

Dieter Hellwinkel

Die Stereochemie organischer Derivate des fünf- und sechsbindigen Phosphors, I

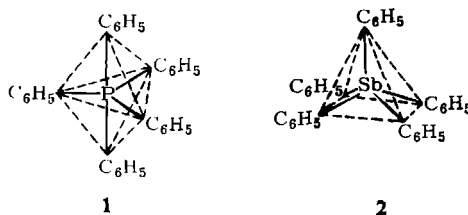
## Das Tris-biphenylen-phosphat-Anion und Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphoran

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 17. Mai 1966)

Durch Spaltung in optische Antipoden wurde die oktaedrische Struktur für das *Tris-biphenylen-phosphat-Anion* (5) gesichert. Die saure Zersetzung des optisch aktiven at-Komplexes 5, der die enorm hohe spezifische Drehung von  $[\alpha]_{578}^{24} : \pm 1930^\circ$  aufweist, ergibt optisch inaktives *Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphoran* (6). Das Verschwinden der optischen Aktivität im Phosphoran wird mit raschen Pseudorotationsprozessen zwischen trigonal-bipyramidalen und tetragonal-pyramidalen Konformationen D, D' bzw. E erklärt. Allgemeine Betrachtungen zur Stereochemie des pentavalenten Zustandes stehen mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang.

### Grundlagen

Die Röntgenstrukturuntersuchungen von *Wheatley*, denen zufolge für *Pentaphenylphosphoran* und wahrscheinlich auch für *Pentaphenylarsen* eine leicht verzerrte trigonal bipyramidale (1)<sup>1)</sup>, für *Pentaphenylantimon* eine nicht völlig reguläre tetragonal pyramidale Struktur (2)<sup>2)</sup> zutrifft, schienen die Fragen zur Stereochemie dieser



Verbindungsklasse endgültig beantwortet zu haben. Eine erste Studie in der Reihe der spirocyclischen Varianten des gleichen Verbindungstyps — von *Weiss*<sup>3)</sup> am *Phenyl-bis-biphenylen-antimon* (3, Z = Sb) unternommen — ergab auch hier die Gültigkeit des trigonal bipyramidalen Bauprinzips.

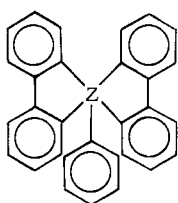
Es war daher umso auffälliger, daß die für Moleküle des Typs 3 unter Zugrundelegung des trigonal bipyramidalen Baues 4 zu fordernde Möglichkeit der Auftrennung

1) P. J. *Wheatley*, J. chem. Soc. [London] 1964, 2206.

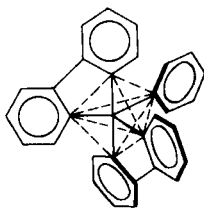
2) P. J. *Wheatley*, J. chem. Soc. [London] 1964, 3718.

3) J. *Weiss*, Heidelberg, Privatmitteil.

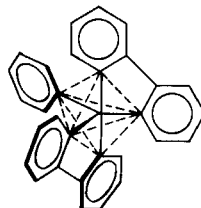
in optische Antipoden bisher nicht realisiert werden konnte. Sowohl direkte Spaltversuche als auch Umwege über optisch aktive Vorstufen sind ohne Erfolg geblieben<sup>4)</sup>.



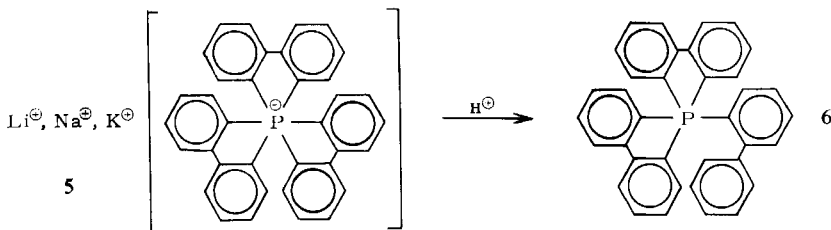
3, Z = P, As, Sb



4



Die Entdeckung einer neuen Klasse von Verbindungen mit sechsfach koordiniertem Phosphor — der *Tris-biphenylen-phosphate* 5<sup>5)</sup> — erlaubte es nun, diesen Fragenkomplex von einer ganz anderen Seite her anzugehen. Die *Alkali-tris-biphenylen-phosphate* 5 reagieren mit Protonen glatt zu *Bis-biphenylen-biphenylyl-(2)-phosphoran* (6), einem Vertreter des fünfbindigen Phosphors<sup>5)</sup>.



Den im Formelbild zum Ausdruck gebrachten chemischen Beziehungen entsprechen natürlich bestimmte strukturelle Zusammenhänge, so daß eine systematische Bearbeitung der Stereochemie der hexakoordinierten at-Komplexe gleichzeitig wichtige Fragen zur Stereochemie des pentavalenten Zustandes tangieren sollte. Es galt daher, zunächst Klarheit über die räumliche Anordnung der Liganden im Tris-biphenylen-phosphat-Komplex zu erlangen.

### Stereochemie des Tris-biphenylen-phosphat-Anions<sup>6)</sup>

Die formale Ähnlichkeit des *Tris-biphenylen-phosphat-Anions* (5) mit den Chelatkomplexen der Übergangsmetalle sprach für eine oktaedrische Struktur und damit für das Auftreten optischer Antipoden.

Bereits die ersten Spaltversuche mit Brucin-methojodid führten zum Erfolg. Beim Versetzen methanolischer Lösungen des Kalium- oder Lithium-tris-biphenylen-phosphats mit einer ebensolchen Lösung von Brucin-methojodid erhielt man eine weiße Fällung der beiden diastereomeren *Methylbrucinium-tris-biphenylen-phosphate* (*d,l*-7). Die anfänglichen Kristallisationsversuche mit Aceton erlaubten zunächst keine Anreicherung eines Diastereomeren. Nachdem aber erst einmal reines (–)-*Methylbrucinium-*

<sup>4)</sup> G. Wittig und E. Kochendörfer, Chem. Ber. 97, 741 (1964); G. Wittig und A. Maercker, ebenda 97, 747 (1964); G. Wittig und D. Hellwinkel, ebenda 97, 769 (1964).

