

Dieter Hellwinkel

Die Stereochemie organischer Derivate des fünf- und sechsbindigen Phosphors, III<sup>1)</sup>

## Tris-[4.4'-dimethyl-biphenylen]-phosphate und Bis-[4.4'-dimethyl-biphenylen]-[4.4'-dimethyl-biphenyl-(2)]-phosphoran

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Mai 1966)

Die Umsetzung des at-Komplexes **5** mit Brucin-methojodid ergab 70% des linksdrehenden (–)-Methylbrucinium-(–)-tris-[4.4'-dimethyl-biphenylen]-phosphats. Die damit angezeigte leichte Racemisierbarkeit des optisch aktiven at-Komplexes *d*-**5** konnte durch die Racemisierung des linksdrehenden Komplexes *l*-**5** ( $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1420^\circ$ ) bestätigt werden. Das nur in optisch unreinem Zustand erhältliche Kaliumsalz *l*-**5**, für das aus dem molaren Drehvermögen des zugehörigen optisch reinen onium-at-Komplexes *l*-**11** ( $[M]_{578}^{24}$ :  $-10616 \pm 198^\circ$ ) ein höchster Drehwert von  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1740 \pm 40^\circ$  errechnet werden konnte, reagierte mit Säure zu dem optisch inaktiven Phosphoran **6**. Für das Verschwinden der optischen Aktivität wird ein Pseudorotationsprozeß zwischen trigonal-bipyramidalen und tetragonal-pyramidalen Konformationen verantwortlich gemacht.

### Problemstellung

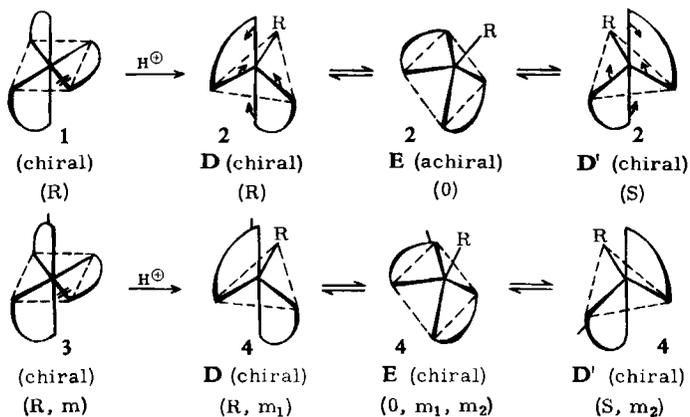
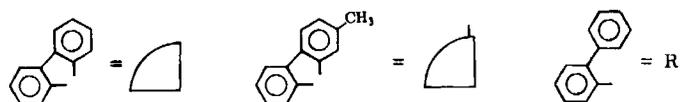
Während der unsubstituierte optisch aktive Tris-biphenylen-phosphat-Komplex **1** bei der Protolyse optisch inaktives Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphoran (**2**) liefert — weil die an sich chirale trigonal-bipyramidale Konformation **D** des Phosphorans mit ihrem Antipoden **D'** equilibriert<sup>2)</sup> —, ergibt die Zersetzung des optisch aktiven monomethylierten at-Komplexes **3** optisch aktives Biphenylen-[4-methyl-biphenylen]-biphenyl-(2)-phosphoran (**4**) — weil die Methylgruppe, trotz Equilibrierung, die Chiralität wahrt<sup>1)</sup>.

Verfolgt man die damit angedeutete Sequenz weiter, geht man also zu symmetrischer Di- oder Polysubstitution über, so sollten wieder die stereochemischen Verhältnisse vorliegen, wie sie für den nicht substituierten Grundtyp gültig sind, das heißt die Protolyse müßte zu *inaktivem* Phosphoran führen.

