

Die Phosphoran-Phosphin-Umlagerung; Mechanismus und Stereochemie

Dieter Hellwinkel* und Wolfhard Lindner

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 10. September 1975

Organylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphorane **6** lagern thermisch zu zwei Phosphin-Typen **7** und **13** um, die stereochemisch als verbrückte Biphenyl-Derivate oder Tetrabenzozophosphonin-Systeme einerseits und als mit großen Gruppen 2,2'-disubstituierte Biphenyl-Derivate andererseits behandelt werden können.

The Phosphorane-Phosphine-Rearrangement; Mechanism and Stereochemistry

Organylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylene)phosphoranes **6** rearrange thermally to two types of phosphines **7** and **13**. Stereochemically these can be treated as bridged biphenyl systems or tetrabenzophosphonine systems on the one hand and as biphenyl systems which are substituted in their 2,2'-positions by large groups on the other hand.

Hypervalente Moleküle sind dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen um ein Hauptgruppenelement-Zentralatom mehr Valenzelektronen gruppiert sind, als es dem Lewis-Langmuir-Oktettprinzip entspricht¹⁾. Während man dies früher mit der Einbeziehung energiereicher d-Orbitale in die Bindungshybride zu rationalisieren suchte²⁾, interpretiert man heutzutage die Bindungsverhältnisse derartiger Moleküle überwiegend auf der Basis von delokalisierten Mehrzentrenbindungen, die geeigneter Linearkombinationen von lediglich s- und p-Orbitalen des Zentralatoms und der Liganden bedürfen^{1, 3, 4)}. Letzteres Bindungsmodell hat unter anderem zur Folge, daß Valenzelektronen zum Teil in nichtbindenden Molekülorbitalen untergebracht werden müssen. Beide Bindungskonzepte führen danach zu denselben chemischen Konsequenzen: nämlich, daß in hypervalenten Molekülen relativ schwache (gegebenenfalls neben normalen) Bindungen vorkommen, die eine Tendenz begründen, unter Verminderung der Koordinationszahl in Derivate überzugehen, die ausschließlich aus spⁿ-Hybriden gebildete konventionelle 2-Zentren-2-Elektronenbindungen aufweisen.

Infolgedessen lassen sich auch hypervalente Derivate des Phosphors mit fünf Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen thermisch leicht zu Derivaten des dreibindigen Phosphors umwandeln⁵⁾. Für Organylbis(2,2'-biphenylylen)phosphorane **1**⁶⁾ sind hierbei formal drei

¹⁾ J. I. Musher, *Angew. Chem.* **81**, 68 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 54 (1969).

²⁾ Vgl. z. B. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 170, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

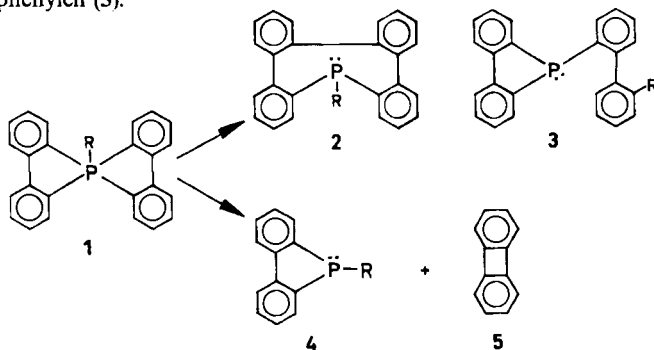
³⁾ R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3047 (1972).

⁴⁾ Vgl. auch F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, S. 381, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967.

⁵⁾ D. Hellwinkel in: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, S. 185, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, John Wiley Sons, Inc., New York 1972.

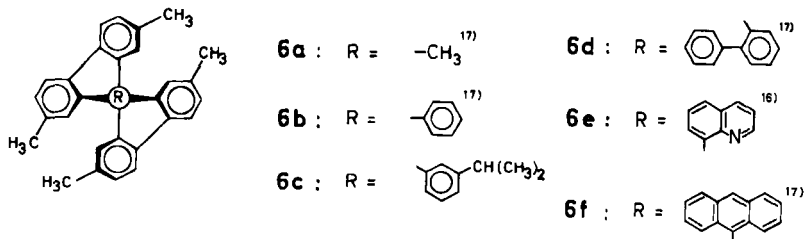
⁶⁾ Man kann derartige Verbindungen im Einklang mit den IUPAC-Nomenklaturregeln – wie wir es bevorzugen – als Substitutionsprodukte des Phosphorans, PH₃, bezeichnen oder – gemäß *Chemical Abstracts* – als Spiroheterocyclen: 5-Organyl-5,5'-spirobi[5*H*-dibenzophosphol].

