

Dieter Hellwinkel und Hans-Jörg Wilfinger

## Phosphat-Komplexe mit *o*-Phenylendioxy-Gruppen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. November 1969)

Aus Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-jodid (**1**) gewinnt man mit Arylendiolaten die hexakoordinierten Phosphor enthaltenden onium-at-Komplexe **3** und **6**. Bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid oder Chlorphosphoran **10** mit *o*-Phenylendiolat entsteht das Tris-*o*-phenylendioxy-phosphat-Anion (**9**), das ebenfalls in Form stabiler onium-at-Komplexe isoliert wurde. Die IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der neuen Verbindungen werden diskutiert.

### Phosphate Complexes with *o*-Phenylenedioxy Groups

Reaction of bis(2,2'-biphenylene)phosphonium iodide (**1**) with arylenediolates leads to the formation of the onium-ate complexes **3** and **6** containing hexacoordinated phosphorus. Similarly phosphorus pentachloride or chlorophosphorane **10** react with *o*-phenylenediolate to yield the tris(*o*-phenylenedioxy)phosphate anion **9**, which was also isolated in the form of stable onium-ate complexes. I. r. and <sup>31</sup>P n.m.r. data of the new compounds are discussed.

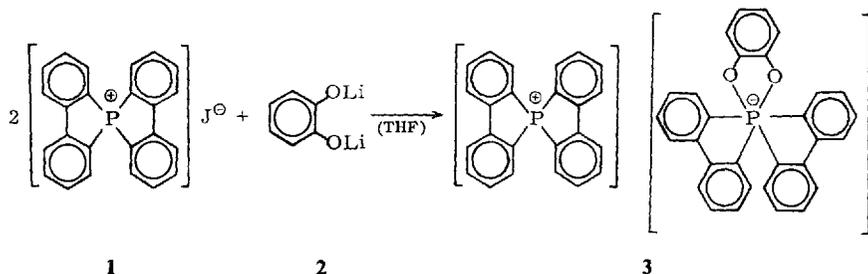
Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-jodid (**1**) reagiert mit 2,2'-Dilithio-biphenyl glatt zum Tris-2,2'-biphenylylen-phosphat-Anion (**12**), das als Lithium-, Natrium-, Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-<sup>1)</sup> oder als Kaliumsalz <sup>2)</sup> isoliert werden kann.

Um zu prüfen, welche Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften die Einführung anderer, insbesondere Heteroatome enthaltender zweizähliger Liganden in Anionen des Typs **12** mit sich bringt, unternahmen wir einige Untersuchungen mit Arylendioxy-Substituenten<sup>3)</sup>. Spirophosphonium-Salz **1** setzt sich mit äquivalenten Mengen Dilithium-*o*-phenylendiolat (**2**) in Tetrahydrofuran zu einem farblosen Produkt um, das in Dimethylformamid Phosphor-Resonanzsignale bei -24 und +147 ppm liefert. Positive chemische Verschiebungen in dieser Höhe entsprechen im allgemeinen sechsbindigem Phosphor<sup>1)</sup>, wohingegen der negative Wert dem Spiro-Kation **1** zuzurechnen ist. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung gelbe, plättchenförmige Kristalle ab, denen gemäß Analyse und IR-Daten die Struktur eines Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-[*o*-phenylendioxy-bis-2,2'-biphenylylen-phosphats] (**3**) zugeordnet werden kann.

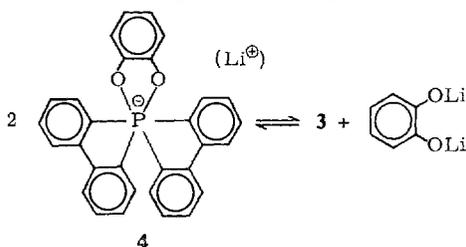
<sup>1)</sup> D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

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

<sup>3)</sup> *o*-Phenylendioxy-Komplexe anderer Hauptgruppenelemente sind mehrfach untersucht worden: As: J. Mason und S. F. Mason, Tetrahedron [London] **23**, 1919 (1967); Sb: R. Weinland und R. Scholder, Z. anorg. allg. Chem. **127**, 343 (1923); Si: H. Meyer, G. Nagorsen und A. Weiss, Angew. Chem. **80**, 849 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 826 (1968).