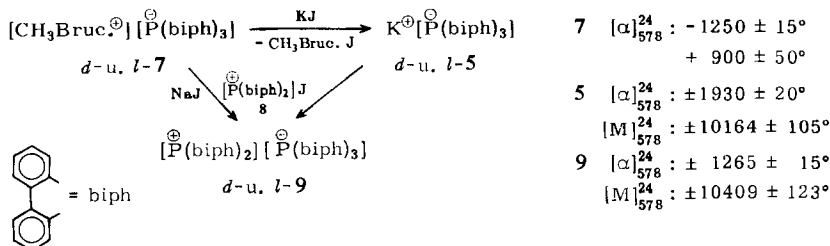
<sup>5)</sup> D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965); s. auch die folgenden Mitteilungen.

<sup>6)</sup> S. Kurzmittel.: D. Hellwinkel, Angew. Chem. 77, 378 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 356 (1965).

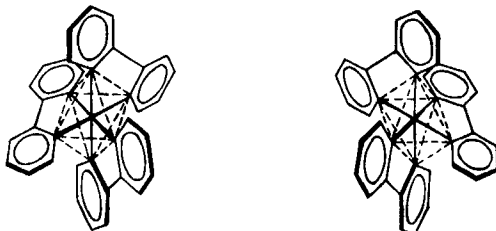
(-)-*tris-biphenylen-phosphat* (*l-7*) als Impfsubstanz zugänglich geworden war, genügte gewöhnlich zweimaliges Umkristallisieren des Diastereomeren-Gemisches aus Aceton zur Reindarstellung des linksdrehenden Methylbruciniumsalzes in ca. 25-proz. Ausbeute mit dem erstaunlich hohen Drehwert von  $[\alpha]_{578}^{24} : -1250 \pm 15^\circ$ . Nach Abtrennung aller kristallinen Anteile aus den acetonischen Mutterlaugen wurde das (-)-*Methylbrucinium*(+)-*tris-biphenylen-phosphat* (*d-7*) als viskose Masse erhalten, die beim Übergießen mit Methanol ein farbloses Pulver vom Zersetzungspunkt  $230^\circ$  ergab. Die höchsten Drehwerte streuten hier um  $[\alpha]_{578}^{24} : +900 \pm 50^\circ$ .

Die Umsetzungen der beiden Diastereomeren mit Kaliumjodid in Aceton lieferten in über 80-proz. Ausbeuten die enantiomeren *Kalium-tris-biphenylen-phosphate l-5* und *d-5*, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran spezifische Drehwerte von  $[\alpha]_{578}^{24} : \pm 1930 \pm 20^\circ$  zeigten. Aus diesen Werten ergeben sich außerordentlich hohe molekulare Rotationen von  $[M]_{578}^{24} : \pm 10164 \pm 105^\circ$ .

Die Reaktionen der Kaliumsalze *l-5* und *d-5* mit Bis-biphenylen-phosphoniumjodid (**8**) in Aceton/Methanol führten in etwa 90-proz. Ausbeuten zu den entsprechenden optisch aktiven *onium-at-Komplexen l-9* und *d-9*. Die gleichen Salze erhielt man, wenn man die diastereomeren Methylbruciniumsalze mit Natriumjodid spaltete, vom in Aceton unlöslichen Brucin-methojodid abfiltrierte und das Filtrat direkt mit einer methanolischen Lösung des Spirojodids **8** versetzte. *l-9* und *d-9* ließen sich aus Aceton optisch rein mit  $[\alpha]_{578}^{24} : \pm 1265 \pm 15^\circ$ , entsprechend  $[M]_{578}^{24} : \pm 10409 \pm 123^\circ$ , gewinnen.



Die optisch aktiven *Bis-biphenylen-phosphonium-tris-biphenylen-phosphate l-9* und *d-9* zeigen im Gegensatz zur racemischen Verbindung ein interessantes Kristallisationsphänomen. Engt man ihre Lösungen langsam ein, so entstehen zuerst lange seidige, farblose bis leicht gelbliche Nadeln, die nach Analyse und IR-Spektrum ein Mol. Kristallaceton enthalten und spezifische Drehwerte von  $[\alpha]_{578}^{24} : \pm 1225 \pm 20^\circ$  aufweisen. Übergießt man die Nadeln mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Aceton, so kann man unter dem Mikroskop, besonders beim Reiben mit einem Spatel, das Verschwinden der hellen Nadeln und die



*d-* und *l-5*

Neubildung kräftig gelber derber Kristalle beobachten, die wieder den bereits mitgeteilten höheren spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $\pm 1265 \pm 15^\circ$  zeigen und lösungsmittelfrei sind.

Durch die Aufspaltung in die optischen Antipoden ist die oktaedrische Struktur für das Tris-biphenylen-phosphat-Anion bewiesen.

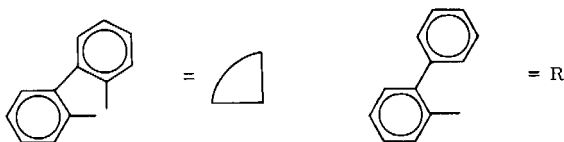
Damit erlangt der at-Komplex **5** aber eine über seine eigentliche Existenz hinausreichende Bedeutung, da die saure Zersetzung seiner optisch aktiven Formen möglicherweise einen Weg zu den lange vergeblich gesuchten optisch aktiven Phosphoranen erschließen könnte.

### Stereochemie des Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphorans (**6**)

Versetzte man eine Lösung von optisch aktivem Kalium-tris-biphenylen-phosphat in Aceton/Methanol mit einem Äquivalent wäßriger 1*n* Salzsäure, so entstand innerhalb weniger Minuten ein farbloser kristalliner Niederschlag des Phosphorans **6**, das die *optische Aktivität vollständig verloren hatte*. Die Versuche wurden mehrmals sowohl mit rechts- als auch mit linksdrehendem Material wiederholt, wobei besonders auf eine möglichst kurze Zeitspanne zwischen Säurezugabe und Messung der Drehung Wert gelegt wurde, um einer Racemisierung einer eventuell optisch aktiven Zwischenstufe zuvorzukommen. Selbst wenn diese kritische Zeitspanne nicht mehr als 15 Minuten betrug, konnte keine noch so geringe optische Aktivität gefunden werden.