Reaktionsmöglichkeiten gegeben: zwei Isomerisierungen, einerseits zu Organyl-2,2'''-o-quaterphenylylenphosphinen **2**⁷⁾, andererseits zu (2'-Organyl-2-biphenylyl)-2,2'-biphenylylenphosphinen **3**⁷⁾ sowie eine Fragmentierung zu Organyl-2,2'-biphenylylenphosphinen **4**⁷⁾ und Biphenylen (**5**).



Bisher sind in der Phosphorreihe vor allem Umlagerungen zu Verbindungen des Typs **2** beobachtet worden^{8,9)}; lediglich für R = H konnte die Isomerisierung **1** \rightleftharpoons **3** realisiert werden¹⁰⁾. Von hypervalenten Pentaorganyl-Verbindungen des Typs **1** mit anderen Hauptgruppen-Zentralatomen ist allerdings bekannt, daß sie – wie in der Arsenreihe – sowohl die Isomerisierungen zu Derivaten des Typs **2**^{11,12)} bzw. **3**^{13,14)} als auch – wie in der Tellurreihe, wo R ein ungebundenes Elektronenpaar darstellt – die Fragmentierung zu Derivaten des Typs **4**¹⁵⁾ eingehen können.

Da neben der potentiellen Dirigierbarkeit derartiger Thermolysereaktionen mittels unterschiedlicher Substituenten R insbesondere auch die Stereochemie der Umlagerungsprodukte **2** interessierte, war es angebracht, Tetramethyl-Derivate von **1** zu untersuchen, da hier geeignete Sonden für Protonenresonanz-Messungen zur Verfügung standen. Demgemäß thermolysierten wir eine Reihe von Organylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphoranen **6a–f**, deren trigonal-bipyramidaler Grundzustand¹⁶⁾ anhand einer



⁷⁾ Auch hier kann alternativ die Heterocyclennomenklatur verwendet werden: für **2**: 1-Organyl-1*H*-tetrabenzo[*b,d,f,h*]phosphonin; für **3**: 5-(2'-Organyl-2-biphenylyl)-5*H*-dibenzophosphol; für **4**: 5-Organyl-5*H*-dibenzophosphol.

⁸⁾ G. Wittig und A. Maercker, Chem. Ber. **97**, 747 (1964).

⁹⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

¹⁰⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **102**, 528 (1969).

¹¹⁾ G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964).

¹²⁾ D. Hellwinkel und G. Kiltbau, Chem. Ber. **101**, 121 (1968).

¹³⁾ D. Hellwinkel und B. Knabe, Chem. Ber. **104**, 1761 (1971).

¹⁴⁾ D. Hellwinkel, B. Knabe und G. Kiltbau, J. Organomet. Chem. **24**, 165 (1970).

¹⁵⁾ D. Hellwinkel und G. Fahrback, Liebigs Ann. Chem. **712**, 1 (1968).

¹⁶⁾ D. Hellwinkel, W. Lindner und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **107**, 1428 (1974).

¹⁷⁾ D. Hellwinkel, Chimia **22**, 488 (1968).

modifizierten Newman-Projektion^{17, 18)} wiedergegeben sei; der Betrachter schaut hierbei in Richtung der (äquatorialen) R–P-Bindung auf das Spiro-Gerüst.

Ergebnisse

Erhitzt man die Spirophosphorane **6a–f** unter Stickstoff 15 min auf 250°C, so erhält man bei **6a–c** einerseits und bei **6e, f** andererseits weitgehend einheitliche Produkte **7a–c** bzw. **13e, f**, die in geeigneten Solventien bis zu vier Methylresonanzen aufweisen, aber offensichtlich zwei verschiedenen, konstitutionsisomeren Phosphin-Typen angehören. Im Protonenresonanz-Spektrum beanspruchen die Gerüstmethyl-Signale der **6e, f**-Thermolyseprodukte nämlich einen deutlich breiteren Resonanzbereich als die entsprechenden Signale der anderen Thermolysate (Tab. 1). Bei der analogen Behandlung von **6d** fallen indessen beide Phosphin-Typen **7d** und **13d** im Verhältnis 4:1 nebeneinander an; sie können durch präparative Dünnschichtchromatographie voneinander getrennt werden.