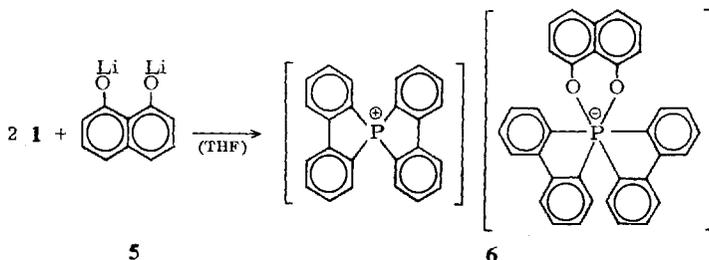


Verwendet man bei obiger Reaktion einen Überschuß Diolat **2**, so erhält man ein farbloses Produkt, das in Dimethylformamid nur noch das Signal des *o*-Phenylendioxy-bis-2,2'-biphenylen-phosphats (**4**) bei +147 ppm zeigt. Versuche, das Lithiumsalz dieses Komplexes als solches zu isolieren, führten jedoch immer zu dem onium-at-Komplex **3**. Offensichtlich vermag **4** wegen der Schwerlöslichkeit des onium-at-Komplexes **3** leicht im Sinne des folgenden Gleichgewichtes zu zerfallen.



Komplex **3** ist aus Dimethylformamid/Äthanol umkristallisierbar, wird aber von Salzsäure rasch zersetzt, wobei zwei Äquivalente Spiro-Kation **1** und ein Äquivalent Brenzcatechin entstehen.

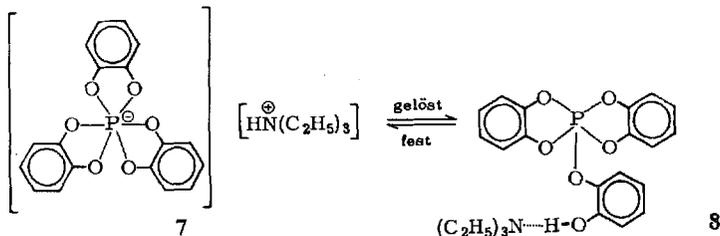
Auch mit Dilithium-1,8-naphthylendioolat (**5**) läßt sich das Spirophosphonium-jodid **1** in einen at-Komplex (Anion von **6**) überführen, dessen <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei +168 ppm liegt<sup>4)</sup>. Wiederum kann aber das Phosphat-Anion nur in Form des Bis-2,2'-biphenylen-phosphonium-[1,8-naphthylendioxy-bis-2,2'-*o*-phenylylen-phosphats] (**6**) isoliert und identifiziert werden.



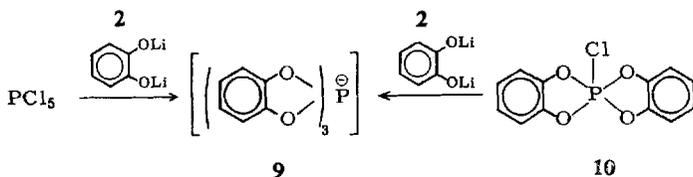
**6** ist wesentlich instabiler als der entsprechende Komplex mit der *o*-Phenylendioxy-Gruppierung (**3**); seine Lösung in Dimethylformamid färbt sich an der Luft rasch blau und reagiert alkalisch. Bei der Zersetzung mit Salzsäure erhält man wieder zwei Äquivalente Spiro-Kation **1** und ein Äquivalent 1,8-Naphthylendiool.

<sup>4)</sup> Daneben tritt gelegentlich noch ein Signal bei +91 ppm auf, das wahrscheinlich einem pentakoordinierten Phosphor-Derivat zugehört.

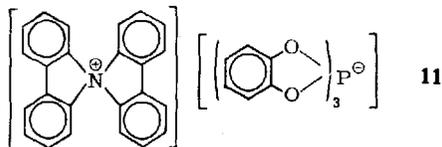
Die leichte Darstellbarkeit der Phosphat-Anionen **4** und **6** (Anion) ließ gleichartige Versuche zur Synthese des Tris-*o*-phenylendioxy-phosphats (**9**) recht vielversprechend erscheinen. Allcock<sup>5)</sup> hatte vor einigen Jahren eine Substanz beschrieben, deren Summenformel auf Triäthylammonium-tris-*o*-phenylendioxy-phosphat (**7**) zutraf. In Ermangelung eindeutiger spektroskopischer Befunde – insbesondere war es wegen der Schwerlöslichkeit von **7** nicht möglich, ein <sup>31</sup>P-Resonanzspektrum aufzunehmen – mußte damals offen bleiben, ob es sich bei der neuen Verbindung um den hexakoordinierten at-Komplex **7** oder um das pentakoordinierte Phosphoran-Addukt **8** handelte.