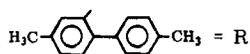
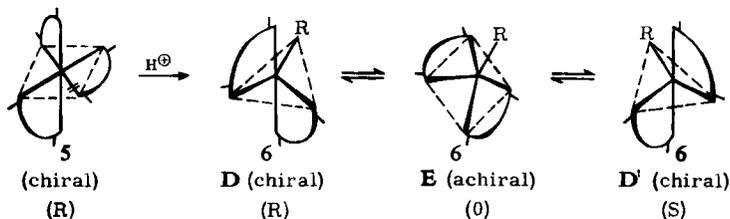
Als geeignetes Studienobjekt empfahl sich, um in der gleichen Substituentenreihe zu bleiben, der an sämtlichen 4.4'-Positionen methylierte Tris-biphenylen-phosphat-Komplex **5**.

<sup>1)</sup> H. Mittel.: *D. Hellwinkel*, Chem. Ber. **99**, 3642 (1966), vorstehend.

<sup>2)</sup> *D. Hellwinkel*, Chem. Ber. **99**, 3628 (1966).

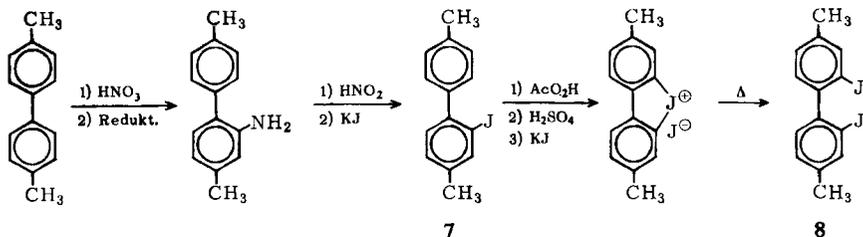


(R), (S) und (0) sind Symbole für die von den Ringanordnungen herrührende Chiralität; (m), (m<sub>1</sub>) und (m<sub>2</sub>) charakterisieren die Chiralitätsbeiträge der an unterschiedlichen Positionen befindlichen Methylgruppe.

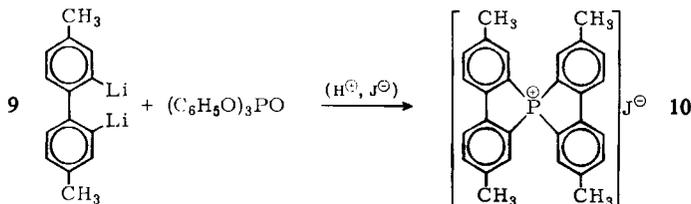


### Synthese und Stereochemie des Tris-[4.4'-dimethyl-biphenyl]-phosphat-Anions (5)

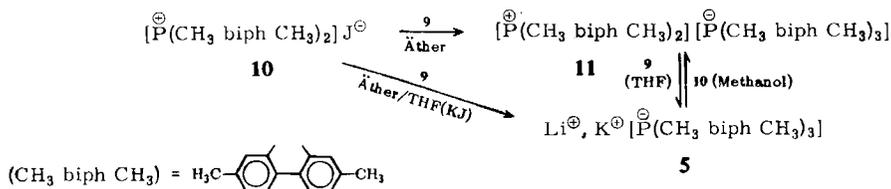
Das für die Synthese von 5 benötigte 2.2'-Dijod-4.4'-dimethyl-biphenyl (8) erhielt man gemäß folgendem Reaktionsschema:



Durch Reaktion des aus **8** mit Butyllithium gebildeten 2,2'-Dilithium-4,4'-dimethyl-biphenyls (**9**) mit Triphenylphosphat und nachfolgende Umsetzung mit salzsaurer Kaliumjodid-Lösung stellte man in 67-proz. Ausbeute das Bis-[4,4'-dimethyl-biphenyl]-phosphonium-jodid (**10**) dar.



Die weitere Umsetzung einer Suspension des Spirophosphonium-Salzes **10** mit der Dilithium-Verbindung **9** in einem Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch und nachfolgende Reaktion mit Kaliumjodid in Methanol ergaben 84% *Kalium-tris*-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphat (**5**), das sich erst um 300° zersetzte. Führte man die Reaktion mit einem Verhältnis Spirosalz zu Dilithium-Verbindung von 2 : 1 aus, so erhielt man das *Bis*-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphonium-tris-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphat (**11**), das auch aus **10** und **5** zugänglich war. **11** konnte mit überschüssigem **9** glatt in **5** übergeführt werden.