Versuche bei tieferen Temperaturen — bei 0° — waren durch den Umstand erschwert, daß hierbei das auskristallisierende Phosphoran Spuren unumgesetzten at-Komplexes mitriß, die, da noch aktiv, die Messungen verfälschten. In diesen Fällen wurde der Niederschlag möglichst schnell aus Tetrahydrofuran/Methanol umgefällt, oder aus Aceton umkristallisiert und dann auf seine Drehung hin untersucht. Wiederum war keine optische Aktivität nachzuweisen. Die so erhaltenen inaktiven Fraktionen an Phosphoran **6** wurden durch Analysen, Mischproben und IR-Spektrenvergleiche mit einem authentischen Präparat identifiziert.

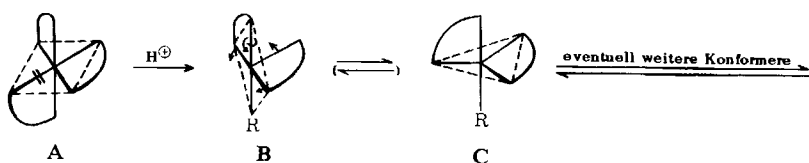
Welche Vorgänge sind für das überraschende und vollständige Verschwinden der optischen Aktivität beim Übergang von at-Komplex **5** zu Phosphoran **6** verantwortlich zu machen? Es lassen sich zwei Erklärungen finden, die an Hand anschaulicher Modelle diskutiert werden sollen. Dazu einige Vorbemerkungen: **A** symbolisiert die oktaedrische Struktur des at-Komplexes **5**; **B**, **C**, **D** und **E** sind verschiedene Raumformen des Phosphorans **6**. Der Übersichtlichkeit halber werden die Biphenylen-Gruppen durch einfache Kreisbögen ersetzt, während die Biphenyl-(2)-Gruppe durch R abstrahiert wird.



Da in dem Oktaeder **A** alle sechs P—C-Bindungen gleichwertig sind, kann die Spaltung an den Modellen willkürlich stets derart vorgenommen werden, daß möglichst einfache Bilder entstehen.

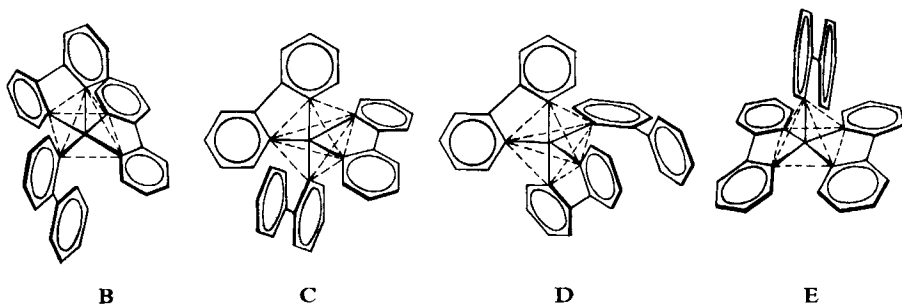
Im ersten Reaktionsschema wird bei Komplex **A**, wie angedeutet, die vom Zentralatom nach links vorne weisende Bindung gesprengt.

Schema I



Als primäres hypothetisches Reaktionsprodukt muß man eine *tetragonale Pyramide B* ins Auge fassen, die, wäre sie Reaktionsendstufe, optisch aktiv sein müßte. Dreht man nun die nach links hinten gerichtete Biphenylen-Gruppe um  $45^\circ$  in die Papierebene herein und spreizt gleichzeitig den von der senkrecht zur Papierebene liegenden Biphenylen-Gruppe eingeschlossenen CPC-Winkel von  $90^\circ$  auf  $120^\circ$ , wie es die Pfeile anzeigen, so erhält man den *achiralen*\*) *Typ C* einer *trigonalen Bipyramide*. Gleichgültig ob Strukturtyp **C** die Endstufe darstellte, oder ob sich daran noch weitere Konformationsgleichgewichte anreihen, wäre er, da achiral, für das Verschwinden der optischen Aktivität verantwortlich.

Konformationen der Schemata I und II\*\*)



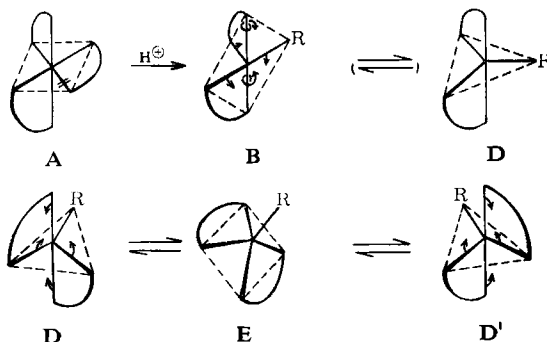
Eine weitere und — wie sich später herausstellen wird — die wahrscheinlichere Möglichkeit, das Verschwinden der optischen Aktivität zu erklären, bietet die folgende Ableitung. Der erste irreversible Schritt ist wieder die Aufspaltung einer Bindung am Oktaeder **A**. Es empfiehlt sich diesmal, die nach rechts vorne weisende zu wählen.

Als erstes Folgeprodukt entsteht auch hier eine *tetragonale Pyramide B*, die wegen der Gleichwertigkeit der ursprünglichen Oktaedervalenzen mit der im vorhergehenden Schema auftretenden identisch ist. Wird jetzt im Sinne der eingezeichneten Pfeile die nach rechts hinten zur Biphenylyl-Gruppe **R** führende äquatoriale Bindung um  $45^\circ$  in die Papierebene hereingedreht und gleichzeitig der Winkel zwischen den beiden

\*) Vgl. R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog (Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966)), die überzeugend für die Einführung des Begriffs „Chiralität“ — eingedeutscht „Händigkeit“ — zur Kennzeichnung derjenigen „Asymmetrie“ plädieren, die das Auftreten von Enantiomeren zur Folge hat.

\*\*\*) Die Biphenylyl-(2)-Gruppe ist relativ frei drehbar, wovon man sich auch an Kalottenmodellen überzeugen kann.

Schema II



Biphenylen-Gruppierungen von  $90$  auf  $120^\circ$  gespreizt, so entsteht die *chirale Form* einer *trigonalen Bipyramide (D)*. Wäre **D** die Endstufe des Spaltungsvorganges, so müßte die optische Aktivität noch voll erhalten sein.

Werden nun in der etwas umgezeichneten Form **D** — wie durch Pfeile angedeutet — die beiden  $120^\circ$ -Winkel zwischen den nach vorn weisenden Valenzen und der nach hinten zu R führenden Valenz um je  $15^\circ$  verkleinert und die beiden in der Papierebene liegenden axialen Bindungen um je  $15^\circ$  aus der Ebene nach vorn herausgeneigt, so erhält man eine *achirale tetragonale Pyramide E*<sup>7)</sup>, die die optische Aktivität annulliert.

