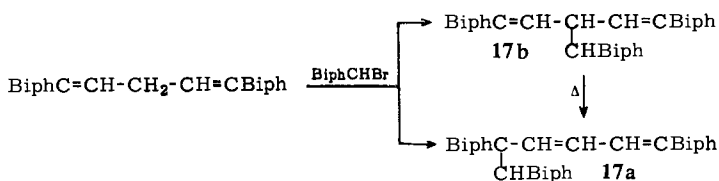
¹⁷⁾ *H. Freyschlag* et al., Angew. Chem. **77**, 277 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 287 (1965).

¹⁸⁾ *G. Marin*, *W. Chodkiewicz*, *P. Cadot* und *A. Willemart*, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1594.

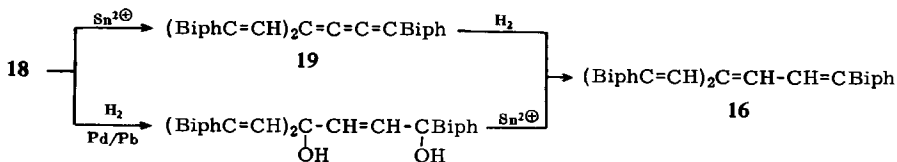
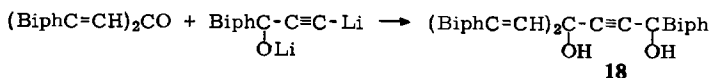
Mit Säuren, Halogenen und Dibenzoylperoxid tritt schon in der Kälte sofortige Entfärbung ein. Den bei der Reaktion mit Dibenzoylperoxid zu erwartenden Aldehyd (3.3-Bis-biphenylenvinyl-acrolein) konnten wir nicht beobachten.

Darstellung der Polyene vom Typ B (S. 658)

1. 1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)⁴⁾ läßt sich mit Bromfluoren fluorenylieren. Dabei entstehen analog wie bei der Methylierung⁴⁾ 1-Fluorenyl-bis-biphenylen-pentadien (**17a**) und 3-Fluorenyl-bis-biphenylen-pentadien (**17b**) nebeneinander, die sich chromatographisch trennen lassen. Bei ca. 150° lagert sich **17b** in **17a** um. Durch Dehydrierung von **17a** oder **17b** gelangt man zu einem bei 299° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Tris-biphenylen-methylen-pentadien?), dessen Konstitution noch nicht zweifelsfrei feststeht. Sein UV-Spektrum ist in der Abbildung wiedergegeben.



2. Die Lithiumverbindung des 1.1-Biphenylen-propin-(2)-ols-(1) lagert sich an Bis-biphenylen-pentadienon **12** zum Diol **18** an. Dieses liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid das violette 1.1-Bis-biphenylenvinyl-4.4-biphenylen-butatrien (**19**). Nach Partialhydrierung (Lindlar-Katalysator¹⁹⁾, 1 Moläquiv. H₂ des Diols **18** und anschließender Reduktion kommt man zum entsprechenden ziegelroten Polyen **16**. Dieses ist besser durch Partialhydrierung aus dem Kumulen **19** zugänglich und ist identisch mit dem aus dem Ylid **14** mit Fluorenon dargestellten Kohlenwasserstoff (Mischprobe, IR- und UV-Spektrum).



Deutung der UV-Spektren der Polyene und Phosphapolyene

Die längstwelligen Absorptionsbanden der beschriebenen Polyene und Phosphapolyene sowie einiger weiterer, hier interessierender Verbindungen zeigt Tab. 1. Die Lösungsmittelabhängigkeit der längstwelligen Banden sämtlicher Verbindungen der

¹⁹⁾ H. Lindlar, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952).

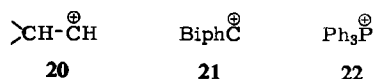
Tab. 1 ist gering (maximal 5 m μ Rotverschiebung beim Übergang von Benzol zu polaren Lösungsmitteln; keine Unterschiede der Bandenlage in Dimethylformamid, Methylenchlorid und Dioxan).