Tab. 1. Gerüst-Methyl-Resonanzen der Thermolyseprodukte der Phosphorane **6a–f**

Thermolyse von → zu	Signalzahl der Gerüstmethyle δ (ppm); (Varian A 60)	Solvens (Standard)
6a → 7a	2 (2.24, 2.15) ^{a)} 1 (1.99) ^{b)}	CDCl ₃ (TMS) C ₆ H ₅ Br (TMS)
6b → 7b	3 (2.13, 2.09 ^{c)} , 1.90) 4 (1.87, 1.81, 1.58, 1.53)	CS ₂ (TMS) C ₆ H ₅ Br (OMS)
6c → 7c	3 (2.18, 2.11 ^{c)} , 1.91) ^{d)}	CS ₂ (TMS)
6d → 7d	4 (2.17, 2.11, 2.07, 2.03) 4 (1.90, 1.79, 1.67, 1.58)	CDCl ₃ (TMS) C ₆ H ₅ Br (OMS)
6d → 13d	4 (2.46, 2.33, 2.24, 1.89)	CDCl ₃ (TMS)
6e → 13e	4 (2.53, 2.32, 2.29, 1.79) 4 (2.31, 2.22, 2.17, 1.36)	CDCl ₃ (TMS) C ₆ H ₅ Br (TMS)
6f → 13f	4 (2.49, 2.32, 2.14, 1.58) 4 (2.53, 2.38, 2.21, 1.62)	CS ₂ (TMS) CDCl ₃ (TMS)

^{a)} H₃C–P: δ = 1.42 ppm (d, *J* = 4 Hz).

^{b)} H₃C–P: δ = 1.41 ppm (d, *J* = 5 Hz).

^{c)} Doppelte Intensität.

^{d)} (H₃C)₂CH–P: δ = 1.17 ppm (d, *J* = 7 Hz).

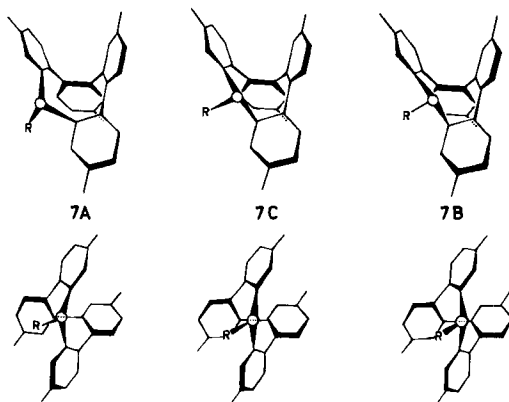
Die essentielle Vier-Signal-Struktur der Phosphine **7a–d** bleibt bis zu Temperaturen von mehr als 120°C erhalten und deutet damit einen relativ starren Molekülbau an. In den Protonenresonanz-Spektren der Phosphine **13d–f** hingegen erfolgt bereits bei Temperaturen um +50°C eine Koaleszenz der beiden inneren Methylsignale, was auf ein flexibleres Strukturprinzip hinweist (s. Tab. 2).

Stereochemie der Thermolyseprodukte

Aufgrund der vorstehenden ¹H-NMR-Befunde konnten die Thermolyseprodukte der Spirophosphorane **6a–c** ebenso wie eines der Thermolyseprodukte von **6d** dem 2,2''-*o*-Quaterphenylenphosphin-Strukturprinzip **7** zugeordnet werden, da nur dieses einen relativ starren chiralen Bau mit vier unterschiedlichen Methyl-Positionen gewährleistet.

¹⁸⁾ D. Hellwinkel und B. Knabe, *Phosphorus* **2**, 129 (1972).