Der bei 252–255° unter Zersetzung schmelzende onium-at-Komplex **11** zeigt im Kernresonanzspektrum, das von einer heißen Chinolinlösung genommen wurde, zwei Methylprotonensignale bei  $\delta = 1.91$  bzw. 2.20 ppm mit dem Intensitätsverhältnis von 2 : 3. Bemerkenswerterweise liegt das dem at-Teil zugehörige Signal der Intensität 3 bei niedrigerem Feld.

Die Aufspaltung des at-Komplexes in die optischen Antipoden wurde mit Brucin-methojodid vorgenommen. Aus dem Erstkristallinat sowie durch mehrmaliges Eindampfen der Mutterlaugen erhielt man insgesamt 70% (!) des *linksdrehenden* Diastereomeren mit Drehwerten zwischen  $[\alpha]_{578}^{25}$ : –1030 und –1060°.

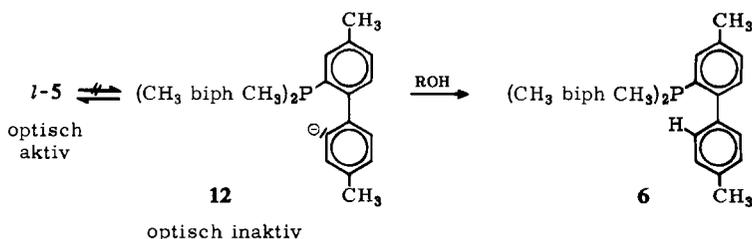
Wurde die Endmutterlauge mit Wasser versetzt, so entstand eine geringe Menge farblosen, amorphen Niederschlages mit positivem Drehvermögen  $[\alpha]_{578}^{24}$ : +744°. Diese *rechtsdrehende* Fraktion, die in Aceton leichter als die linksdrehenden Fraktionen löslich war, ließ sich durch weiteres Erwärmen in Methanol in ein ebenfalls linksdrehendes Produkt vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{26}$ : –826° umwandeln, das mit den zuerst erhaltenen linksdrehenden Abscheidungen identisch war.

Daraus kann nur der Schluß gezogen werden, daß das optisch aktive rechtsdrehende *Tris*-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphat-Anion *d*-**5** in heißer methanolischer Lösung relativ rasch racemisiert, so daß bei Gegenwart von Brucin-methojodid letztlich das gesamte racemische Ausgangsmaterial durch eine asymmetrische Umlagerung

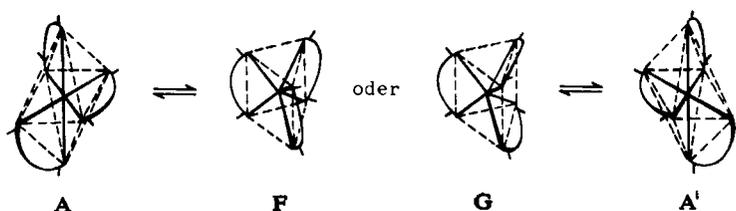
zweiter Art in das schwerstlösliche, in diesem Falle das linksdrehende, Diastereomere übergeht.

Zur Sicherung dieses Befundes wurde aus dem Methylbruciniumsalz mit Kaliumjodid in Aceton das linksdrehende *Kaliumsalz l-5* hergestellt. Mangels geeigneter Lösungsmittel zur Umkristallisation mußte mit Rohsubstanzen mit maximalen spezifischen Drehwerten von  $[\alpha]_{578}^{24}: -1450 \pm 30^\circ$ ,  $[M]_{578}^{24}: -9248 \pm 191^\circ$  vorlieb genommen werden. Nach 30 Min. Erwärmen einer Lösung von *l-5* in Methanol/Aceton (10:1) war das Drehvermögen auf  $[\alpha]_{578}^{24}: -6^\circ$  abgesunken. Daß hier keine Zersetzung, sondern *Racemisierung* stattgefunden hatte, bewies die Reaktion mit Spirophosphonium-Salz **10**, die 63% nahezu inaktiven ( $[\alpha]_{578}^{24}: -4^\circ$ ) onium-at-Komplex **11** ergab, der durch Infrarot-Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde.