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsbanden von Polyenen und Phosphapolyenen

Nr.	Verbindung	λ_{\max} m μ	(log ϵ)	Lösungs- mittel	Lit.
1	BiphC=CH-CH<	320	(4.32)	CH ₂ Cl ₂	4,20)
2	BiphC=CBiph	457	(4.39)	THF	7)
3	BiphC=PPh ₃	382	(4.60)	CHCl ₃	1)
4	BiphC [⊕] H	415-457	(3.1)	Äther	21)
5	BiphC=CH-CH=CH-CH ₂ -PPh ₃] ClO ₄ (7)	355	(4.55)	CH ₂ Cl ₂	
6	BiphC=CH-CH=CBiph	444	(4.69)	Dioxan	7)
7	BiphC=C=C=CBiph	480	(4.88)	CH ₂ Cl ₂	22)
8	BiphC=CH-CH=PPh ₃ (3)	445	(4.34)	CH ₂ Cl ₂	
9	BiphC=CH-CH=CH-CH=CBiph	470	(4.84)	CH ₂ Cl ₂	8)
10	BiphC=C=C=C=C=CBiph	542	(4.93)	CH ₂ Cl ₂	23)
11	BiphC=CH-CH=CH-CH=PPh ₃ (6)	531	(4.47)	CH ₂ Cl ₂	
12	(BiphC=CH) ₂ C=CH-CH ₂ -PPh ₃] ClO ₄ (15)	342	(4.43)	CH ₂ Cl ₂	
13	(BiphC=CH) ₂ C=CBiph (?)	443	(4.82)	CH ₂ Cl ₂	
14	(BiphC=CH) ₂ C=PPh ₃ (11)	574	(4.50)	CH ₂ Cl ₂	
15	(BiphC=CH) ₂ C [⊕] H	635	(5.36)	DMF	4, 14)
16	(BiphC=CH) ₂ C=CH-CH=CH-CH<	384	(4.50)	CH ₂ Cl ₂	5)
17	(BiphC=CH) ₂ C=CH-CH=CBiph (16)	477	(4.53)	CH ₂ Cl ₂	
18	(BiphC=CH) ₂ C=C=C=CBiph (19)	565	(4.61)	CH ₂ Cl ₂	
19	(BiphC=CH) ₂ C=CH-CH=PPh ₃ (14)	554	(4.61)	CH ₂ Cl ₂	

An den Verbindungen 12 bis 15 *) soll die Interpretation der Spektren (vgl. Abbild.) kurz erläutert werden (die Verbindungen 1 bis 4 scheinen hierzu weniger geeignet, einmal wegen der sterischen Hinderung bei 2, zum anderen wegen der Schwierigkeiten bei der Deutung des Spektrums von 4^{21,24)}):

Die Verbindungen 12, 13 und 14 können zumindest formal aufgefaßt werden als in 3-Stellung substituierte Bis-biphenylen-pentadienyl-Anionen. (Unter demselben Gesichtspunkt hatten wir früher²⁵⁾ das Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadienyl-Kation mit Substituenten in 3-Stellung betrachtet.) Die Substituenten wären im vorliegenden Fall:



*) Nummern in diesem Abschnitt beziehen sich auf die laufenden Nummern in Tab. 1.

20) Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. **97**, 2975 (1964).

21) A. Streitwieser und J. I. Brauman, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2633 (1963).

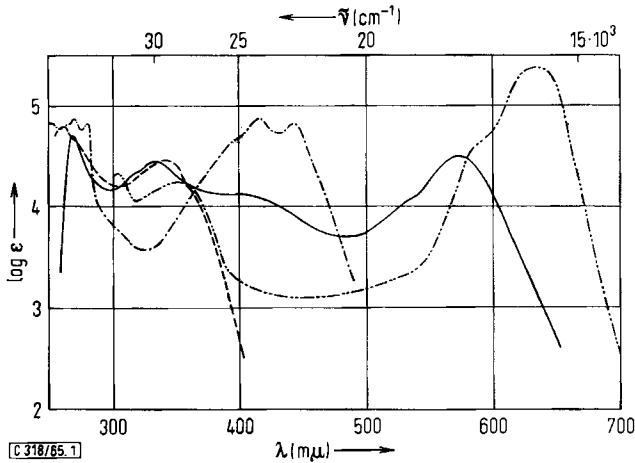
22) R. Kuhn und G. Platzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1410 (1940).

