

Dieter Hellwinkel

Die Stereochemie organischer Derivate des fünf- und sechsbindigen Phosphors, II¹⁾

Über ein erstes optisch aktives Pentaarylphosphoran

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Mai 1966)

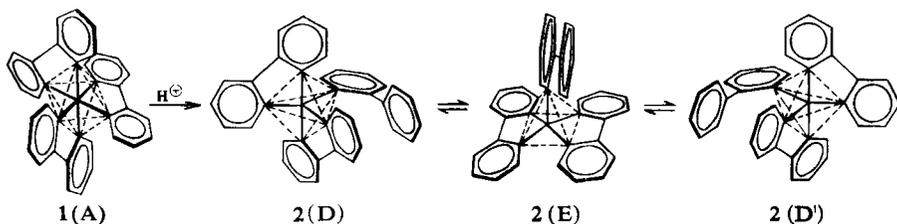
Die partiell stereospezifisch verlaufenden sauren Spaltungen der optisch aktiven at-Komplexe *d*- und *l*-**10** ($[\alpha]_{578}^{24} : \pm 1870 \pm 30^\circ$; $[M]_{578}^{24} : \pm 10110 \pm 162^\circ$) führten erstmals zu optisch aktiven Pentaarylphosphoranen *d*- und *l*-**11** ($[\alpha]_{578}^{24} : \pm 94 \pm 1^\circ$; $[M]_{578}^{24} : \pm 472 \pm 5^\circ$), für die fluktuierende Strukturen wahrscheinlich gemacht werden konnten. Die Anreicherung und Reindarstellung der Enantiomeren wurde durch das Mitwirken einer spontanen Racematspaltung — die sich zu einer präparativen Trennung ausbauen ließ — wesentlich erleichtert.

Voraussetzungen

Wie aus der ersten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ hervorgeht, ist auch der bisher aussichtsreichste Versuch zur Darstellung eines optisch aktiven Phosphorans — die Säurezersetzung des optisch aktiven at-Komplexes **1** — ohne das gewünschte Ergebnis geblieben. Aus der Interpretation des Fehlschlages haben sich aber so präzise Vorstellungen über die ihn begründenden stereochemischen Prozesse ergeben, daß für die weitere Verfolgung des Problems kein allzugroßer Spielraum mehr blieb.

Als Kernstück der Reaktionsfolge, die letztlich das Verschwinden der optischen Aktivität bewirkt hatte, war ein rasch verlaufender Pseudorotationsvorgang zwischen den trigonal bipyramidalen Konformationen **D** und **D'** des Phosphorans **2** herausgestellt worden, der einen tetragonal pyramidal strukturierten Übergangszustand **E** einschloß.

Schema I

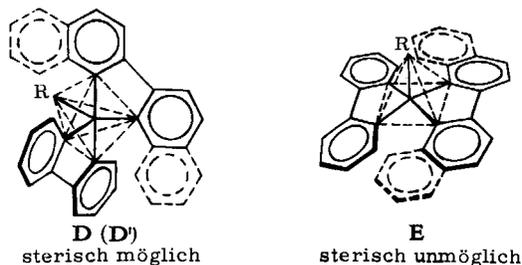


Aus Schema I lassen sich grundsätzlich drei Möglichkeiten ableiten, die Chiralität*) und damit die optische Aktivität im Zersetzungsprodukt, dem Phosphoran **2** bzw. $D \xrightleftharpoons{E} D'$, zu bewahren.

*) Vgl. R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).

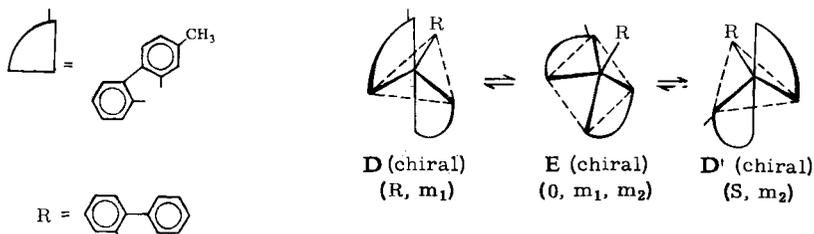
¹⁾ I. Mitteil.: D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **99**, 3628 (1966), vorstehend.

Da in der tetragonalen Pyramide E bereits starke Pressungen der zu den P—C-Bindungen *ortho*-ständigen Wasserstoffatome auftreten, sollten größere Substituenten wie Methyl- oder gar Benzo-Gruppen in dieser Position den Zustand E und damit den Racemisierungsvorgang $D \rightleftharpoons D'$ unmöglich machen.



Den gleichen Effekt müßten, wenn auch in geringerem Maße, sterisch aufwendigere Reste wie α -Naphthyl- und Anthryl-(9)-Gruppen an Stelle der relativ frei beweglichen Biphenyl-(2)-Gruppe bewirken. Beide Methoden zielen somit auf eine Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Konformation hin.

Eine dritte Möglichkeit trägt der Tatsache Rechnung, daß die unsymmetrische Substitution eines Biphenylen-Restes im Phosphoran 2 ein zusätzliches Chiralitätselement ins Spiel bringt, das auch in E, d. h. im Rahmen des Umlappvorganges $D \xrightleftharpoons{E} D'$, nicht mehr eliminiert wird. D und D' sind zwar bezüglich der Ringanordnungen noch immer Antipoden, da aber der Substituent in D axial, in D' äquatorial angeordnet ist, gilt die Bild-Spiegelbild-Beziehung nicht mehr.

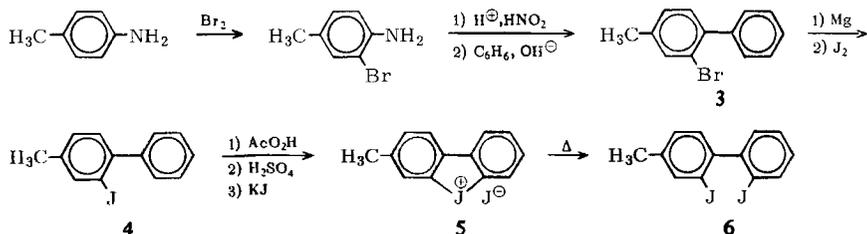


(R), (S) und (0) symbolisieren die Chiralitätsbeiträge der Ringanordnungen, (m_1) und (m_2) diejenigen der Methylgruppe.

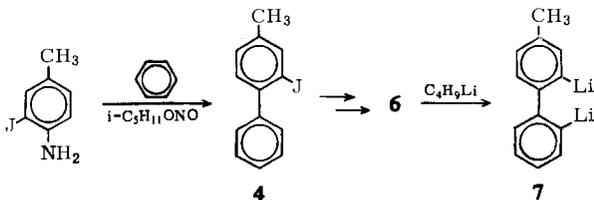
Einleitende Versuche zu den beiden erstgenannten Methoden sind im Gange; Aussicht auf rascheren Erfolg versprach jedoch die dritte Möglichkeit, so daß ihr zunächst der Vorrang eingeräumt wurde. Als geeigneter Substituent für das darin skizzierte chirale Phosphoran kam eine Methylgruppe in 4-Stellung in Frage; der einzuschlagende Syntheseweg war durch die Reaktionsfolge, die zum racemisierten unsubstituierten Phosphoran 2 geführt hatte — Darstellung, Antipodentrennung und Säurezersetzung des zugehörigen at-Komplexes 1 — vorgezeichnet.

Darstellung und Strukturbeweis des Bis-biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-phosphat-Anions

Das als Ausgangsprodukt benötigte 2,2'-Dijod-4-methyl-biphenyl (**6**) wurde zu Beginn der Untersuchungen wie folgt hergestellt:



Da aber die Gomberg-Reaktion von 2-Brom-4-methyl-anilin zu 2-Brom-4-methyl-biphenyl (**3**)²⁾ mit nur schlechten Ausbeuten zu bewerkstelligen war, trachtete man nach einer Vereinfachung des obigen Syntheseweges. Dazu wurde auf das leicht zugängliche 2-Jod-4-methyl-anilin³⁾ eine neuere Variante der Gomberg-Reaktion⁴⁾ angewandt, die darin bestand, daß das in einem Überschuß Benzol gelöste Amin direkt mit Isoamylnitrit behandelt wurde. Hierbei erhielt man das 2-Jod-4-methyl-biphenyl (**4**) mit 23% Ausbeute und hatte gleichzeitig eine Reaktionsstufe gespart. Die weiteren Reaktionsschritte wurden wie bereits oben gezeigt durchgeführt.



Der mit einer Methylgruppe versehene Phosphat-Komplex **10** bildete sich in guter Ausbeute bei der Umsetzung von Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (**8**) mit einem geringen Überschuß an 2,2'-Dilithium-4-methyl-biphenyl (**7**) in Äther/Tetrahydrofuran. Nachfolgende Reaktion des Lithiumsalzes mit Kaliumjodid in Methanol ergab das solvensfreie Kaliumsalz.