Um hier Klarheit zu schaffen, setzten wir Dilithium-*o*-phenylendioolat (**2**) und Phosphorpentachlorid in wechselnden Mengenverhältnissen miteinander um. Die in Dimethylformamid gelösten farblosen Rohprodukte zeigten stets ein kräftiges Phosphor-Resonanzsignal bei +82 ppm. Da insbesondere bei Ansätzen mit überschüssigem Diolat noch ein <sup>31</sup>P-Signal geringerer Intensität bei +113 ppm zu beobachten war, ließen wir, um einheitlichere Reaktionsbedingungen vorzugeben, Chlor-bis-*o*-phenylendioxy-phosphoran (**10**)<sup>6)</sup> mit wechselnden Mengen Diolat reagieren; hier tritt dann nur noch das Signal bei +82 ppm in Erscheinung.



Da anzunehmen war, daß sich bei den obigen Umsetzungen tatsächlich das Tris-*o*-phenylendioxy-phosphat-Anion (**9**) gebildet hatte, wurde versucht, dieses mit einem geeigneten onium-Kation abzufangen. Hierzu wurde zunächst das Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-Kation<sup>7)</sup> benutzt, weil hier nicht zu befürchten war, daß eine Aufkoordinierung zu höheren Bindigkeitsstufen oder Deprotonierung durch das Diolat-Dianion **2** eintraten. In der Tat ließ sich so das kristalline Bis-2,2'-biphenylylen-ammo-



<sup>5)</sup> H. R. Allcock, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2591 (1964).

<sup>6)</sup> F. Ramirez, A. J. Bigler und C. P. Smith, Tetrahedron [London] **24**, 5041 (1968).

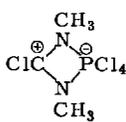
<sup>7)</sup> D. Hellwinkel und H. Seifert, Chem. Commun. **1968**, 1683.

nium-[tris-*o*-phenylendioxy-phosphat] (**11**) darstellen, das nach erneutem Lösen in Dimethylformamid wieder ein  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal bei +82 ppm lieferte.

Schließlich ist das Phosphat-Anion **9** auch in alkoholischer und sogar in alkoholisch-wäßriger Lösung erhältlich und beständig. Bei der Umsetzung von Chlorphosphoran **10**<sup>6)</sup> mit Dinatrium-*o*-phenylendioolat (**2**, Na statt Li) in Äthanol entsteht eine getrübbte Lösung mit einem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $+86 \pm 2$  ppm, das auch nach Zugabe von Wasser nicht verschwindet. Mit onium-Kationen wie Tetramethylammonium und Bis-2,2'-biphenylen-ammonium entstehen dicke Niederschläge der entsprechenden onium-at-Komplexe, die sehr stabil sind.

Um den relativ niedrigen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzwert des Anions **9** verstehen zu können, der die bisher kleinste chemische Verschiebung für einen hexakoordinierten Phosphor darstellt (siehe Tab. 1), sind einige Vergleichsbetrachtungen notwendig.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (ppm) einiger Derivate des hexakoordinierten Phosphors

$\text{PF}_6^\ominus$	+ 143,7 <sup>8)</sup>		+ 234 <sup>12)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PF}_5^\ominus$	+ 126,5 <sup>9)</sup>	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus\text{-O-PCl}_5^\ominus$	+ 297 <sup>13)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-PF}_5^\ominus$	+ 136 <sup>8,9,10)</sup>	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^\oplus\text{-O-PCl}_5^\ominus$	+ 296 <sup>13)</sup>
$\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{N}^\oplus\text{-PF}_5^\ominus$	+ 146 <sup>11)</sup>		+ 202 <sup>14)</sup>

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, bringt der Ersatz einer 2,2'-Biphenylen-Gruppe im Tris-2,2'-biphenylen-phosphat (**12**) durch einen *o*-Phenylendioxy-Rest ein Absinken des Phosphor-Resonanzwertes um größenordnungsmäßig 30 ppm mit sich. Nimmt man an, daß sich dieses Absinken der chemischen Verschiebung des Phosphors monoton bis zum Tris-*o*-phenylendioxy-phosphat-Komplex (**9**) fortsetzt, so läßt sich für **9** eine chemische Verschiebung des Phosphors von etwa +90 ppm voraussagen. Gleichermäßen wird auch beim kontinuierlichen Austausch je zweier Phenoxy-Gruppen des Pentaphenoxyphosphorans (**14**) durch einen *o*-Phenylendioxy-Rest eine Verminderung des Phosphor-Resonanzwertes um 30 ppm pro Brenzcatechin-Ligand beobachtet.

