

Dieter Hellwinkel und Hans-Jörg Wilfinger

Die Einwirkung von Hydroxyl-Ionen auf Bis-2.2'-biphenylylen-phosphonium-Salze

17-Oxo-17-phospha(V)-9H-fluoreno[9.9a-I]phenanthrene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 12. Juni 1972)

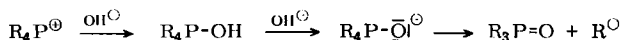
Die Spirophosphonium-Salze **1** und **2** reagieren mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran nur in untergeordnetem Maße zu den zu erwartenden Phosphinoxiden **3** und **4**. Die Hauptreaktion ist eine Gerüstumlagerung zu den Titelverbindungen **13** und **14**, deren Strukturen spektroskopisch gesichert wurden. Die NMR-Spektren gestatten auch Aussagen zur diamagnetischen Anisotropie der Phosphoryl-Gruppe.

The Effect of Hydroxy Ions on Bis(2.2'-biphenylene)phosphonium Salts

17-Oxo-17-phospha(V)-9H-fluoreno[9.9a-I]phenanthrenes

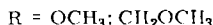
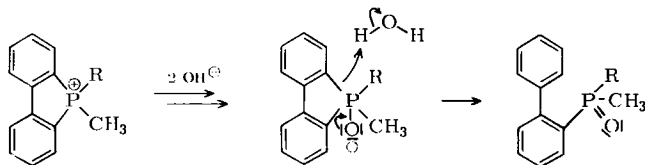
The spirophosphonium salts **1** and **2** react with lithium hydroxide to give the expected phosphine oxides **3** and **4** only to a minor extent. The main reaction is a skeleton rearrangement leading to the title compounds **13** and **14**, whose structures were elucidated from the spectra. The diamagnetic anisotropy of the phosphoryl group is clearly shown in the n.m.r. spectra

Aus zahlreichen kinetischen Untersuchungen ist bekannt, daß Phosphonium-Salze mit Hydroxyl-Ionen mit wenigen Ausnahmen¹⁾ wie folgt reagieren^{2,3)}.



Für Phosphonium-Salze mit der 2.2'-Biphenylylen-Struktureinheit sind bisher drei Reaktionsmöglichkeiten mit Hydroxyl-Ionen gefunden worden⁴⁾:

I. Spaltung der 2.2'-Biphenylylen-Gruppe zu einer 2-Biphenylyl-Gruppe



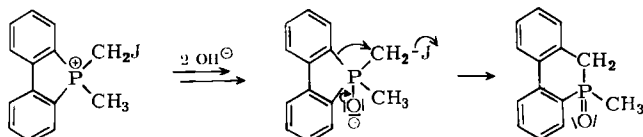
1) G. Aksnes und J. Songstad, Acta chem. scand. 16, 1426 (1962).

2) Z. B. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 634, 1 (1960); W. E. McEwen, G. Axelrad, M. Zanger und C. A. VanderWerf, J. Amer. chem. Soc. 87, 3948 (1965); D. W. Allen und I. T. Millar, J. chem. Soc. [London] B 1969, 263.

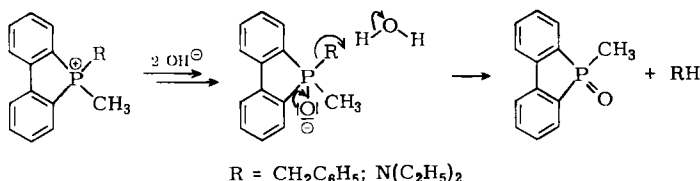
3) R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, S. 67, Academic Press, London und New York 1965; A. J. Kirby und S. G. Warren, Organic Chemistry of Phosphorus, S. 5, Elsevier Publ. Comp. [Amsterdam] 1967.

4) D. W. Allen und I. T. Millar, J. chem. Soc. [London] C 1969, 252.

II. Ringerweiterung des fünfgliedrigen zum sechsgliedrigen Cyclus



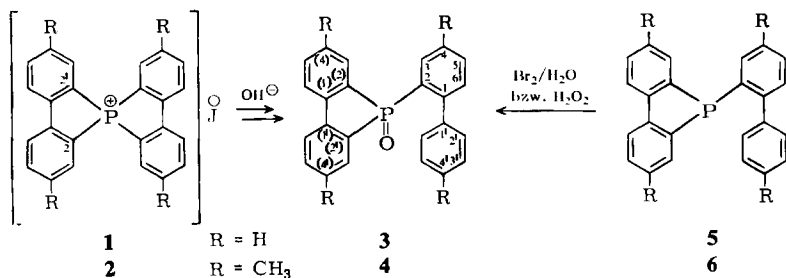
III. In einigen Sonderfällen kann der fünfgliedrige Ring erhalten bleiben



Für die spirocyclischen Bis-2,2'-biphenylen-phosphonium-Salze **1**⁵⁾ und **2**⁶⁾ werden die Reaktionsmöglichkeiten nach Schema I und III identisch, womit nur noch eine Konkurrenz durch einen Prozeß analog Schema II zu erwarten war.

Bei der Umsetzung der Phosphonium-Salze **1** und **2** mit 2–4 Äquivalenten Lithiumhydroxid in reinem oder wäßrigem Tetrahydrofuran entstehen getrübe Lösungen, die jeweils zwei ³¹P-Resonanzen im Phosphinoxid-Bereich⁷⁾ bei $\delta = -32$ und -37 ± 1 ppm mit dem ungefähren Intensitätsverhältnis 1 : 2 aufweisen. Fraktionierte Kristallisation bzw. Säulenchromatographie lieferten jeweils zwei Produkte mit den Schmelzpunkten 260–262 und 170° bzw. 290 und 191°. Die Analysen lehrten, daß es sich um Isomerenpaare handelt, deren IR-Spektren und Dünnschicht-Verhalten sehr ähnlich sind.

Die Synthese von Vergleichsderivaten durch Oxydation der entsprechenden 2-Biphenyl-2,2'-biphenylen-phosphine **5**⁸⁾ und **6**⁹⁾ bewies, daß die in geringeren Ausbeuten angefallenen, niedriger schmelzenden und die weniger negative Phosphorverschiebung zeigenden Produkte die nach den Reaktionsschemata I und III zu erwartenden Phosphinoxide **3** und **4** waren.