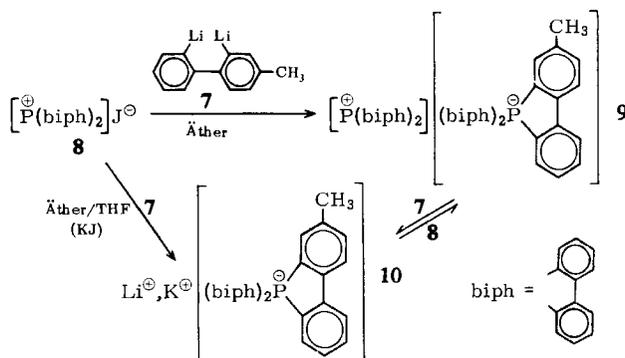
Der neue at-Komplex, bis über 300° beständig, schließt sich in seinen Eigenschaften eng an die unsubstituierte Stammverbindung an. Er ist in Aceton, Tetrahydrofuran und Glykoldimethyläther sehr gut löslich und gegen Wasser und Alkohol beständig.

Mit dem Phosphoniumsalz **8** reagierte **10** zu dem Komplex **9**, der auch bei der Umsetzung von **8** mit der Dilithium-Verbindung **7** in Äther ohne Tetrahydrofuran-Zusatz entstand. Ein weiteres Äquivalent **7** führte dann — wenn man Tetrahydrofuran zusetzte — den Komplex **9** wieder in **10** über.

²⁾ M. Gomberg und J. C. Pernert, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1380 (1926).

³⁾ H. L. Wheeler und L. M. Liddle, Amer. chem. J. **42**, 445 (1909); K. Elbs und H. Volk, J. prakt. Chem. [2] **99**, 270 (1919).

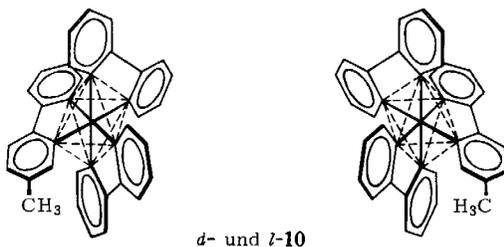
⁴⁾ J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4257.



Die Antipodentrennung von **10** wurde wie bei der Stammverbindung dieser Reihe mit Brucin-methojodid vorgenommen^{1,5)}. Hierbei erhielt man in mäßigen Ausbeuten das aus Aceton kristallisierbare (–)-Methylbrucinium-(–)-bis-biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-phosphat vom maximalen spezifischen Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: $-1200 \pm 15^\circ$.

Die Reindarstellung des entsprechenden rechtsdrehenden Diastereomeren bereitet einige Schwierigkeiten; nach langwierigen fraktionierten Fällungsoperationen aus Essigester/Aceton konnte man schließlich wenige Centigramme des (–)-Methylbrucinium-(+)-bis-biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-phosphats mit höchstem spezifischen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+986^\circ$ isolieren.

Beide Diastereomere ließen sich mit Kaliumjodid in Aceton glatt in die optisch aktiven Kaliumsalze *l*-**10** und *d*-**10** überführen, die nach mehreren Umkristallisationen aus Nitromethan/Äther spezifische Drehwerte von $[\alpha]_{578}^{24}$: $\pm 1870 \pm 30^\circ$ bzw. molare Rotationen von $[M]_{578}^{24}$: $\pm 10110 \pm 162^\circ$ zeigten. Damit war sichergestellt, daß auch für den at-Komplex **10** die oktaedrische Struktur zutrifft.

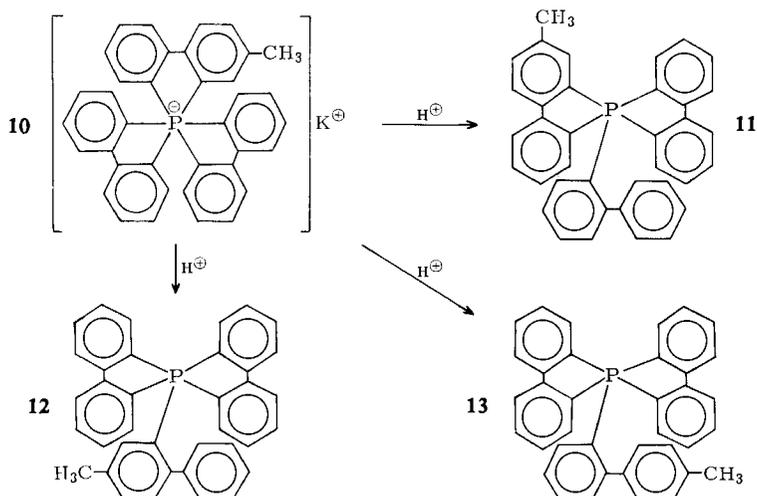


Zersetzung des racemischen at-Komplexes **10**

Die Reaktion mit Säure, die letztlich zu einem optisch aktiven Phosphoran führen sollte, wurde zunächst an der racemischen Verbindung studiert. Aus der Projektionsformel des at-Komplexes **10** geht hervor, daß bei dessen Säurezersetzung mit den drei isomeren Phosphoranen **11**, **12** und **13** zu rechnen ist, von denen, wie aus der Problemstellung folgt, nur **11** für die stereochemischen Untersuchungen relevant ist. Wenn von einem dirigierenden Einfluß der Methylgruppe abgesehen wird, müßten die drei Phosphorane im Verhältnis 4 : 1 : 1 entstehen.

⁵⁾ D. Hellwinkel, Angew. Chem. **77**, 378 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 356 (1965).

Bei der Reaktion von **10** mit Salzsäure in Aceton/Methanol erhielt man in der Tat ein Gemisch der drei Phosphorane **11**, **12** und **13**, aus dem durch Umkristallisation mit Aceton **11** herauspräpariert werden konnte. Den Beweis, daß alle drei möglichen Phosphorane entstanden waren, lieferten Vergleiche der Schmelzpunkte, der Kristall-



formen, der Infrarot- und vor allem der Protonenresonanz-Spektren verschiedener Fraktionen des Zersetzungsproduktes mit den entsprechenden Daten der auf unabhängigen Wegen dargestellten Vergleichspräparate, deren Synthesen im folgenden beschrieben werden.

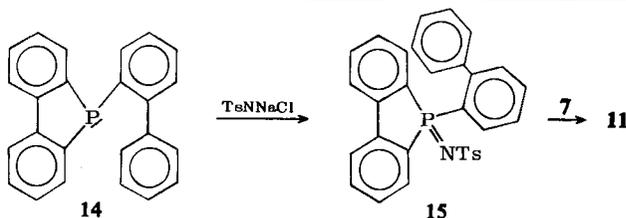
Zur Gewinnung des *Biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-biphenyl-(2)-phosphoran* (**11**) bediente man sich der Tosylimin-Methode⁶⁾, die vom Biphenylen-biphenyl-(2)-phosphin (**14**) ihren Ausgang nahm. Um **14** darzustellen, ließ man Bis-biphenylen-phosphoniumjodid (**8**) mit überschüssigem Lithiumalanat bei -70° in Äther/Tetrahydrofuran reagieren. Dabei entstand zunächst unter Gasentwicklung eine *tiefblaue*⁷⁾ Suspension, die beim Auftauen auf Raumtemperatur in eine farblose Lösung überging. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung erhielt man **14** mit 65% Ausb. Umsetzung von **14** mit Chloramin T in Tetrahydrofuran führte zum Tosylimin **15**, das ohne Isolierung mit ätherischem 2,2'-Dilithium-4-methyl-biphenyl (**7**) versetzt wurde und dann 85% **11** lieferte.

Das aus Aceton in hexagonalen Prismen kristallisierende Vergleichsphosphoran **11** schmilzt mit dem aus der Säurezersetzung des at-Komplexes **10** stammenden **11** ohne Depression bei $204-206^\circ$ ⁸⁾. Auch die Infrarotspektren, die charakteristischen ver-

⁶⁾ G. Wittig und D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* **74**, 76 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 53 (1962).

⁷⁾ *Angew. Chem.* **78** (1966), im Druck.

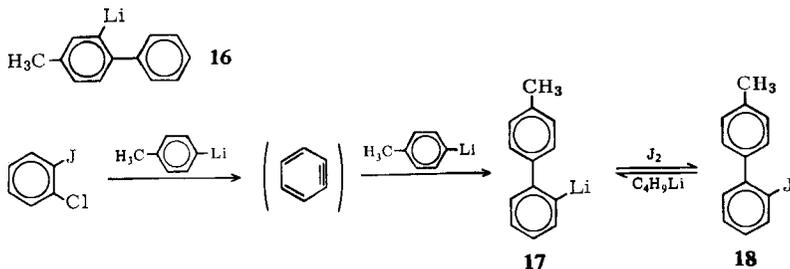
⁸⁾ Phosphorane schmelzen grundsätzlich unter Zersetzung, genauer gesagt unter Isomerisierung zu Phosphinen. Siehe dazu: G. Wittig und A. Maercker, *Chem. Ber.* **97**, 747 (1964), sowie l. c.¹⁾.



waschenen Protonenresonanzsignale bei $\delta = 2.0\text{--}2.4$ ppm⁹⁾ und die Kristallformen der beiden Phosphorane stimmen überein.

