

Zur Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Grundzustände spirocyclischer Pentaorganylphosphorane und -arsorane

Dieter Hellwinkel*, Wolfhard Lindner und Hans-Jörg Wilfinger

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 4. Dezember 1973

Die Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(8-Y-1-naphthyl)phosphorane **5a–g** haben nach Aussage der ^1H -NMR-Spektrometrie trigonal-bipyramidale Grundzustände, in denen die 8-Y-1-Naphthyl-Gruppen fixiert und annähernd parallel zur Äquatorebene angeordnet sind. In den Phosphoranen **5g** und **1c** ist darüber hinaus auch noch die Rotation der Dimethylamino-Gruppe eingefroren. Für die Phosphorane **5f, g** und **1b, c** konnten auf Grund der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren keine Anzeichen für eine innere onium-at-Komplexierung gefunden werden. Die bei höheren Temperaturen beobachtbaren totalen Signaläquibrierungen (Ausnahme **5g**) lassen sich mit Pseudorotationen des Spirogerüsts unter der Annahme damit einhergehender Rotationen der 8-Y-1-Naphthyl-Gruppen erklären. Die Stereochemie der Arsenverbindungen **10a–c, e, h** kann mit den gleichen Modellvorstellungen gedeutet werden.

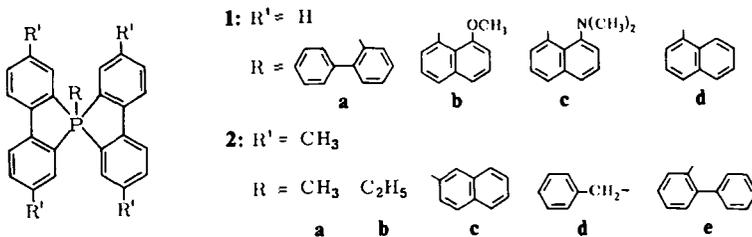
The Stabilization of the Trigonal-Bipyramidal Ground States of Spirocyclic Pentaorganylphosphoranes and -arsoranes

According to the ^1H n.m.r. spectra the bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylene)(8-Y-1-naphthyl)phosphoranes **5a–g** have trigonal-bipyramidal ground states, in which the 8-Y-1-naphthyl groups are situated in a rigid position nearly parallel to the equatorial plane. Furthermore, in the phosphoranes **5g** and **1c** the rotation of the dimethylamino group is also frozen. No indication of an inner onium-ate structure could be found for the phosphoranes **5f, g** and **1b, c** on the basis of ^1H and ^{31}P n.m.r. spectra. The total signal equilibrations observed at elevated temperatures (exception: **5g**) can be explained by pseudorotations of the spiro skeleton assuming concomitant rotation of the 8-Y-1-naphthyl groups. The stereochemistry of the analogous arsenic compounds **10a–c, e, h** can be interpreted with the same model.

Wie aus den bisherigen Strukturuntersuchungen an Verbindungen des penta-koordinierten Phosphors hervorgeht, werden hier durchweg trigonal-bipyramidale Grundzustandskonformationen bevorzugt. Vor allem Kernresonanzuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen haben andererseits gezeigt, daß derartige Verbindungen in Lösung mehr oder weniger leicht intramolekulare Ligandenorientierungen unterliegen, deren Mechanismen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen waren. Dabei hat sich herausgestellt, daß die überwiegende Mehrzahl dieser Vorgänge befriedigend anhand des Pseudorotationsmechanismus interpretiert werden kann, dessen tetragonal-pyramidale Übergangszustände durch einfache Valenzabwinkelungen aus den trigonal-bipyramidalen Grundzuständen zugänglich sind¹⁾. Theoretische Behandlungen sprechen ebenfalls eindeutig zu Gunsten des erstmals von *Berry*²⁾ diskutierten Pseudorotationsmodells³⁾. Unter bestimmten Voraussetzungen könnten jedoch auch andere innere Umorientierungs-Mechanismen Bedeutung erlan-

gen, so der Turnstile-Prozess, bei dem ein komplexes Zusammenwirken von Valenzwinkel-Kompressionen, Ligandenpaar-Kippungen und vielfältigen Rotationen von je zwei gegen drei Liganden notwendig wird⁴⁾.

Die für spirocyclische Pentaorganylphosphorane vom Typ 1, 2 mittels polarimetrischer⁵⁾ und protonenresonanzspektrometrischer Methoden⁶⁾ beobachtbaren dynamischen Vorgänge lassen sich wieder am einfachsten auf der Basis des Pseudorotationsmodells erklären (vgl. Abb. 1).



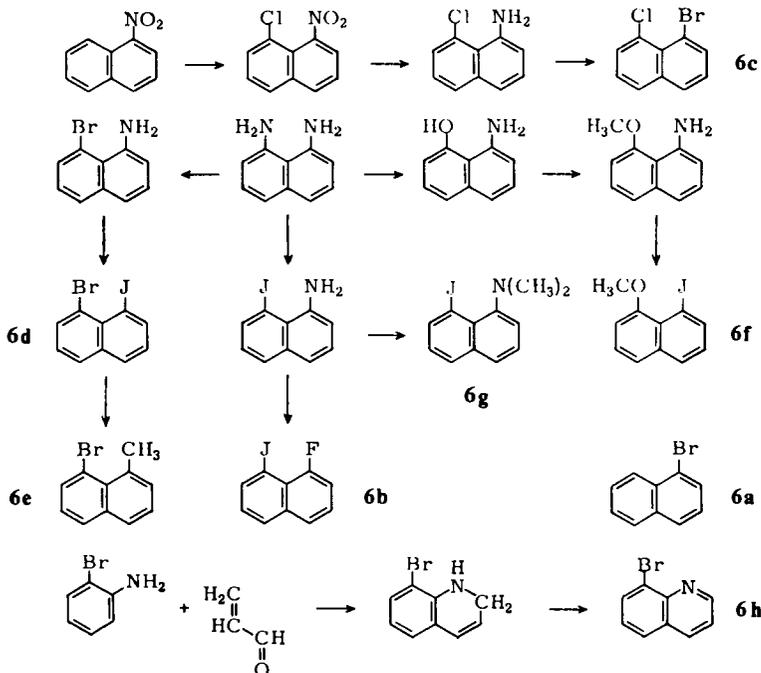
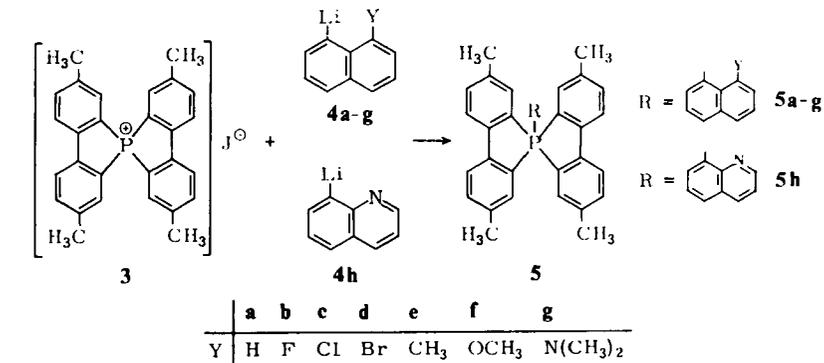
Bei den früheren Untersuchungen hatte sich schon gezeigt, daß die Leichtigkeit der inneren Ligandenorientierungen⁷⁾ bei den Phosphoranen 2 sehr von der Raumerfüllung der Substituenten R abhängt. So findet man für die Phosphorane 2a–d Energiebarrieren (freie Aktivierungsenthalpien am Koaleszenzpunkt) um 12–13 kcal/mol, für 2e 15.7 und für 5a mit Y = H 17.1 kcal/mol⁶⁾.