⁵⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

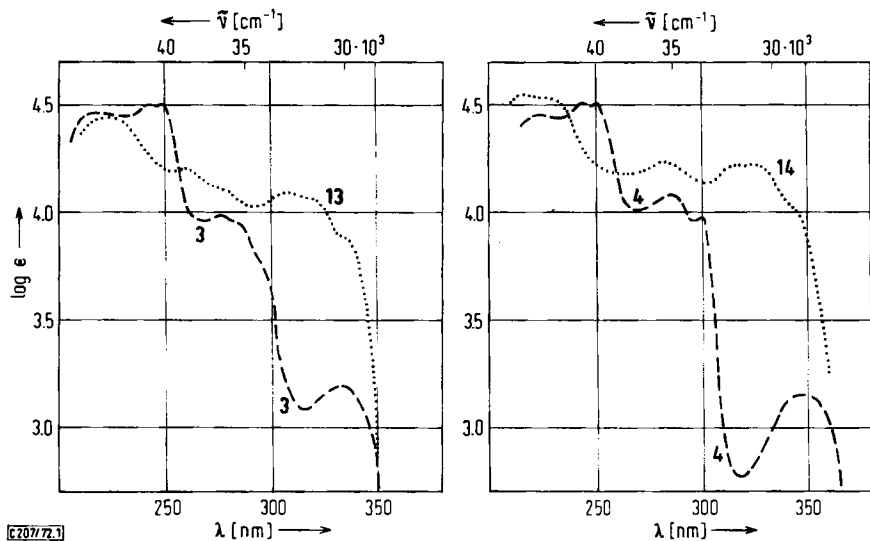
⁶⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3360 (1966).

⁷⁾ V. Mark, C. L. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. VanWazer, Topics in Phosphorus Chemistry **5**, 227 (1967).

⁸⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **102**, 528, 548 (1969).

⁹⁾ H.-J. Wilfinger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

Die große Ähnlichkeit der Massenspektren der Phosphinoxide **3** und **4** mit den entsprechenden Spektren der isomeren, hochschmelzenden Hauptprodukte der obigen Reaktionen verleitet zunächst zu der Annahme, daß es sich hier lediglich um *Konformere* dieser Strukturen handelte. Andererseits förderte aber eine genauere Prüfung der IR-Spektren der hochschmelzenden Produkte schwache Banden im Bereich aliphatischer CH-Valenzschwingungen zu Tage, waren die UV-Spektren völlig von denen der Verbindungen **3** und **4** verschieden¹⁰⁾, und zeigten die Protonenresonanzspektren Absorptionen weit im olefinischen und aliphatischen Bereich. All dies waren doch unübersehbare Indizien für eine unerwartete Umlagerung des ursprünglichen Spirogerüsts.



Abbild. 1. UV-Spektren der Phosphinoxide **3**, **4** und **13**, **14**

Zunächst sollen aber die bemerkenswerten NMR-Daten der Phosphinoxide **3** und **4** interpretiert werden.

Die Methylgruppen von **4** geben drei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1, die zwischen -60 und $+160^\circ$ keinerlei Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies spricht für das ausschließliche Vorliegen einer der beiden ausgezeichneten, symmetrischen Konformationen **A** bzw. **B** oder für ein bis zu -60° unbehindertes Rotationsvermögen der 2-Biphenyl-Gruppe.

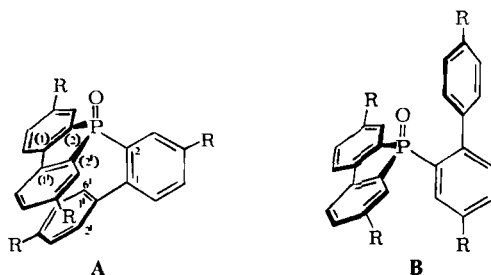
Besonders auffallend ist die starke Hochfeld-Verschiebung von vier miteinander koppelnden, offensichtlich aromatischen Protonen (Spektrtyp AA'BB'), was sich mit einem gewichtigen Auftreten der Konformation **A** vereinbaren läßt. Hier befindet sich nämlich der äußere Phenylrest der 2-Biphenyl-Gruppe derart *unter* der Phosphafluoren-Einheit, daß die Protonenpaare 2'3' und 5'6' dem abschirmenden Einfluß je eines Benzolrings ausgesetzt sind.

¹⁰⁾ Das UV-Spektrum von **3** läßt sich in etwa durch Summierung der Spektren von Methyl-2,2'-biphenylen-phosphinoxid⁴⁾ und Dimethyl-2-biphenyl-phosphinoxid⁴⁾ annähern.

Tab. 1. Zuordnungen der ¹H-NMR-Daten für die Phosphinoxide 3 und 4 (220 MHz, CDCl₃)

Position*)	3		4	
	τ	J (Hz)	τ	J (Hz)
3	1.30	$J_{3,P}$ 13; $J_{3,4}$ 7.5	1.57	$J_{3,P}$ 13
5	—	—	2.67	$J_{5,6}$ 8
6	2.95	$J_{6,5}$ 8; $J_{6,P}$ 5.5	3.02	$J_{6,5}$ 8; $J_{6,P}$ 5.5
4'	3.12	$J_{4',3'5'}$ 7.5		
3',5'	3.37	$J_{3'5',2'6'}$ 7.5 $J_{3'5',4}$ 7.5	3.56	$J_{3'5',2'6'}$ 8
2',6'	3.75	$J_{2'6',3'5'}$ 7.5	3.81	$J_{2'6',3'5'}$ 8
(3),(3')			2.77	$J_{(3)}$ bzw. (3'),P 10.5
(5),(5'),(6),(6')			~2.86	—
4			7.51 (1)	
(4),(4')	} Methyl-Gruppen		7.74 (2)	
4'			7.86 (1)	

*) In Klammern: Protonen des 2.2'-Biphenylylen-Systems.



In A ist aber auch eine *senkrechte* Anordnung des äußeren Phenyl-Restes der 2-Biphenyl-Gruppe zu deren innerem Phenyl-Rest vorgegeben, was zu einer zusätzlichen Abschirmung der Protonen 2',6' führt¹¹⁾. Ein weiteres Signal mit mäßiger Hochfeld-Verschiebung kann aus denselben Gründen Proton 6 zugeordnet werden, das sowohl mit Proton 5 (8 Hz) als auch mit dem Phosphor (5.5 Hz) koppelt. Für Proton 5 kommt das Dublett (8 Hz) bei τ 2.67 in Frage; das Dublett der Intensität 2 bei τ 2.77 kann nur von den (3),(3')-Protonen der 2.2'-Biphenylylen-Einheit herrühren, da nur diese so stark (10.5 Hz) mit dem Phosphor gekoppelt sein sollten (vgl. auch S. 3887, Tab. 4).