23) R. Kuhn und K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 783 (1938).

24) T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. chem. Soc. **87**, 669 (1965).

25) Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. **97**, 2959 (1964).

Allgemein werden die Einflüsse von Substituenten an aromatischen Systemen in solche induktiver und mesomerer Art zerlegt. Ein induktiver Effekt tritt auf, wenn die beiden Atome, die die Bindung vom Aromaten zum Substituenten vermitteln, unterschiedliche Elektronegativität besitzen. Bei den Substituenten **20** und **21** fehlt er daher völlig. Er muß aber auch bei dem Phosphoniumsubstituenten **22** vernachlässigbar



UV-Spektren in DMF (Nummern sind die laufenden Nummern in Tab. 1):
 - - - - [3.3-Bis-biphenylvinyl-allyl]-triphenyl-phosphoniumperchlorat (12)
 - · - · Kohlenwasserstoff vom Schmp. 299°
 ——— [Bis-biphenylvinyl-methylen]-triphenyl-phosphoran (14)
 ····· Bis-biphenylvinyl-methid (15)

klein sein, denn schon ein Ammoniumsubstituent (der, wenn überhaupt, nur induktiv wirken kann) hat praktisch keinen Einfluß auf das Spektrum eines aromatischen Systems (vgl. Tab. 2). Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und Phosphor ist aber eher geringer als der zwischen Kohlenstoff und Stickstoff²⁶⁾.

Tab. 2. Induktiver Effekt von Ammoniumsubstituenten²⁷⁾

Verbindung	λ_{\max} m μ (log ϵ)			
C ₆ H ₆	204	(3.87)	254	(2.31)
(CH ₃) ₃ N [⊕] -C ₆ H ₅	203	(3.83)	255	(2.45)
C ₆ H ₅ -OCH ₃	270	(3.18)	217	(3.63)
(CH ₃) ₃ N [⊕] -C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	269	(3.33)	221	(3.98)
C ₆ H ₅ -NO ₂	260	(3.98)		
H ₃ N [⊕] -C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i>)	258	(3.94)	208	(3.89)

Ein mesomerer Effekt tritt auf, wenn der Substituent ein Orbital von derselben Symmetrie wie die Orbitale des Aromaten zur Verfügung hat. Die Substituenten **20** und **21** haben leere 2p-Orbitale, und da die Elektronen des Aromaten (in diesem Fall das Bis-biphenyl-pentadienyl-Anion) ebenfalls 2p-Elektronen sind, kommt es

²⁶⁾ W. Gordy und W. J. Orville-Thomas, J. chem. Physics **24**, 439 (1956).

²⁷⁾ Organic Electronic Spectral Data, Vol. I, Interscience Publishers, New York 1960.

zu einem starken mesomeren Effekt. Der Phosphoniumsubstituent **22** hat nur freie 3d-Orbitale. Ein etwa vorhandener mesomere Effekt des Phosphoniumsubstituenten muß also seine Ursache in einer Wechselwirkung der 2p-Elektronen des Aromaten mit den 3d-Elektronen des Phosphors haben.

Die Einführung des Phosphoniumsubstituenten in das Bis-biphenylen-penta-dienyl-Anion verschiebt die längstwellige Bande von 635 nach 570 m μ , die Einführung des Substituenten **20** dagegen von 635 bis 345 m μ . Der mesomere Effekt des Phosphoniumsubstituenten und damit die d π -p π -Wechselwirkung ist also deutlich kleiner als die p π -p π -Wechselwirkung beim Kohlenstoff. Wir beabsichtigen²⁸⁾, diesen Effekt quantitativ durch eine MO-Berechnung zu erfassen, indem wir für die C=P-Doppelbindung im Vergleich zur C=C-Doppelbindung in den Verbindungen **12** bzw. **14** ein kleineres Resonanzintegral verwenden.