Dies zeigt einmal, daß der gefundene  $^{31}\text{P}$ -Wert des Tris-*o*-phenylendioxy-phosphat-Komplexes (**9**) von +82 ppm durchaus den Erwartungen entspricht, daß aber anderer-

8) R. Schmutzler, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4500 (1964).

9) R. Schmutzler, Inorg. Chem. **7**, 1327 (1968).

10) R. Schmutzler und G. S. Reddy, Inorg. Chem. **4**, 191 (1965).

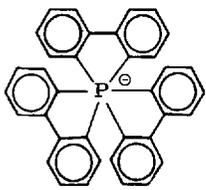
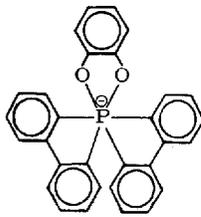
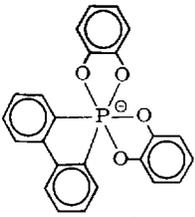
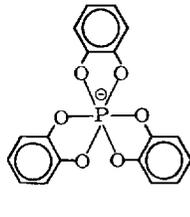
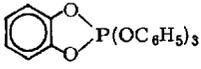
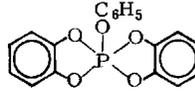
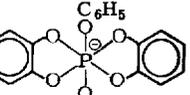
11) W. Wieker und A. R. Grimmer, Z. Chem. **7**, 434 (1967).

12) H. P. Latscha, Z. Naturforsch. **23b**, 139 (1968).

13) H. Binder und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 166 (1969).

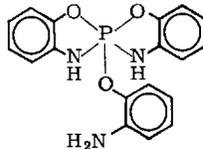
14) H. P. Latscha und P. B. Hormuth, Angew. Chem. **80**, 281 (1968).

Tab. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (ppm) einiger Arylendioxy- und Aryloxy-Derivate des penta- und hexakoordinierten Phosphors

			
<b>12</b> + 181 <sup>1)</sup>	<b>4</b> + 147	<b>(13)*</b> + 106	<b>9</b> + 82
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$			
<b>14</b> + 86 <sup>15)</sup>	<b>15</b> + 60 <sup>6)</sup>	<b>16</b> + 31 <sup>6)</sup>	<b>(17)*</b> + 107

\*<sup>1)</sup> Nur durch  $^{31}\text{P}$ -Resonanz wahrscheinlich gemacht.

seits ein ringgeöffnetes isomeres Phosphoran **8**, wie es *Allcock*<sup>5)</sup> formulierte, einen sehr viel niedrigeren Phosphor-Resonanzwert liefern müßte. Tatsächlich zeigt das **8** direkt entsprechende Phosphoran **18** eine  $^{31}\text{P}$ -Resonanz bei nur +47 ppm<sup>16)</sup>.



**18**  
 $\delta^{31}\text{P} = +47\text{ppm}$

Aus Tab. 2 lassen sich auch gleichzeitig Voraussagen über die potentiellen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der noch unbekanntenen Produkte **13** und **17** ableiten. Das Bis-*o*-phenylenedioxy-2,2'-biphenylen-phosphat-Anion (**13**) sollte um etwa +110 ppm absorbieren, während beim Übergang vom Tris-chelat-Komplex **9** zum Diphenoxy-bis-*o*-phenylenedioxy-phosphat (**17**) die chemische Verschiebung des Phosphors auf etwa ebenfalls +110 ppm ansteigen sollte.

In guter Übereinstimmung hiermit erhält man bei der Reaktion von Chlorphosphoran **10** mit überschüssigem Lithiumphenolat ein farbloses Produkt mit einer chemischen Verschiebung für den Phosphor von +107 ppm (Dimethylformamid), die wahrscheinlich dem at-Komplex **17** zukommt. Bei der Umsetzung von **10** mit 2,2'-Dilithio-biphenyl entsteht ebenfalls ein farbloses Produkt mit einer  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von +106 ppm, die eigentlich nur dem Komplex **13** zugehören kann. In letzterem

<sup>15)</sup> F. Ramirez, A. J. Bigler und C. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3507 (1968).