Daraus folgt, daß das *Phosphoran 6* in Lösung entweder ausschließlich als *tetragonale Pyramide E* vorliegt, oder daß eine rasche *Gleichgewichtseinstellung* zwischen den *trigonalen Bipyramiden D* und *D'* über *E* (siehe Schema II) das stereochemische Geschehen bestimmt<sup>8)</sup>.

Es muß hervorgehoben werden, daß die beiden Racemisierungsschemata nur fiktive, im zeitlichen Nacheinander projizierte Momentbilder an sich dynamischer Geschehnisse geben, da in Wirklichkeit die Strukturveränderungen als Folge *synchroner* Abwinkelungsvorgänge zu verstehen sind.

In dem durch Schema II charakterisierten dynamischen Prozeß braucht die tetragonale Pyramide *E* durchaus nicht als relativ langlebige Spezies aufzutreten; das Verschwinden der optischen Aktivität ist bereits dann zwingend, wenn *E* lediglich einen angeregten Vibrationszustand<sup>9)</sup> von *D* — das heißt einen Übergangszustand

<sup>7)</sup> In *E* betragen die Winkel zwischen den äquatorialen Valenzen und der axialen Valenz  $105^\circ$ , die zwischen den äquatorialen Valenzen  $86.2^\circ$ . Es ist leicht einzusehen, daß sich diese spezielle quadratisch pyramidale Konformation unter allen anderen energetisch am wenigsten von den trigonalen Bipyramiden *D* und *D'* unterscheidet, da der Übergang zu ihr die geringsten mittleren Winkelveränderungen erfordert.

<sup>8)</sup> Inwieweit und ob überhaupt auch tetragonal-pyramidale Formen wie *B* eine andere als transitionäre Rolle spielen, kann nicht entschieden werden, ist aber bezüglich der optischen Phänomene vernachlässigbar, da Übergänge  $D \rightleftharpoons B$  nichts an den absoluten Konfigurationen ändern.

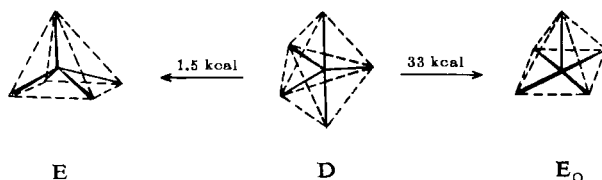
<sup>9)</sup> E. L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler und K. J. Packer, *Inorg. Chem.* **3**, 1303 (1964).

zwischen **D** und **D'** — darstellt, der selbstverständlich energetisch nicht allzu aufwendig sein darf<sup>10)</sup>.

Um angenäherte Vorstellungen über die energetischen Verhältnisse bei den für die obigen Racemisierungsschemata geforderten pentakoordinierten Molekülen zu erhalten, ist es mithin angebracht, einmal abzuschätzen, inwieweit die in Frage kommenden Strukturen mit den in erster Linie vom Biphenyl-System diktierten geometrischen Gegebenheiten vereinbar sind.

### Diskussion der energetischen und geometrischen Verhältnisse in Spirophosphoranen unter Einbeziehung allgemeiner Betrachtungen zur Stereochemie des pentavalenten Phosphors

Die „Elektronenkonfiguration größter Wahrscheinlichkeit“ für den pentavalenten Zustand entspricht einer  $sp^3d_{z^2}$ -Hybridisierung mit trigonal-bipyramidaler Bindungsanordnung, wohingegen die  $sp^3d_{x^2-y^2}$ -hybridisierte tetragonal-pyramidale Valenzanordnung nur um 3–4% weniger wahrscheinlich<sup>11)</sup> ist. Zu vergleichbaren Resultaten gelangt man mit einer Methode von *Zemann*<sup>12)</sup>, nach der die Stabilitätsverhältnisse von Koordinationspolyedern mittels einfacher elektrostatischer Modelle berechenbar sind, wenn man die van der Waals'schen Abstoßungen der Liganden untereinander vernachlässigt. Für den Fall des mit fünf einwertigen Resten in gleichen Abständen umhüllten Phosphors ergibt sich, daß die trigonal bipyramidale Valenzanordnung **D** zwar energetisch bevorzugt ist, daß aber die tetragonal pyramidale Anordnung **E**, bei der die Winkel zwischen den Basisvalenzen  $86.6^\circ$ , die zwischen der Axialvalenz und den Basisvalenzen  $104.1^\circ$  betragen, nur um etwa 1.5 kcal/Mol ungünstiger liegt. Es sei darauf hingewiesen, daß — wieder unter alleiniger Berücksichtigung des elektrostatischen Modells — die einem halben Oktaeder entsprechende tetragonale Pyramide **E<sub>o</sub>** bereits 33 kcal/Mol energiereicher ist als die trigonale Bipyramide **D**.



Zufolge der bindungstheoretischen Erwägungen dürften demnach Übergänge  $D \rightleftharpoons E$  uneingeschränkt möglich sein. Sehr viel nachhaltigeren Einfluß auf diese Prozesse sollten aber die sterischen Erfordernisse der mehr oder weniger raumbeanspruchenden Koordinanden ausüben.

Für alle mittels Elektronenbeugung oder Röntgenanalysen bisher aufgeklärten pentakoordinierten Moleküle der Phosphor-Gruppe sind *trigonal bipyramidale*

<sup>10)</sup> Ähnliche durch intramolekulare Pseudorotationsprozesse bewirkte Positionswechsel sind für das Phosphorpentafluorid (*R. S. Berry*, *J. chem. Physics* **32**, 933 (1960)) und für Fluorophosphorane vom Typ  $RPF_4$  (Zusammenfassung *R. Schmutzler*, *Angew. Chem.* **77**, 530 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 496 (1965)) nachgewiesen worden.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *J. W. Linnett* und *C. E. Mellish*, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 668 (1954); <sup>11b)</sup> vgl. auch: *R. J. Gillespie*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 4672.

<sup>12)</sup> *J. Zemann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **324**, 241 (1963).