Hudson²⁹⁾ zog aus dem Vergleich der Farben verschiedener Phosphin-Ylide ähnliche Schlüsse bezüglich der d π -p π -Wechselwirkung. Schiemenz³⁰⁾ untersuchte Phosphoniumsubstituenten am Dimethylanilin und konstatierte einen mesomeren Effekt auf Grund von d π -p π -Wechselwirkung. Er fand ferner, daß der Phosphoniumphosphor als Isolator zwischen zwei mesomeren Systemen wirkt. In den Phosphapolyenen darf daher das P-Atom als das Ende der Polyenkette angenommen werden.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn sind wir für wertvolle Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-Spektralgerät aufgenommen.

[3,3-Biphenylen-allyl]-triphenyl-phosphoniumperchlorat (**2b**)

a) 8 g fein gepulvertes *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* wurden in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran (THF) mit 34 ccm 0.6 n *Phenyllithium*-Lösung versetzt und 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3.5 g *Biphenylenvinylbromid* (9-Brommethylenfluoren)^{5,31)} in fester Form färbte sich die Mischung orangefarben. Wir rührten noch 20 Min. bei Raumtemperatur und zersetzten anschließend mit verd. *Perchlorsäure*. Der dabei anfallende Feststoff ließ sich aus Aceton/Äther umkristallisieren: 4 g (54%) farblose Nadeln vom Schmp. 231–233°.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} 318 m μ (log ϵ 4.10), 310 (4.14).

C₃₃H₂₆PJClO₄ (552.0) Ber. C 71.6 H 4.7 Gef. C 71.4 H 5.0

b) 13 g *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* wurden in 100 ccm THF mit 30 ccm 1 n *Phenyllithium*-Lösung versetzt und 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach gaben wir 1.3 g *Fluorenon* hinzu und zersetzten nach 2 Stdn. mit verd. *Perchlorsäure*. Der dabei anfallende Feststoff kristallisierte beim Behandeln mit heißem Äthanol und ließ sich aus Eisessig/Äther umkristallisieren. Ausb. 0.7 g (13%) **2b** vom Schmp. 228°, identisch mit dem nach a) dargestellten Perchlorat.

²⁸⁾ Herbert Fischer und G. Ege, in Vorbereitung.

²⁹⁾ R. F. Hudson, *Pure appl. Chem.* **9**, 371 (1964), und zwar S. 381.

³⁰⁾ G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2729.

³¹⁾ D. F. De Tar, E. Broderick, G. Foster und B. D. Hilton, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2183 (1950).

Biphenylenallyliden-triphenyl-phosphoran (3): Zur Lösung von **2b** in Methanol gaben wir einen Überschuß an Äthanol. *Lauge*, worauf ein orangefarbenes Produkt ausfiel. Nach Waschen mit Wasser und Methanol aus Benzol/Benzin ziegelrote Prismen vom Schmp. 204–206°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 445 m μ (log ϵ 4.34), 365 (3.81), 287 (4.17), 258 (4.56), 250 (4.59).

$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{P}$ (452.5) Ber. C 87.5 H 5.6 Gef. C 87.1 H 5.8 Mol.-Gew. 467 (Mechrolab in THF)

Reaktionen des Ylids 3

1.1;4.4-Bis-biphenylen-butadien-(1.3): 0.1 g **3** und 0.5 g *Fluorenon* wurden 5 Min. auf 220 bis 230° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzten wir mit 5 ccm Äther und filtrierten das Butadien ab. Aus Benzol/Äther 50 mg (64%), Schmp. 348–352°. IR- und UV-Spektrum stimmten mit den Spektren von authent. *Bis-biphenylen-butadien*⁷⁾ überein.

1.1;6.6-Bis-biphenylen-hexatrien-(1.3.5): 0.1 g **3** wurde 20 Stdn. in chromatographisch gereinigtem Xylol gekocht. Danach zogen wir das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierten den Rückstand aus Benzol um. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 330°, gleiches UV- und IR-Spektrum wie authent. *trans-Bis-biphenylen-hexatrien*⁸⁾.