<sup>16)</sup> H. R. Allcock und R. L. Kugel, Chem. Commun. **1968**, 1606.

Fälle beobachtet man außerdem ein Signal wechselnder Intensität bei +82 ppm, das möglicherweise dem durch Austauschprozesse entstandenen Tris-chelat-Komplex **9** zuzusprechen ist.

### Diskussion der IR-Spektren der neuen at-Komplexe

In der Literatur herrscht einige Unklarheit über die Lage der P—O- und C—O-Valenzbanden in P—O—Aryl-Verbindungen<sup>17)</sup>. Die IR-Spektren der in dieser Arbeit hergestellten neuen at-Komplexe mit sechsbindigem Phosphor eignen sich nun besonders gut zu Vergleichsbetrachtungen, da sie den Daten strukturell sehr ähnlicher Verbindungen gegenübergestellt werden können. Für die onium-at-Komplexe **3** und **11** treten die folgenden IR-Banden *zusätzlich* zu den Banden auf, die bereits für die hiermit direkt vergleichbaren Komplexe Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-<sup>1)</sup> bzw. Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-[tris-2,2'-biphenylylen-phosphat]<sup>7)</sup> beobachtet werden. Diese Banden können also als charakteristisch für die an den sechsfach koordinierten Phosphor gebundenen Brenzcatechin-Liganden angesehen werden.

Tab. 3. IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Phosphatkomplexen mit *o*-Phenylendioxy-Liganden, die zusätzlich zu den bei vergleichbaren Tris-2,2'-biphenylylen-phosphat-Salzen beobachteten Banden auftreten

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ [ <b>9</b> ]	<b>11</b>	<b>3</b>
1355	1355	1350
1250	(1250)	(1250)
1210	1210	1223
1012	1010	1010
878	875	870
825	823	802

Weiterhin fällt auf, daß diese Banden beim Komplex **11**, der drei *o*-Phenylendioxy-Liganden enthält, *intensiver*<sup>18)</sup> als bei dem Komplex **3** mit nur einem Brenzcatechin-Liganden sind.

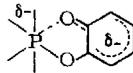
Nach *Thomas* und *Chittenden*<sup>17)</sup> finden sich bei Aryl—O—P-Verbindungen starke Banden für die Aryl—O-Schwingungen im Bereich von 1110—1242/cm. Für die P—O-Aryl-Schwingungen wird der Bereich um 850/cm angegeben. Die neuen Brenzcatechin-Komplexe **11** und **3** zeigen im Bereich der Aryl—O-Schwingungen Banden bei 1210 bzw. 1223/cm und bei 1250/cm. Die letztere Bande ist aber nur für das Tetramethylammonium-Salz von **9** aussagekräftig, da diejenigen Komplexe, die 2,2'-Biphenylylen-Liganden enthalten, ebenfalls eine starke Bande an dieser Stelle aufweisen. In den Bereich der P—O-Schwingungen fallen bei den neuen at-Komplexen **3** und **11** die Banden bei 878—870 und 825—802/cm.

Daß insbesondere die Banden bei 1210 bzw. 1223/cm Aryl—O-Valenzschwingungen und diejenigen bei 802 bzw. 825/cm P—O-Valenzschwingungen zugeordnet werden

<sup>17)</sup> L. C. Thomas und R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* **20**, 489 (1964).

<sup>18)</sup> Die relat. Intensitäten sind auf die sehr intensiven *o*-Disubstitutionsbanden bei 730 bis 750/cm bezogen.

können<sup>19)</sup> läßt sich vielleicht damit erklären, daß gerade diese Banden beim Übergang vom Tris-*o*-phenylendioxy- (**9** bzw. **11**) zum *o*-Phenylendioxy-bis-2,2'-biphenylylen-Komplex **3** kurzwellig bzw. langwellig (Tab. 3) verschoben werden. Da im Anion **4** der Phosphor offensichtlich eine größere negative Ladung (größere chemische Verschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals) als im Anion **9** trägt, ist anzunehmen, daß in **4** die P—O-Bindungen schwächer<sup>20)</sup>, die C—O-Bindungen aber stärker als in **9** sind. Diese Befunde können formal durch Grenzstrukturen der folgenden Art veranschaulicht werden, die mit



zunehmender Negativierung des Phosphors an Gewicht gewinnen. Eine Zuordnung der übrigen in Tab. 2 aufgeführten Banden ist im Moment noch nicht möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