Das aus Phosphoniumsalz **8** und 2-Lithium-4-methyl-biphenyl (**16**) (aus der Bromverbindung **3** und Butyllithium) hergestellte *Bis-biphenylen-[4-methyl-biphenyl-(2)]-phosphoran* (**12**) schmilzt dagegen bei 233° und zeigt auch eine andere Kristallform. Sein Infrarotspektrum ist dem des Phosphorans **11** recht ähnlich, aber dennoch einwandfrei von ihm zu unterscheiden. Im Kernresonanzspektrum (CS₂) erscheint bei 2.10 ppm das Singulett der Methylgruppe, das auch bei den Erstkristallisaten der Produkte der Säurespaltung beobachtet werden konnte.

Zur Präparierung des dritten Vergleichsphosphorans **13** benötigte man 2-Jod-4'-methyl-biphenyl (**18**), das über eine Dehydrobenzol-Reaktion¹⁰⁾ dargestellt wurde¹¹⁾.



Das mit Butyllithium aus **18** erhältliche 2-Lithium-4'-methyl-biphenyl (**17**) reagierte mit Spirosalz **8** in guten Ausbeuten zu *Bis-biphenylen-[4'-methyl-biphenyl-(2)]-phosphoran* (**13**), das aus Äther kristallisiert bei 201–203° schmilzt. Sein Infrarotspektrum zeigt minimale, aber deutlich erkennbare Differenzen gegenüber den Spektren von **11** und **12**. Die Methylgruppe liefert ein Protonenresonanzsignal bei $\delta = 2.06$ ppm, das wiederum auch bei den aus der Säurespaltung von Komplex **10** herrührenden Phosphorangemischen auftritt.

Stereochemie des Biphenylen-[4-methyl-biphenyl-]biphenyl-(2)-phosphorans (**11**)

Nachdem gesichert war, daß bei der Protolyse von at-Komplex **10** zwar ein Gemisch der drei Phosphorane **11**, **12** und **13** entsteht, daß aber die Umkristallisation das für die optischen Untersuchungen allein verwertbare Phosphoran **11** begünstigt, konnten

⁹⁾ In CS₂; das verwaschene Signal bestätigt, daß die Methylgruppe raschen Positionenwechseln unterliegt, was einen direkten Beweis für die anfangs erwähnten Pseudorotationsprozesse bedeutet. Eine gesonderte Arbeit über die Kernresonanzspektren dieser und ähnlicher Verbindungen ist in Vorbereitung.

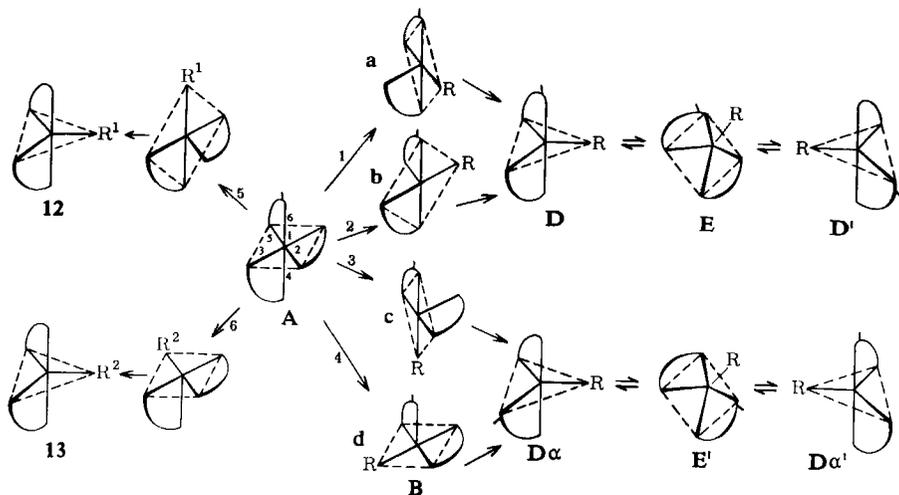
¹⁰⁾ Vgl. G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 773 (1964).

¹¹⁾ Diese Reaktion bietet interessante präparative Aspekte, auf die anderenorts eingegangen wird.

nun die optisch aktiven Materialien abgebaut werden. Dazu wieder einige Vorbemerkungen:

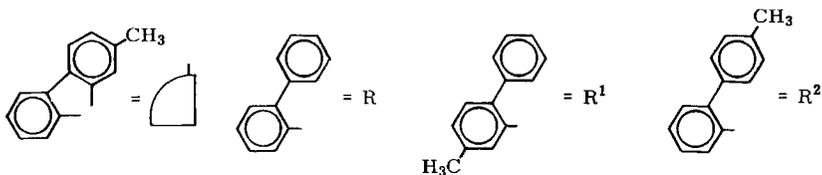
Da im Ausgangskomplex sechs verschiedene Bindungen vorhanden sind, müssen bei der Zersetzung grundsätzlich auch *sechs verschiedene Folgeprodukte* entstehen. Das zu erwartende komplexe Reaktionsbild ist im Schema II niedergelegt, das sich eng an das früher ausführlich kommentierte Schema I¹⁾ anlehnt.

Schema II



Schema II zeigt, daß jeweils *zwei* der durch Sprengung der Bindungen 1 und 2 bzw. 3 und 4 erhaltenen hypothetischen Primärprodukte **Ba** und **Bb** bzw. **Bc** und **Bd** zu *einem* Sekundärprodukt **D** bzw. **Dα** zusammenfallen. Insgesamt können dann nur noch *vier* Endprodukte auftreten. Die aus der Spaltung der Bindungen 5 und 6 resultierenden Phosphorane **12** und **13** spielen für die stereochemischen Betrachtungen keine Rolle, da sie, abgesehen von den differierenden Resten **R¹** und **R²**, lediglich die sterischen Verhältnisse des unsubstituierten Phosphorans **2** aus Schema I widerspiegeln.

Aus Schema II ist außerdem zu ersehen, daß bei *gleicher Spalttendenz* der Valenzen 1, 2, 3 und 4 des optisch aktiven Oktaeders **A** die optische Aktivität wiederum verschwinden müßte, da die Dreiergruppen **D**, **E**, **D'** und **Dα**, **E'**, **Dα'** bzw. die Spezies **D** und **Dα'**, **E** und **E'** sowie **Dα** und **D'** zueinander spiegelbildisomer sind. Ein optisch aktives Endprodukt kann nur dann auftreten, wenn auf Grund eines dirigierenden Einflusses der Methylgruppe die Bindungen 1, 2, 3 und 4 in *ungleichem Maße* gespalten werden, das heißt, wenn eines der genannten Konformerentriplets im Überschuß entsteht. Es gelten wieder folgende Abkürzungen:



Zur Reaktion mit Protonen wurden die optisch aktiven *Kalium-bis-biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-phosphate l-10* und *d-10* in Aceton/Methanol mit etwas mehr als der äquivalenten Menge wäßriger *n*HCl versetzt. Es war auch möglich, direkt die Methylbrucinium-Salze zu verwenden, wenn durch einen größeren Aceton-Zusatz deren Auskristallisieren verhindert wurde. Aus den sauren Lösungen schieden sich im Verlauf einiger Stunden farblose Kristalle ab, die *optisch aktiv* waren.

Aus optisch verschieden reinen Präparaten des linksdrehenden at-Komplexes *l-10* wurden so Zersetzungsprodukte erhalten, deren Rohdrehwerte bei $[\alpha]_{578}^{24}$: $-10 \pm 3^\circ$ lagen und die bei etwa $175-185^\circ$ schmolzen. Bereits einmaliges Umkristallisieren führte zu erstaunlich großen Drehwertsverbesserungen auf $-35 \pm 5^\circ$.

Nach 10- bis 15maligem sehr verlustreichem Umkristallisieren aus Aceton lagen optisch reine, bei $208-209^\circ$ schmelzende Produkte mit spezifischen Drehwerten von $[\alpha]_{578}^{24}$: $-94 \pm 1^\circ$ vor. Misch-Schmelzpunkte mit dem Vergleichsphosphoran **11** zeigten keine Depression. Sowohl die Infrarotspektren als auch die Kristallformen der optisch aktiven Fraktionen stimmten in den korrespondierenden Eigenschaften mit dem racemischen Vergleichspräparat überein, was allerdings nicht unbedingt der Fall sein müßte. Auch die charakteristischen unscharfen Protonenresonanzsignale stimmten in allen Einzelheiten überein. Unzweifelhaft hatte man hier zum ersten Mal ein optisch aktives Pentaarylphosphoran, das *(-)-Biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-biphenyl-(2)-phosphoran (l-11)* in Händen.

Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß die Zersetzung des optisch aktiven at-Komplexes *l-10* (bzw. **A**) tatsächlich stereoselektiv erfolgt ist, das heißt die Valenzen 1, 2, 3 und 4 sind unter dem Einfluß der Methylgruppe in unterschiedlichem Maße angegriffen worden.

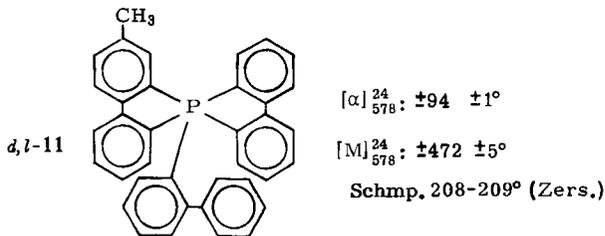
Die außerordentlich großen Drehwertsanstiege von mehreren hundert Prozent bei den ersten Umkristallisationen des rohen optisch aktiven Phosphorans *l-11* deuteten darauf hin, daß hier besonders günstige Löslichkeitsverhältnisse vorlagen. Dennoch war überraschend, als aus den Mutterlaugen der ersten, um -35° drehenden Kristallisate stets Fraktionen mit *positivem* Drehvermögen anfielen, deren Mutterlaugen wiederum links- und dann nochmals rechtsdrehende Kristalle abschieden^{12b}). Das aus den rechtsdrehenden Fraktionen durch mehrere Umkristallisationen aus Aceton bis auf einen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+90^\circ$ angereicherte Produkt entsprach in seinem Kristallisationsverhalten, seinen Infrarot- und Kernresonanzspektren sowie seinem Schmelzpunkt ($208-209^\circ$) völlig dem linksdrehenden Phosphoran *l-11*. Es konnte sich demnach nur um den Antipoden von *l-11* handeln. Das bedeutet, daß das Phosphoran **11** zu einer „spontanen Racemattrennung“¹²) befähigt sein muß, weil anders die abwechselnde Isolierbarkeit *beider Antipoden* aus ein und demselben Substanzgemisch nicht erklärlich ist. Das durch die partielle unsymmetrische Spaltung des at-Komplexes *l-10* anscheinend in nur geringem Überschuß entstandene *l-11* übernimmt die Funktion der Impfsubstanz¹²), die die spontane Racemattrennung auslöst.

[2] ^{12a}) Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV, Teil 2, S. 509, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; R. M. Secor, Chem. Reviews **63**, 297 (1963); ^{12b}) Anwendung der „Schaukelmethode“ auf Aminosäuren: K. Harada, Nature [London] **206**, 1354 (1965).

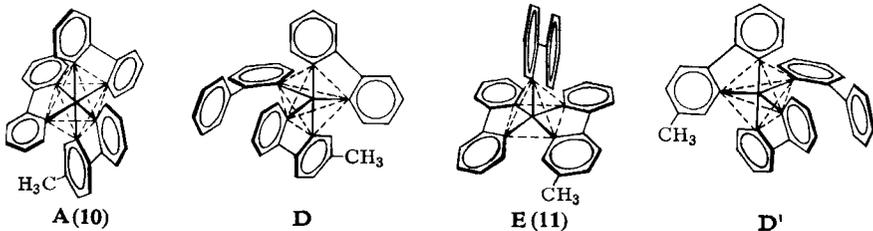
Die diese Ergebnisse und Annahmen bestätigende Gegenprobe bestand in der Säurezersetzung des (+)-*Bis-biphenyl*-[4-methyl-biphenyl]-phosphat-Anions (*d*-10). Hierbei bildete sich ein rechtsdrehendes Phosphoran-Gemisch mit Rohdrehwerten, die um $[\alpha]_{578}^{24}$: $+7^\circ$ streuten. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton konnte das Phosphoran *d*-11 angereichert und bis auf eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+87^\circ$ ¹³⁾ gebracht werden. Aus den Mutterlaugen der ersten Umkristallisationen wurden stets Kristallisate mit *negativem Drehvermögen* isoliert, deren Mutterlaugen wieder alternierend rechts- und linksdrehende Fraktionen abschieden. Die hier erhaltenen linksdrehenden Fraktionen konnten bis auf einen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{24}$: -80.4° angereichert werden¹³⁾.

Schmelzpunkte, Infrarotspektren, Kernresonanzspektren, Analysen und Kristallformen bewiesen die Identitäten dieser Phosphoranfraktionen mit den durch Spaltung des linksdrehenden at-Komplexes erhaltenen und — abgesehen vom Drehvermögen — mit dem Vergleichsphosphoran 11.

Nachdem bewiesen war, daß die aus der Spaltung der beiden enantiomeren at-Komplexe *d*- und *l*-10 erhaltenen vier optisch aktiven Phosphorane kreuzweise identisch waren, hatte man genügend Substanz zur Verfügung, um auch das rechtsdrehende Phosphoran *d*-11 bis auf einen höchsten Drehwert von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+94 \pm 1^\circ$ anreichern zu können, womit nun beide Enantiomere des Phosphorans 11 in optisch reiner Form vorliegen.



Sucht man eine Erklärung für die Tatsache, daß das molare Drehvermögen des Phosphorans 11 nur etwa den zwanzigsten Teil desjenigen des at-Komplexes 10 ausmacht, so ist davon auszugehen, daß 11 durch *keine fixierte Geometrie* beschrieben wird, daß vielmehr zum Verständnis der stereochemischen Verhältnisse das Konformerentriplett $D \xrightleftharpoons{E} D'$ herangezogen werden muß. Käme 11 eine stabile, starre, trigonal bipyramidale Struktur wie **D** oder **D'** zu, so sollte man erwarten, daß sein Rotationsvermögen *in der Größenordnung* desjenigen des at-Komplexes **A** (**10**) läge, da die schraubengewindcartige Umhüllung des Phosphors durch



¹³⁾ Weitere Anreicherungen mußten wegen Substanzmangel zunächst unterbleiben.

die Biphenylen-Gruppen — die wohl in erster Linie für die extreme Größe der Drehung des at-Komplexes **A** (**10**) verantwortlich zu machen ist — in etwa noch gewährleistet wäre.

Gerade dieses hauptsächlichliche Chiralitätselement wird aber durch den Pseudorotationsvorgang $D \xrightarrow{E} D'$ zunichte gemacht, da **D** und **D'** bezüglich der Ringanordnungen Antipoden sind. Als alleiniges Chiralitätselement bleibt die Methylgruppe übrig, die einmal äquatorial, das andere Mal axial angeordnet ist. Rein zeichnerisch bringt auch die tetragonal pyramidale Konformation **E** die stereochemischen Gegebenheiten — insbesondere hinsichtlich der Chiralitätseigenschaften — am besten zum Ausdruck, obwohl ihr — wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde¹⁾ — keine endliche Lebensdauer zukommt.

Daß die spezifische Drehung des Phosphorans **11** trotz allem den recht beachtlichen Wert von $[\alpha]_{578}^{24}: \pm 94^\circ$ erreicht¹⁴⁾, läßt allerdings darauf schließen, daß die auf den chiralen Ringanordnungen beruhenden Drehwertsbeiträge *nicht völlig ausgeschaltet* sind, was dann der Fall sein kann, wenn das Gleichgewicht geringfügig zugunsten einer der beiden trigonalen Bipyramiden **D** oder **D'** verschoben ist. Das würde bedeuten, daß die Energieinhalte der genannten Konformationen sich etwas unterscheiden, was durchaus plausibel erscheint.

Anhang zur spontanen Racemattrennung

Das Auftreten einer spontanen Racemattrennung bei den vorliegenden Untersuchungen bot Anlaß, einige orientierende Versuche zur präparativen Auswertung dieser Erscheinung zu unternehmen. Dazu impfte man gesättigte Lösungen des Vergleichsphosphorans **11** mit je etwa 2% des reinen links- und rechtsdrehenden Phosphorans. In beiden Fällen erhielt man zuerst Kristallisate, deren Drehsinn dem der Impfkristalle *gleich* war, während aus den Mutterlaugen abwechselnd Kristalle mit *entgegengesetztem* und dann wieder mit *gleichgerichtetem* Drehsinn zugänglich waren. Damit ist die Möglichkeit geboten, das Phosphoran **11** ohne den zeitraubenden Umweg über den optisch aktiven at-Komplex **10** in seine Antipoden aufzutrennen; vgl. dazu l. c.^{12 b)}.