Biphenylenacrolein: 0.1 g **3** wurde in Benzol mit 2 Moläquivv. *Dibenzoylperoxid* versetzt, wobei die orangefarbene Farbe sofort verschwand. Das Reaktionsprodukt bestand nach dem Dünnschichtchromatogramm zur Hauptsache aus einer Substanz, die den gleichen R_F -Wert und das gleiche UV-Spektrum wie *Biphenylenacrolein*⁹⁾ zeigte (λ_{max} 340, 328 m μ).

4-Brom-1.1-biphenylen-butadien-(1.3) (4): 2.9 g trockenes Piperidin wurden in 60 ccm THF mit 28 ccm 1.08 *n* *Phenyllithium*-Lösung 20 Min. unter Stickstoff gerührt. Nach Zusatz von 13 g *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* rührten wir abermals 40 Min., gaben dann 4.4 g *Biphenylenacrolein* zu, rührten weitere 20 Min. bei Raumtemperatur, versetzten mit Cyclohexan und schüttelten mehrmals mit Wasser aus. Ungelöste Anteile wurden abgetrennt und dann die Cyclohexan-Lösung nach Trocknen und Einengen an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion lieferte 0.2 g *4.4-Dibrom-1.1-biphenylen-butadien* (5) vom Schmp. 140°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 366 m μ (log ϵ 4.59), 348 (4.60), 334 (4.34), 271 (4.55), 261 (4.47), 251 (4.37), 240 (4.47).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (362.1) Ber. C 54.1 H 2.8 Gef. C 54.4 H 3.2 Mol.-Gew. 369 (Mechrolab in THF)

Als zweite gelbe Fraktion erschien die Bromverbindung **4**. Aus Cyclohexan 1 g (16%) gelbe Nadeln, Schmp. 135–137°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 352 m μ (log ϵ 4.56), 333 (4.61), 323 (4.34), 270 (4.55), 259 (4.47), 250 (4.42), 239 (4.53).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}$ (283.2) Ber. C 67.9 H 3.9 Gef. C 67.4 H 4.1 Mol.-Gew. 281 (Mechrolab in THF)

4.4-Dibrom-1.1-biphenylen-butadien (5): Aus 3.3 g *Tetrabromkohlenstoff* und 5.2 g *Triphenylphosphin* wurde in 100 ccm trockenem Methylenchlorid *Triphenylphosphin-dibrommethylid* dargestellt¹³⁾. Nach Zusatz von 1 g *Biphenylenacrolein* in 50 ccm Methylenchlorid rührten wir 2 Stdn. bei Raumtemperatur, zersetzten anschließend durch kräftiges Schütteln mit verd. Bromwasserstoffsäure und engten die organische Phase auf 10 ccm ein. Beim Verdünnen mit 20 ccm Methanol fielen 1 g (57%) gelbe, verfilzte Nadeln aus, die aus Benzol/Benzin bei 138 bis 139° schmolzen; keine Schmp.-Depression mit dem vorstehend erhaltenen **5**. Auch die IR-Spektren der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen stimmten überein.

[1.1-Biphenylen-pentadien-(1.3)-yl]-triphenyl-phosphonium-perchlorat (7): 2.6 g *Methyl-triphenyl-phosphonium-jodid* wurden in 40 ccm THF mit 6.6 ccm 1 *n* *Phenyllithium*-Lösung in

das Ylid übergeführt und dann mit 1 g der Bromverbindung **4** versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort tiefviolett. Nach 30 Min. Rühren bei Raumtemperatur zersetzten wir mit verd. *Perchlorsäure* und etwas Äther und schüttelten das THF mit viel Wasser aus. Die dabei anfallende halb feste Masse kristallisierte beim Aufkochen mit Äthanol. Aus Methanol/Aceton 0.5 g (25%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 207–208°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 355 m μ (log ϵ 4.55), 335 (4.56).