Daß gerade das Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)-1-naphthylphosphoran⁸⁾ (5a) sich vergleichsweise träge umorientiert, ist sehr gut mit den Pseudorotationsvorstel-

- 1) Übersichten: 1a) D. Hellwinkel in: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 185, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, John Wiley & Sons, Inc. New York 1972. — 1b) R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 2) R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).
- 3) Z. B.: J. Zemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 241 (1963); R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4947 (1969); O. S. Tee, ebenda **91**, 7144 (1969); A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, ebenda **94**, 3035 (1972); J. B. Florey und L. C. Cusachs, ebenda **94**, 3040 (1972); R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, ebenda **94**, 3047 (1972); A. Strich und A. Veillard, ebenda **95**, 5574 (1973).
- 4) F. Ramirez und I. Ugi, Advan. Phys. Org. Chem. **9**, 25 (1971), siehe dort weitere Literatur.
- 5) D. Hellwinkel, Chem. Ber. a) **99**, 3628, b) 3642, c) 3660 (1966).
- 6) D. Hellwinkel, Chimia **22**, 488 (1968); vgl. auch Angew. Chem. **78**, 749 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 725 (1966).
- 7) Um ein experimentelles Argument gegen die bei derartigen Verbindungen ohnehin unwahrscheinliche Intermolekularität der Umlagerungen zu erhalten, untersuchte man das Benzyl-Derivat 2d bei verschiedenen Konzentrationen (0.12–0.37 mol/l). Dabei ließ sich keine Veränderung der Koaleszenztemperaturen und damit der ΔG^\ddagger -Werte feststellen: W. Lindner, Diplomarbeit Univ. Heidelberg 1969. Leider konnte aus Löslichkeitsgründen kein größerer Konzentrationsbereich erfaßt werden. Auch für über Bindungsspaltung und Rekombination verlaufende Umlagerungen sind die Chancen hier denkbar ungünstig, da sich die dynamischen Phänomene überwiegend weit unterhalb der Zers.-Temp. abspielen.
- 8) Zur Nomenklatur: Gemäß den IUPAC-Regeln (IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, S. 72, Regel B-10.2, Butterworths 1971) können derartige Verbindungen auch als Spiroheterocyclen bezeichnet werden, wie dies z. B. in den Chemical Abstracts geschieht: 3,3',7,7'-Tetramethyl-5-(1-naphthyl)-5,5'-spirobi(5*H*-dibenzol[*b,d*]phosphol). Da die vorliegende Arbeit sich aber mit den stereochemischen Eigenheiten der Zentralatome dieser Verbindungen befaßt und weniger mit deren heterocyclischer Natur, bevorzugen wir die nomenklatorische Alternative, bei der die organischen Liganden als „Radikale“ in den Grundkörper PH_5 (Phosphoran) einsubstituiert sind.

lungen vereinbar. In den hierfür maßgeblichen tetragonal-pyramidalen Übergangszuständen **TP**, **TP'**, **TP** und **TP'** ist nämlich der *peri*-Wasserstoff der 1-Naphthyl-Gruppe direkt auf die Basisvalenzen gerichtet und kommt so in besonders intensive Wechselwirkung mit den dort befindlichen umfangreichen 2,2'-Biphenylylen-Gruppen (vgl. Abb. 1).

Die Einführung verschiedener Substituenten **Y** in die *peri*-(8)-Position des 1-Naphthyl-Restes sollte sich somit besonders markant auf die innere Mobilität der Phosphorane **5** auswirken. Um das zu prüfen, wurde durch Umsetzung von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodid (**3**) mit den 8-Y-1-Naphthyllithium-Derivaten **4a–g** eine Serie von Phosphoranen **5a–g** hergestellt.



Die Lithiumorganyle **4** erhielt man mit Butyllithium aus den entsprechenden Brom- bzw. Jodnaphthalinen **6a–g**, deren Synthesen im vorstehenden Schema zusammengefaßt sind. Entsprechend wurde mittels 8-Bromchinolin (**6h**) das analoge 8-Chinolinyl-spirophosphoran **5h** synthetisiert.

Mit Ausnahme des schon früher untersuchten Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)-1-naphthylphosphorans (**5a**), das wegen zufälliger Isochronien nur zwei Signale für die Methylgruppen des Spirogerüsts liefert⁶⁾, zeigen die neu hergestellten Phosphorane **5b–h** in geeigneten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur vier bzw. – wenn zwei Signallagen wieder zufällig entartet sind – drei Gerüst-Methyl-Resonanzen⁹⁾.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (60 MHz) der Phosphorane **5a–h** und **1c** bei Raumtemperatur

Y		Chemische Verschiebungen der Gerüst-Methyle, δ (Intens.)	Andere Methyl-Signale, δ (Intens.)	Solvens ^{a)}
–	5h	1.97 (2), 2.07 (1), 2.17 (1) –	–	CS ₂
H	5a ⁶⁾	1.82 (2), 2.01 (2) – – (–60°C)	–	CS ₂ /Pyridin
F	5b	1.94 (1), 2.04 (1), 2.08 (1), 2.13 (1) 1.96 (1), 2.00 (3) – –	–	CS ₂ <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂
Cl	5c	1.92 (1), 2.01 (1), 2.10 (1), 2.15 (1) 1.90 (3), 2.05 (1) – –	–	CS ₂ <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂
Br	5d	1.90 (1), 2.00 (1), 2.06 (1), 2.15 (1) 1.91 (1), 2.01 (1), 2.07 (1), 2.18 (1)	–	CS ₂ C ₄ Cl ₆
CH ₃	5e	1.98 (1), 2.05 (1), 2.09 (1), 2.13 (1) 1.96 (1), 2.05 (2), 2.09 (1) – 1.88 (1), 1.92 (2), 1.99 (1) –	2.70 (1) 2.77 (1) 2.95 (1)	CS ₂ C ₄ Cl ₆ <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂
OCH ₃	5f	1.92 (1), 2.03 (1), 2.08 (1), 2.12 (1) 1.80 (1), 1.90 (3) – –	3.07 (1) 3.13 (1)	CS ₂ C ₆ H ₅ Br
N(CH ₃) ₂	5g	1.88 (1), 1.98 (1), 2.07 (2) – 1.90 (1), 2.00 (1), 2.09 (2) – 1.88 (2), 1.96 (1), 2.01 (1) – 1.92 (2), 2.02 (1), 2.11 (1) –	1.38 (1), 2.25 (1) 1.40 (1), 2.29 (1) 1.60 (1), 2.44 (1) 1.65 (1), 2.53 (1)	CS ₂ (220 MHz) CS ₂ (60 MHz) C ₆ H ₅ Br C ₆ H ₅ NO ₂
N(CH ₃) ₂	1c	– – – –	1.39 (1), 2.28 (1)	CS ₂

^{a)} *o*-C₆H₄Cl₂ – *o*-Dichlorbenzol, C₄Cl₆ – Hexachlorbutadien.

Damit ist bewiesen, daß hier wieder die üblichen *trigonal-bipyramidalen Grundzustände* vorliegen, in denen aber auch die *1-Naphthyl-Gruppen* bezüglich des NMR-Zeitmaßes *in einer bestimmten Lage fixiert* sein müssen. Denn nur dann können vier Resonanzen für die Methylgruppen des Bis(2,2'-biphenylylen)phosphor-Skeletts auftreten⁶⁾. Mit geeigneten Modellen läßt sich zeigen, daß die *1-Naphthyl-Gruppen* am besten in das *trigonal-bipyramidale Spirogerüst* eingepaßt werden können, wenn sie eine Lage annähernd parallel zur Äquatorebene einnehmen, wie es in Abb. 1 wiedergegeben ist (vgl. auch l. c.⁶⁾).

