

Dieter Hellwinkel

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

Zur Frage der Synkoordinierung von Abkömmlingen des vier- und sechsfach koordinierten Phosphors

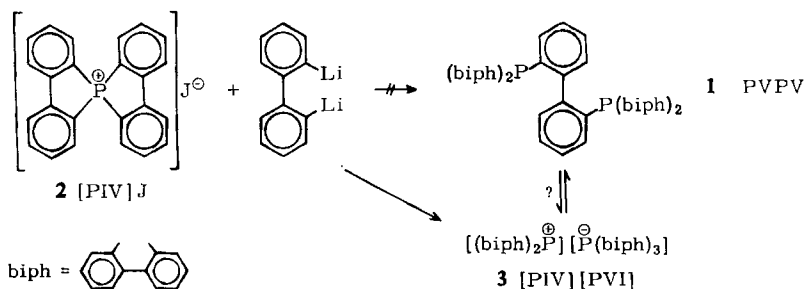
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Mai 1966)

Mit Hilfe des im onium-Teil mit ^{32}P -markierten onium-at-Komplexes **3** konnte bewiesen werden, daß dieser Komplex bis zu Temperaturen um 130° konstitutionell stabil ist, das heißt, daß er keine Synkoordinierung zu dem bindungsisomeren Bis-phosphoran **1** eingeht.

Phosphorpentachlorid tritt im Gaszustand¹⁾ sowie in gewissen Lösungsmitteln²⁾ als pentakoordiniertes Molekül PCl_5 in Erscheinung. Im festen Zustand³⁾ dagegen liegt es in einer diskordinierten Form als *Tetrachlorophosphonium-hexachlorophosphat* $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ vor.

Mit der Entdeckung eines ersten Phosphonium-phosphat-Komplexes in der organischen Reihe⁴⁾ — des *Bis-biphenylen-phosphonium-tris-biphenylen-phosphats* (**3**) — erhob sich die Frage, ob auch dieser onium-at-Komplex zu einer Synkoordinierung — die hier zu dem Bis-phosphoran **1** führen würde — befähigt sei. Die mit hohen Ausbeuten verlaufende Synthese von **3** aus 2,2'-Dilithium-biphenyl und Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (**2**), die grundsätzlich auch das Bis-phosphoran **1** hätte ergeben können,



*) III. Mitteil.: D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3660 (1966), vorstehend.

1) M. Rouault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **207**, 620 (1938); M. Rouault, Ann. Physique, Ser. **11**, **14**, 78ff. (1940).

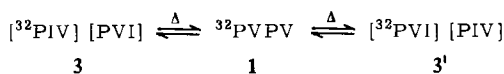
2) J. K. Wilmhurst und H. J. Bernstein, J. chem. Physics **27**, 661 (1957); I. R. Beattie und M. Webster, J. chem. Soc. [London] **1963**, 38.

3) E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades und G. J. Jenks, Nature [London] **188**, 1097 (1960); D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells, J. chem. Soc. [London] **1942**, 642.

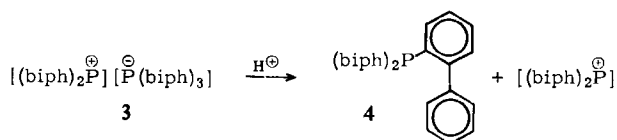
4) D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

hat aber gezeigt, daß unter normalen Bedingungen der onium-at-Komplex das kinetisch und thermodynamisch begünstigte Produkt darstellt. Die Problematik engte sich dadurch insofern ein, als jetzt nur noch zur Debatte stand, ob nicht wenigstens unter verschärften Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen onium-at-Komplex und Bis-phosphoran erzwingbar wäre.

Der Nachweis einer derartigen „Symmetrisierung“, die durch erhöhte Temperatur begünstigt werden sollte — weil für das Bis-phosphoran **1** mit erheblichen sterischen Behinderungen zu rechnen ist —, müßte durch Erwärmen eines mit ^{32}P markierten Ausgangsproduktes **3** in einem geeigneten Lösungsmittel im Sinne des folgenden Schemas zu erbringen sein. Der Abkürzung halber werden hier und für die weiteren Betrachtungen die Symbole PIV, PVI und PV an Stelle der umfangreichen Phosphonium-, Phosphat- und Phosphoran-Projektionsformeln eingeführt.