$C_{35}H_{28}P]ClO_4$ (579.1) Ber. C 72.7 H 4.9 Gef. C 72.3 H 4.8

Zur Lösung des *Perchlorats* in wenig Methylchlorid gaben wir 2–3 Moläquiv. *Piperidin* und verdünnten dann mit dem dreifachen Vol. Methanol. Dabei fiel das Ylid **6** in braunvioletten Prismen aus. Beim Versuch, es umzukristallisieren, zersetzte es sich unter Braunfärbung. Zur Aufnahme des UV-Spektrums wurde **7** in Methylchlorid mit 2 Moläquiv. *Piperidin* versetzt.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 531 m μ (log ϵ 4.47), 260 (4.47), 233 (4.48).

[*Bis-biphenylvinyl-methyl*]-*triphenyl-phosphonium-perchlorat* (**10**): 0.6 g *1.1;5.5-Bis-biphenyl-penten-(2)-diol-(1.5)* (**8**) und 0.6 g *Triphenylphosphin* wurden in 10 ccm Eisessig mit 3 ccm konz. *Salzsäure* 10 Min. im Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten versetzten wir mit 20 ccm 4*n* $HClO_4$, saugten den amorphen, farblosen Feststoff ab und wuschen ihn mit Äther. Aus Aceton/Äther 0.4 g (38%) farblose Prismen vom Schmp. 232–235°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 325 m μ (log ϵ 4.17), 313 (4.14).

$C_{47}H_{34}P]ClO_4$ (729.3) Ber. C 77.4 H 4.7 Gef. C 77.4 H 4.7

[*Bis-biphenylvinyl-methylen*]-*triphenyl-phosphoran* (**11**): 0.2 g **10** in der nötigen Menge Methylchlorid versetzten wir mit 1 Tropfen *Triäthylamin* und 5 ccm Methanol. Dabei fielen 0.15 g (89%) des Ylids **11** in glänzenden, schwarzvioletten Prismen vom Schmp. 173 bis 175° aus.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 574 m μ (log ϵ 4.50), 390 (3.88), 333 (4.42), 258 (5.02).

$C_{47}H_{33}P$ (628.8) Ber. C 89.8 H 5.3 Gef. C 89.6 H 5.4

1.1;5.5-Bis-biphenyl-pentadien-(1.4)-on-(3) (**12**): 0.13 g **11** wurden in Benzol mit 2 Moläquiv. *Dibenzoylperoxid* versetzt, wobei die violette Farbe in Orangegelb umschlug. Wir schüttelten mit 2*n* NaOH durch, dampften die Benzollösung nach dem Trocknen ein, chromatographierten den Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Cyclohexan (5:1) und erhielten 20 mg (25%) *Bis-biphenyl-pentadienon* (aus Benzol) vom Schmp. 230°. Misch-Schmp. mit authent. Keton¹⁸ 234°. Auch UV- und IR-Spektrum stimmten mit den Spektren des authent. Materials überein.

[*3.3-Bis-biphenylvinyl-allyl*]-*triphenyl-phosphonium-perchlorat* (**15**): 4.6 g *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 80 ccm THF rührten wir 20 Min. mit 10 ccm 1*n* *Phenyllithium-Lösung*, setzten unter Eiskühlung darauf 2 g *1.1;5.5-Bis-biphenyl-pentadien-(1.4)-on-(3)* in 50 ccm THF zu und rührten 1 Stde. bei Raumtemperatur. Die tiefviolette Mischung wurde anschließend in überschüss. 4*n* $HClO_4$ gegossen und mit Methylchlorid extrahiert. Nach kräftigem Durchschütteln mit 4*n* $HClO_4$ und dann mit Wasser trockneten wir die organische Phase und dampften sie ein. Der Rückstand wurde mehrmals mit siedendem Methanol extrahiert, wobei 0.3 g *Bis-biphenyl-pentadienon* ungelöst blieben. Der Methanolextrakt wurde eingedampft, der Rückstand in Methylchlorid aufgenommen und bis zur Trübung mit Äther versetzt. Nach einiger Zeit waren 0.6 g (18%) kleine, körnige, blaßgelbe Kristalle ausgefallen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylchlorid/Äther Schmp. 253–254°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 342 m μ (log ϵ 4.43), 262 (4.81), 254 (4.72), 234 (4.85).