Abgesehen vom Phosphoran **5g**, das sich oberhalb 155°C irreversibel zersetzt, bevor irgendwelche Koaleszenzerscheinungen zu beobachten sind, liefern die Phosphorane **5** bei erhöhten Temperaturen nur noch *eine einzige* Gerüst-Methyl-Resonanz. Dies belegt, daß nun *alle* Signallagen miteinander äquilibrieren. Dazu müssen aber sowohl die Pseudorotation des Spirogerüsts als auch die Rotation der *1-Naphthyl-Reste* um ihre C¹–P-Bindung voll angeregt sein. Da die Koaleszenzerscheinungen

⁹⁾ Vgl. Kurzmitteilung, D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Tetrahedron Lett. 1969, 3423.

sich hierbei innerhalb eines relativ engen Temperaturbereichs von 10–20°C abspielen, kann man die plausible Annahme machen, daß die beiden Prozesse recht eng gekoppelt sind¹⁰. In Fällen nämlich, bei denen innerhalb eines Moleküls zwei mehr oder weniger unabhängige dynamische Prozesse ablaufen, sind die entsprechenden Koaleszenzphänomene weit und deutlich voneinander abgesetzt¹⁰.

Diskutiert man die für die Phosphorane **5** beobachteten dynamischen Vorgänge auf der Grundlage des notwendigerweise sehr detaillierten Pseudorotationsschemas der Abb. 1, so erkennt man sogleich die ungünstigen räumlichen Gegebenheiten,

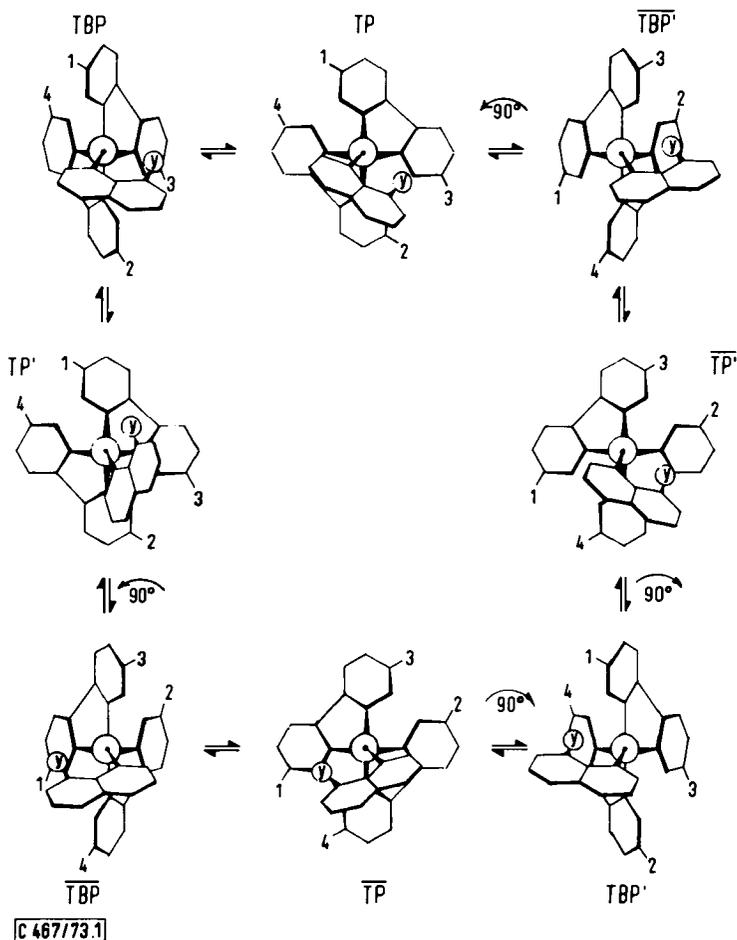
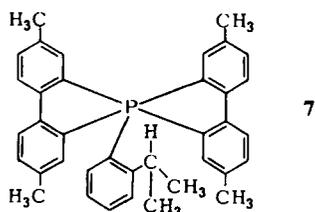


Abb. 1. Idealisierte Darstellung der inneren Beweglichkeiten von Phosphoranen des Typs **5**. Zur Verdeutlichung der Positionenäquibrierungen sind die Gerüst-Methylgruppen mit den Ziffern 1–4 belegt. Nach jedem Pseudorotations-Schritt wurde eine Rotation von 90° vorgenommen, um die axialen Valenzen wieder in eine senkrechte Lage zu bringen. Drehachse ist hierbei die zur 8-Y-1-Naphthyl-Gruppe weisende Bindung. TBP = Trigonale Bipyramide, TP = Tetragonale Pyramide

¹⁰) Z. B. D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, *Tetrahedron* **29**, 1895 (1973).

die einer unabhängigen Rotation der 1-Naphthyl-Gruppe im fixierten trigonal-bipyramidalen Gerüst entgegenstehen. Andererseits kann diese Rotation aber durchaus im Gefolge der Pseudorotation stattfinden. Daraus ergibt sich allerdings zwingend die Existenz *zweier nicht identischer* tetragonal-pyramidaler Übergangszustände, weil einmal die 8-Y-1-Naphthyl-Gruppe den mit den sich überlappenden 3,3'-Wasserstoffen der 2,2'-Biphenylylen-Gruppen erfüllten Bereich (in **TP** und $\overline{\text{TP}}$) überstreicht, das andere mal die 2,2'-Biphenylylen-Gruppen selbst (in **TP'** und $\overline{\text{TP}'}$). Das heißt mit anderen Worten: *die totale Signaläquibrierung muß in zwei Stufen unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgen*¹¹⁾, da das Überqueren verschiedener Molekülregionen durch die 1-Naphthyl-Gruppe unterschiedliche Energien erfordert.

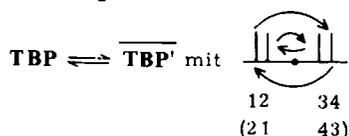
Die Prozesse $\text{TBP} \rightleftharpoons \overline{\text{TBP}'}$ bzw. $\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \text{TBP}'$ (Äquibrierung der Signale der Methylgruppen 2 \rightleftharpoons 3; 1 \rightleftharpoons 4) und $\text{TBP} \rightleftharpoons \overline{\text{TBP}}$ bzw. $\overline{\text{TBP}'}$ \rightleftharpoons TBP' (Äquibrierung der Signale 1 \rightleftharpoons 3; 2 \rightleftharpoons 4) *müssen* demnach theoretisch mit einer bestimmten Phasendifferenz ablaufen. Diese Asynchronie kann natürlich klein sein, so klein, daß sie mit den gegenwärtigen experimentellen Methoden nicht nachweisbar ist. Tatsächlich hat die von Whitesides und Bunting¹²⁾ durchgeführte ¹H-NMR-Analyse für das strukturell direkt vergleichbare Phosphoran **7** befriedigende Spektrensimulationen unter der Annahme *gleicher* Geschwindigkeiten für die beiden genannten Prozesse erlaubt.



Wie dort aber angedeutet wird, könnte ein Unterschied der Geschwindigkeiten um weniger als einen Faktor zwei durchaus die Empfindlichkeit der Meßmethode überfordern.