Strukturcharakteristika<sup>13)</sup> ermittelt worden, die sich durch unterschiedliche Längen der axialen und äquatorialen Bindungen auszeichnen. Das im festen Zustande *tetragonal pyramidal* auftretende Pentaphenylantimon stellt hier eine Ausnahme dar, die allem Anschein nach weniger einen Widerspruch zu der prinzipiell größeren Stabilität der trigonalen Bipyramide als eine Folgeerscheinung der Kristallpackung ausdrückt.

	PF <sub>5</sub> <sup>14)</sup>	PCl <sub>5</sub> <sup>15)</sup>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	SbCl <sub>5</sub> <sup>15)</sup>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2)</sup>
$\frac{d_{ax}}{d_{äq}}$	1.03–1.04	1.05–1.1	1.07	—	1.03–1.05	(1.0)

Daß die Abstandsdifferenzen einen grundlegenden Wesenszug der sp<sup>3</sup>d<sub>2z</sub>-Hybridisierung widerspiegeln, geht aus einer theoretischen Arbeit von Cotton<sup>16)</sup> hervor, nach der in der Tat unterschiedliche Bindungsstärken ( $\Delta = 10-30\%$ ) — die ja in der Regel umgekehrt proportional den Bindungslängen sind — für die fraglichen Valenzpaare errechenbar sind. Sicherlich ist auch das Bestreben zur Ausbildung möglichst gleicher Ligand-Ligand-Abstände — insbesondere bei großen Gruppen — von Bedeutung, das zwangsläufig zu einer Differenzierung der Ligand-Zentralatom-Valenzen führen muß<sup>17)</sup>. Man kann auch argumentieren, daß die axialen Bindungen durch die in den relativ kleinen Winkeln von 90° dazu liegenden äquatorialen Bindungen abgestoßen und damit gedehnt werden, während jene sich selbst, wegen der großen trigonalen Winkel, nicht beeinflussen<sup>11b)</sup>.

Bei den hier zur Debatte stehenden cyclischen Phosphoranen (3, 6) sind jeweils eine axiale und eine äquatoriale Valenz des pentavalenten Phosphors an eine symmetrische zweizählige Biphenylen-Gruppe gebunden. Daß auch hier trotz des Vorliegens *symmetrischer Ringliganden* aller Wahrscheinlichkeit nach *ungleiche* Bindungsabstände zu berücksichtigen sind, folgt aus zwei neueren Röntgenstrukturuntersuchungen an vergleichbaren Systemen<sup>3, 18)</sup>. Daraus läßt sich ein schwerwiegendes theoretisches Argument zu Gunsten der ohnehin aus den vorstehenden Experimenten folgenden *Konformationsstabilität* der spirocyclischen Verbindungen ableiten.

Da in Phosphoranen vom Typ 3, 6 die streng symmetrischen Biphenylen-Einheiten auf Grund der differierenden P—C-Bindungslängen in eine — bezüglich der Bindungswinkel und -abstände — unsymmetrische Bindungssituation gezwungen sind, herrscht in diesen Molekülen ein Spannungszustand, der zum Ausgleich drängt. Eine Span-

13) Die Penta-*p*-tolyl-Derivate des Phosphors, Arsens und Antimons zeigen in Lösung im Protonenresonanzspektrum nur ein einziges Methylsignal, was auf rasche Gleichgewichtsvorgänge zwischen trigonal-bipyramidalen und tetragonal-pyramidalen Konformationen hindeutet. *D. Hellwinkel*, *Angew. Chem.* **78**, 749 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 725 (1966).

14) *O. L. Hersh*, Dissertat., Univ. of Michigan, Ann. Arbor, Michig. 1964; *L. S. Bartell* und *K. W. Hansen*, *Inorg. Chem.* **4**, 1775 (1965).

15) *M. Rouault*, *Ann. Physique, Ser. 11*, **14** 78 ff. (1940). Nach Angaben des Autors sind die darin berichteten Werte mit großen Unsicherheiten behaftet.

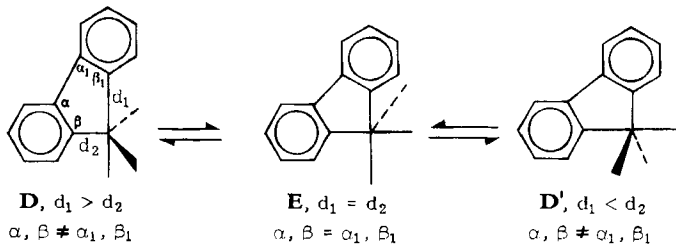
16) *F. A. Cotton*, *J. chem. Physics* **35**, 228 (1961).

17) Der daraus sich ergebende obere Grenzwert des Quotienten  $\frac{d_{ax}}{d_{äq}} = \sqrt{4 \cdot \sin^2 60^\circ - 1} = 1.41$  wird wohl deshalb in keinem Falle erreicht, weil die Streckung der beiden axialen Bindungen zu Lasten der elektrostatischen Energie des Koordinationspolyeders geht und dadurch beeinträchtigt wird.

18) *W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca* und *F. Ramirez*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 127 (1965).



nungsentlastung ist dann möglich, wenn die Verbindungen *ausschließlich* in der — gleichlange P—C-Bindungen aufweisenden — tetragonal pyramidalen Konformation **E** vorliegen, oder wenn schnelle Übergänge zwischen den beiden spiegelbildlichen trigonal bipyramidalen Konformationen **D**, **D'** die unterschiedlichen Abstände mitteln, wobei **E** als Übergangszustand anzusehen ist.



Zur Abgrenzung der beiden Möglichkeiten sind einige geometrische Plausibilitätsbetrachtungen am Platze, die aufzeigen sollen, mit welchen sterischen Anforderungen das Auftreten der Konformation **E** verbunden ist.

Aus der Geometrie des ungestörten Biphenyl-Systems geht hervor, daß jede Verknüpfung in 2,2'-Stellung mit einem bivalenten Rest — im Falle der Phosphorane mit  $R_3P\langle$  — gewisse Winkelverzerrungen mit sich bringt.