$C_{49}H_{36}P]ClO_4$ (755.3) Ber. C 77.8 H 4.8 Gef. C 77.3 H 5.0

[*Bis-biphenylenvinyl-allyliden*]-triphenyl-phosphoran (**14**): 0.5 g **15** wurden in der nötigen Menge Methylenchlorid gelöst und mit 3 Tropfen *Triäthylamin* versetzt. Auf Zusatz von Methanol zu der violetten Lösung fielen 0.35 g (81%) dunkelviolette, glänzende Blättchen vom Schmp. 218–220° aus.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 554 m μ (log ϵ 4.61), 259 (5.30), 252 (5.12).

$C_{49}H_{35}P$ (654.8) Ber. C 90.0 H 5.3 Gef. C 89.9 H 5.3 Mol.-Gew. 673 (Mechrolab in THF)

1-Fluorenyl-1.1;5.5-bis-biphenylen-pentadien-(2.4) (**17a**): 1.0 g *1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)* wurde in 50 ccm THF unter Stickstoff mit 3 ccm 1 *n* Phenyllithium-Lösung 10 Min. gerührt und dann mit 0.9 g *9-Brom-fluoren* versetzt. Nach kurzer Zeit war die blaue Farbe des Anions praktisch verschwunden und wir versetzten mit verd. Salzsäure und etwas Äther. Die äther. Phase hinterließ nach Trocknen und Eindampfen einen Sirup, der aus Benzol/Benzol 0.8 g (55%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 209–210° lieferte.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 358 m μ (log ϵ 4.57), 342 (4.59), 330 (4.40), 302 (4.28), 292 (4.30), 269 (4.75), 258 (4.75), 243 (4.74).

NMR ($CDCl_3$): Multipllett bei $\tau = 2.50$ (27 Protonen), Singulett bei $\tau = 5.15$ (1 Proton). $C_{42}H_{28}$ (532.6) Ber. C 94.7 H 5.3 Gef. C 94.3 H 5.5 Mol.-Gew. 548 (Mechrolab in THF)

3-Fluorenyl-1.1;5.5-bis-biphenylen-pentadien-(1.4) (**17b**): Die Mutterlauge des vorstehend beschriebenen *1-Fluorenyl-pentadiens 17a* wurde an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Die Fraktionen mit λ_{max} 320 m μ lieferten aus Benzol/Benzin 0.1 g (7%) farblose Kristalle vom Schmp. 205–210°.

UV (CH_2Cl_2): 322 m μ (log ϵ 4.48), 306 (4.48).

NMR ($CDCl_3$): Multipllett bei $\tau = 2.50$ (24 Protonen), Dublett bei $\tau = 3.48$ (2 Protonen), Sextett bei $\tau = 4.22$ (1 Proton), Dublett bei $\tau = 5.23$ (1 Proton).

$C_{42}H_{28}$ (532.6) Ber. C 94.7 H 5.3 Gef. C 95.0 H 5.1

Bei etwa 160° wandelt sich die Verbindung in das Isomere **17a** um (UV, IR, Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel).

Tris-biphenylen-methylen-pentadien (?): 0.2 g des Rohproduktes der vorstehenden Reaktion in 15 ccm Pyridin wurden mit 0.5 ccm 4 *n* methanol. KOH versetzt und in die blaue Lösung bis zur Entfärbung Luft eingeleitet. Danach gossen wir in überschüss. verd. Salzsäure, wuschen den ausgefallenen Feststoff mit Methanol und kristallisierten aus Benzol/Benzin. Ausb. 20 mg orangefarbene Kristalle vom Schmp. 298–299°.

$C_{42}H_{26}$ (530.6) Ber. C 95.1 H 4.9 Gef. C 95.4 H 4.9 Mol.-Gew. 493 (Mechrolab in THF)

Mikrohydrierung mit Pd in Dioxan 3.1 Moläquiv. H_2 .