Um quantitative Vorstellungen über die Wirksamkeit der spontanen Racematspaltung — vor allem bei der Auslösung durch optisch weniger reine Phosphoranfraktionen — zu erlangen, war es nützlich, einen „Anreicherungsfaktor“ *f* zu definieren, den man erhält, wenn man das Produkt aus Ausbeute *A* (in g oder mg) an partiell gespaltenem Material und dessen spezifischer Drehung durch das Produkt aus Impfmenge *I* und deren spezifischer Drehung dividiert.

$$f = \frac{A \cdot [\alpha_A]}{I \cdot [\alpha_I]}$$

Für Umkristallisationen, die unter normaler Anreicherung der Antipoden, das heißt ohne spontane Racemattrennung verlaufen, ist dieser Faktor stets kleiner, bzw. im günstigsten Falle gleich 1, da die absolute Drehung der gesamten Kristallisationsausbeute — die proportional $A \cdot [\alpha_A]$ ist — niemals die ursprüngliche absolute Drehung der Impfmenge — die proportional $I \cdot [\alpha_I]$ ist — übersteigen kann. Tritt jedoch eine spontane Racematspaltung in Erscheinung, so ist *f* immer größer als 1. Bei den für Phosphoran **11** beobachteten spontanen Trennungen lag der Faktor *f* in der Regel

¹⁴⁾ Die Methylgruppe als alleiniges Chiralitätselement könnte diesen Betrag schwerlich rechtfertigen.

zwischen 1.1 und 2, in einigen Fällen über 2. Inwieweit das optisch aktive Phosphoran **11** auch spontane Racematspaltungen bei anderen, räumlich ähnlich gebauten Verbindungen auszulösen vermag, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

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

Die NMR-Spektren der Phosphorane wurden stets in CS₂-Lösung gegen TMS als inneren Standard aufgenommen.

Darstellung des at-Komplexes 10

Synthese von 2-Jod-4-methyl-biphenyl (4)

a) Aus 2-Brom-4-methyl-biphenyl²⁾ (3): 80 g (0.324 Mol) **3** wurden in 400 ccm Tetrahydrofuran und 500 ccm Äther mit 8,6 g Magnesium (0.36 g-Atom) grignardiert. Die schleimige Suspension wurde noch 0,5 Stdn. gekocht und nach dem Abkühlen zu 100 g Jod (0,4 Mol) in 400 ccm Äther gegeben. Nach halbstg. Erwärmen unter Rückfluß hydrolysierte man, entfernte mit Hydrogensulfid das überschüss. Jod und fraktionierte. Ein Vorlauf bis Sdp. 110° (3,5 g) wurde verworfen; die Hauptmenge ging bei 110–125°/0,1 Torr über. Ausb. 73 g (76%) **4**.

b) Aus 2-Jod-4-methyl-anilin: 156 g 3-Jod-4-amino-toluol³⁾ (0,67 Mol) wurden in 400 ccm gewöhnlichem Benzol (4,5 Mol) gelöst, mit 84,5 g Isoamylnitrit (0,72 Mol) versetzt und 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des überschüss. Benzols wurde der dunkle Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen und dann fraktioniert. Ein bei Sdp._{0,4} bis 125° übergehender Vorlauf (25 g), der vor allem aus unumgesetztem Amin bestand, wurde verworfen. Die bei 125–133° übergehende Hauptfraktion (60 g), die immer noch Amin enthielt, wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen und dann feindestilliert. Bei Sdp._{0,1} erhielt man bis 110° 5 g Vorlauf und dann von 110–120° 45 g reines **4** (0,153 Mol, 23%).

C₁₃H₁₁J (294,2) Ber. C 53,08 H 3,77 J 43,15 Gef. C 53,11 H 3,92 J 42,71

4-Methyl-biphenylen-jodonium-jodid (**5**): 73 g (0,248 Mol) **4** löste man in 160 ccm Acetanhydrid und ließ es nach Vereinigen mit 400 ccm Peressigsäure (aus 400 ccm Acetanhydrid und 100 ccm Perhydrol) 2 Tage stehen. Zu der gekühlten Mischung fügte man 70 ccm konz. Schwefelsäure, worauf ein dicker Brei entstand. Nach Zugabe von weiteren 100 ccm Acetanhydrid ließ man 6 Stdn. stehen. Die Masse wurde dann in etwa 2 l Wasser gegossen und zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung, die nur wenig Öl enthielt, wurde nach Filtrieren mit überschüss. KJ versetzt, worauf ein dicker Niederschlag von **5** ausfiel. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol und Äther 74 g (0,176 Mol, 71%). Zers.-P. 213–214°.

2,2'-Dijod-4-methyl-biphenyl (**6**): Man erhitzte vorstehend erhaltenes **5** im Becherglas auf der Heizplatte so lange auf etwa 230°, bis eine bewegliche Schmelze entstanden war. Durch Chromatographie an einer kurzen Säule mit neutralem Aluminiumoxid mit Petroläther (40–60°) erhielt man 63 g (85%) **6**. Aus Äthanol Schmp. 83°.

C₁₃H₁₀J₂ (420,1) Ber. C 37,17 H 2,40 J 60,43 Gef. C 37,15 H 2,37 J 60,18

Kalium-bis-biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-phosphat (10): Zu 11.8 g (28 mMol) **6** in 70 ccm Äther gab man 56 mMol *Butyllithium* in 28 ccm Petroläther und ließ 4 Stdn. stehen. Nach Verdünnen mit 100 ccm Tetrahydrofuran wurden 10 g (21.7 mMol) festes *Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (8)* zugefügt. Bereits nach 1 Stde. hatte sich das gelbe Ausgangsprodukt fast vollständig in einen weißen Niederschlag umgewandelt. Es wurde über Nacht gerührt, abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Das blütenweiße Reaktionsprodukt löste man in wenig Methanol, filtrierte gegebenenfalls und versetzte darauf mit gesätt. methanol. *KJ*-Lösung. Durch Zugabe von Wasser wurde die Abscheidung des Niederschlages vervollständigt. Nach Absaugen und Trocknen über P_4O_{10} lagen 8.7 g (74%) *Kaliumsalz 10* vor. Zur Analyse wurde aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Zers.-P. $> 300^\circ$.

$KC_{37}H_{26}P$ (540.7) Ber. C 82.19 H 4.85 P 5.73 Gef. C 82.30 H 5.12 P 5.79

[*Bis-biphenylen-phosphonium*]-[*bis-biphenylen-(4-methyl-biphenylen)-phosphat*] (**9**): Wurden 14.3 mMol **7** mit 12.8 g (27.7 mMol) **8** wie oben, aber ohne Tetrahydrofuran, umgesetzt, so erhielt man 7.5 g (65%) **9**, das nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid bei 270—272° unter Zers. schmolz.

$C_{61}H_{42}P_2$ (836.9) Ber. C 87.54 H 5.06 P 7.40 Gef. C 87.83 H 4.93 P 7.42

9 entsteht auch, wenn man äquivalente Mengen von **10** und **8** in Methanol vereinigt.

Weitere Umsetzung des onium-at-Komplexes 9 zu at-Komplex 10: Zu der aus 4.5 g (10.7 mMol) **6** und 21.4 mMol *Butyllithium* hergestellten Lösung von **7** in 40 ccm Äther/Petroläther gab man 50 ccm Tetrahydrofuran und 7.5 g (8.97 mMol) **9**. Im Verlauf von 10 Min. bildete sich ein dicker Brei, der nach Zugabe von weiteren 20 ccm Äther 3 Stdn. gerührt wurde. Nach Absaugen wurde in Methanol gelöst, wobei ein Rückstand von 0.57 g (7.6%) **9** erhalten wurde. Die klare Methanol-Lösung versetzte man mit methanol./wäBr. *KJ*-Lösung, worauf sich **10** abschied. Ausb. 6.4 g (11.8 mMol, 66%).

Antipodentrennung des at-Komplexes 10: 5 g **10** (9.25 mMol) wurden in 20 ccm Aceton gelöst, mit 100 ccm Methanol verdünnt und darauf mit einer Lösung von 5 g *Brucin-methojodid* (9.35 mMol) in 120 ccm Methanol und 50 ccm Wasser versetzt. Es entstand sofort ein dicker weißer Niederschlag, der nach halbstdg. Stehenlassen abgesaugt wurde. Nach Auswaschen mit Methanol/Wasser (1 : 1) wurde der Filtrerrückstand etwa 15 Min. durch Luftdurchsaugen angetrocknet und dann in ca. 100 ccm Aceton gelöst. Einengen auf etwa 40 bis 50 ccm unter ständigem Kratzen mit einem Glasstab führte zur Abscheidung von Kristallen, die durch 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur vervollständigt wurde. Absaugen ergab eine erste Fraktion: 2.5 g mit $[\alpha]_{D}^{24} : -809^\circ$ ($c = 1.005$; CH_2Cl_2).