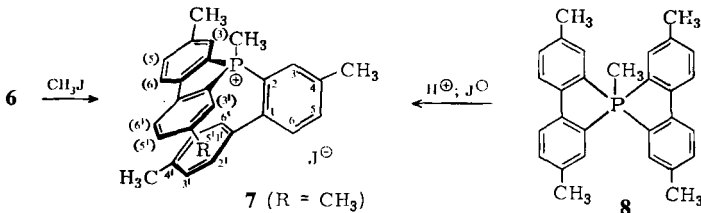
Das bei extrem niedrigem Feld (τ 1.57) auftretende Signal ist Proton 3 (J_{HP} = 13 Hz) zuzuschreiben. Ähnlich nach tiefem Feld verschobene Absorptionen des Protons in 3-Stellung sind von anderen Diorganyl-2-biphenyl-phosphinoxiden bekannt⁴⁾. Die diamagnetische Anisotropie der Phosphoryl-Gruppe bewirkt demnach in der koplanaren Anordnung der P=O-Einheit zur C—H-Bindung eine starke *Entschirmung* des 3-Wasserstoffs. Sicherlich unterliegt auch die Methyl-Gruppe der Position 4 noch diesem entschirmenden Einfluß und kann somit dem Methyl-Signal

¹¹⁾ L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, S. 126, Pergamon Press, Oxford 1959.

bei tiefstem Feld beigegeben werden. Der *unter* der 2,2'-Biphenylylen-Einheit befindlichen Methyl-Gruppe der Position 4' kann dann das Signal bei höchster Feldstärke zugeordnet werden.

Auf dieser Basis können nun auch die wesentlichen Protonenresonanzen des unsubstituierten Phosphinoxids **3** verstanden werden. Die Protonen 3',5' liefern hier zufolge der zusätzlichen Kopplung mit Proton 4', das auch als Tripletts erscheint, ein Tripletts und treten wegen des Fehlens der abschirmenden Wirkung der *o*-Methyl-Gruppe¹²⁾ bei tieferem Feld in Resonanz als in **4**. Gleichartige Änderungen der Signal-Struktur und/oder -Lage beobachtet man für die Protonen 6 und 3.

Eine Bestätigung der NMR-Zuordnungen für **3** und **4** lieferte das die gleichen Strukturmerkmale aufweisende Methyl-[4,4'-dimethyl-2-biphenylyl]-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-phosphonium-jodid (**7**), das sowohl aus Phosphin **6** mit Methyljodid als auch aus Methyl-bis-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-phosphoran (**8**) durch Säurespaltung⁸⁾ zugänglich war.



Besonders erwähnenswert ist hier nur, daß das Proton der Position 3 außerordentlich stark (16 Hz) mit dem Phosphor koppelt, und daß alle zugeordneten Signale gegenüber Phosphinoxid **4** nach tieferem Feld verschoben sind, so auch die Methylgruppen und insbesondere die (3),(3')-Protonen der 2,2'-Biphenylylen-Einheit.

In diesem Zusammenhang ist auch das voll nach erster Ordnung analysierbare NMR-Spektrum des Spirophosphoniumsalzes **2** von Bedeutung, dessen Zuordnungen

Tab. 2. NMR-Zuordnungen für die Phosphoniumsalze **7** und **2**
(60 MHz, CDCl₃)

Position *)	Phosphoniumsalz 7		Phosphoniumsalz 2	
	τ	J (Hz)	τ	J (Hz)
3	1.41	$J_{3,P}$ 16		
3',5'	3.46	$J_{3'5',2'6'}$ 8		
2',6'	3.70	$J_{2'6',3'5'}$ 8		
(3),(3')	2.18	$J_{(3),(3'),P}$ 11	2.65	$J_{(3) \text{ bzw. } (3'),P}$ 13
(5),(5')	—	—	2.21	$J_{(5),(6) \text{ bzw. } (5'),(6')}$ 8
(6),(6')	—	—	1.75 **)	$J_{(6),(5) \text{ bzw. } (6'),(5')}$ 8; $J_{(6) \text{ bzw. } (6'),P}$ 4
4	7.30 (1)	Methylgruppen	7.58	—
(4),(4')	7.58 (2)			
4'	7.68 (1)			

*) In Klammern: Signale der 2,2'-Biphenylylen-Gruppe.

***) Beim unsubstituierten Phosphoniumsalz **1** absorbieren diese Protonen sogar bei τ 1.58⁹⁾.

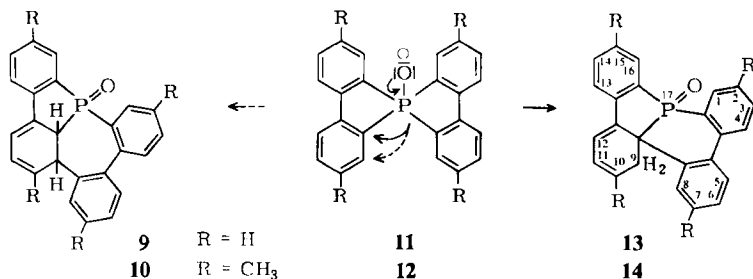
¹²⁾ Auch in Toluol sind die *o*-Protonen stärker (0.17 ppm) als die *m*-Protonen (0.09 ppm) gegenüber Benzol nach höherem Feld verschoben. F. A. Boverly, F. P. Hood, E. Pier und H. E. Weaver, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2060 (1965).

ebenfalls in Tab. 2 wiedergegeben sind. Daß hier die dem P^{\oplus} benachbarten Protonen der *o*-Positionen die stärkste Abschirmung erleiden, hängt wie bei der entsprechenden Kohlenstoff-¹³, Stickstoff-¹⁴ und Arsen-Verbindung¹⁵ mit dem abschirmenden Einfluß der zweiten, senkrechten 2,2'-Biphenylylen-Gruppe zusammen.

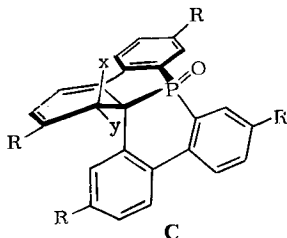
Mit diesen Grundlagen kann nun die Strukturaufklärung der bei den eingangs beschriebenen Umsetzungen erhaltenen hochschmelzenden, isomeren Phosphinoxide erfolgen.

Wie bereits angedeutet, müssen bei der Bildung dieser Produkte weitgehende Gerüstumlagerungen stattgefunden haben. Dafür sind aber grundsätzlich nur zwei Möglichkeiten gegeben. Ausgehend von den primär gebildeten Zwischenstufen **11** und **12** ist der Angriff der anionisch vom Phosphor verdrängten 2-Biphenylyl-Gruppe gemäß Schema II (S. 3879) einmal am 2-C-Atom der gegenüberliegenden 2,2'-Biphenylylen-Einheit¹⁶, zum anderen aber auch an deren 3-C-Atom möglich¹⁷.