Ein solch geringfügiger Unterschied der beiden Umlagerungsgeschwindigkeiten ist aber nichtsdestoweniger denkbar. Man kann beispielsweise davon ausgehen, daß der eigentliche Energiefaktor bei den beobachteten Ligandenäquibrierungen in der Inangsetzung der Pseudorotation gegeben ist. Ob dann in den tetragonal-pyramidalen Übergangszuständen die 8-Y-1-Naphthyl-Gruppen die 2,2'-Biphenylylen-Liganden selbst (in **TP'** und $\overline{\text{TP}'}$) oder den ebenfalls nicht „leeren“ Bereich dazwischen überstreichen (in **TP** und $\overline{\text{TP}}$) kann von

¹¹⁾ Mit einer unwahrscheinlichen Ausnahme: wenn die vier Methylsignale *zufällig* paarweise symmetrisch um einen Schwerpunkt gruppiert sind und weiterhin *zufällig* die beiden äußeren sowie die beiden inneren Signale je untereinander austauschen, könnte auch bereits *in einem* Prozeß die Totaläquibrierung zu einem einzigen Signal erfolgen. Z. B.:



¹²⁾ G. M. Whitesides und M. Bunting, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6801 (1967).

untergeordneter Bedeutung sein und mag nur noch marginale Beiträge zur Gesamtenergieschwelle liefern. Inwieweit durch sehr exakte Linienformbestimmungen und -simulationen sich derartig kleine Geschwindigkeitsdifferenzen eindeutig erfassen lassen, steht dahin¹³⁾.

Um hier aber wenigstens einen annähernd quantitativen Eindruck von den bei den Phosphoranen **5** auftretenden Gesamt-Aktivierungsbarrieren der inneren Mobilität zu erhalten, wurden die freien Aktivierungsenthalpien am Koaleszenzpunkt abgeschätzt¹⁴⁾.

Tab. 2. Ligandenorientierungsbarrieren der Phosphorane **5a–h**^{*)}

Y		$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	ΔG_c^+ (kcal/mol)	Solvens
--	5h	11.5	+32	15.8	CS ₂
H	5a	11.3	+54	17.1	CS ₂ /Pyridin
F	5b	3.5	+68	18.6	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂
Cl	5c	9.0	+139	21.9	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂
Br	5d	16.0	+131	21.0	C ₄ Cl ₆
CH ₃	5e	9.5	+121	20.9	C ₄ Cl ₆
OCH ₃	5f	6.0	~+160	~23.4	C ₆ H ₅ Br
N(CH ₃) ₂	5g	8.0	>+155	>23	C ₆ H ₅ Br

^{*)} In den für die Hochtemperaturuntersuchungen verwertbaren Lösungsmitteln liegen meist drei, manchmal sogar nur zwei verschieden intensive Methyl-Signale vor (Tab. 1). Während die Anwendbarkeit der Koaleszenztemperatur-Methode für zwei koaleszierende Signale unterschiedlicher Intensität nach l. c.^{14c)} durchaus gerechtfertigt ist, liegen für den Gebrauch im Falle von drei oder mehr nicht gekoppelten Signalen noch keine Erfahrungen vor. Wir haben auch in diesen Fällen als Koaleszenzpunkt wieder den Punkt gewählt, bei dem gerade das Zusammenfließen zu einem Signal erfolgt. Als $\Delta\nu$ -Werte wurden die größten Linientrennungen eingesetzt, die unter den Bedingungen langsamen Austauschs meßbar waren. Die so erhaltenen ΔG_c^+ -Werte können somit zumindest als untere Grenzwerte angesehen werden.

Trotz des rohen Schätzverfahrens ist das Anwachsen der Umorientierungsbarrieren mit der Raumerfüllung der Substituenten Y klar zu erkennen:



Die Methoxy-Gruppe erweist sich hier als „größer“ gegenüber der Methyl-Gruppe, ganz im Gegensatz zu den meisten bisherigen Erfahrungen¹⁵⁾. Dies spricht für ihre weitaus vollständige Einbeziehung in den Übergangszustand (analog Abb. 1) als bei Prozessen, bei denen sie offensichtlich lediglich über ihren Sauerstoff-Bereich wechselwirkt¹⁶⁾.

Die Phosphorane **5f** und **g**, die bis zu relativ hohen Temperaturen konformativ stabil sind, verdienen noch aus einem anderen Grunde besondere Beachtung. In ihnen sind nämlich optimale Voraussetzungen zur Ausbildung innerer *onium-at-Komplexe* des Typs OE (Abb. 2) gegeben. Die spektroskopischen Daten beider Phosphorane

¹³⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß die gleichen Überlegungen auch für das bereits früher untersuchte 2-Biphenyl-spirophosphoran **2e**⁶⁾ gültig sind.

¹⁴⁾ Zur kritischen Wertung dieses Verfahrens siehe: ^{14a)} G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3**, 97 (1968). — ^{14b)} M. Raban und E. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 685 (1971). —

^{14c)} D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, *Chem. Commun.* **1971**, 656.

¹⁵⁾ Vgl. z.B.: M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin und I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7542 (1969).

¹⁶⁾ K. Sakamoto und M. Oki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3989.

sowie ihrer Analoga mit methylfreiem Spirogerüst **1b**, **c** lassen aber keinerlei Tendenzen in Richtung auf derartige Strukturen erkennen. Interessanterweise findet man für die Dimethylamino-Gruppen von **5g** und **1c** zwei weit getrennte Methyl-Resonanzen ($\delta = 1.40$ und 2.29 ppm, CS_2)¹⁷, die gegenüber 1-Dimethylaminonaphthalin (2.77 ppm, CS_2) und 1-Dimethylamino-8-jodnaphthalin (2.62 ppm, CS_2) sogar nach höherer Feldstärke verschoben sind und nicht nach tieferer, wie man es für eine onium-Struktur wie in **OE** erwarten würde. Die Methyl-Gruppen des zum Vergleich herangezogenen 1-Trimethylammonionaphthalin-jodids erscheinen bei $\delta = 4.12$ ppm ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)! Auch die IR-Banden bei 2780 , 2825 und 2860 cm^{-1} sprechen für die Anwesenheit einer unkoordinierten Dimethylamino-Gruppe¹⁸. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, untermauern auch die ^{31}P -Resonanzspektren das ausschließliche Vorliegen pentakoordinierter Strukturen des Typs **TBP**⁹.

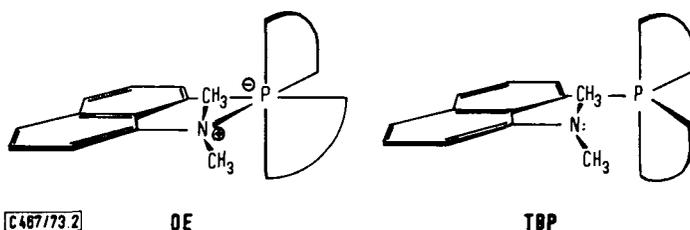


Abb. 2. Idealierte Darstellung der oktaedrischen onium-at-Form (**OE**) und der unkoordinierten trigonal-bipyramidalen Form (**TBP**) der Phosphorane **1c** und **5g**

Das Auftreten zweier Methyl-Signale für die Dimethylamino-Gruppen von **5g** und **1c** bis zu Temperaturen von $> 155^\circ\text{C}$ ¹⁹ zeigt außerdem, daß hier neben der Einschränkung der Pseudorotation des Spirogerüsts und der Rotation der 1-Naphthyl-Gruppen auch eine drastische Behinderung der Eigenrotation der Dimethylamino-Substituenten erfolgt ist. Weiterhin bleibt der Stickstoff, selbst wenn seine rasche Inversion nicht beeinträchtigt wird, auch im Zeitmittel pyramidal, da er in (hier sogar) asymmetrischer Umgebung residiert²⁰.