In erster Näherung kann man annehmen, daß die notwendigen Moleküldeformationen in der Weise erfolgen, daß die Winkelspannungen auf möglichst viele Winkel des Biphenyl-Systems, namentlich aber die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , gleichmäßig verteilt werden. Bringt man unter diesen Voraussetzungen verschiedene CPC-Winkel  $\omega$  in Ansatz<sup>19)</sup>, so findet man einen optimalen Wert von  $85.2^\circ$ , bei dem  $\alpha$  und  $\beta$  gleich  $113.7^\circ$  sind, also um gleiche Beträge  $\Delta\alpha, \beta = 6.3^\circ$  von den idealen  $120^\circ$ -Winkeln abweichen<sup>20)</sup>. Der so errechnete vorteilhafteste CPC-Winkel von  $85.2^\circ$  für das *Phosphorfluoren-System* stimmt sehr gut mit den bereits auf anderen Wegen erhaltenen Werten von  $86.2^\circ$  (vgl. S. 3633) bzw.  $86.6^\circ$  (vgl. S. 3634) für die Winkel zwischen den äquatorialen Valenzen der *tetragonalen Pyramide* überein, die ja ebenfalls aus Minimierungen energetischer Erfordernisse hervorgegangen sind. Da in der trigonalen Bipyramide **D** CPC-Winkel von  $90^\circ$  auftreten, ist einzusehen, daß der Konformationswechsel **D**  $\rightarrow$  **E** auf Grund der Winkelverhältnisse eine geringe Spannungsentlastung ermöglicht und dadurch etwas gefördert oder zumindest nicht beeinträchtigt werden sollte.

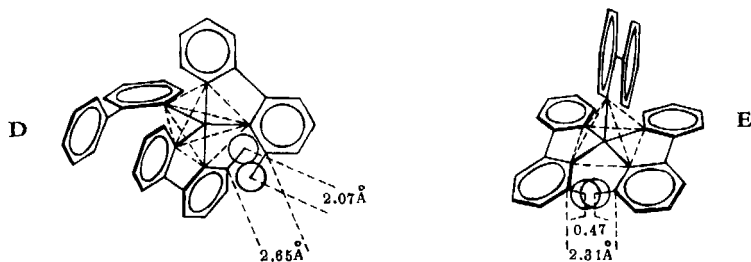
<sup>19)</sup> Als P—C-Abstand wurde das Mittel aus äquatorialer ( $1.85\text{\AA}$ ) und axialer ( $1.987\text{\AA}$ ) Distanz des Pentaphenylphosphorans ( $=1.91\text{\AA}$ )<sup>1)</sup> eingesetzt, da die tetragonale Pyramide **E** als eine Mittelung der Strukturen **D** und **D'** angesehen werden kann.

<sup>20)</sup> Inwieweit sich die dann noch verbleibenden Ringspannungen weiter auf die Benzolringe selbst verteilen können, soll hier unberücksichtigt bleiben.

Wesentlich ungünstigere Verhältnisse ergeben sich für das zuvor formulierte Racemisierungsschema I (S. 3632), das jetzt dank der gegebenen Voraussetzungen mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für die darin geforderte *achirale trigonale Bipyramide C*, deren äquatorial angeordnete Biphenylen-Gruppe den Winkel  $120^\circ$  einschließt, errechnet man Winkel von  $81.7$  bzw.  $128.3^\circ$  für  $\beta$  und  $\alpha$ , das heißt Abweichungen um nahezu  $40!$  bzw.  $8^\circ$  von den idealen Werten des Biphenyl-Systems. Insbesondere die Abweichung  $\Delta\beta = 38.3^\circ$  ist zu groß, als daß dem Strukturtyp C irgendeine Bedeutung — wenn auch nur als Übergangszustand — zukommen könnte. Darüber hinaus wäre bei einem CPC-Winkel von  $120^\circ$  die Biphenylen-Gruppe nach *außen* abgewinkelt, was zu einer starken, zusätzliche Energie verlangenden Wechselwirkung zwischen dem 6- und dem 6'-ständigen Wasserstoff führen würde.

Demnach bleibt für das Verschwinden der optischen Aktivität bei der Zersetzung des optisch aktiven at-Komplexes **5** nur noch die Erklärung gemäß Schema II.

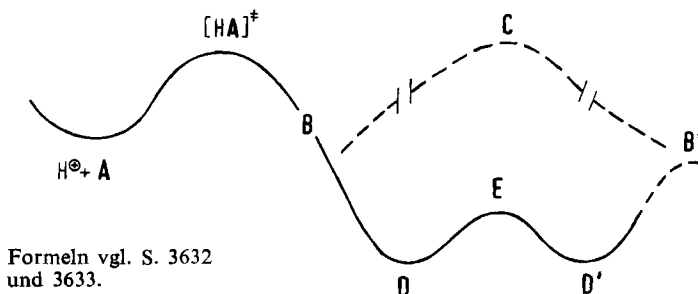
In der trigonal bipyramidalen Konformation **D** dieses Schemas sind nur geringfügige Überschneidungen der Wirkungssphären der beiden Biphenylen-Gruppen — bzw. deren Wasserstoffatome — zu erwarten. Eine genaue Berechnung zeigt aber für die tetragonal pyramidale Konformation **E** starke Durchdringungen der Wirkungsradien der zu den P—C-Bindungen *ortho*-ständigen Wasserstoffatome <sup>21)</sup> an.



Damit ist ausgeschlossen, daß das Phosphoran-Molekül über größere Zeiträume diese Geometrie besitzt, das heißt **E** kann allenfalls die Funktion eines *Übergangszustandes* zwischen den beiden Konformationen **D** und **D'** erfüllen. Selbstverständlich ist **E** nur eine Annäherung an den wirklichen Übergangszustand, da wegen der großen Nachbarschaft der Wasserstoffatome beträchtliche Deformationen des Strukturidealtyps notwendig sind, die allerdings auf zahlreiche Bindungswinkel und -abstände aufgeteilt werden können.

Die Zusammenfassung der experimentellen Daten mit den theoretischen Überlegungen erlaubt folgende schematische Darstellung des Abbaus des optisch aktiven at-Komplexes **5** bzw. **A** zum Phosphoran **6** bzw. **D**, **D'**.

<sup>21)</sup> Die kürzesten C—C-Abstände zwischen zwei Biphenylen-Gruppen unterscheiden sich in den beiden Konformationen nicht allzusehr —  $2.65 \text{ \AA}$  in **D** und  $2.31 \text{ \AA}$  in **E**. In **E** sind aber die kritischen C—H-Valenzen einander entgegengerichtet, wodurch sich die beiden Wasserstoffzentren bis auf  $0.47 \text{ \AA}$  annähern. In **D** weisen diese Bindungen aneinander vorbei, so daß die Wasserstoffatome mit einem Kernabstand von etwa  $2.07 \text{ \AA}$  nebeneinander zu liegen kommen.