In unserem Falle müßte das zu den Strukturen **13** und **14** (bzw. zu dem Isomeren mit der Methylene-Gruppe in Position 11) oder **9**, **10** anderseits führen.



Wie die Interpretation der NMR-Spektren lehrt, wird nur Strukturtyp **13**, **14**, dessen modellmäßige Darstellung Formel C zeigt, allen Daten gerecht.



Zur Diskussion der NMR-Phänomene wurden 60-, 100- und 220-MHz-Spektren herangezogen. Außerdem wurden bei den 100-MHz-Spektren Entkopplungsexperimente vorgenommen (Abbild. 3–5).

Die in Tab. 3 gegebenen Signalzuordnungen für **13** gründen sich auf die folgenden Argumente. Schlüssel zur gesamten NMR-Analyse sind die stark gekoppelten

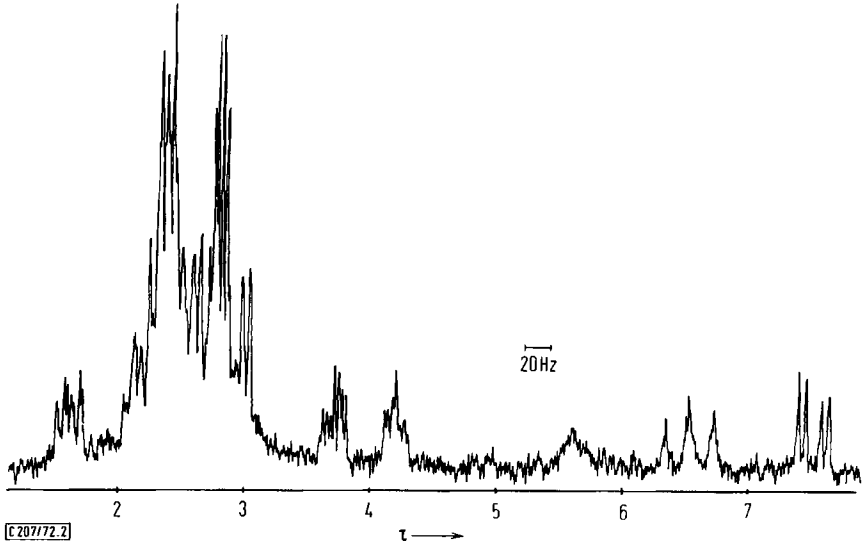
¹³ G. Haas und V. Prelog, *Helv. chim. Acta* **52**, 1202 (1969).

¹⁴ D. Hellwinkel und H. Seifert, *Chem. Ber.* **105**, 880 (1972).

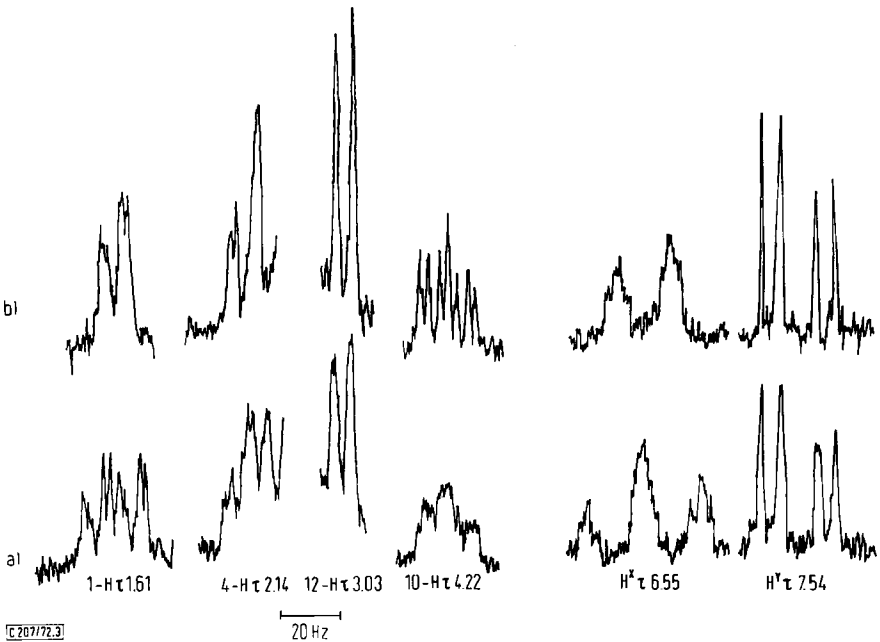
¹⁵ D. Hellwinkel und B. Knabe, unveröffentlicht.

¹⁶ Vgl. auch S. E. Fishwick, J. Flint, W. Hawes und S. Trippett, *Chem. Commun.* **1967**, 1113; S. E. Cremer, ebenda **1968**, 1132.

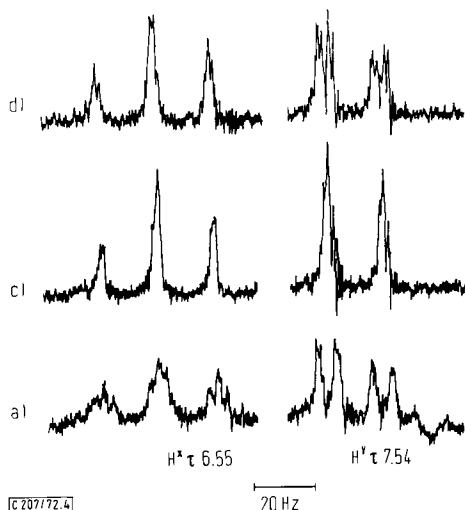
¹⁷ Vgl. die später revidierte¹⁶ Argumentation von S. E. Cremer und R. J. Chorvat, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 413.