Die große Differenz der Methyl-Verschiebungen $\Delta\delta \sim 0.9$ ppm ist ein weiteres Indiz für die — laut Modell ohnehin einzig mögliche — Einstellung der Dimethylamino-Gruppe quer zur Naphthalin-Ebene (siehe Abb. 2). Auf diese Weise kommt nämlich die obere Methyl-Gruppe in den Entschirmungsbereich der oberen 2,2'-Biphenylylen-Einheit, die untere aber in den Abschirmbereich der unteren 2,2'-Biphenylylen-Einheit zu liegen. Da das Phosphoran **5g** bei höheren Temperaturen rasch zersetzt wird, konnte nicht geprüft werden, ob die Rotation der Dimethylamino-Gruppe eventuell unabhängig und bei niedrigeren Energien als die beiden anderen Prozesse einsetzt.

¹⁷) Daß es sich hier um keine Spin-Spin-Kopplung handelt, beweist das 220-MHz-Spektrum, das innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Signallagen liefert!

¹⁸) J. T. Braunholtz, E. A. V. Ebsworth, F. G. Mann und N. Sheppard, J. Chem. Soc. **1958**, 2780.

¹⁹) Interessanterweise ist bei $+155^\circ\text{C}$ das Signal bei höherem Feld wesentlich breiter (Halbwertsbreite 5 Hz gegenüber 3 Hz bei Raumtemperatur) als das Signal bei tiefem Feld (unverändert 2 Hz).

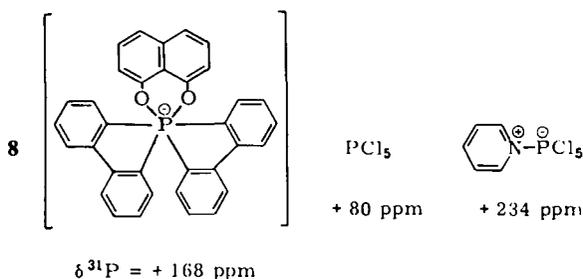
²⁰) Vgl. D. Gust und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1935 (1973), dort Fußnote 27.

Als wichtige Konsequenz kann man aus den vorstehenden Untersuchungen ableiten, daß zumindest die Phosphorane **5f** und **g** (sowie **1b** und **c**) in ihre optischen Antipoden aufspaltbar sein müßten (vgl. Tab. 2).

Phosphorresonanzspektren

Um die Frage der eventuellen Hexakoordinierung des Zentralatoms in Phosphoranen des Typs **5f**, **g** und **1b**, **c** auch von der Seite des Phosphors her beantworten zu können und um allgemein systematischen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen, wurden die Phosphorresonanzdaten einer größeren Anzahl von Spirophosphoranen der Typen **1**, **2** und **5** einander gegenübergestellt (Tab. 3).

Man sieht auch hier sofort, daß die Phosphorane **5g** und **1c** keine onium-at-Struktur analog **5 OE** haben können, da sie praktisch die gleiche chemische Verschiebung wie das in 8-Stellung unsubstituierte Derivat **1d** aufweisen. Die Phosphorane **5f** und **1b** zeigen sogar um etwa 5 ppm niedrigere ^{31}P -Resonanzen und keine höheren, wie man es bei Vorliegen innerer Hexakoordination erwarten würde. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß hexakoordinierte Verbindungen vom Typ des Bis(2,2'-biphenylyl)(1,8-naphthylendioxy)phosphats (**8**) ^{31}P -Resonanzen von +168 ppm aufweisen²¹⁾. Drastischer zeigt aber der bezüglich des anstehenden Problems noch relevantere Unterschied der ^{31}P -Resonanzen von PCl_5 und seinem Pyridin-Addukt²²⁾, wie sehr eine onium-at-Komplexierung auch die Phosphor-Verschiebungen von **5f**, **g** und **1b**, **c** erhöhen müßte²³⁾.



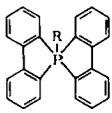
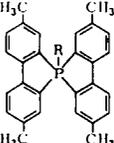
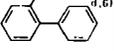
Aus Tab. 3 geht weiterhin hervor, daß die Grundkörper dieser Spirophosphorane (mit $\text{R} = \text{H}$) die höchsten Phosphorverschiebungen aufweisen, dann folgen die Derivate mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, bei denen die Methyl-Derivate die positivsten ^{31}P -Resonanzen aufweisen. Die entsprechenden Werte für die Aryl-Derivate ($\text{R} = \text{Aryl}$) liegen im allgemeinen um $\delta = +85 \text{ ppm}$. Führt man allerdings in die 8-Position der 1-Naphthyl-Derivate recht beliebige Substituenten ein, so erhält man niedrigere ^{31}P -Resonanzen um $\delta = 77-79 \text{ ppm}$. Die 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Derivate bilden hier mit $\delta = +85$ bzw. $+84.3 \text{ ppm}$ eine Ausnahme. Wie nun bei diesen Phosphorverschiebungen elektronische Faktoren und sterische

²¹⁾ D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **103**, 1056 (1970).

²²⁾ H. P. Latscha, Z. Naturforsch. **23B**, 139 (1968).

²³⁾ Datensammlungen für ^{31}P -Resonanzen penta- und hexakoordinierter Phosphor-Derivate findet man in I. c.^{1a)} und bei V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Cruickfield und J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 422 (1967).

Tab. 3. Phosphor-Resonanzen^{a)} von Bis(2,2'-biphenylen)organylphosphoranen

R				
		$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{31}\text{P}$
H	-	112 ^{b)}	-	110 ^{c)}
CH_3 ^{d,e)}	-	98,8	2a	99,6
C_2H_5 ^{e,6)}	-	88,3	2b	89,3
C_4H_9 ^{d,e)}	-	90,8	-	86,4
$-\text{H}_2\text{C}-$  ^{f)}	-	90,2	-	-
 ^{f)}	-	86,1	-	-
 ^{d,6)}	1a	86,1	2e	85,6
	1d	85,8	-	-
 ⁶⁾	-	-	2c	85,0
	-	-	5h	84,5
	-	-	5b	78,3 ^{k)}
	-	-	5c	77,5
	-	-	5d	79,0
	-	-	5e	76,9
 ⁹⁾	1b	79,1	5f	79,3
 ⁹⁾	1c	85	5g	84,3

^{a)} Solvens = CS_2 , Geräte: Bruker HF X90 mit Breitbandprotonenkopplung; Werte ohne Dezimalstellen; Varian HR60. Standard: ext. 85proz. H_3PO_4 . Genauigkeit: ± 1 ppm.

^{b)} D. Hellwinkel, Chem. Ber. 102, 528 (1969).

^{c)} H. J. Wilfinger, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.

^{d)} D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

^{e)} D. Hellwinkel, unveröffentlicht.

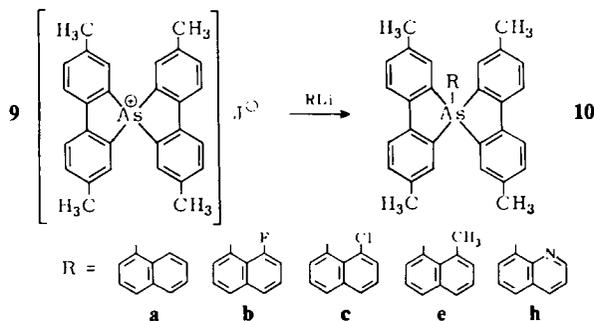
^{f)} D. Hellwinkel, Chem. Ber. 102, 548 (1969).

^{g)} Duplett, J_{PF} = 20 Hz.