1. Nach dem Angriff eines Protons entsteht über eine im Energieprofil nicht genau lokalisierbare tetragonal pyramidale Konformation **B** die trigonal bipyramidale Konformation **D** des Phosphorans **6**, die noch chiral ist und daher optisch aktiv sein muß. Die Einbeziehung der achiralen trigonal bipyramidalen Struktur **C**, die die optische Aktivität direkt aufheben würde, erscheint wegen der damit verbundenen großen Winkelspannungen sehr unwahrscheinlich.

2. Struktur **D** kann in einem raschen reversiblen Pseudorotationsprozeß über eine aktivierte achirale Konformation **E** in ihren Antipoden **D'** übergehen, womit die optische Aktivität annulliert ist.

3. Strukturtyp **E** ist zwar in jeder Hinsicht kaum weniger stabil als Strukturtyp **D**; da aber in **E** erhebliche Pressungen der zu den P—C-Bindungen *ortho*-ständigen Wasserstoffe auftreten, kann diese Konformation, bzw. eine wegen der Notwendigkeit des Ausgleichs sterischer Behinderungen deformierte Variante davon, lediglich als Übergangszustand angesehen werden.

4. Spirophosphorane sind demnach generell als trigonale Bipyramiden anzusehen, die *in Lösung* fortwährend Konfigurationsumkehr über einen tetragonal pyramidal konformierten Übergangszustand erleiden. Im *festen Zustand*, in dem die Moleküle den einengenden Bedingungen eines Kristallgitters unterworfen sind, sollten derartige Pseudorotationsprozesse unterbleiben und beide Konfigurationen **D** und **D'** stabil sein.

Es versteht sich von selbst, daß die hier gezeigten Modelle lediglich Strukturidealtypen darstellen, die realiter gemäß optimaler Kompromisse zwischen den hauptsächlich strukturbeeinflussenden Faktoren — elektrostatische Energien, Winkelspannungen, Berührungsradien und im festen Zustand Gitterenergien — abgefälscht sind.

Herrn Professor Dr. G. Wittig danke ich herzlich für die nachhaltige ideelle und materielle Förderung dieser Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Die polarimetrischen Messungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter 0.005° der Firma Carl Zeiss ausgeführt.

### Stereochemie des Tris-biphenyl-phosphat-Anions

#### *Kalium-tris-biphenyl-phosphat (5)*

a) Aus dem Spirosalz **8**<sup>5)</sup>: 11 g (27 mMol) 2.2'-Dijod-biphenyl wurden in 100 ccm Äther mit 54 mMol *n*-Butyllithium in Petroläther 3 Stdn. stengelassen. Nach Zugabe von 10.2 g (22 mMol) **8** versetzte man mit 100 ccm Tetrahydrofuran und rührte 24 Stdn. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der filtriert, mit Äther gewaschen und dann in wenig Methanol gelöst wurde. Nach Filtrieren gab man eine gesätt. methanol. KJ-Lösung zu, worauf momentan ein dicker weißer Niederschlag des Kaliumsalzes **5** ausfiel. 7.4 g (64%). Zur Analyse kristallisierte man aus Aceton/Äther oder besser aus Tetrahydrofuran um. Die Substanz zersetzte sich erst bei Temperaturen über 300°!

$\text{KC}_{36}\text{H}_{24}\text{P}$  (526.6) Ber. C 82.09 H 4.59 P 5.88 Gef. C 81.86 H 4.67 P 5.82

b) Aus  $\text{PCl}_5$ : Zu einer Lösung von 9.8 mMol 2.2'-Dilithium-biphenyl in 30 ccm Äther und 10 ccm Petroläther gab man 30 ccm Tetrahydrofuran und kühlte dann auf  $-70^\circ$ . Nach Zugabe von 0.6 g (2.8 mMol)  $\text{PCl}_5$  ließ man den Ansatz auftauen, wobei sich im Verlauf von 24 Stdn. eine bräunliche Lösung mit farblosem Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und durch Fällungen mit *onium*-Salzen als *at*-Komplex **5** identifiziert. Das Produkt wurde in Methanol glatt gelöst und mit einer gesätt. methanol. KJ-Lösung versetzt, wonach 0.3 g (0.57 mMol) oder 20% Kaliumsalz **5** auskristallisierten. Eigenschaften wie unter a).

*Antipoden-Trennung von 5*: 18.2 mMol des Lithium- oder Kaliumsalzes **5** wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 9.75 g *Brucin-methojodid*<sup>22)</sup> (18.2 mMol) in 300 ccm Methanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und dreimal aus Aceton umkristallisiert. Der Drehwert des soweit gereinigten Produktes *l-7* (4.6 g, 27%) lag bei  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1250 \pm 15^\circ$  ( $c = 0.7-1.0$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und konnte durch weiteres Umkristallisieren nicht verbessert werden. Zur Analyse trocknete man die Substanz bei  $120^\circ$  i. Hochvak. Schmp.  $230^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 1/2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (926.1) Ber. C 79.75 H 6.09 N 3.02  
Gef. C 79.65 H 6.14 N 2.91

Die aceton. Mutterlaugen des linksdrehenden Diastereomeren *l-7* wurden mehrmals unter Zusatz von Aceton eingeeengt, bis sich keine Kristalle mehr abschieden. Die zurückbleibende viskose Masse wurde mit Methanol angerieben und ergab so 2.35 g (14%) einer amorphen Substanz *d-7* vom Zers.-P.  $230^\circ$  und mit der spez. Drehung von  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+868^\circ$  ( $c = 0.827$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die rechtsdrehenden Diastereomeren *d-7* verschiedener Ansätze zeigten größere Schwankungen ihrer Drehwerte, die um  $+900 \pm 50^\circ$  streuten. Zur Analyse gelangte ein Präparat mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+962^\circ$  ( $c = 0.8575$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$  (913.1) Ber. C 79.58 H 6.07 N 3.07  
Gef. C 79.41 H 6.24 N 2.96

*Umsetzung der Methylbruciniumsalze l-7 und d-7 mit KJ*: 523 mg (0.56 mMol) *l-7* vom Drehwert  $-1205^\circ$  dampfte man mit 80 ccm einer gesätt. aceton. Kaliumjodid-Lösung auf

<sup>22)</sup> Durch 2stdg. Kochen von Brucin mit überschüss. Methyljodid hergestellt und aus Wasser umkristallisiert.

etwa 15 ccm ein. Hierbei bildete sich ein Niederschlag von Brucin-methojodid, von dem abgesaugt wurde. Das klare Filtrat versetzte man mit wäbr. *KJ*-Lösung, wonach ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Absaugen wurde mit viel Wasser und dann mit Äther gewaschen und 1 Stde. bei 110° getrocknet. Ausb. 260 mg (88%) (*-*)-Kalium-tris-biphenylen-phosphat (*l-5*) mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1842^\circ$  ( $c = 0.495$  in Aceton). Zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran ergab reines Produkt vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1930 \pm 20^\circ$  ( $c = 0.4-0.6$  in Aceton).  $[M]_{578}^{24}$ :  $-10164 \pm 105^\circ$ .