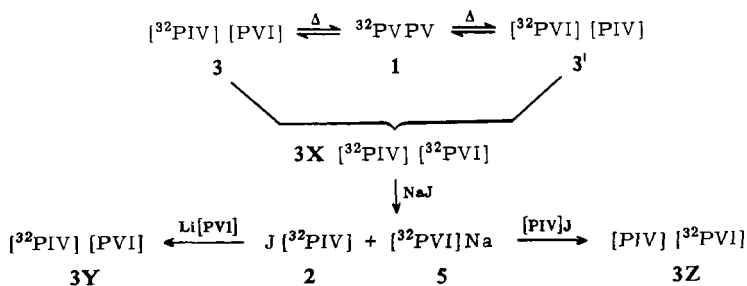


Zur Erkundung günstiger Reaktionsbedingungen wurde zunächst unmarkiertes **3** in reinem Dimethylformamid ($c = 0.13 \text{ Mol/l}$) unter Stickstoff fünf Stunden bei 120 bis 130° gehalten. Man erhielt 67% unverändertes Ausgangsprodukt zurück. Aus der Mutterlauge ließen sich 28% *Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphoran* (**4**) abscheiden, die offenbar von einer partiellen Zersetzung des at-Teiles von **3** herrührten. Beim Erwärmen verdünnterer Lösungen ($c = 0.03 \text{ Mol/l}$) unter sonst gleichen Bedingungen wurde **3** vollständig zu **4** zersetzt. Wahrscheinlich sind Spuren protonenliefernder Verunreinigungen hierfür verantwortlich zu machen.



Nachdem feststand, daß unter bestimmten Voraussetzungen ein Großteil des eingesetzten Komplexes **3** zurückgewonnen werden konnte, wurde markiertes Ausgangsmaterial, *Bis-biphenylen- ^{32}P -phosphonium-jodid* ($^{32}\text{P-2}$), dargestellt. Dazu setzte man Triphenyl- ^{32}P -phosphat in der bekannten Weise mit 2,2'-Dilithium-biphenyl zum Spirosalz **2** um. Die Vereinigung mit *Lithium-* oder *Kalium-tris-biphenylen-phosphat* (**5**) ergab den onium-at-Komplex **3** mit markiertem Phosphonium-Teil.

Nach fünfstündigem Erwärmen einer ca. 0.13 molaren Lösung von markiertem **3** in Dimethylformamid unter Feuchtigkeitsausschluß auf ca. 130° konnten 59% onium-at-Komplex **3X** wiedergewonnen werden. Dessen Aufspaltung mit überschüssigem Natriumjodid ergab Bis-biphenylen-phosphonium-jodid (**2**) und Natrium-tris-biphenylen-phosphat (**5**). Diese Salze wurden nicht als solche vermessen, sondern — der bequemeren Handhabung wegen — mit den entsprechenden Gegen-Ionen **5** und **2** in die struktidentischen Bis-biphenylen-phosphonium-tris-biphenylen-phosphate **3Y** und **3Z** übergeführt. Das hatte darüber hinaus den Vorteil, daß die gemessenen Aktivitäten ohne Umrechnung miteinander vergleichbar waren. Das angeführte Reaktionsschema repräsentiert den Fall einer quantitativen Symmetrisierung:



Wäre also Symmetrisierung über die Stufe des Bis-phosphorans **1** eingetreten, so müßten — bei vollständiger Reaktion — im Komplex **3X** onium- und at-Teil gleichermaßen markiert sein, was darauf hinauslief, daß die Komplexe **3Y** und **3Z** je die Hälfte der Aktivität des Komplexes **3X** besäßen. In Wirklichkeit zeigten jedoch die Komplexe **3X** und **3Y** innerhalb der Fehlergrenzen *gleiche Aktivität*, während Komplex **3Z** *praktisch inaktiv* war.

Damit ist bewiesen, daß bis zu Temperaturen von 130° in Dimethylformamid nicht einmal Spuren des Bis-phosphorans **1** vorliegen können und daß demnach die ionische Konstitution des Komplexes **3** außerordentlich beständig ist.

Dieser Sachverhalt ist ohne weiteres verständlich, wenn man berücksichtigt, daß im hypothetischen Bis-phosphoran **1** an beiden *ortho*-Positionen des zentralen Biphenyl-Systems die sehr umfangreichen Bis-biphenylen-phosphoranyl-Gruppen auftreten würden, was sterisch kaum zu rechtfertigen ist. Im onium-at-Komplex hingegen sind weder für den Bis-biphenylen-phosphonium-Tetraeder, noch für den Trisbiphenylen-phosphat-Oktaeder irgendwelche sterische Vorbehalte zutreffend.

Herrn Dr. A. Krebs danke ich für seine Unterstützung bei den radiochemischen Arbeiten.

Dem *Ministerium für wissenschaftliche Forschung* danke ich für die Finanzierung des radioaktiven Ausgangsmaterials.