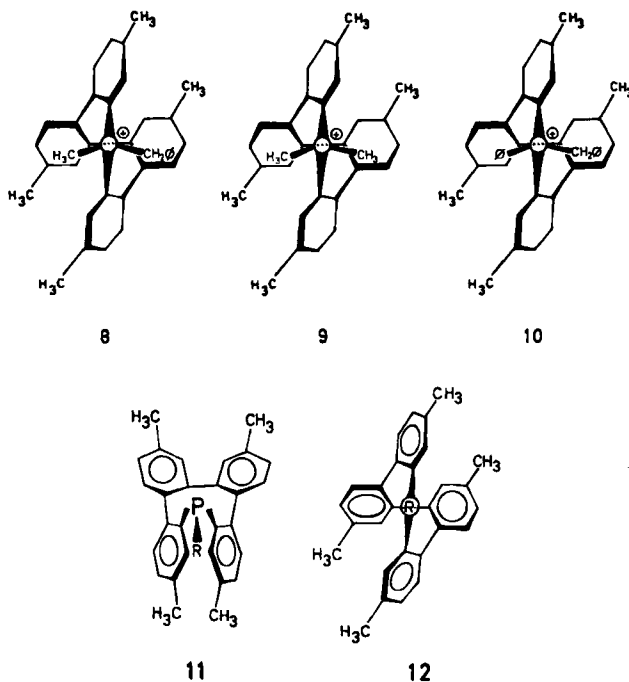
Es ist zweckmäßig, hier die zeichnerische Darstellung unter zwei verschiedenen Blickwinkeln vorzunehmen, je nachdem, ob man mehr die genetische Beziehung zu den Vorläufern 6 und gleichzeitig den Charakter verbrückter Biphenyl-Systeme¹⁹⁾ aufzeigen, oder mehr die Tetrabenzo[*b, d, f, h*]phosphonin-Natur betonen will.



Wie aus beiden Repräsentationen hervorgeht, sollten die Phosphine 7 eigentlich in zwei diastereomeren Grundzuständen 7A, 7B vorliegen, da die mit dem Phosphor besetzte Ecke des Neuring-Systems zwei Extremlagen einzunehmen vermag. Dementsprechend wären bei NMR-gemäßer Lebensdauer dieser Grenzkonformationen bis zu acht Gerüstmethyl-Signale zu erwarten und nicht nur vier! Wie allerdings anhand der Zeichnungen, noch besser mit Draht- oder Kalotten-Modellen verdeutlicht werden kann, weist die zur wechselseitigen Umwandlung $7A \rightleftharpoons 7B$ notwendige Klappbewegung eine nur kleine Amplitude und damit einen geringen Energiebedarf auf. Damit übereinstimmend findet man auch bei tiefen Temperaturen keine Erhöhung der Methyl-Signal-Multiplizitäten. Im Zeitmittel können die Phosphine 7 also durch eine intermediäre Konformation etwa analog 7C wiedergegeben werden.

Daß das Phosphin 7a ($R = CH_3$) nur zwei Gerüst-Methyl-Signale (und in Brombenzol sogar lediglich eine Gerüst-Methyl-Resonanz) zeigt, beruht auf zufälligen Signal-Isochronien. Dies läßt sich leicht beweisen, indem man 7a mit Benzylhalogenid zu 8 quartärisiert. Im Protonenresonanzspektrum beobachtet man jetzt die vier Methylresonanzen, die man erwartet, wenn man im Zeitmittel die in der Formel 8 wiedergegebene Konformation annimmt. Für die potentielle Mobilität der Phosphonium-Ecke gilt hier natürlich das gleiche wie bei den entsprechenden Phosphinen. Unter diesen Voraussetzungen ist auch leicht zu verstehen, daß das Dimethylphosphonium-Salz 9 tatsächlich nur zwei Gerüst-Methyl-Resonanzen liefert, da hier (wenigstens im Zeitmittel) C_2 -Symmetrie vorliegt. (Die beiden von den Phosphin-Konformationen 7A und 7B abzuleitenden Grundzustandskonformationen sind in diesem Falle identisch.) In voller Übereinstimmung mit diesen Befunden findet man für das aus 7b zugängliche Benzylphosphonium-Salz 10 wieder vier Gerüst-Methyl-Signale. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Chiralität der beiden Benzylphosphonium-Salze 8 und 10 auch im Auftreten diastereotoper Benzyl-Protonen kundtut.

¹⁹⁾ D. M. Hall, Progr. Stereochem. 4, 1 (1969).

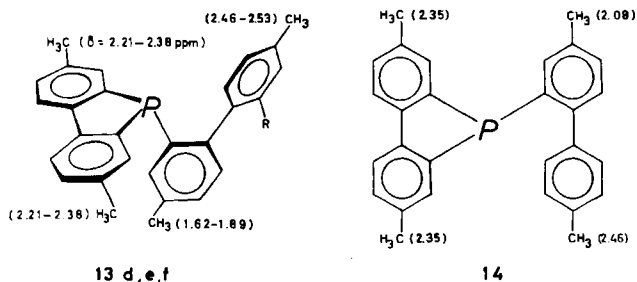


Für die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phosphine **7b** und **7d** oberhalb von $+130^\circ\text{C}$ einsetzenden Koaleszenzerscheinungen (zu zwei Linien) mit Mindestenergiebarrieren von etwa 22 kcal/mol kommen zwei dynamische Prozesse in Frage:

1. Ringinversion über einen achiralen Übergangszustand **11**,
2. Phosphorinversion über einen C_2 -Übergangszustand **12**.