Abbild. 2. 100-MHz-Protonenresonanzspektrum von
17-Oxo-17-phospha(V)-9*H*-fluoreno[9.9a-*l*]phenanthren (13)



Abbild. 3. Ausschnitte aus dem 100-MHz-Protonenresonanzspektrum von 13;
a) normal, b) ^{31}P -entkoppelt



Abbild. 4. Ausschnitte aus dem 100-MHz-Protonenresonanzspektrum von **13**;
a) normal, c) 10-entkoppelt, d) 11-entkoppelt

(18.5 Hz)¹⁸ Methylen-Protonen H^x und H^y in Position 9. Ein Dreiding-Modell zeigt, daß die Bindungsrichtungen der Protonen H^x und H^y mit der benachbarten P—C-Bindung einen Winkel von ~ 35 bzw. $\sim 80^\circ$ einschließen. Nun ist bekannt, daß auch HCC³¹P-Kopplungskonstanten eine Funktion des entsprechenden Interplanarwinkels sind und minimale Werte bei $\Phi \sim 90^\circ$ (~ 0 Hz), maximale bei $\Phi \sim 0^\circ$ (bis zu ~ 25 Hz) bzw. $\Phi \sim 180^\circ$ (bis zu ~ 50 Hz) aufweisen¹⁹. Daraus ergibt sich, daß die durch das Entkopplungsexperiment bewiesene große Phosphorkopplung (18.5 Hz) dem Proton H^x, die kleine ($\lesssim 1$ Hz) dem Proton H^y zukommt. Da anderer-

Tab. 3. NMR-Zuordnungen für 17-Oxo-17-phospha(V)-9H-fluoreno[9.9a-f]phenanthren (**13**)

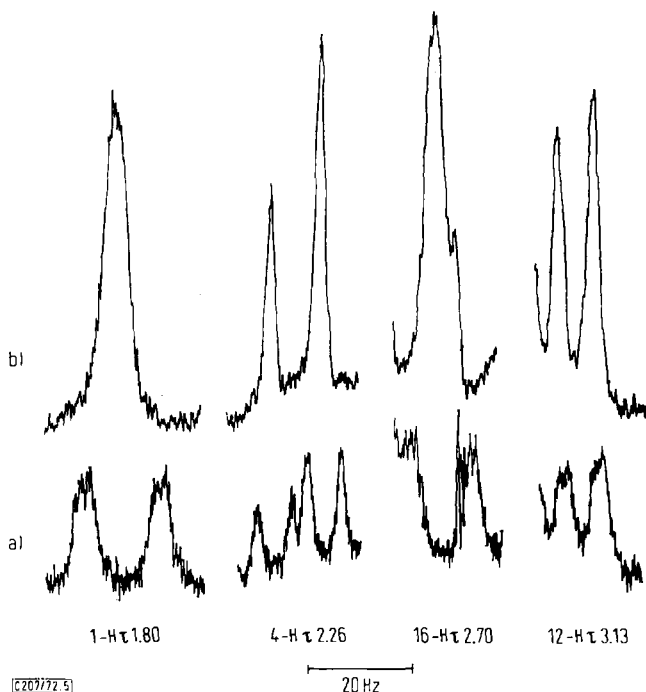
Position	τ	J (Hz)
y } 9	7.54	$J_{y,x}$ 18.5; $J_{y,10}$ 6; $J_{y,P} < 1$;
x } 9	6.55	$J_{x,y}$ 18.5; $J_{x,P}$ 18.5; $J_{x,10} \approx 2.5-3$; $J_{x,11}$ 2.5-3;
10	4.22	$J_{10,11}$ 9; $J_{10,y}$ 6; $J_{10,x} \approx 2.5-3$, ³¹ P-Kopplungen?
11	3.73	$J_{11,10}$ 9; $J_{11,12}$ 6; $J_{11,x}$ 3;
12	3.03	$J_{12,11}$ 6; $J_{12,P} \approx 1$;
4	2.14	$J_{4,P}$ 6.5; $J_{4,3}$ 7; $J_{4,2}$ 1.5
1	1.61	$J_{1,P}$ 12; $J_{1,2}$ 7.5; $J_{1,3}$ 2

seits die Interplanarwinkel zwischen den Bindungsrichtungen der Protonen H^x bzw. H^y und 10-H ~ 90 bzw. $\sim 20^\circ$ betragen, ist zufolge der Karplus-Beziehung²⁰ für $J_{x,10}$ der kleinere (~ 2.5 Hz), für $J_{y,10}$ der größere (6 Hz) Kopplungswert anzu-

¹⁸) A. A. Bothner-By in *Advances in Magnetic Resonance*, herausgegeben von J. S. Waugh, Vol. 1, S. 195, Academic Press, New York und London 1965.

¹⁹) C. Benezra und G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 1825; C. Benezra, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 4471. Vgl. auch L. Evelyn, L. D. Hall, P. R. Steiner und D. H. Stokes, *Chem. Commun.* **1969**, 576; A. A. Bothner-By und R. H. Cox, *J. phys. Chem.* **73**, 1830 (1969), siehe dort weitere Literatur.

²⁰) Siehe Lehrbücher der Kernresonanzspektroskopie, z. B. I. c. 11).



Abbild. 5. Ausschnitte aus dem 100-MHz-Spektrum von 2.7.10.15-Tetramethyl-17-oxo-17-phospha(V)-9*H*-fluoreno[9.9*a*-*l*]phenanthren (**14**), a) normal, b) ^{31}P -entkoppelt

setzen, was durch die Signalvereinfachung bei der Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Protons 10-H bewiesen wurde. Die Zuordnung der olefinischen Protonen 10-, 11- und 12-H ergibt sich dann zwangsläufig. Das am stärksten entschirmte Proton sollte in Übereinstimmung mit den Zuordnungen für die Phosphinoxide **3**, **4** (s. S. 3881) der Position 1 zugehören. Daß auch Protonen in der Stellung 4 mehr oder weniger stark entschirmt¹³⁻¹⁵) und mit beträchtlichen Phosphorkopplungen behaftet sein können, ist ebenfalls bekannt, wenn auch bisher für derartige Kopplungen höchstens 4.2 Hz gemessen wurden²¹⁾.

Ergänzende Absicherungen dieser Zuordnungen findet man in den Spektren des tetramethyl-substituierten Phosphinoxids **14** (Abbild. 5, Tab. 4). Grundsätzlich werden alle mehr oder weniger koplanar direkt neben einer Methyl-Gruppe befindlichen Protonen — z.B. H⁹, 11- und 1-H — um ≈ 0.2 ppm nach höherem Feld verschoben, während bei den übrigen Protonen — z.B. H⁸, 12- und 4-H — diese Hochfeldverschiebung nur etwa 0.1 ppm beträgt¹²⁾. Charakteristische Kopplungen verschwinden, so z.B. $J_{9,10}$ und $J_{1,2}$, oder werden durch vielfältigere ersetzt, z.B. für Proton 11-H.

Die Zuordnungen im durch gestrichelte Linien eingegrenzten Bereich der Tab. 4 sind nicht ganz so eindeutig, aber für den Strukturbeweis ohnehin ohne Relevanz. Das ungekoppelte Signal bei τ 2.65 kann eigentlich nur von Proton 8-H herrühren, das nur *o*-gekoppelte Signal

²¹⁾ C. E. Griffin, R. B. Davison und M. Gordon, Tetrahedron [London] **22**, 561 (1966).