Effekte – die beispielsweise über Verzerrungen der trigonal-bipyramidalen Strukturen Einfluß auf die Hybridisierung des Phosphor-Zentrums nehmen können – zusammenwirken, ist derzeit noch nicht abschätzbar.

Pentaorganylspiroarsorane

Die dynamische Stereochemie spirocyclischer Verbindungen des pentakoordinierten Arsens ist bisher noch nicht sehr ausführlich untersucht worden, doch sprechen die wenigen publizierten Resultate für eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Phosphor-Verbindungen^{24–26}. So wurde z. B. die bei Spiroarsoranen des Typs **10** mit R = Benzyl, Isopropyl, 2-Biphenyl beobachtete Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzphänomene mittels des Pseudorotationsmodells interpretiert²⁶.



Um die experimentelle Basis dieser Vorstellungen auch in der Arsenchemie etwas zu erweitern, wurden aus Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenyl)arsonium-jodid (**9**) und den Naphthalin-Derivaten **6a–c, e, h** die neuen Spiroarsorane **10a–c, e, h** hergestellt²⁷. Wie bei den entsprechenden Phosphor-Derivaten **5** beobachtet man bei tiefen Temperaturen drei oder vier Signale für die Gerüst-Methylgruppen, die beim Erwärmen zu einer einzigen Linie koaleszieren (Tabellen 4, 5).

Man kann also wieder davon ausgehen, daß die Spiroarsorane **10** trigonal-bipyramidale Grundzustände analog **TBP** (Abb. 1, 2) ausbilden, in denen auch die Rotation der 1-Naphthyl-Gruppen eingeschränkt ist. Bei höheren Temperaturen werden Ligandenumorientierungen des Gerüsts und Rotation der Naphthyl-Reste voll angeregt, was zur Mittelung aller Signallagen führt (Tab. 5). Bezüglich der Details dieser dynamischen Vorgänge gilt das bei den entsprechenden Phosphor-Derivaten gesagte.

Die aus den Koaleszenztemperaturen abgeschätzten freien Aktivierungsenthalpien für diese Prozesse zeigen den gleichen Gang in Abhängigkeit von der Größe der Substituenten im Naphthylrest wie bei den vergleichbaren Phosphor-Derivaten

²⁴) H. Goldwithe, Chem. Commun. **1970**, 651; J. P. Casey und K. Mislow, ebenda **1970**, 1410.

²⁵) D. Hellwinkel und G. Kiltbau, Liebigs Ann. Chem. **705**, 66 (1967).

²⁶) D. Hellwinkel und B. Knabe, Phosphorus **2**, 129 (1972).

²⁷) Zur Methodik: G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964); D. Hellwinkel und G. Kiltbau, ebenda **101**, 121 (1968); D. Hellwinkel und B. Knabe, ebenda **104**, 1761 (1971); D. Hellwinkel, B. Knabe und G. Kiltbau, J. Organomet. Chem. **24**, 165 (1970).

(Tab. 2), liegen aber bis zu 2 kcal/mol niedriger. Dies kann mit den günstigeren räumlichen Verhältnissen um das verglichen mit dem Phosphor etwas größere Arsen-Zentrum erklärt werden.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz) für die Arsen-Derivate **10a** – **c**, **e**, **h** bei tiefen Temperaturen

	Chemische Verschiebungen der Gerüst-Methyle, δ (Intens.)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Solvens ^{a)}
10h	2.01 (2), 2.13 (1), 2.18 (1) —	–60	CS_2
10a	2.09 (2), 2.22 (2) — —	–20	CS_2
10b	1.97 (1), 2.01 (1), 2.05 (1), 2.10 (1)	–50	CS_2
10c	1.98 (1), 2.09 (2), 2.18 (1) —	RT	C_4Cl_6
10e^{b)}	2.01 (1), 2.12 (2), 2.17 (1) —	RT	CS_2
	1.94 (2), 1.98 (1), 2.02 (1) —	RT	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
	2.01 (1), 2.08 (2), 2.14 (1) —	RT	C_4Cl_6

^{a)} *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ = *o*-Dichlorbenzol, C_4Cl_6 = Hexachlorbutadien.

^{b)} Die weitere Methylgruppe von **10e** liegt bei δ = 2.69 ppm (CS_2), 2.89 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), 2.75 (C_4Cl_6).

Tab. 5. Ligandenumorientierungsbarrieren der Arsen-Derivate **10**

	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)	Solvens
10h	10.0	–9	13.7	CS_2
10a	8.5	+16	15.2	CS_2
10b	8.5	+20	15.4	CS_2
10c	12.0	+92	19.1	C_4Cl_6
10e	8.5	+91	19.3	C_4Cl_6

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rh., verdanken wir zahlreiche Chemikalienspenden, sowie einige 220-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagentien wurden in einem Schlenk-Rohr oder Dreihalskolben unter Reinststickstoff durchgeführt. Äther und Tetrahydrofuran wurden durch Kochen mit Natriumdraht absolutiert. Tetrahydrofuran wurde generell vor den Umsetzungen mit Lithiumalanat gekocht und direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. *n*-Butyllithium bezog man in ungefähr 1.5 M Petroläther-Lösung von der Firma Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main. Phenyllithium stellte man nach *Wittig*^{27a)} aus Brombenzol und Lithiumschnitzeln her. Methylithium wurde aus Methylbromid und Lithiumschnitzeln nach *Frommelt*^{27b)} dargestellt. Für die Dünnschichtchromatographie verwendete man Kieselgel G nach *Stahl*. Die Substanzen wurden mit Jod oder Chromschwefelsäure angefärbt. Für die Säulenchromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxid. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert und wurden im Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt. Die Infrarotspektren (KBr) wurden

^{27a)} G. *Wittig*, *Angew. Chem.* **53**, 242 (1940).

^{27b)} H. D. *Frommelt*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1964.

mit den Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometern Modell 221 und Infracord, alle Protonenresonanzspektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die Konzentration der Proben betrug im Durchschnitt 50 mg/0.5 ml, falls nicht anders angegeben. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan, bei Messungen über +30°C Octamethylcyclotetrasiloxan; die so erhaltenen δ -Werte wurden auf Tetramethylsilan umgerechnet. Die Temperatur in der Spektrometer-Sonde betrug, falls nichts anderes angegeben, ungefähr 30°C. Das Spektrometer war mit einer Temperatur-Kontrolleinheit der Fa. Varian ausgerüstet. Als Medium zur Wärmeübertragung diente getrockneter Rein-Stickstoff, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Zur genauen Temperaturbestimmung am Ort der Probe verwendete man Eichröhrchen der Firma Varian; die so erreichbare Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 2^\circ\text{C}$. Nach jeder Temperaturänderung wurde die beste erreichbare Auflösung mit Hilfe von Tetramethylsilan eingestellt.

Ausgangsprodukte

Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodid und *Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodid* (3) wurden gemäß l. c. ^{5a,c)} hergestellt.

1-Bromnaphthalin (6a) wurde nach l. c. ^{27c)} hergestellt.

1-Brom-8-chlornaphthalin (6c), *1-Brom-8-jodnaphthalin* (6d) und *1-Brom-8-methylnaphthalin* (6e) synthetisierte man nach Fieser und Seligman²⁸⁾.

8-Bromchinolin (6h) erhielt man über eine *Skraupsche* Chinolin-Synthese aus *o*-Bromanilin^{29,30)}. Ausb. 30%, Sdp. 92–95°C/0.05 Torr (10-cm-Vigreux-Kolonnen).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}$ (208.0) Ber. C 51.96 H 2.91 N 6.73 Gef. C 52.19 H 2.87 N 6.97

1-Jod-8-methoxynaphthalin (6f) wurde nach Graybill und Shirley³¹⁾ aus 1-Amino-8-hydroxynaphthalin³²⁾ dargestellt.