### Beschreibung der Versuche<sup>21)</sup>

*Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-[*o*-phenylendioxy-bis-2,2'-biphenylylen-phosphat]* (**3**): Aus 220 mg (2 mMol) *Brenzcatechin* stellt man in 5 ccm absol. THF mit 4 mMol *Butyllithium* (in Petroläther) eine klare Lösung des *Dilithium-*o*-phenylendiols* (**2**) her. Nach Zugabe von 924 mg (2 mMol) *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-jodid* (**1**) rührt man 17 Stdn. bei Raumtemp., wobei sich der ursprünglich gelbe Niederschlag in einen farblosen umwandelt. Nach Absaugen unter Stickstoff über eine Fritte löst man den festen Rückstand in ca. 5 ccm DMF und filtriert über eine Fritte in das NMR-Röhrchen: 2 <sup>31</sup>P-Signale vergleichbarer Intensität bei  $-24 \pm 2$  und  $+147 \pm 2$  ppm.

Nach etwa 24 Stdn. scheiden sich im Meßröhrchen gelbe, plättchenförmige Kristalle ab, die ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen abgesaugt werden. **3** ist in Äthanol, Aceton und Methylchlorid schwerlöslich und kann aus DMF/Äthanol umkristallisiert werden. Zers.-P. 285—295° (je nach Kristallgröße und Aufheizgeschwindigkeit).

$C_{24}H_{16}P]C_{30}H_{20}O_2P$  (778.8) Ber. C 83.28 H 4.66 P 7.95 Gef. C 82.99 H 4.75 P 8.17

Verwendet man in einem Ansatz wie oben 4 mMol *Diol* **2** in 10 ccm THF auf 2 mMol *Spirosalz* **1**, so erhält man nach Abziehen des Solvens i. Vak. ein farbloses Festprodukt, das nach Lösen in DMF nur noch das <sup>31</sup>P-Signal bei  $\pm 147$  ppm zeigt (Anion **4**).

Versucht man aus einem Ansatz wie dem letzteren das Lithiumsalz des Tris-*o*-phenylendioxy-phosphats durch Absaugen der THF-Suspension über eine Fritte zu isolieren, so erhält man 990 mg (96%) des *onium-at-Komplexes* **3**, der durch Mischprobe und IR-Vergleich identifiziert wird.

*Reaktion des onium-at-Komplexes 3 mit Salzsäure*: 100 mg (0.129 mMol) **3** werden in 10 ccm Aceton suspendiert und mit 1 Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt. Die entstandene klare LÖ-

<sup>19)</sup> *Allcock*<sup>5)</sup> gibt ohne nähere Erläuterung für die Aryl—O—(P)-Schwingung 1250/cm und für die P—O—(Aryl)-Schwingung 825/cm an.

<sup>20)</sup> Ähnliche Überlegungen wurden auch für vergleichbare Silikatkomplexe angestellt: *C. L. Frye*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3170 (1964).

<sup>21)</sup> Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Die <sup>31</sup>P-Resonanzspektren wurden mit dem Gerät HR 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., bei einer Sendefrequenz von 24.3 MHz aufgenommen. Äußerer Standard: 85proz. Phosphorsäure. Folgende Abkürzungen werden durchgehend verwendet: THF (Tetrahydrofuran), DMF (Dimethylformamid). Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) wurden mit den Geräten Modell 21 bzw. Modell 221 der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

sung dunstet man zur Trockene und löst wieder mit Wasser. Nach Ausäthern wird die wäßrige Phase mit wäßriger *KJ*-Lösung versetzt, wobei gelbes, kristallines **1** ausfällt, Ausb. 102 mg (95%) (IR-Vergleich, Alanatprobe<sup>22)</sup>).

Aus der eingedunsteten Ätherphase erhält man bräunliche Kristalle von *Brenzcatechin* (~ 0.1 mMol) (Mischprobe, IR-Vergleich).