Beschreibung der Versuche

Die radioaktiven Messungen wurden mit dem Strahlungsmeßgerät GS-DM Z/B der Firma Siemens in einem automatischen Probenwechsler mit einem fensterlosen Methandurchflußzähler der gleichen Firma durchgeführt.

Versuche zur Symmetrisierung des onium-at-Komplexes **3**

Thermische Behandlung von unmarkiertem Material: 2.15 g (2.62 mMol) **3** wurden in 20 ccm Dimethylformamid unter Stickstoff 5 Stdn. bei 120–130° gehalten. Danach ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und fällte mit 100 ccm Äthanol den unveränderten Komplex aus, nach gründlichem Auswaschen mit Äther 1.44 g (67%). Aus der äthanol. Mutterlauge und den äther. Waschlösungen konnten mit Wasser 360 mg (28%) *Bis-biphenylen-biphenyl-(2)-phosphoran* (**4**) abgeschieden werden, die durch Mischprobe identifiziert wurden. Erwärmte man die gleiche Menge **3** in 90 ccm Dimethylformamid 5 Stdn. auf 120°, so konnte nur noch das Zersetzungsprodukt **4** in 65-proz. Ausb. wiedergewonnen werden.

Bis-biphenylen-³²P-phosphonium-jodid (**32P-2**): 16.45 mg *Triphenyl-³²P-phosphat* der spez. Aktivität 2.78 mC/g (Radiochemical Center, Amersham, Buckinghamshire/England) wurden zusammen mit 14.2 g (43.5 mMol = 800fache Menge) unmarkiertem Triphenylphosphat in 300 ccm Äther gelöst und mit 0.1 Mol 2.2'-*Dilithium-biphenyl* in 150 ccm Äther versetzt. Nach 20stdg. Kochen zersetzte man den Ansatz mit salzsaurer *KJ*-Lösung, saugte den Niederschlag ab und wusch das gebildete *Phosphonium-jodid* **32P-2** gründlich mit Wasser und dann mit Äther.

³²P-markierter onium-at-Komplex 3: Eine Lösung von 5 g (10.8 mMol) des noch ätherfeuchten *Phosphoniumsalzes* in 40 ccm Dimethylformamid und 50 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 9 g (11 mMol) *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* · 4.5 *Tetrahydrofuran* in 40 ccm Äthanol versetzt, worauf markiertes **3** auskristallisierte (5.8 g, 65%).

Symmetrisierungsexperiment: 5.8 g des sorgfältig über P_4O_{10} getrockneten markierten Komplexes **3** löste man in 55 ccm Dimethylformamid und hielt die Lösung unter Stickstoff 5 Stdn. bei 127–132°. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Komplex mit 200 ccm Äthanol wieder ausgefällt. Nach gründlichem Auswaschen mit Äthanol und Äther lagen 3.4 g (59%) der Substanz **3X** des Symmetrisierungsschemas vor.

Aufspaltung von 3X mit NaJ: 1.1 g **3X** wurden mit 250 ccm Aceton und 3 g *NaJ* vorsichtig eingedampft, bis sich Kristalle abzuschneiden begannen. Nach 30 Min. Stehenlassen wurde der Niederschlag des Spirojodids **2** abgesaugt. Die trübe Mutterlauge wurde noch zweimal durch das Filter gegeben, so daß ein völlig klares Filtrat entstand. Der Rückstand wurde dann in Äthanol gelöst und mehrmals, bis zum Erhalt einer klaren Lösung, filtriert. Nach Versetzen mit überschüss. *Lithium-tris-biphenylen-phosphat* in 10 ccm Dimethylformamid entstand eine Fällung des *onium-at-Komplexes* **3Y**.

Die acetonische Mutterlauge des Spirojodids dampfte man bis fast zur Trockne ein, löste in Äthanol und filtrierte wiederum mehrmals, bis ein klares Filtrat vorlag. Durch Umsetzung mit überschüss. *Bis-biphenylen-phosphonium-jodid* in 10 ccm Dimethylformamid erhielt man den Komplex **3Z** des Symmetrisierungsschemas.

Zur Messung der Radioaktivität wurden die in je 20 ccm Methylenchlorid suspendierten Substanzen **3X**, **3Y** und **3Z** auf die Meßsteller (\varnothing 49 mm) aufgebracht und vorsichtig zur Trockne gedunstet. Von jeder Substanz wurden 4 Proben zu 20–25 mg (**3X**), 33–41 mg (**3Y**) und 71–76 mg (**3Z**) vermessen.

Als Mittelwert fand man folgende spezif. Aktivitäten:

3X	3Y	3Z
788 ipm/mg	849 ipm/mg	0.325 ipm/mg

[216/66]