Tab. 4. NMR-Zuordnungen für
 2.7.10.15-Tetramethyl-17-oxo-17-phospha(V)-9H-fluoreno[9.9a-l]phenanthren (14)

Position	τ	J (Hz)
y } 9	7.76	$J_{y,x}$ 18*); $J_{y,p} \lesssim 1$;
x } 9	6.61	$J_{x,y}$ 19; $J_{x,p}$ 19;
11	4.00	breites Signal**), angedeutet $J_{11,12} \approx 6$;
12	3.13	$J_{12,11}$ 6; $J_{12,p} \approx 1$;
4	2.26	$J_{4,p}$ 6; $J_{4,3}$ 8;
1	1.80	$J_{1,p}$ 12.5; $J_{1,3} \sim 2$;
5	2.43	$J_{5,6}$ 8;
13 + 6,3 } oder 14 }	2.53	—
8	2.65	
16	2.70	$J_{16,p}$ 10, weitere kleine Kopplungen;
zwei aus } 6, 3, 14 }	{ 3.01 2.87	{ J 8; J 1.5 } + weitere kleine Kopplungen;
10	8.22 **)	Methyl-Gruppen
7	7.82	
15	7.80	
2	7.52 ***)	

* Nur im 60-MHz-Spektrum sind beide Zweige des Signals zu sehen. Sowohl im 100- als im 220-MHz-Spektrum liegt der Hochfeld-Zweig unter den beiden inneren Methyl-Absorptionen.

** Wohl wegen der Kopplung mit den Allyl-Protonen²¹⁾ in Position 9 und 10-CH₃. Da das bei höchstem Feld auftretende Methyl-Signal ebenfalls stark verbreitert ist, ordnen wir ihm die Methyl-Gruppe der Position 10 zu.

*** Das Signal bei τ 7.52 gehört nach der Diskussion auf S. 3882 zweifellos zur Methyl-Gruppe in 2-Stellung.

bei τ 2.43 dürfte Proton 5-H zukommen. Ein weiteres, nur Phosphor-gekoppeltes Proton (10 Hz) bei τ 2.70 ist schwerlich anderswo als in Position 16 unterzubringen (vgl. S. 3881).

Welche verbindlichen Aussagen lassen sich nun aus den obigen NMR-Untersuchungen ableiten?

1. In den rigiden Strukturen **13** und **14** treten wesentlich höhere Kopplungen ${}^3J_{\text{HCCP}}$ (bis zu 13 Hz) und ${}^4J_{\text{HCCCP}}$ (bis zu 6.5 Hz) für die an den Phosphor gebundenen Aromaten auf, als bisher bekannt waren. Das gleiche gilt, nicht ganz so ausgeprägt, auch bei den Phosphinoxiden **3** und **4**. Für das Phosphonium-Salz **7** beträgt eine der ${}^3J_{\text{HCCP}}$ -Kopplungen sogar 16 Hz! Für Tris- $[\rho$ -fluor-phenyl]-²²⁾ und Tri- p -tolyl-phosphin²³⁾ sind die entsprechenden Werte 10.87 bzw. 2.54 und 11.3 bzw. 3.1 Hz. Die Kopplung ${}^3J_{\text{HCCP}}$ des Triphenylphosphinoxids²⁴⁾ beträgt 11.8 Hz. Nur für Dimethyl- p -toluolphosphonat (${}^3J_{\text{HCCP}}$ 12.9; ${}^4J_{\text{HCCCP}}$ 4.2 Hz) und die entsprechende o -Toluol-Verbindung (${}^3J_{\text{HCCP}}$ 14.7 Hz) sind ähnlich extreme Werte bekannt²¹⁾.

2. Die geminalen Protonen H^x und H^y der Position 9 in den Verbindungen **13** und **14** zeigen eine sehr ausgeprägte Interplanarwinkelabhängigkeit ihrer Kopplungen ${}^3J_{\text{HCCP}}$ mit dem β -ständigen Phosphor. (Große Kopplung von 18.5 Hz für $\Phi \sim 35^\circ$, verschwindende Kopplung von $\lesssim 1$ Hz für $\Phi \sim 80^\circ$.)

3. Die Abschirmungen der um die P=O-Gruppierung angeordneten β -ständigen Wasserstoffe werden drastisch erniedrigt und die Kopplungen mit dem Phosphor erhöht, wenn die Interplanarwinkel zwischen den entsprechenden H—C-Bindungen

²²⁾ C. E. Griffin, J. J. Burke, F. E. Dickson, M. Gordon, H. H. Hsieh, R. Obrycki und M. P. Williamson, J. physic. Chem. **71**, 4558 (1967).

²³⁾ C. E. Griffin, Tetrahedron [London] **20**, 2399 (1964).

²⁴⁾ R. Keat, Chem. and Ind. **1968**, 1362.

und der P=O-Bindungsrichtung kleiner werden. Ähnliche Beziehungen, hier bezüglich der P[⊖]-CH₃-Bindungsrichtung, gelten auch für das strukturanaloge Phosphoniumsalz 7.

Tab. 5. Interplanarwinkelabhängigkeiten von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für 14, 4 und 7

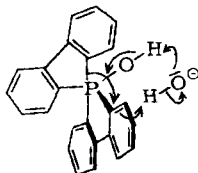
			τ	J (Hz)
14	H ^x	($\Phi \sim 20^\circ$)	6.61	19
	H ^y	($\Phi \sim 85^\circ$)	7.76	≈ 1
	1-H	($\Phi \sim 45^\circ$)	1.80	12.5
	16-H	($\Phi \sim 70^\circ$)	2.70	10
4	3-H	($\Phi = 0^\circ$)	1.57	13
	(3),(3')-H	($\Phi \sim 55^\circ$)	2.77	10.5
7	3-H	($\Phi = 0^\circ$)	1.41	16
	(3),(3')-H	($\Phi \sim 55^\circ$)	2.18	11

Alles in allem geben die NMR-Spektren zusammen mit den UV-²⁵⁾ und Massenspektren ein konsistentes Bild der Strukturen von 13 und 14.

Daß die Massenspektren der Phosphinoxidpaare 3, 13 und 4, 14 insbesondere im Massen Zahlenbereich $m/e > 280$ fast ununterscheidbar sind, ist erklärlich unter der Annahme einer

primären Ionisierung im Bereich der >P=O -Gruppe zu $\text{>P}^{\oplus}\cdot\text{O}$. Die derart gebildeten energie-reichen Molekül-Ionen von 13 und 14 können dann vor dem Einsetzen der Fragmentierungsprozesse weitestgehend zu den Molekül-Ionen von 3 und 4 isomerisieren, worauf dann das für diese Spezies charakteristische Fragmentierungsmuster erhalten wird. Für diese Auffassung spricht auch, daß neben Molekül- und (M-1)-Ion fast keine anderen Fragmente mit einer 10% übersteigenden relativen Intensität registriert werden²⁶⁾!