*Bis-2,2'-biphenylen-phosphonium-[1,8-naphthylendioxy-bis-2,2'-biphenylen-phosphat]* (**6**): Zu einer aus 480 mg (3 mMol) *1,8-Naphthylendiol* in 20 ccm THF mit 6 mMol *Butyllithium* hergestellten Lösung von *Dilithium-1,8-naphthylendiolat* (**5**) werden 924 mg *Spirosalz 1* (2 mMol) gegeben. Im Verlauf von 5 Min. färbt sich die Mischung zunächst tiefblau, um nach weiteren 5–10 Min. wieder farblos zu werden. Nach 17 Stdn. zieht man das Solvens i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß ab, löst in 3 ccm DMF und bestimmt die <sup>31</sup>P-Resonanz: ein Signal bei +168 ± 2 ppm, das dem Anion von **6** zukommt; gelegentlich wird auch noch ein Signal bei +91 ± 2 ppm beobachtet.

Ein wie oben mit 2.5 mMol *Diolat 5* durchgeführter Ansatz wird nach 20 Stdn. Rühren durch Absaugen i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß vom Solvens befreit; nach Lösen in 5 ccm DMF versetzt man mit 2 mMol *Spirosalz 1* und rührt weitere 5 Stdn. Der hierbei gebildete *onium-at-Komplex 6* wird rasch abgesaugt, zweimal mit Äthanol gewaschen und getrocknet: 980 mg (59%). Nach Umkristallisation aus DMF unter Stickstoff im Doppelschlenk-Rohr: gelbe Kristalle mit Zers.-P. 270–275°.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>P (828.9) Ber. C 84.04 H 4.62 P 7.48 Gef. C 83.76 H 4.67 P 7.56

*Reaktion des onium-at-Komplexes 6 mit Salzsäure*: 300 mg **6** werden in 10 ccm Methanol suspendiert und mit 3 Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt. Hierbei entsteht sofort eine klare Lösung, die zur Trockene gedunstet wird. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und versetzt nach Ausäthern die wäßrige Phase mit einer wäßrigen *KJ*-Lösung, wonach ein gelber kristalliner Niederschlag von *Spirosalz 1* ausfällt: 316 mg (95%) (IR-Vergleich, Alanatprobe<sup>22)</sup>).

Aus der Ätherphase erhält man nach Eindunsten 57 mg (98%) *1,8-Naphthylendiol* (Mischprobe, IR-Vergleich).

#### *Umsetzungen von Phosphorpentachlorid mit Dilithium-o-phenylendiolat (2)*

a) *Im Verhältnis 4:1*: Zu einer auf –70° gehaltenen Lösung von 8 mMol *Diolat 2* in 20 ccm THF (aus *Brenzcatechin* und *Butyllithium*) gibt man 416 mg (2 mMol) festes *PCl<sub>5</sub>* und läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen. Hierbei tritt eine intermediäre Blaufärbung auf, die alsbald wieder verschwindet. Nach 17 Stdn. entfernt man das Solvens i. Vak. und löst den farblosen Rückstand in 5 ccm DMF. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei +82 ± 2 (Anion **9**) und +113 ± 2 ppm (Verhältnis 3 : 1).

b) Ein gleicher Ansatz wie oben, nur mit 6 mMol *Diolat 2*, liefert das gleiche Ergebnis: zwei <sup>31</sup>P-Resonanzsignale bei +82 bzw. +113 ppm.

c) Ansätze, bei denen nur 5 bzw. 4 mMol *Diolat 2* zur Anwendung kamen, zeigten ein einziges <sup>31</sup>P-Resonanzsignal bei +82 ± 2 ppm.

*Reaktionen von Diolat 2 mit Chlor-bis-o-phenylendioxy-phosphoran (10)*: Zu einer wie oben hergestellten Lösung von 2 mMol *Diolat 2* in 5 ccm THF gibt man 565 mg (2 mMol) **10**, wobei sofort ein dicker, farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 4 Stdn. Rühren zieht man das Solvens i. Vak. ab und löst den Rückstand in 5 ccm DMF, wobei eine bräunliche Lösung entsteht. Im <sup>31</sup>P-Resonanzspektrum erscheint ein Signal bei +82 ± 2 ppm (Anion **9**).

Auch wenn ein Überschuß **2** zur Anwendung kommt, wird nur das <sup>31</sup>P-Resonanzsignal bei +82 ppm beobachtet.

<sup>22)</sup> D. Hellwinkel, Chem. Ber. **102**, 528 (1969).