$\text{KC}_{36}\text{H}_{24}\text{P}$  (526.6) Ber. C 82.09 H 4.59 P 5.88 Gef. C 81.10 H 4.90 P 5.66

Auf die gleiche Weise erhielt man aus 1.7 g (1.86 mMol) *d-7* vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+955^\circ$  738 mg (75%) rechtsdrehendes Kaliumsalz *d-5*, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran ebenfalls Drehwerte von  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+1930 \pm 20^\circ$  ( $c = 0.5-0.7$  in Aceton) zeigte,  $[M]_{578}^{24}$ :  $+10164 \pm 105^\circ$ .

$\text{KC}_{36}\text{H}_{24}\text{P}$  (526.6) Ber. C 82.09 H 4.59 P 5.88 Gef. C 81.91 H 4.79 P 5.81

Umsetzung der optisch aktiven Kaliumsalze mit Spirosalz **8**: 52.6 mg (0.1 mMol) *d-5* vom Drehwert  $+1930^\circ$  wurden in Methanol mit 50.8 mg (0.11 mMol) **8** versetzt. Nach dem Absaugen lagen 68.5 mg (83%) *onium-at-Komplex d-9* mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+1198^\circ$  ( $c = 0.8$  in Dimethylformamid) vor.

Die gleichermaßen durchgeführte Reaktion mit dem linksdrehenden Kaliumsalz führte zu 96% des linksdrehenden *onium-at-Komplexes l-9* mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1186^\circ$  ( $c = 0.77$  in Dimethylformamid).

Reaktionen der Diastereomeren *l-7* und *d-7* mit *NaJ* und **8**: 1.1 g (1.19 mMol) *l-7* mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1242^\circ$  behandelte man in Aceton mit *NaJ*. Nach Absaugen des Brucin-methojodids versetzte man das Filtrat mit einer Lösung von 0.8 g **8** in Äthanol, worauf fast farblose Nadeln von *l-9* auskristallisierten. Ausb. 0.866 g (83%),  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1225 \pm 20^\circ$  ( $c = 0.7-0.9$  in Dimethylformamid),  $[M]_{578}^{24}$ :  $-10792 \pm 176^\circ$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{P}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (881.0) Ber. C 85.89 H 5.26 P 7.03 Gef. C 86.29 H 5.53 P 7.32

Im IR-Spektrum erkennt man bei 1710/cm eine kräftige Carbonylbande. Beim Übergießen der Nadeln mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Aceton und Reiben mit einem Spatel wandelten sich die leicht gelblichen Nadeln in einen derben, kräftig gelben Niederschlag um;  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1265 \pm 15^\circ$  ( $c = 0.8-1.0$  in Dimethylformamid),  $[M]_{578}^{24}$ :  $-10409 \pm 123^\circ$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{P}_2$  (822.9) Ber. C 87.57 H 4.90 P 7.53 Gef. C 87.56 H 5.06 P 7.46

Nach dem gleichen Schema erhielt man aus 2.1 g (2.3 mMol) rechtsdrehendem Methylbruciniumsalz mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+860^\circ$  1.27 g (63%) rechtsdrehenden *onium-at-Komplex d-9* vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+1060^\circ$ . Aus Aceton kamen hier zuerst Fraktionen mit Drehwerten um  $+200^\circ$ , die verworfen wurden. Die darauf folgenden Kristallisate bildeten Nadeln, die bei längerem Stehenlassen unter dem Solvens, besonders beim Reiben, in derbere Kristalle übergangen.  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+1265^\circ$  ( $c = 0.8-1.0$  in Dimethylformamid),  $[M]_{578}^{24}$ :  $+10409 \pm 123^\circ$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{P}_2$  (822.9) Ber. C 87.57 H 4.90 P 7.53 Gef. C 87.37 H 4.93 P 7.55

### Stereochemie des Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphorans (6)

Säurezersetzung der optisch aktiven Kalium-tris-biphenylen-phosphate *d-5* und *l-5*: 123 mg (0.234 mMol) Kaliumsalz vom Drehwert  $-1930^\circ$  wurden in einigen Tropfen Aceton gelöst und mit 0.3 mMol wäbr. *n HCl* in 25 ccm Methanol versetzt. Im Verlauf von wenigen Min. begann die Kristallisation des Phosphorans **6**, die durch Reiben vervollständigt wurde. Nach

15 Min. saugte man ab und erhielt so 99 mg (86 %) **6**, das *optisch inaktiv* war. (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich.)

$C_{36}H_{25}P$  (488.5) Ber. C 88.50 H 5.16 Gef. C 88.15 H 5.50

210 mg (0.4 mMol) *Kaliumsalz* vom Drehwert  $+1930^\circ$  wurden wie oben bei  $0^\circ$  mit 0.5 mMol *nHCl* zersetzt. Dabei entstanden im Verlauf von 20 Min. 148 mg (76 %) *Phosphoran 6*, das noch eine spez. Drehung von  $+8^\circ$  zeigte. Die Verfärbung der Substanz am Licht bewies, daß offenbar nicht umgesetzter *at-Komplex d-5* mit ausgefällt worden war, der für die geringe Drehung verantwortlich zu machen war. Die Substanz wurde daher in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst und mit Methanol versetzt. Nach 10 Min. wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und vermessen. Jetzt war das *Phosphoran 6* völlig inaktiv (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich).

$C_{36}H_{25}P$  (488.5) Ber. C 88.50 H 5.16 Gef. C 88.48 H 5.34

Die Versuche zu dieser Reihe wurden mehrmals wiederholt; es konnte jedoch in keinem Fall eine optische Aktivität des *Phosphorans* gefunden werden.

[213/66]