1.1;6.6-Bis-biphenylen-3-biphenylenvinyl-hexen-(1)-in-(4)-diol-(3.6) (**18**): 2.2 g *1.1-Biphenylen-propin-(2)-ol-(1)* wurden in 50 ccm trockenem Äther mit 20 ccm 1 *n* Phenyllithium-Lösung metalliert und dann zusammen mit 2.2 g *1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)-on-(3)* in 50 ccm Methylenchlorid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit verd. Salzsäure zersetzt und die organische Phase nach dem Trocknen eingedampft. Den Rückstand kochten wir mit Äthanol aus, wobei 0.4 g *Bis-biphenylen-pentadienon* ungelöst blieben, dampften den Äthanol-extrakt erneut ein und kristallisierten den Rückstand aus Benzol/Benzin um. Ausb. 1.6 g (58%) fast farblose Prismen vom Schmp. 233–235°.

$C_{44}H_{28}O_2$ (588.7) Ber. C 89.8 H 4.8 Gef. C 90.0 H 4.9

1.1-Bis-biphenylenvinyl-4.4-biphenylen-butatrien (**19**): 1.0 g **18** in 30 ccm absol. äther. HCl wurde mit 3 g wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 30 ccm äther. HCl versetzt. Die Lösung färbte

sich sofort tiefviolett, und nach kurzer Zeit fielen 0.7 g (75%) fast schwarze Prismen aus, die nach Waschen mit verd. Salzsäure, Methanol und Äther aus Benzol/Benzin den Schmp. 232–236° zeigten.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 565 m μ (log ϵ 4.61), 404 (4.49), 386 (4.49), 278 (4.70).

$C_{44}H_{26}$ (554.7) Ber. C 95.3 H 4.7 Gef. C 95.0 H 4.8

1.1;6.6-Bis-biphenylen-3-biphenylvinyl-hexatrien-(1.3.5) (16)

a) 0.38 g *Butatrien* 19 wurden in 30 ccm THF mit 100 mg Pd auf Kieselgel hydriert. Nach 45 Min. und Aufnahme von 1 Moläquiv. H_2 wurde das Hydrierungsprodukt an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan chromatographiert; die erste rote Fraktion gab aus Benzin/Benzol 20 mg orangefarbene Prismen vom Schmp. 195–196°.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 477 m μ (log ϵ 4.53), 459 (4.54), 385 (4.30), 370 (4.30), 270 (4.76).

$C_{44}H_{28}$ (556.7) Ber. C 95.0 H 5.0 Gef. C 94.7 H 5.3

b) 1.0 g *Diol* 18 nahm in 50 ccm THF bei Gegenwart von 1 g Lindlar-Katalysator innerhalb 50 Min. 1.1 Moläquiv. H_2 auf. Das Hydrierungsprodukt gab aus Methanol/Essigester/Wasser 0.4 g (40%) farblose Prismen vom Schmp. 204–205°.

$C_{44}H_{30}O_2$ (590.7) Ber. C 89.5 H 5.1 Gef. C 89.5 H 5.4

Die Umsetzung des vorstehend beschriebenen *Diols* mit *Zinn(II)-chlorid* in äther. HCl wie beim *Butatrien* 19 ergab zur Hauptsache das *Hexatrien* 16 (UV-Spektrum, Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel). Doch bewirkte eine geringe Verunreinigung an *Butatrien* 19, die auch nach Chromatographie an Kieselgel nicht restlos zu entfernen war, daß es nach Schmp. und IR-Spektrum nicht völlig mit dem nach Methode a) hergestellten *Hexatrien* übereinstimmte.

c) 0.15 g des *Ylids* 14 wurden mit 0.7 g *Fluorenon* 5 Min. auf 230° erhitzt, wobei die violette Farbe nach Rotbraun umschlug. Das Reaktionsprodukt chromatographierten wir an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol (2:1). Die erste rote Fraktion lieferte aus Cyclohexan/Benzin 35 mg (28%) rote Kristalle vom Schmp. 202–203°, Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Präparat 202°, UV- und IR-Spektrum übereinstimmend.

[318/65]