1-Dimethylamino-8-jodnaphthalin (6g): 10 g (37.2 mmol) 1-Amino-8-jodnaphthalin³³⁾ kochte man mit 20 ml Methanol, 20 ml Methyljodid und 6 g Kaliumhydroxid bis zum Verschwinden der NH-Bande im IR-Spektrum (eventuell muß, um die Lösung alkalisch zu halten, weiteres KOH zugegeben werden). Fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes lieferte 7.0 g (63%) 6g, Sdp. 105–109°C/0.01 Torr.

¹H-NMR (CS_2): $\delta = 8.06$ ppm (1 H, dd, $J = 7.5$ und 1.5 Hz), 7.62 (1 H, dd $J = 8.0$ und 1.5 Hz), 7.46–6.75 (4 H, m), 2.62 (6 H, s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}$ (297.1) Ber. C 48.51 H 4.07 N 4.71 J 42.71

Gef. C 48.22 H 3.95 N 4.71 J 42.88

1-Fluor-8-jodnaphthalin (6b): 10 g (37.2 mmol) 1-Amino-8-jodnaphthalin³³⁾ löste man in 200 ml halbkonz. heißer Salzsäure und diazotierte dann bei -2°C mit 2.6 g Natriumnitrit. Nach 1 h Rühren saugte man über eine Fritte von einer Trübung ab und versetzte mit 30 g (274 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 70 ml Wasser. Der gelbbraune Niederschlag wurde mit Eiswasser, kaltem Methanol und Äther gewaschen. Nach Trocknen über P_2O_5 im Exsikkator 10 g (73%) 8-Jod-1-naphthalindiazonium-tetrafluoroborat.

^{27c)} Org. Syn., Coll. Vol. 1, 2. Aufl., S. 121, Wiley, New York 1956.

²⁸⁾ L. F. Fieser und A. M. Seligman, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 136 (1939).

²⁹⁾ A. Claus und V. Tornier, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 2877 (1887).

³⁰⁾ Vgl. auch J. J. Eisch, J. Org. Chem. **27**, 1318 (1962); J. Mirek, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **9**, 309 (1961) [C. A. **60**, 3981 b (1964)]; A. Lachowicz und T. Mazonski, Roczn. Chem. **40**, 1849 (1966) [C. A. **67**, 21 795 (1967)].

³¹⁾ B. M. Graybill und D. A. Shirley, J. Org. Chem. **31**, 1221 (1966).

³²⁾ H. Th. Bucherer, J. Prakt. Chem., Neue Folge **69**, 49 (1904).

³³⁾ R. Scholl, C. Seer und R. Weitzenböck, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 2202 (1910).

Dieses Material wurde in einer Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage mit offener Flamme vorsichtig erhitzt³⁴, bis die Gasentwicklung beendet war. Der schwarze Rückstand wurde mit Kaliumhydroxid und Natriumhydrogensulfit versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene hellgelbe Öl wurde in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und destilliert: 1.2 g (16%) gelbes Öl, Sdp. 95–97°C/0.1 Torr.

$C_{10}H_6FJ$ (272.1) Ber. C 44.15 H 2.22 Gef. C 45.24 H 2.08

Vergleichspräparate: 1-Dimethylaminonaphthalin (Sdp. 80–85°C/0.01 Torr) und 1-Tri-methylammonionaphthalin-jodid (Schmp. 164°C) wurden nach Landshoff³⁵ hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Phosphorane 5a–h: Das in 8-Stellung substituierte 1-Naphthyllithium (**4a–h**) wurde in Äther bei –70°C durch Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium aus dem entsprechenden Halogenderivat (**6a–h**) dargestellt. Nach 2 h Rühren gab man zu dem so erhaltenen 8-Y-1-Naphthyllithium (**4a–h**) einen Unterschub des in Äther suspendierten, ebenfalls auf –70°C vorgekühlten Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodids (**3**) und ließ auftauen. In einigen Fällen war längeres Rückflußkochen und Rühren über Nacht notwendig (s. Einzelvorschriften). Danach hydrolysierte man mit etwas Wasser und saugte den entstandenen Niederschlag ab und/oder brachte die organische Phase zur Trockne. Anschließend wurde aus Aceton umkristallisiert.

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(8-fluor-1-naphthyl)phosphoran (5b): Aus 1.0 g (3.68 mmol) 1-Fluor-8-jodnaphthalin (**6b**) in 30 ml Äther und 3.68 mmol n-Butyllithium entstand bei –70°C ein weißer Niederschlag. Umsetzung mit 1.82 g (3.5 mmol) **3**. Aus Aceton 1.4 g (74%), Schmp. 207–208°C.

$C_{38}H_{30}FP$ (536.6) Ber. C 85.05 H 5.63 P 5.77 Gef. C 84.76 H 5.40 P 5.88

(8-Chlor-1-naphthyl)-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphoran (5c): Aus 1.0 g (4.15 mmol) 1-Brom-8-chlor-naphthalin (**6c**) in 20 ml Äther und 4.5 mmol n-Butyllithium entstand bei –70°C sofort ein gelber Niederschlag. Reaktion mit 1.82 g (3.5 mmol) **3**. Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 212–214°C, 800 mg (41%).

$C_{38}H_{30}ClP$ (553.1) Ber. C 82.52 H 5.47 P 5.60 Gef. C 82.39 H 5.27 P 5.43

(8-Brom-1-naphthyl)-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphoran (5d): Mit 1.33 g (4 mmol) 1-Brom-8-jodnaphthalin (**6d**) in 40 ml Äther und 1.95 ml (4 mmol) n-Butyllithium entstand ein gelber Niederschlag. Umsetzung mit 2.0 g (3.86 mmol) **3** in 20 ml Äther, ebenfalls auf –70°C gekühlt. Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 190–210°C, 700 mg (30%). Noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther: Schmp. 195–205°C.

$C_{38}H_{30}BrP$ (597.5) Ber. C 76.38 H 5.06 Br 13.37 P 5.18
Gef. C 76.41 H 4.94 Br 13.17 P 5.27

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(8-methyl-1-naphthyl)phosphoran (5e): 1.04 g (4.7 mmol) 1-Brom-8-methylnaphthalin (**6e**) in 30 ml Äther und 2.2 ml (4.7 mmol) n-Butyllithium wurden mit 2.0 g (3.86 mmol) **3** umgesetzt. Aus Aceton farblose nadelige Kristalle, 1.0 g (49%), Schmp. 224–226°C. Da die Substanz auch durch langes Trocknen i. Vak. bei 100°C nicht acetonfrei zu erhalten ist, wurde zur Analyse aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert.

$C_{39}H_{33}P$ (532.7) Ber. C 87.94 H 6.24 P 5.81 Gef. C 87.65 H 6.23 P 5.99

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(8-methoxy-1-naphthyl)phosphoran (5f): 568 mg (2 mmol) 1-Jod-8-methoxynaphthalin (**6f**) in 10 ml Äther wurden mit 2 mmol Butyllithium

³⁴ E. Forche in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/3, S. 221 Thieme Verlag Stuttgart 1962.

³⁵ L. Landshoff, Ber. Deut. Chem. Ges. **11**, 638 (1878).

3 h gerührt. Danach wurde mit 1.04 g (2 mmol) **3** 18 h unter Rückfluß gekocht. Aus Aceton 650 mg (60%), Schmp. 237°C.