Die Tatsache der neben 3 und 4 fast ausschließlichen Bildung von 13 und 14 ist Hinweis auf eine weitgehende Synchronität von Deprotonierung des intermediären Hydroxyphosphorans, anionoider Umlagerung des Gerüsts und (Re)protonierung des β -Kohlenstoffes etwa gemäß folgendem Schema.



Das Abfangen der wandernden 2-Biphenyl-Gruppe durch das wäßrige Medium zu 3 bzw. 4 erfolgt nur in untergeordnetem Maße.

²⁵⁾ 1-Phenyl-butadien zeigt die längstwellige Absorption bei 305 nm. E. A. Braude, E. R. H. Jones und E. S. Stern, J. chem. Soc. [London] 1947, 1087. Setzt man noch die beim Übergang von 2,4-Hexadien zu 1,3-Cyclohexadien auftretende langwellige Verschiebung von etwa 30 nm in Rechnung (vgl. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 318, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1964), so liegt die für 13 gefundene längstwellige Bande (335 nm) gerade richtig.

²⁶⁾ Auch im Massenspektrum von Triphenylphosphinoxid sind der (M-1)- und der Molekül-peak die stärksten Signale. D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, J. Amer. chem. Soc. 90, 966 (1968).

Weitere Untersuchungen sollen hier mehr Klarheit schaffen und auch zeigen, ob das oben postulierte intermediäre Hydroxy-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran eventuell direkt nachweisbar ist. Orientierende Versuche haben nämlich ergeben, daß Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoniumchlorid in wäßriger Lösung mit Ammoniak einen voluminösen Niederschlag liefert, der — allerdings nur für kürzere Zeit nach seiner Bildung — mit Salzsäure wieder zum Spirokation **1** zurückverwandelt werden kann. Andererseits deuten aber Umsetzungen des Phosphoniumjodids **1** mit Natriumhydroxid in wäßrigem Äthanol auf weitgehende, über die Umlagerungsprodukte **13** bzw. **14** hinausreichende Abbauprozesse des Spirogerüsts hin.

Diese Arbeiten wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Für die Aufnahmen der 220-MHz-Kernresonanzspektren danken wir der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen a. Rhein; die 100-MHz-Spektren sowie die Entkopplungsexperimente wurden dankenswerterweise von Dr. *W. E. Egan*, z. Z. Lund, Schweden, durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

Die 60-MHz-Spektren wurden mit dem Gerät A60, die 100-MHz-Spektren mit dem Gerät XL 100, die 220-MHz-Spektren mit dem Gerät HR 220 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., sowie die Phosphorresonanzspektren mit dem Varian-Gerät HR 60 aufgenommen. Für die UV-Spektren standen die Geräte Unicam Sp. 800 und Cary 14 R zur Verfügung, IR-Spektren wurden mit verschiedenen Geräten der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 4 der Varian MAT GmbH, Bremen, angefertigt.

Umsetzung von 1 Äquivalent Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoniumjodid (1) mit 2 Äquivalenten Lithiumhydroxid: Zu 924 mg (2 mMol) Spirophosphoniumjodid **1**⁵⁾ in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran gibt man 96 mg (4 mMol) Lithiumhydroxid. Nach 1 Stde. Rühren verschwindet der gelbe Niederschlag; die entstandene farblose getrübe Lösung wird über eine Fritte in ein ³¹P-NMR-Meßröhrchen gesaugt: 2 Signale im Verhältnis 1 : 2, $\delta^{31}\text{P} = -32 \pm 1$ und -37 ± 1 ppm. Nach Zugabe von einem Tropfen konz. Salzsäure dampft man zur Trockne ein. Aus Aceton 360 mg farblose Kristalle mit Schmp. 260°.

Ein gleicher Ansatz wird nach 24 Stdn. Rühren mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Nach Lösen in 3 ccm Methylenchlorid nimmt man von der trüben Lösung ein ³¹P-NMR-Spektrum auf: 2 Signale im Verhältnis 1 : 2 bei $\delta^{31}\text{P} = -32 \pm 1$ und -37 ± 1 ppm. Zugabe von **3** (s. S. 3890) verstärkt das Signal bei -32 ppm.

Ein Ansatz mit 3 Äquivalenten LiOH liefert das gleiche Ergebnis.

Isolierung der Reaktionsprodukte: 924 mg (2 mMol) Spirophosphoniumjodid **1**⁵⁾ werden in 5–10 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 96 mg (4 mMol) Lithiumhydroxid 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und wäscht den farblosen Rückstand mit Wasser. Ausb. ca. 650 mg.

I. Fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes aus Aceton

1. Fraktion: 320 mg (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 260°.

2. Fraktion: 60 mg (8%) farblose Kristalle mit Schmp. 260–270°.

Beide Fraktionen zusammen aus Aceton: analysenreines **13** mit Schmp. 260–265°.

C₂₄H₁₇OP (352.4) Ber. C 81.80 H 4.87 P 8.79

Gef. C 82.07 H 4.80 P 8.99

Mol.-Gew. 373.9 (osmotrisch in 1.2-Dichlor-äthan)

IR (CHCl₃): P=O 1175/cm. — Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak $m/e = 352$ (70%), 351 (100%).

Die Mutterlauge der fraktionierten Kristallisation wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand zweimal mit Cyclohexan ausgekocht. Die vereinigten Auszüge werden filtriert und vorsichtig eingengt, wobei 100 mg (14%) kristallines Phosphinoxid **3** mit Schmp. 165–170° ausfallen (IR-Vergleich).

II. *Chromatographische Auftrennung des Rohproduktes*: Laufmittel: Äther. 650 mg Rohprodukt werden nach Adsorption an Kieselgel (0.2–0.5) über 70 g Kieselgel (0.2–0.5) in einer Säule mit 3 cm Durchmesser unter Entnahme von 100-ccm-Fractionen chromatographiert.

Fraktion 0–20: keine Substanzen

Fraktion 21–30: 50 mg Gemisch aus Phosphinoxiden **3** und **13**

Fraktion 31–50: 100 mg (14%) reines Phosphinoxid **13** mit Schmp. 265°

ab Fraktion 51: Gemisch von Phosphinoxid **13** und Verunreinigung.