Die Racemisierung des optisch aktiven at-Komplexes *l-5* kann nicht mit der an sich naheliegenden reversiblen Dissoziation in ein einen carbanionischen Liganden enthaltendes Phosphoran **12** erklärt werden, da in alkoholischer Lösung ein mehr oder weniger frei auftretendes Carbanion sofort irreversibel zu **6** protoniert würde. Dann könnte aber kein hexakoordiniertes Produkt mehr zurückgewonnen werden.



Als Alternative bleibt für die Racemisierung der reversible Konformationswechsel von *oktaedrischer Struktur A* (bzw. *A'*) zu einer der beiden *trigonal-prismatischen Strukturen F* oder *G*<sup>3)</sup>.

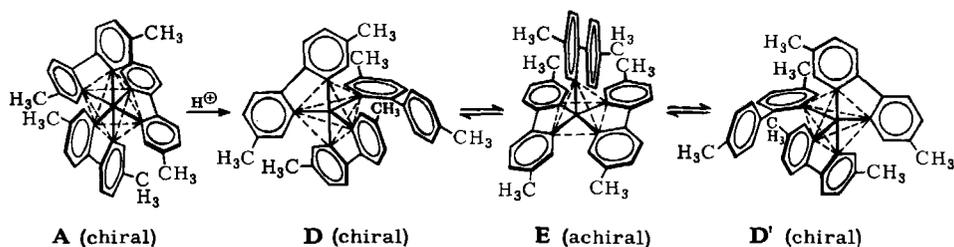


Da die Racemisierung bevorzugt in dem stark polaren Lösungsmittel Methanol erfolgt — mehrstündiges Erhitzen von *l-5* in Aceton führte zu keiner Drehwertsabnahme — kann angenommen werden, daß das unterschiedliche Solvatationsvermögen der oktaedrischen und der trigonal-prismatischen Formen für den Strukturwechsel mit entscheidend ist<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Trigonal-prismatische Komplexe sind in neuester Zeit mehrfach beschrieben worden: R. Eisenberg und J. A. Ibers, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3776 (1965); E. I. Stiefel und H. B. Gray, ebenda **87**, 4012 (1965).

<sup>4)</sup> Nähere Aufschlüsse werden hier kinetische Untersuchungen geben.





leicht erfolgender Übergänge zwischen zwei – bezüglich der Ringanordnungen spiegelbildlichen – *trigonal-bipyramidalen Konformationen* bei Phosphoranen beruhen. Vorläufige Ergebnisse protonenresonanzspektroskopischer Untersuchungen<sup>5)</sup> an den gleichen Verbindungen, über die in Kürze berichtet wird, stehen mit diesen Formulierungen im Einklang.

## Beschreibung der Versuche

### Tris-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphate

**2-Jod-4,4'-dimethyl-biphenyl (7):** 4,4'-Dimethyl-biphenyl wurde in schlechten Ausbeuten (41–55%) aus *p*-Brom-toluol hergestellt<sup>6)</sup>. Die Nitrierung bei 40°<sup>7)</sup> führte zu 98% 2-Nitro-4,4'-dimethyl-biphenyl, das mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel<sup>8)</sup> reduziert wurde (91% Ausb.). Durch Zersetzen der salzsauren Diazoniumsalz-Lösung mit *KJ* erhielt man 61% rohes 7 vom Sdp.<sub>0,4</sub> 135–137°.