$C_{39}H_{33}OP$ (548.7) Ber. C 85.38 H 6.06 P 5.65 Gef. C 85.17 H 6.02 P 5.71

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphoran (**5g**): 594 mg (2 mmol) 1-Dimethylamino-8-jodnaphthalin (**6g**) in 20 ml Äther wurden 3 h mit 2 mmol Butyllithium gerührt. Nach Umsetzen mit 1.04 g (2 mmol) **3** unter 18 h Rückflußkochen aus Aceton 660 mg (59%), Schmp. 213°C.

$C_{40}H_{36}NP$ (561.7) Ber. C 85.53 H 6.46 N 2.49 P 5.51
Gef. C 84.95 H 6.13 N 2.30 P 5.44

8-Chinolyl-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphoran (**5h**): 0.94 g (4.5 mmol) 8-Bromchinolin (**6h**) wurden in 20 ml Äther bei $-70^{\circ}C$ mit 4.5 mmol n-Butyllithium versetzt. Dabei entstand sofort ein rotbrauner Niederschlag. Nach Zugabe von 2.0 g (3.86 mmol) **3** wurde wie oben aufgearbeitet. Aus Aceton 1.35 g (67%), Schmp. 183-185°C. Noch zweimal aus Methylenchlorid/Äther, da die Substanz leicht Aceton einschließt, Schmp. 194-195°C.

$C_{37}H_{30}NP$ (519.6) Ber. C 85.52 H 5.82 N 2.69 P 5.96
Gef. C 85.49 H 5.81 N 2.61 P 6.21

Bis(2,2'-biphenylyl)-1-naphthylphosphoran (**1d**): 621 mg (3 mmol) 1-Bromnaphthalin in 10 ml Äther setzte man mit 3 mmol Butyllithium um und rührte dann mit 1.1 g (2.4 mmol) Bis(2,2'-biphenylyl)phosphonium-jodid 19 h bei Raumtemperatur. Aus viel Aceton 1.05 g (95%), Schmp. 225°C.

$C_{34}H_{23}P$ (462.5) Ber. C 88.29 H 5.01 P 6.70 Gef. C 88.12 H 5.12 P 6.85

Bis(2,2'-biphenylyl)(8-methoxy-1-naphthyl)phosphoran (**1b**): 568 mg (2 mmol) 1-Jod-8-methoxynaphthalin (**6f**) in 10 ml Äther wurden mit 2 mmol Butyllithium 3 h gerührt. Nach 18 h Rühren mit 924 mg (2 mmol) Bis(2,2'-biphenylyl)phosphonium-jodid aus Aceton 400 mg (41%), Schmp. 242°C. Da dieses Produkt leicht Aceton einschließt, kristallisiert man besser aus Methylenchlorid/Äther um.

$C_{35}H_{25}OP$ (492.6) Ber. C 85.35 H 5.12 P 6.29 Gef. C 85.08 H 5.19 P 6.35

Bis(2,2'-biphenylyl)(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphoran (**1c**): 891 mg (3 mmol) 1-Dimethylamino-8-jodnaphthalin (**6g**) in 20 ml Äther wurden mit 3 mmol Butyllithium 3 h gerührt. Anschließend wurde 18 h mit 1.38 g (3 mmol) Bis(2,2'-biphenylyl)phosphonium-jodid gerührt. Aus Aceton 450 mg (30%), Schmp. 226°C.

$C_{36}H_{28}NP$ (505.6) Ber. C 85.52 H 5.58 N 2.77 P 6.13
Gef. C 85.53 H 5.39 N 2.94 P 6.35

Arsen-Verbindungen

Die Spiroarsorane **10a-e** wurden nach der gleichen allgemeinen Vorschrift hergestellt wie die entsprechenden Phosphorane.

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)-1-naphthylarsoran (**10a**): Aus 1.0 g (4.8 mmol) 1-Bromnaphthalin (**6a**) in 30 ml Äther und 2.26 ml (4.8 mmol) n-Butyllithium entstand bei $-70^{\circ}C$ ein weißer Niederschlag. Nach Umsetzung mit 2.1 g (3.8 mmol) Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)arsonium-jodid (**9**) aus Aceton 1.2 g (56%), Schmp. 223-224°C. — IR: Spiroarsoran-Banden²⁶⁾ bei 658, 662 (Schulter) cm^{-1} .

$C_{38}H_{31}As$ (562.6) Ber. C 81.13 H 5.55 Gef. C 80.44 H 5.65

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)(8-fluor-1-naphthyl)arsoran (**10b**): Aus 500 mg (1.84 mmol) 1-Fluor-8-jodnaphthalin (**6b**) in 20 ml Äther und 0.9 ml (1.84 mmol) n-Butyllithium entstand

bei -70°C sofort ein weißer Niederschlag. Umsetzung mit 1.0 g (1.7 mmol) **9**. Aus Aceton 600 mg (60%), weiße, watteähnliche Kristalle, Schmp. $211-213^{\circ}\text{C}$. — IR: Spiroarsoran-Banden²⁶⁾ bei 659, 663 (Schulter) cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{AsF}$ (580.6) Ber. C 78.61 H 5.21 Gef. C 78.27 H 5.63

8-Chinoly-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)arsoran (10h): Aus 0.94 g (4.5 mmol) 8-Bromchinolin (**6h**) in 10 ml Äther und 2.12 ml (4.5 mmol) *n*-Butyllithium wurde bei -70°C die Lithiumverbindung dargestellt. Weiterumsetzung mit 2.14 g (3.8 mmol) **9**. Von den hier synthetisierten Spiro-arsenen entsteht **10h** als einziges auch bei Raumtemp. in guten Ausbeuten! Aus Aceton 1.1 g (51%), Schmp. $182-184^{\circ}\text{C}$. Die Substanz färbt sich am Licht allmählich gelb. — IR: Spiroarsoran-Banden²⁶⁾ bei 659, 665 (Schulter) cm^{-1} .

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{AsN}$ (563.6) Ber. C 78.86 H 5.37 N 2.49 Gef. C 77.64 H 5.48 N 2.45

(8-Chlor-1-naphthyl)-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)arsoran (10c): Aus 1.0 g (4.15 mmol) 1-Brom-8-chlornaphthalin (**6c**) in 30 ml Äther und 1.95 ml (4.15 mmol) *n*-Butyllithium entstand bei -70°C sofort ein gelber Niederschlag. Weiterumsetzung mit 2.1 g (3.8 mmol) **9**. Aus Aceton 1.0 g (44%) farblose Nadeln, Schmp. $220-221^{\circ}\text{C}$. Da die Substanz hartnäckig Aceton einschließt, wurde zur Analyse noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. — IR: Spiroarsoran-Banden²⁶⁾ bei 659, 665 (Schulter) cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{AsCl}$ (597.0) Ber. C 76.45 H 5.06 Cl 5.94 Gef. C 75.61 H 5.11 Cl 6.28

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)(8-methyl-1-naphthyl)arsoran (10e): 1.04 g (4.7 mmol) 1-Brom-8-methylnaphthalin (**6e**) in 30 ml Äther wurden bei -70°C mit 2.2 ml (4.7 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2 h Reaktion mit 2.25 g (4 mmol) **9** aus Aceton farblose Nadeln, Schmp. $215-217^{\circ}\text{C}$, Ausb. 1.6 g (69%). Da **10e** wie alle Spiroarsorane sowohl Aceton als auch Äther hartnäckig festhält — im Kernresonanzspektrum sichtbar — liefert die Elementaranalyse stets zu kleine Werte für Kohlenstoff. — IR: Spiroarsoran-Banden²⁶⁾ bei 659, 665 (Schulter) cm^{-1} .

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{As}$ (576.6) Ber. C 81.24 H 5.77 Gef. C 78.93 H 6.46

[467/73]