IR (KBr): P=O 1185/cm. — UV (Methanol): λ_{\max} (nm/log ϵ) 222/4.44; 258.5/4.21; 307/4.09; 319 (Schulter)/4.065; 335 (Schulter)/3.88.

Umsetzung von 1 mit Lithiumhydroxid in wäßrigem Tetrahydrofuran: 924 mg (2 mMol) Spirophosphoniumjodid **15** werden in 4 ccm Tetrahydrofuran und 1 ccm Wasser mit 96 mg (4 mMol) Lithiumhydroxid 24 Stdn. gerührt. Schon nach wenigen Min. entsteht eine klare farblose Lösung, die sich aber nach einigen Stdn. wieder etwas trübt. Die Lösungsmittel zieht man i. Vak. ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und saugt ab. Das Dünnschichtchromatogramm dieses Niederschlages zeigt 3 Punkte (von oben nach unten): Phosphinoxide **3** und **13** sowie eine Verunreinigung. Fraktionierte Kristallisation (s. oben): 324 mg (44%) **13**, Schmp. 260°, und 95 mg (13%) **3**, Schmp. 165° (Dünnschicht-Vergleich).

Vergleichspräparat: 2-Biphenyl-2.2'-biphenylen-phosphinoxid (3): 336 mg (1 mMol) Phosphin **5** in 10 ccm Methylenchlorid werden mit 0.1 ccm Brom in 5 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach ungefähr 10 Min. gibt man zu der rötlichen Lösung 1 g Natriumhydroxid in 10 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol, engt die klare farblose Lösung zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und saugt ab: 340 mg (97%) rohes **3**, Schmp. 170°. Aus Benzol/Cyclohexan farblose Nadeln, Schmp. 171°.

C₂₄H₁₇OP (352.4) Ber. C 81.80 H 4.87 P 8.79 Gef. C 81.88 H 4.83 P 8.99

IR (KBr): P=O 1190; in CHCl₃: P=O 1175/cm. — UV (Methanol): λ_{\max} (nm/log ϵ) 219/4.46; 240.5/4.505; 247.5/4.504; 275/3.985; 333/3.19. — ³¹P-NMR: $\delta = -32 \pm 1$ ppm (Methylenchlorid). — Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak $m/e = 352$ (75%), 351 (100%).

Umsetzung von 1 Äquivalent Bis-[4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylen]-phosphoniumjodid (2) mit 2 Äquivalenten Lithiumhydroxid: 1.036 g (2 mMol) Spirophosphoniumjodid **26** werden in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 96 mg (4 mMol) Lithiumhydroxid 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die leicht getrübe Lösung wird zur Trockne eingengt und der farblose Rückstand mit Wasser aufgeschlämmt. Nach Absaugen und Trocknen: 800 mg Rohprodukt; ³¹P-NMR (in 3 ccm CH₂Cl₂): 2 Signale im Verhältnis 1 : 2 bei $\delta = -32 \pm 1$ und -37 ± 1 ppm. Aus Aceton: 400 mg (49%) Phosphinoxid **14**, Schmp. 290°. Aus der Mutterlauge nach Einengen weitere 30 mg (3.7%) etwas verunreinigtes **14**, Schmp. 265–270°. Nochmals aus Aceton: Schmp. 290°.

C₂₈H₂₅OP (408.5) Ber. C 82.33 H 6.17 P 7.58 Gef. C 82.30 H 5.97 P 7.71

IR (KBr): P=O 1190; in CHCl₃: 1165/cm. — Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak $m/e = 408$ (95%); 407 (100%).

Chromatographie des obigen Rohproduktes: Laufmittel: Äther. 800 mg Rohprodukt werden nach Adsorption an Kieselgel (0.2–0.5) über 100 g Kieselgel (0.2–0.5) in einer Säule mit 4 cm Durchmesser unter Entnahme von 50-ccm-Fractionen chromatographiert.

Fraktion 0–10: keine Substanzen

Fraktion 11–21: 2 unbekannte Substanzen (sehr wenig, nicht isolierbar)

Fraktion 22–27: Phosphinoxide 4 und 14

Fraktion 28–50: Phosphinoxid 14 (aus Aceton: 150 mg, 18%, mit Schmp. 290°)

ab Fraktion 51: Gemisch aus Phosphinoxid 14 und Verunreinigung.

UV (Methanol): λ_{\max} (nm/log ϵ) 216/4.55; 283/4.24; 320/4.225; 340 (Schulter)/4.05.

[4.4'-Dimethyl-2-biphenyl]-[4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen]-phosphinoxid (4) (Vergleichspräparat): 392 mg (1 mMol) Phosphin 6 werden in 20 ccm Äthanol mit 3 ccm Wasserstoffperoxid (30proz.) versetzt. Nach 20 Min. kocht man kurz auf und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abgesaugt und getrocknet: 407 mg (99%) 4 mit Schmp. 185–190°. Aus Cyclohexan farblose Nadeln, Schmp. 191°.

$C_{28}H_{25}OP$ (408.5) Ber. C 82.33 H 6.17 P 7.58 Gef. C 82.07 H 6.00 P 7.79

IR (KBr): P=O 1180; in $CHCl_3$: 1165/cm. — UV (Methanol): λ_{\max} (nm/log ϵ) 223/4.46; 244/4.51; 250/4.51; 286/4.09; 299.5/3.98; 347/3.16. — ^{31}P -NMR: $\delta = -32 \pm 1$ ppm (Methylenchlorid). — Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak $m/e = 408$ (100%); 407 (98%).

Darstellung des Methyl-[4.4'-dimethyl-2-biphenyl]-[4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen]-phosphoniumjodids (7)

a) Aus Phosphin 6: 392 mg (1 mMol) 6 läßt man mit 5 ccm Methyljodid 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, zieht das überschüss. Methyljodid ab und kristallisiert den gelblichen Rückstand aus Äthanol/Essigester um: 400 mg (75%) reines 7, Schmp. 260°.

$C_{29}H_{28}PJ$ (534.4) Ber. C 65.18 H 5.28 P 5.79 J 23.75

Gef. C 65.27 H 5.19 P 5.88 J 23.73

b) Aus Methyl-bis-[4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen]-phosphoran (8): 406 mg (1 mMol) 8 läßt man in einem Gemisch aus 10 ccm Tetrahydrofuran und 2 ccm Äthanol. Salzsäure 24 Stdn. stehen. Danach zieht man die Lösungsmittel ab, nimmt den farblosen Rückstand mit Wasser auf, filtriert und versetzt mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung, wobei gelbes 7 ausfällt. Aus Äthanol/Essigester 420 mg (78%), Schmp. 254° (IR-Vergleich, 1H -NMR-Vergleich).

[207/72]