**2,2'-Dijod-4,4'-dimethyl-biphenyl (8):** 70 g rohes 7 wurden in 120 ccm Acetanhydrid gelöst und mit 300 ccm Peressigsäure versetzt. Nach Rühren über Nacht wurden 60 ccm konz. Schwefelsäure zugetropft, worauf sich ein gelblicher Niederschlag bildete. Nach 6stdg. Rühren wurde die Reaktionsmischung in 2 l Wasser gegossen und bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach Filtrieren versetzte man mit überschüss. *KJ* und erhielt so das leicht gelbliche 4,4'-Dimethyl-biphenylen-jodonium-jodid in 79-proz. Ausb. (78 g). Nach Trocknen wurde dieses im Becherglas auf der Heizplatte zur dünnflüssigen Schmelze gebracht. Das mittels Methylenchlorid auf Aluminiumoxid (neutral, Merck) aufgebrachte Thermolyseprodukt eluierte man mit Cyclohexan/Petroläther (1:1) und erhielt dann (aus Aceton/Äthanol) 55 g (71%) reines 8 vom Schmp. 110°.

**Bis-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphonium-jodid (10):** 20 g (46 mMol) 8 wurden in 150 ccm Äther suspendiert und unter Eiskühlung mit 92 mMol Butyllithium in 52 ccm Petroläther versetzt. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde die leicht getrübe Lösung mit 6,9 g (21,2 mMol) festem Triphenylphosphat versetzt und dann 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. (Bereits nach etwa 10 Min. bildete sich ein weißer Niederschlag.) Beim Eingießen der Reaktionsmischung in eine salzsaure *KJ*-Lösung entstand ein kräftig gelber Niederschlag, der gut mit Wasser und

<sup>5)</sup> Vgl. auch D. Hellwinkel, Angew. Chem. 78, 749 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 725 (1966).

<sup>6)</sup> E. Sakellarios und Th. Kyrimis, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 324 (1924).

<sup>7)</sup> E. E. J. Marler und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1932, 2392.

<sup>8)</sup> Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, 2. Aufl., S. 486, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

Äther ausgewaschen wurde. Durch Umfällen aus Äthanol/Äther erhielt man 7.4 g (68%) 10. Zur Analyse wurde zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther umkristallisiert. Schmp.  $>300^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{P}$ J (518.4) Ber. C 64.87 H 4.67 J 24.48 P 5.98  
Gef. C 64.70 H 4.69 J 24.02 P 6.15

Mit *Kalignost* entstand daraus das *Tetraphenylborat* vom Zers.-P. über  $300^\circ$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{P}[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$  (710.7) Ber. C 87.88 H 6.24 P 4.36 Gef. C 87.71 H 6.13 P 4.41

*Kalium-tris-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphat* (5)

a) Aus 10 und 9: 2.9 g (6.7 mMol) 8 wurden in 16 ccm Äther suspendiert und mit 13.4 mMol *Butyllithium* in 6.4 ccm Petroläther in die Dilithium-Verbindung 9 übergeführt. Nach 4 Stdn. wurden 10 ccm Tetrahydrofuran und 2.12 g (4.1 mMol) Spirosalz 10 zugefügt. Es entstanden zunächst seidig glänzende gelbe Kristalle, die sich über Nacht in einen farblosen Niederschlag umwandelten. Nach Zugabe von 10 ccm absol. Äther saugte man den Niederschlag ab und löste in Methanol. Zu der filtrierten Lösung gab man eine methanol./wäßr. *KJ*-Lösung, worauf 2.2 g *Kaliumsalz* 5 auskristallisierten (Ausb. 84%). 5 kann aus Glykoldimethyläther umkristallisiert werden, ist aber nicht lösungsmittelfrei zu erhalten.

$\text{KC}_{42}\text{H}_{36}\text{P}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  (700.9) Ber. C 78.82 H 6.61 P 4.42 Gef. C 77.53 H 6.54 P 4.44

Zur Kontrolle wurde eine Rohfraktion analysiert. Auch hier konnte das Solvens nicht völlig entfernt werden.