Die Mutterlauge füllte man mit Aceton auf ca. 50 ccm auf, fügte 100 ccm Essigester zu und engte unter stetem Rühren auf etwa die Hälfte ein, bis eine Trübung entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugte man den gebildeten kristallinen Niederschlag ab und trocknete ihn 30 Min. bei 100° . Zweite Fraktion: 477 mg; $[\alpha]_{D}^{24} : -921^\circ$ ($c = 1.205$; CH_2Cl_2).

Die Mutterlauge wurde weiter auf etwa 60 ccm eingeengt, wobei sich eine schmierige Masse abschied. Durch Zusatz von 10 ccm Aceton brachte man sie wieder in Lösung, wobei beige-schichtes festes Produkt ungelöst blieb. Es wurde nochmals kurz aufgekocht und dann abgekühlt. Absaugen und 15 Min. Trocknen bei 100° ergab eine dritte Fraktion linksdrehender Kristalle mit $[\alpha]_{D}^{24} : -914^\circ$ ($c = 1.14$; CH_2Cl_2). Ausb. 170 mg. Gesamtausb. 3.05 g (3.15 mMol, 34%) linksdrehendes Diastereomeres. Durch drei Umkristallisationen aus Aceton konnte das Drehvermögen bis auf einen höchsten Wert von $[\alpha]_{D}^{24} : -1200 \pm 15^\circ$ gebracht werden.

$C_{61}H_{55}N_2O_4P \cdot C_3H_6O$ (969.1) Ber. C 79.31 H 6.34 N 2.89 Gef. C 79.50 H 6.12 N 3.10

Die Mutterlauge der -914° -drehenden dritten Fraktion versetzte man wieder mit 20 ccm Aceton und 40 ccm Essigester, engte bis zur Trübung ein und erhielt 92 mg einer Fraktion vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: -539° ($c = 1.025$ in CH_2Cl_2). Nach Zugabe von weiteren 80 ccm Aceton und 150 ccm Essigester dampfte man wiederum ein und gewann 662 mg Substanz vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: $+181^\circ$ ($c = 1.43$ in CH_2Cl_2).

Die jetzt noch gelöste Substanz fällt man durch Zugabe von viel Wasser aus. Nach Absaugen und Trocknen lagen 2.72 g mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+577^\circ$ ($c = 1.4$; CH_2Cl_2) vor. 1 g dieser Substanz wurde in 60 ccm Aceton gelöst, mit 120 ccm Essigester versetzt und darauf bis zur Trübung eingeeengt. Diese Prozedur wurde bis zu 10mal wiederholt, wobei jeweils ca. 100-mg-Fraktionen anfielen mit Drehwerten, die ansteigend von ca. $+300^\circ$ um je $60-100^\circ$ höher lagen. Der beste so erhaltene Drehwert lag bei $[\alpha]_{578}^{24}$: $+986^\circ$ ($c = 0.748$; CH_2Cl_2) (21 mg Substanz).

Darstellung der optisch aktiven Kaliumsalze *d*-10 und *l*-10

a) *Links-drehendes Kaliumsalz*: 505 mg (0.522 mMol) *Methylbruciniumsalz* vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: -1140° wurden mit 100 ccm heiß gesättigter acetonischer *KJ*-Lösung bis auf ca. 30 ccm eingeeengt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (15 Min.) saugte man vom abgetrennten Brucin-methojodid ab und dunstete das Filtrat zur Trockne. Nach Anreiben mit wäßr. *KJ*-Lösung saugte man ab und trocknete 30 Min. bei 100° . Danach lagen 270 mg (0.5 mMol, 96%) *(-)-Kalium-bis-biphenyl-*[*4-methyl-biphenyl-*]*-phosphat (l-10)* mit $[\alpha]_{578}^{24}$: -1540° ($c = 1.0375$ in Aceton) vor. Dreimaliges Umkristallisieren aus Nitromethan/Äther lieferte als Reinprodukt Nadelchen mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $-1870 \pm 30^\circ$ ($c = 0.3-0.5$ in Aceton), $[\text{M}]_{578}^{24}$: $-10110 \pm 162^\circ$, deren IR-Spektrum mit dem des racemischen Materials übereinstimmte.

$\text{KC}_{37}\text{H}_{26}\text{P}$ (540.7) Ber. C 82.19 H 4.85 P 5.73 Gef. C 82.22 H 5.09 P 5.87

b) *Rechts-drehendes Kaliumsalz*: Wie vorstehend erhielt man aus 252 mg (0.26 mMol) *Methylbruciniumsalz* vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: $+872^\circ$ 115 mg (0.213 mMol, 82%) *(+)-Kalium-bis-biphenyl-*[*4-methyl-biphenyl-*]*-phosphat (d-10)* mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+1870 \pm 30^\circ$ ($c = 0.15-0.25$ in Aceton).

$\text{KC}_{37}\text{H}_{26}\text{P}$ (540.7) Ber. C 82.19 H 4.85 Gef. C 81.09 H 5.25

Säurezersetzung der at-Komplexe 10

Zersetzung des racemischen Kaliumsalzes: 390 mg (0.72 mMol) **10** wurden in 5 ccm Aceton und 50 ccm Methanol gelöst und mit 1 ccm *n HCl* über Nacht stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und wog dann 253 mg (70%). Das Phosphorangemisch begann bei 170° zu sintern und schmolz zwischen 175 und 185° . Vier Umkristallisationen aus Aceton führten schließlich zu einem einheitlichen Produkt vom Schmp. 202 bis 205° , das durch Mischprobe, Kristallformen, IR- und NMR-Spektren-Vergleich als *Biphenyl-*[*4-methyl-biphenyl-*]*-biphenyl-*(2)*-phosphoran (11)* identifiziert wurde. Zur Analyse gelangten ein teilweise gereinigtes Produkt vom Schmp. $194-196^\circ$ sowie ein nicht umkristallisiertes Rohprodukt.

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{P}$ (502.6) Ber. C 88.42 H 5.42 P 6.16 Gef. C 88.15 H 5.31 P 6.19
C 88.14 H 5.37 —

Während die ersten Umkristallisationen des rohen Phosphorangemisches sechseckige Plättchen ergaben, kristallisierte die letzte, reine Fraktion in hexagonalen Prismen, wie sie für **11** typisch sind. Die gleichen sechseckigen Plättchen wie bei den Rohkristallisaten erhielt man

bei der gemeinsamen Umkristallisation der Phosphorane **11**, **12** und **13** oder der Phosphorane **11** und **13** allein.

Das NMR-Spektrum des einmal umkristallisierten Phosphorangemisches (Schmp. 187–192°) zeigte die beiden **12** und **13** zugehörigen Singulettts etwa gleicher Intensität bei $\delta = 2.10$ und 2.06 ppm über einem verwaschenen Untergrund, der sich von $\delta = 2.0$ – 2.4 ppm erstreckte. Ein Vergleichsgemisch aus **11**, **12** und **13** (5:1:1) ergab das gleiche Signalbild! Nach vier Umkristallisationen waren die Singulettpeaks verschwunden, während das charakteristische verwaschene Signal des Phosphorans **11** bei 2.0 – 2.4 ppm deutlicher hervortrat. Aus der Mutterlauge der ersten Umkristallisation konnte, nachdem zuvor noch einige Mischfraktionen mit Schmp. zwischen 183 und 189° abgetrennt worden waren, eine Fraktion vom Schmp. 203 – 205° erhalten werden, die im NMR-Spektrum nur noch die beiden Singulettts der Phosphorane **12** und **13** bei 2.11 und 2.06 ppm aufwies. Die Kristallform dieser Fraktion war identisch mit der, die man bei der Ko-Kristallisation der Vergleichsphosphorane **12** und **13** erhielt.

Vergleichspräparate

a) *Biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-biphenyl-(2)-phosphoran (11) aus Biphenylen-biphenyl-(2)-phosphin (14)*: 2.3 g (5 mMol) *Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (8)* wurden in 30 ccm Äther suspendiert und bei -70° mit überschüss. *Lithiumalanat* in Tetrahydrofuran versetzt. Es bildete sich unter Gasentwicklung eine tief grünblaue Suspension⁷⁾, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine farblose Lösung ergab. Der Ansatz wurde mit Salzsäure zersetzt und dann ausgeäthert. Nach Abtrennung der organischen Schicht wurde das Lösungsmittel vertrieben. Der Rückstand gab aus Aceton/Äthanol 1.1 g (3.27 mMol) **14** vom Schmp. 162 – 163° . Reinausb. 65% .