Wie zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterschieden werden kann, wird Gegenstand einer gesonderten Arbeit sein.

Die aus der Thermolyse der Phosphorane **6e** und **6f** hervorgegangenen Phosphine sowie das zweite Thermolyseprodukt von **6d** gehören, wie bereits angedeutet, einem anderen Phosphintyp an, für den auf Grund der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur die Konstitution **13** in Frage kommt.



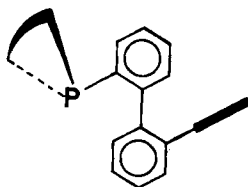
Man beobachtet hier in allen Fällen vier Methylresonanzen, von denen die beiden inneren schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung zu einer Linie koaleszieren (Tab. 2).

Tab. 2. Koaleszenzdaten für die beiden inneren Methyl-Signale der Phosphine **13d–f**

Phosphin	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔG_c^\ddagger ^{a)}	Solvens
13d	5.5	53	17.5	CDCl_3
13e	3.5	56	18.0	CDCl_3
13e	4	52	17.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
13f	10	54	17.2	CDCl_3

^{a)} Da alle $\Delta\nu$ -Werte bei Raumtemp. gemessen wurden, bei der bereits eine beträchtliche Linienverbreiterung vorliegt, stellen die nach der Koaleszenztemperatur-Methode ermittelten ΔG_c^\ddagger -Werte (z. B. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973) eher einen oberen Grenzwert dar.

Die beiden äußeren Methyl-Signale bleiben hierbei unverändert. Dies ist voll und ganz mit Strukturtyp **13** vereinbar, der im Prinzip ein mit zwei großen Gruppen – dem 4,4'-Dimethyl-2,2'-biphenylylenphosphino-Rest einerseits und dem Organylrest R andererseits – in *o,o'*-Stellung versehenes Biphenyl darstellt. Die daraus resultierende Atropisomerie ²⁰⁾ gibt sich im Auftreten zweier Signale für die diastereotopen 4,4'-Methylgruppen des 2,2'-Biphenylylenphosphino-Rests bei gewöhnlicher Temperatur zu erkennen. Die Zuordnung dieser Methyl-Signale wird auch noch dadurch gestützt, daß die Modellsubstanz (4,4'-Dimethyl-2-biphenyl)(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphin (**14**) ²¹⁾ ihr entsprechendes Methylsignal im gleichen Resonanzbereich zeigt. Die beobachteten Racemisierungsbarrieren sind für die drei Phosphine **13d–f** innerhalb der Fehlergrenze praktisch gleich. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Organyl-Rest R in jedem Falle vermittelt einer Phenyl-Einheit an das atropisomere Biphenyl-System geknüpft ist. Für die Racemisierungsprozesse kann daher ein einheitlicher idealisierter Übergangszustand **15** vorgesehen werden, bei dem die an der verknüpfenden (senkrecht angeordneten) Phenyl-Einheit zusätzlich vorhandenen Substituenten bzw. Anellanden keinen merklichen Einfluß auf die Racemisierungsbarrieren ausüben.



15

Daß in den Phosphinen der Art **13** immer eine Methylgruppe des substituierten 4,4'-Dimethyl-2-biphenyl-Restes bei sehr hohem Feld absorbiert, spricht darüber hinaus sehr für die in Formel **13** wiedergegebene Grundzustandskonformation. Hier befindet sich nämlich die Methyl-Gruppe des direkt an den Phosphor gebundenen Phenyl-Rests weit im Abschirmbereich der ebenen Phosphafluoren-Einheit.

²⁰⁾ Vgl. z. B. E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 156, McGraw-Hill, New York 1962.

²¹⁾ D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Phosphorus, im Druck.