$\text{KC}_{42}\text{H}_{36}\text{P}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (637.8) Ber. C 79.09 H 6.16 Gef. C 79.14 H 6.34

Zur weiteren Sicherung der Identität wurde daher mit 10 umgesetzt, wobei der onium-*at*-Komplex 11 entstand. Aus Methylchlorid/Äther Schmp.  $252-255^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{P}_2$  (963.1) Ber. C 87.29 H 6.28 P 6.43 Gef. C 87.28 H 6.26 P 6.41

b) Aus 11: 1.02 g (1.06 mMol) 11 wurden mit einer Lösung von 1.39 mMol 9 in 8 ccm Äther und 5 ccm Tetrahydrofuran 2 Tage gerührt. Zu der fast farblosen Reaktionsmischung gab man noch 10 ccm Äther und saugte dann den farblosen Niederschlag ab. Aus der methanol. Lösung erhielt man nach Zugabe von methanol./wäßr. *KJ*-Lösung 1 g *Kaliumsalz* 5, Ausb. 74%.

**Zur Stereochemie des Tris-[4,4'-dimethyl-biphenylen]-phosphat-Anions (5)**

*Antipodentrennung*: 2.19 g (3.44 mMol) *Kaliumsalz* 5 löste man in 30 ccm Aceton und fügte dann 40 ccm Methanol zu. Nach Zugabe einer heißen Lösung von 1.92 g (3.58 mMol) *Brucin-methojodid* in 170 ccm Methanol begann sich erst nach etwa 10–15 Sek. ein *kristalliner* Niederschlag zu bilden. Nach 1 stdg. Stehenlassen saugte man ab: 1.62 g (1.65 mMol, 48%) mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1037^\circ$  ( $c = 1.2$  in Aceton). Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge auf etwa  $1/4$  entstanden von neuem 0.53 g (16%) Kristalle mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1060^\circ$  ( $c = 1.285$ ). Weiteres Eindampfen lieferte eine dritte Fraktion linksdrehender Kristalle mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1043^\circ$  ( $c = 0.985$ ) (160 mg, 5%). Wurde die letzte Mutterlauge mit Wasser versetzt, so erhielt man einen amorphen Niederschlag, der eine spezif. Rotation von  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $+744^\circ$  ( $c = 0.8$ ) aufwies. Löste man diese rechtsdrehende Fraktion in wenig Aceton (sehr gut löslich, im Gegensatz zur linksdrehenden Fraktion) und dampfte wieder unter Zusatz von viel Methanol ein, so entstanden zusätzliche 60 mg (2%) Substanz vom Drehwert  $-826^\circ$ . Insgesamt lagen also 2.37 g oder 70% an linksdrehendem Diastereomeren vor. Alle Fraktionen schmolzen bei  $260-262^\circ$  und zeigten untereinander keine Schmelzpunktdepressionen. Zur Analyse wurde aus Aceton/Methanol umkristallisiert, was zu dem reinen Diastereomeren vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1170 \pm 20^\circ$  ( $c = 0.6-0.9$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) führte.

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4[\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}$  (981.2) Ber. C 80.79 H 6.68 N 2.85 Gef. C 80.09 H 6.69 N 2.75

*Optisch aktives Kaliumsalz l-5*: 382 mg (0.39 mMol) des *Methylbruciniumsalzes* vom Drehwert  $-1050^\circ$  wurden in 200 ccm gesätt. aceton. KJ-Lösung gelöst. Danach wurde auf etwa 20 ccm eingedampft, wobei sich Brucin-methojodid abschied. Nach Absaugen, Einengen und Zugabe wäbr. KJ-Lösung fiel das Kaliumsalz aus. Das noch feuchte Produkt übergieß man mit feuchtem Äther, der nahezu alles auflöste. Zurück blieben 28 mg bei  $230^\circ$  sich zersetzender Substanz, die verworfen wurden. Das äther. Filtrat wurde eingedunstet, der Rückstand mit wäbr. KJ-Lösung behandelt und dann abgesaugt. Nach dem Trocknen lagen 200 mg (0.314 mMol, 80%) *Kalium-tris-[4.4'-dimethyl-biphenyl]-phosphat (l-5)* mit  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1420^\circ$  ( $c = 0.74$  in Aceton) vor. Die besten, aus verschiedenen Ansätzen erhaltenen Drehwerte schwankten um  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1450 \pm 30^\circ$ ;  $[M]_{578}^{24}$ :  $-9248 \pm 191^\circ$  ( $c = 0.8-1.0$  in Aceton). Eine weitere Anreicherung war mangels eines geeigneten Lösungsmittels zur Umkristallisation nicht möglich.