$C_{24}H_{17}P$ (336.4) Ber. C 85.69 H 5.09 P 9.21 Gef. C 85.59 H 4.79 P 9.34

1.1 g (3.27 mMol) **14** wurden in 10 ccm Tetrahydrofuran mit 0.75 g *Chloramin T* (3.29 mMol) 3 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man mit einer Lösung von 3.57 mMol *2,2'-Dilithium-4-methyl-biphenyl (7)* in 20 ccm Äther. Dabei entstand eine braune Lösung mit farblosem Niederschlag. Nach Rühren über Nacht wurde in Wasser gegossen und das noch Ungelöste mit Benzol in Lösung gebracht. Nach Abtrennen der organischen Schicht wurden die Lösungsmittel abgedunstet und der viskose Rückstand mit Methanol angerieben. Das so erhaltene Rohprodukt wog 1.4 g (2.79 mMol, 85%) und schmolz bei 196 – 199° . Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man ein Reinprodukt in hexagonalen Prismen mit Schmp. 204 – 206° .

$C_{37}H_{27}P$ (502.6) Ber. C 88.42 H 5.42 P 6.16 Gef. C 88.24 H 5.35 P 6.19

IR-Spektrum und Misch-Schmp. zeigen die Identität mit der aus **10** erhaltenen Verbindung.

b) *Bis-biphenylen-[4-methyl-biphenyl-(2)]-phosphoran (12)*: Zu einer Suspension von 1 g (2.17 mMol) **8** in 10 ccm Äther fügte man 2.5 mMol *2-Lithium-4-methyl-biphenyl (16)* (aus der Bromverbindung **3** mit Butyllithium erhalten) in 10 ccm Äther. Nach Rühren über Nacht wurde hydrolysiert, die organische Schicht abgetrennt und das Solvens vertrieben. Rohausb. nach Anreiben mit Methanol 1 g (1.99 mMol, 92%). Drei Umkristallisationen aus Aceton führten zu der Reinsubstanz mit Schmp. 233° (Zers.). Die Kristallform dieses Phosphorans **12** war deutlich verschieden von der des unter a) dargestellten Phosphorans **11**.

$C_{37}H_{27}P$ (502.6) Ber. C 88.42 H 5.42 P 6.16 Gef. C 88.61 H 5.63 P 6.10

c) *Bis-biphenylen-[4'-methyl-biphenyl-(2)]-phosphoran (13)*

2-Jod-4'-methyl-biphenyl (18): Zu der aus 90 g (0.526 Mol) *p-Brom-toluol* in 300 ccm Äther

mit überschüss. *Lithium* hergestellten *p-Tolyl-lithium*-Lösung fügte man bei -70° 62 g (0.26 Mol) *o-Chlor-jodbenzol* und ließ langsam auftauen. Nach zweitägigem Rühren wurde auf -15° gekühlt und mit überschüss. *Jod* zersetzt. Nach Ausschütteln mit Hydrogensulfid-Lösung trocknete man, entfernte das Solvens, destillierte i. Wasserstrahlvak. und erhielt 3.5 g (38 mMol) Toluol und dann, übergehend bei $90-117^{\circ}$ 62 g (284 mMol) *p*-Jod-toluol, das bereits im Kühler kristallisierte (Mischprobe).

Der im Ölpumpenvak. erhaltene Vorlauf vom Sdp._{0.13} $80-101^{\circ}$ wurde verworfen (5.6 g). Die Hauptmenge ging bei Sdp._{0.13} $101-114^{\circ}$ über (25.2 g). Der Nachlauf von $114-150^{\circ}$ (4.1 g) wurde verworfen. Die Redestillation der Hauptfraktion ergab nach einem Vorlauf (1.9 g vom Sdp._{0.12} $\leq 98^{\circ}$) **18** vom Sdp._{0.12-0.22} $100-116^{\circ}$ (16.4 g, 56 mMol oder 21%). Laut Dünnschichtchromatogramm (Silicagel G nach Stahl, Laufmittel: Petroläther (40°)) war diese Fraktion mit geringen Mengen einer Zweitsubstanz verunreinigt, deren Natur nicht geklärt werden konnte.

$C_{13}H_{11}J$ (294.1) Ber. C 53.08 H 3.77 J 43.15 Gef. C 53.10 H 3.78 J 43.33

Phosphoran 13: 0.91 g (3.1 mMol) **18** wurden in 15 ccm Äther mit 3.1 mMol *Butyllithium* in 1.2 ccm Petroläther ($40-60^{\circ}$) 1 Stde. stehengelassen. Nach Zugabe von 1 g (2.17 mMol) **8** rührte man noch 24 Stdn. und hydrolysierte dann. Das zum Teil ausgefallene Festprodukt wurde mit Äther in Lösung gebracht und nach Verjagen des Äthers aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 750 mg (1.49 mMol, 69%) mit Schmp. $188-189^{\circ}$, aus Äther: Schmp. $201-203^{\circ}$, der dann bei weiterer Kristallisation aus Aceton unverändert blieb.

$C_{37}H_{27}P$ (502.6) Ber. C 88.42 H 5.42 P 6.16

Gef. C 87.75 H 5.72 P 6.25 (Aceton)

C 87.83 H 5.70 P 6.07 (Äther)

Schmelzpunkte und Kristallformen verschiedener Gemische der Phosphorane 11, 12 und 13

Gemisch aus 11 und 12 (4:1): Schmp. $201-205^{\circ}$ (**11** $205-207^{\circ}$, **12** $230-231^{\circ}$)

(2:1): Schmp. $200-205^{\circ}$

Gemisch aus 11 und 13 (4:1): Schmp. $195-203^{\circ}$ (**11** $205-207^{\circ}$, **13** $202-203^{\circ}$)

(2:1): Schmp. $190-196^{\circ}$

Gemisch aus 11, 12 und 13 (2:1:1): Schmp. $191-197^{\circ}$

Kristallisierte man ein Gemisch aus **11** und **12** (4:1) gemeinsam aus Aceton, so bildeten sich die hexagonalen Prismen des Phosphorans **11** unverändert neben dem Kristalltyp von **12** aus. Brachte man hingegen eine acetonische Lösung der Phosphorane **11** und **13** (4:1) zur Kristallisation, so bildeten sich *einheitliche* sechseckige Plättchen, die auch bei der gemeinsamen Umkristallisation aller drei Phosphorane **11**, **12** und **13** (2:1:1) entstanden.

Zersetzungen der optisch aktiven at-Komplexe *d*-10 und *l*-10

Die Versuche zu dieser Reihe wurden des öfteren wiederholt, so daß sich eine mehr allgemeine Beschreibung empfiehlt.

a) *Zersetzung des linksdrehenden at-Komplexes l-10*: 4 mMol Kaliumsalz *l*-10 ($[\alpha]_{D}^{24}$: -1500 bis -1600°) wurden in ca. 20 ccm Aceton gelöst und mit 250 ccm Methanol versetzt. Nach Zugabe von etwa 8 mMol *1 n HCl* ließ man 24 Stdn. stehen. Ging man direkt vom (–)-*Methylbruciniumsalz* ($[\alpha]_{D}^{24}$: -1000 bis -1100°) aus, so löste man dieses in 150 ccm Aceton,

verdünnte mit 200 ccm Methanol und fügte dann ca. 2 Äquivv. HCl zu. Nach einigen Stdn. gab man nochmals 400 ccm Methanol und 150 ccm Wasser zu und ließ 24 Stdn. stehen.

Das in beiden Fällen angefallene Phosphorangemisch (Ausb. etwa 80%) schmolz zwischen 175 und 185°, $[\alpha]_{578}^{24}$: $-10 \pm 3^\circ$ ($c = 2-3$ in Tetrahydrofuran). Einmaliges Umkristallisieren (50–75% Substanzverlust) aus Aceton führte zu Produkten, die um 190° schmolzen und spezif. Drehwerte von $[\alpha]_{578}^{24}$: $-35 \pm 5^\circ$ ($c = 1-2$ in Tetrahydrofuran) zeigten. Aus den Mutterlaugen kristallisierten stets rechtsdrehende Fraktionen mit Drehwerten zwischen +10 und +20°, aus deren Mutterlaugen sich wiederum abwechselnd linksdrehende und dann nochmals rechtsdrehende Fraktionen mit stärker streuendem Drehvermögen abschieden.

Alle Fraktionen mit Drehwerten bis etwa $\pm 40^\circ$ ergaben bei der weiteren Umkristallisation aus Aceton je eine Fraktion mit höherem Drehwert gleicher Richtung sowie Mutterlaugen, aus denen alternierend Kristalle mit entgegengesetztem und dann wieder gleichgerichtetem Drehvermögen anfielen.