*Bis-2,2'-biphenylen-ammonium-[tris-o-phenylendioxy-phosphat]* (**11**): Zu einer wie oben hergestellten Lösung von 2 mMol *Lithium-tris-o-phenylendioxy-phosphat* (**9**, Kation  $\text{Li}^{\oplus}$ ) in 5 ccm DMF gibt man eine Lösung von 1.0 g (2.25 mMol) *Bis-2,2'-biphenylen-ammonium-jodid*<sup>7)</sup> in 5 ccm DMF und zieht danach etwa die Hälfte des Solvens i. Vak. wieder ab. Im Verlauf von 24 Stdn. fallen aus dieser Lösung farblose Plättchen des *onium-at-Komplexes* **11** aus, die abgesaugt und mit THF gewaschen werden: 800 mg vom Schmp. 300° (unter Schwarzfärbung). Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugabe von etwas THF weitere 400 mg. **11** kann aus DMF/Äthanol oder besser aus Aceton umkristallisiert werden. Zers.-P. 324° (Schwarzfärbung).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}]$  (673.7) Ber. C 74.88 H 4.19 N 2.08 P 4.60  
Gef. C 75.07 H 4.09 N 2.31 P 4.54

Löst man 300 mg dieser Substanz unter Erwärmen in 5 ccm DMF und kühlt vorsichtig auf Raumtemp. ab, so daß keine Kristallisation eintritt, so kann man wieder das  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal bei  $+82 \pm 2$  ppm registrieren.

*Weitere onium-at-Komplexe mit Tris-o-phenylendioxy-phosphat-Anion* (**9**)

a) *Reaktion von Phosphoran 10 mit Diolat 2, Na statt Li, in Äthanol*: Zu einer Lösung von 4 mg-Atom Natrium in 5 ccm absol. Äthanol gibt man unter Eiskühlung und Rühren zuerst 220 mg (2 mMol) *Brenzcatechin* und dann 565 mg (2 mMol) **10**. Nach 2 Stdn. saugt man die trübe, bläuliche Lösung über eine Fritte in ein Meßröhrchen.  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal bei  $+86 \pm 2$  ppm.

b) Gibt man zu dieser Lösung 308 mg (2 mMol) *Tetramethylammoniumbromid* in 10 ccm Äthanol, so fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus (590 mg, 60%), aus Aceton Zers.-P.:  $> 350^\circ$ .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}]$  (429.4) Ber. C 61.54 H 5.63 N 3.26 P 7.21  
Gef. C 61.28 H 5.91 N 3.14 P 7.36

Löst man 500 mg dieses Komplexes in der Wärme in 5 ccm DMF, so erhält man wieder ein  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignal bei  $+82$  ppm.

c) Wurde eine wie oben hergestellte Lösung von *Natrium-tris-o-phenylendioxy-phosphat* (**9**, Kation  $\text{Na}^{\oplus}$ ) mit 1 ccm Wasser versetzt, so konnte immer noch das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $+86$  ppm beobachtet werden! Durch Füllen mit *Tetramethylammonium-Salz* ließ sich wieder der entsprechende *onium-at-Komplex* gewinnen, der im IR-Vergleich völlig mit obigem übereinstimmte.

*Umsetzung von Chlor-bis-o-phenylendioxy-phosphoran (10) mit 3 Äquivv. Lithiumphenolat*: Aus 6 mMol (564 mg) *Phenol* in 20 ccm THF erhält man mit 6 mMol *Butyllithium* (Petroläther) eine Lösung von *Lithiumphenolat*. Nach Zugabe von 565 mg (2 mMol) **10** rührt man noch 4 Stdn. bei Raumtemp., saugt das Solvens i. Vak. ab (Feuchtigkeitsausschluß) und löst den Rückstand wieder in DMF. Die klare farblose Lösung zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $+107 \pm 2$  ppm.

*Umsetzung von Chlorphosphoran 10 mit 2,2'-Dilithio-biphenyl*: Zu einer Lösung von 848 mg (3 mMol) **10** in 10 ccm THF läßt man bei verschiedenen Temperaturen 3 mMol *2,2'-Dilithio-biphenyl* in 20 ccm Äther tropfen. Nach 2 Stdn. Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand in 5 ccm DMF gelöst.

Ansatz bei  $-70^\circ$ :  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $+82$  und  $+106$  ppm, Intensitätsverhältnis 1 : 1;

Ansatz bei  $0^\circ$ :  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $+82$  und  $+106$  ppm, Intensitätsverhältnis 1 : 3;

Ansatz bei  $25^\circ$ :  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $+82$  und  $+106$  ppm, Intensitätsverhältnis 3 : 1.