Zur Identifizierung stellte man aus dem *Kaliumsalz* mit *Spirojodid 10* in Methanol den optisch aktiven *onium-at-Komplex l-11* her. Ausb. 76%,  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-880^\circ$  ( $c = 0.86$  in Dimethylformamid). Der IR-Spektrenvergleich mit einem aus dem linksdrehenden *Methylbruciniumsalz* und *10* gewonnenen Produkt (s. u.) sicherte die Identität.

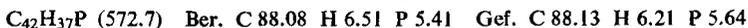
*Umsetzung des linksdrehenden Methylbruciniumsalzes mit 10*: 200 mg (0.204 mMol) *Methylbruciniumsalz* vom Drehwert  $-1050^\circ$  wurden in 30 ccm Aceton gelöst und mit einer Lösung von 159 mg (0.307 mMol) *10* in 90 ccm Methanol versetzt. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag von *l-11* wurde abgesaugt und getrocknet und wog dann 190 mg (97%).  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1056^\circ$  ( $c = 0.782$  in Dimethylformamid). Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton führte zu Produkten, deren Drehwerte um  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1070 \pm 20^\circ$  ( $c = 0.75-0.85$ ) streuten;  $[M]_{578}^{24}$ :  $-10616 \pm 198^\circ$ .



*Racemisierung des optisch aktiven Kaliumsalzes l-5*: 42.5 mg (0.0665 mMol) *l-5* wurden in 0.2 ccm Aceton gelöst, mit 6 ccm Methanol verdünnt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Hierbei ging der ursprüngliche spezif. Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$  von  $-1400^\circ$  auf  $-5.8^\circ$  zurück. Nach Versetzen der Reaktionslösung mit Spirosalz *10* konnten 40 mg (63%) *onium-at-Komplex 11* vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-4^\circ$  ( $c = 0.795$  in DMF) erhalten werden. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des authent. Vergleichspräparates überein.

### Stereochemie des Phosphorans 6

*Reaktion des optisch aktiven Kaliumsalzes l-5 mit HCl*: Man löste 155 mg (0.243 mMol) *5* vom Drehwert  $[\alpha]_{578}^{24}$ :  $-1420^\circ$  in 2 ccm Aceton, fügte 25 ccm Methanol und 0.8 ccm *n HCl* zu und ließ 15 Min. stehen. Der gebildete Niederschlag (100 mg) wurde abgesaugt, Schmp.  $220-222^\circ$ . Die optische Aktivität war vollständig verschwunden. Ausb. 72%.



*Vergleichspräparat zu 6*: 0.4 g (0.77 mMol) Spirosalz *10* wurden in eine Lösung von 0.95 mMol *2-Lithium-4.4'-dimethyl-biphenyl* (aus der Jod-Verbindung *7* mit Butyllithium) in 20 ccm Äther gegeben. Nach eintägigem Rühren war die Reaktionsmischung immer noch gelb. Beim Eingießen in Methanol entstand ein farbloser Niederschlag, während das gelbe Produkt in Lösung ging. Der Niederschlag (0.1 g, 23%) kam aus Aceton/Methanol mit Schmp.  $222^\circ$ . Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit dem aus der Säurezersetzung des at-Komplexes *5* erhaltenen Produkt bewiesen die Identität der beiden Verbindungen.

Aus der äthanol. Mutterlauge des Ansatzes konnten mit *Kalignost* 47% unumgesetztes Phosphonium-Kation als *Tetraphenylborat* gefällt werden.