Die linksdrehenden Fraktionen mit etwa gleichen Drehwerten wurden vereinigt und weiter umkristallisiert. Nach zehn Umkristallisationen war der spezif. Drehwert auf -94° (der Schmp. auf 208–209°) angestiegen. Fünf weitere Umkristallisationen aus Aceton erbrachten lediglich Schwankungen von $\pm 1^\circ$ um diesen Wert. Dem spezif. Drehvermögen von $-94 \pm 1^\circ$ ($c = 0.8$ bis 1.3 in Tetrahydrofuran) entspricht eine molare Rotation von $[M]_{578}^{24}$: $-472 \pm 5^\circ$. Das IR-Spektrum des optisch reinen (–)-Biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-biphenyl-(2)-phosphorans (I-11) stimmte mit dem des Vergleichsphosphorans **11** überein. Die Mischprobe damit verlief ohne Depression. Auch die Kristallform der optisch aktiven Verbindung stimmte mit der des Racemats weitgehend überein, nur tendierte – vor allem bei längerem Stehenlassen unter dem Solvens – die aktive Substanz zur Ausbildung *konischer* hexagonaler Prismen, während das racemische Material *gerade* hexagonale Prismen zeigt. Zur Analyse gelangte eine nur teilweise optisch angereicherte Fraktion vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: -59.1° ($c = 1.1775$ in Tetrahydrofuran), Schmp. 200–203°.



Bereits das NMR-Spektrum einer optisch nicht völlig reinen Probe mit $[\alpha]_{578}^{24}$: -78.2° stimmte überein mit dem des Vergleichsphosphorans **11** (verwaschenes Signal bei 2.0 bis 2.4 ppm).

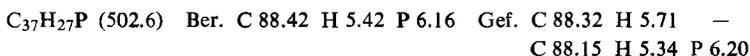
Wiederholtes weiteres Umkristallisieren der vereinigten rechtsdrehenden Phosphoran-Fractionen etwa gleichen Drehvermögens führte schließlich zu einem höchsten Drehwert von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+90.1^\circ$ ($c = 0.71$ in Tetrahydrofuran). Mischprobe, IR-Spektrum und Kristallform bewiesen – abgesehen vom Drehsinn – die Identität dieses Phosphorans mit dem obigen und dem Vergleichsphosphoran **11**. Das NMR-Spektrum, von einer Fraktion mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+34.4^\circ$ ($c = 1.31$ in Tetrahydrofuran) (Schmp. 193–197°) genommen, zeigte noch die beiden Singulets der verunreinigenden Phosphorane **12** und **13** bei 2.10 und 2.06 ppm über dem verwaschenen Untergrund des dem aktiven Phosphoran **11** zugehörigen Signals (2.0 bis 2.4 ppm).

b) *Zersetzung des rechtsdrehenden at-Komplexes d-10*: Wegen der besseren Löslichkeit des rechtsdrehenden Methylbruciniumsalzes wurde dieses direkt, ohne den Umweg über das Kaliumsalz, eingesetzt. Dazu wurden 2.5 mMol *Methylbruciniumsalz* mit Drehwerten zwischen +500 und +600° in ca. 50 ccm Aceton gelöst und nach Verdünnen mit 100 ccm Methanol mit etwa 2 Äquivv. 1 *n* HCl versetzt. Nach einigen Stdn. fügte man nochmals 80 ccm Methanol und 70 ccm Wasser zu und ließ dann 24 Stdn. stehen. Das abgeschiedene rohe Phosphorangemisch (Ausb. ca. 80%) hatte spezif. Drehwerte von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+7 \pm 3^\circ$. Die Umkristallisation aus Aceton führte – wie bei den entsprechenden Versuchen in der enantiomeren

Reihe — zu Erstkristallisaten mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+35 \pm 5^\circ$, deren Mutterlaugen alternierend links- und dann wieder rechtsdrehende Fraktionen abschieden, die mittels weiterer Umkristallisation aus Aceton wiederum selbst in Fraktionen entgegengesetzten Drehvermögens aufgespalten werden konnten.

Alle Fraktionen gleichen Drehsinns und etwa gleichen Drehvermögens wurden gemeinsam weiter umkristallisiert. Das rechtsdrehende Phosphoran konnte hier bis zu $[\alpha]_{578}^{24}$: $+87^\circ$ ($c = 0.54$ in Tetrahydrofuran) (Schmp. 207–208°) angereichert werden, während für das linksdrehende Produkt — wegen Substanzmangel — die Anreicherung nur bis zu $[\alpha]_{578}^{24}$: -80.4° ($c = 0.56$ in Tetrahydrofuran) (Schmp. 206–208°) vorgetrieben werden konnte.

Schmelzpunkte (Mischproben), Kristallformen (konische hexagonale Prismen), IR- und NMR-Spektren dieser Phosphorane stimmten völlig überein mit den entsprechenden Eigenschaften der bei der Zersetzung des linksdrehenden Methylbruciniumsalzes erhaltenen beiden Phosphorane entgegengesetzter optischer Aktivität. Analysiert wurden je ein Produkt mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+23.1^\circ$ ($c = 1.54$ in Tetrahydrofuran), Schmp. 190–194°, und $[\alpha]_{578}^{24}$: -58.8° ($c = 0.655$ in Tetrahydrofuran), Schmp. 200–203°.



Die NMR-Spektren der Substanzen mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+34.1^\circ$ und $[\alpha]_{578}^{24}$: -38.3° zeigten die Singulett der beigemischten Phosphorane **12** und **13** über dem unscharfen Untergrund des Signals von Phosphoran **11**.

Die rechtsdrehenden Fraktionen ($+90.1$ und $+87^\circ$) aus den beiden Zersetzungen der diastereomeren Methylbruciniumsalze wurden zur Verbesserung des Drehwertes gemeinsam weiter umkristallisiert. Dadurch konnte schließlich auch hier das Enddrehvermögen von $[\alpha]_{578}^{24}$: $+94 \pm 1^\circ$ ($c = 0.8-1.2$ in Tetrahydrofuran) (Schmp. 208–209°) erreicht werden. Die Mischprobe zwischen den beiden optisch reinen enantiomeren Phosphoranen *d*-**11** und *l*-**11** ergab nur eine geringe Depression des Schmp. auf 207–208° (gegenüber 208–209° der reinen Antipoden).

Versuche zur spontanen Racemattrennung

a) Mit rechtsdrehendem Phosphoran *d*-**11**: 70.2 mg nach der Tosylimin-Methode hergestelltes racemisches Vergleichsphosphoran **11** wurden in Aceton gelöst und auf ca. 3 ccm eingengt. Nach Zugabe von 1 mg aktivem Phosphoran ($[\alpha]_{578}^{24}$: $+93.8^\circ$) kristallisierten im Verlauf von 30 Min. hexagonale Prismen aus (21.4 mg), die ein Drehvermögen von $+6.1^\circ$ ($c = 2.035$ in Tetrahydrofuran) aufwiesen. Der im allgemeinen Teil näher erläuterte „Anreicherungsfaktor“ f für diese Kristallisation ergibt sich zu:

$$f = \frac{21.4 \cdot 6.1}{1 \cdot 93.8} = 1.39$$

Aus der Mutterlauge schieden sich nach erneutem Einengen wiederum 12 mg hexagonale Prismen mit $[\alpha]_{578}^{24}$: -16.4° ($c = 1.095$) ab. Weiteres Einengen führte zu einer dritten Kristallisation (14 mg) mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+6.4^\circ$ ($c = 1.255$).

b) Mit linksdrehendem Phosphoran *l*-**11**: 52 mg racemisches **11** wurden in Aceton auf 2 ccm eingengt und mit 1.45 mg optisch aktivem Material vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: -93.8° geimpft. Nach Istdg. Stehenlassen hatten sich 14 mg hexagonale Prismen mit $[\alpha]_{578}^{24}$: -16.9° ($c = 1.355$ in Tetrahydrofuran) abgeschieden.

$$f = \frac{14 \cdot 16.9}{1.45 \cdot 93.8} = 1.74$$

Aus der Mutterlauge konnten abwechselnd rechts- und linksdrehende Fraktionen mit $[\alpha]_{578}^{24}$: $+29^\circ$; -16.5° ; $+22^\circ$ gewonnen werden.

Präparative Trennung mittels optisch nicht ganz reiner Impfprodukte: Eine acetonische Lösung von 118.6 mg Racemat wurde auf 3 ccm eingengt und mit 12.5 mg fein pulverisiertem optisch aktivem Phosphoran *l*-11 vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: -78.2° versetzt. Nach 1 Stde. hatten sich 37.7 mg Substanz mit $[\alpha]_{578}^{24}$: -52.9° ($c = 1.22$ in Tetrahydrofuran) abgeschieden.

$$f = \frac{37.7 \cdot 52.9}{12.5 \cdot 78.2} = 2.04$$

In der Mutterlauge wurden weitere 39.9 mg Racemat gelöst, worauf man wieder auf 3 ccm einengte und kristallisieren ließ. Hierbei bildeten sich 22 mg Substanz vom Drehwert $[\alpha]_{578}^{24}$: $+53.2^\circ$. Einer beliebigen Wiederholung dieses Verfahrens steht nichts im Wege.

[214/66]