Zum Mechanismus der Phosphoran-Phosphin-Umlagerung

Umlagerungen der Art $1 \rightarrow 2$ (bzw. $6 \rightarrow 7$), $1 \rightarrow 3$ (bzw. $6 \rightarrow 13$) und $1 \rightarrow 4 + 5$ sind – sofern sie synchron verlaufen – als cheletrope Reaktionen zu behandeln. Speziell für die Umlagerung von trigonal-bipyramidalen Phosphoranen zu Phosphinen ist abgeleitet worden, daß derartige Reaktionen nur bei axial-axialem (*aa*) oder äquatorial-äquatorialem (*ee*) Bindungsbruch thermisch erlaubt sind³⁾. In Übereinstimmung mit diesem Postulat sind bisher in der Phosphor- (und auch in der Arsen-¹¹⁻¹³⁾ Reihe niemals Abbaureaktionen vom Typ $1 \rightarrow 4 + 5$ beobachtet worden, die ja einen thermisch verbotenen axial-äquatorialen (*ae*) Bindungsbruch implizieren würden (vgl. Formel 6). Daß bei der Thermolyse des ebenfalls trigonal-bipyramidalen²²⁾ Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)tellurs eine solche Reaktion (der Art $1 \rightarrow 4 + 5$) zu beobachten war, spricht somit gegen einen Synchronmechanismus in diesem Falle. In der Tat konnten hier immer polymere Nebenprodukte isoliert werden, was mit einem radikalischen Reaktionsverlauf in Zusammenhang gebracht wurde¹⁵⁾.

Die Phosphoran-Thermolysen $6 \rightarrow 7$ (analog $1 \rightarrow 2$) können sowohl durch *aa*- wie auch durch *ee*-Bindungsbruch erklärt werden. Wenn auch eine direkte Unterscheidung hier unmöglich ist, so spricht doch die Tatsache, daß axiale Bindungen in hypervalenten Molekülen im allgemeinen schwächer als äquatoriale sind¹⁾, mehr für ein Aufbrechen der axialen Bindungen. Die Umlagerungen $6 \rightarrow 13$ (analog $1 \rightarrow 3$) hingegen sind allein mit einem *ee*-Bindungsbruch zu vereinbaren, da im stereochemischen Grundzustand der Phosphorane **6** der fünfte Rest R nur eine äquatoriale Position besetzen kann²³⁾.

Mit den Ergebnissen der Thermolysereaktionen und den Folgerungen des theoretischen Reaktionsmodells kann man folgende Arbeitshypothese aufstellen: Spirocyclische Pentaorganylphosphorane (und -arsorane¹¹⁻¹³⁾ des Typs **6** mit relativ kleinen Organylresten R lagern thermisch unter *aa*-Bindungsbruch zu 2,2''-*o*-Quaterphenylylenphosphin-Systemen **7** um. Haben die Reste R größeren Raumbedarf, tritt zunehmend ein *ee*-Bindungsbruch zu den 2,2'-Biphenylylenphosphin-Typen **13** in den Vordergrund. Zu klären, warum dies so ist, bedarf eingehenderer Untersuchungen, wobei zudem die Frage geprüft werden soll, in wieweit hier auch elektronische Effekte der Substituenten R eine Rolle spielen.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des *Verbandes der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, gefördert. Frau G. Rissmann gebührt unser Dank für die sorgfältige Anfertigung zahlreicher Spezial-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Alle Thermolysen wurden in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff ausgeführt. Nach dem Einfüllen der abgewogenen Substanzmenge tauchte man das Thermolysegefäß 15 min lang in ein bereits auf 250°C vorgeheiztes Ölbad und ließ dann abkühlen.

Methyl-(4,4',5'',4'''-tetramethyl-2,2'''-o-quaterphenylylen)phosphin (7a): 1.45 g (3.57 mmol) Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)methylphosphoran (**6a**)¹⁷⁾ ergaben eine klare, leicht gelbliche Schmelze und etwas farbloses Sublimat an der Gefäßwand (insgesamt 2.1 mg Gewichtsverlust). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: farblose Kristallplättchen, Schmp. 155–157°C.

C₂₉H₂₇P (406.5) Ber. C 85.69 H 6.70 P 7.62 Gef. C 85.85 H 6.48 P 7.55

²²⁾ Röntgenstrukturanalyse: W. Fluess, Dissertation, Univ. Heidelberg 1975.

²³⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3628 (1966).

Dimethyl(4,4',5'',4''''-tetramethyl-2,2'''-o-quaterphenylylen)phosphonium-jodid (9): 400 mg (0.98 mmol) **7a** wurden in 3 ml Methyljodid über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Quantitative Ausb. an **9**; aus Äthanol Schmp. 317–320°C (Zers.).

[C₃₀H₃₀P]J (548.4) Ber. C 65.70 H 5.51 P 5.65 J 23.14

Gef. C 65.63 H 5.56 P 5.67 J 22.72

¹H-NMR (CF₃CO₂H, OMS*): 2 scharfe s der Methylprotonen bei δ = 1.91 und 1.68 ppm im Verhältnis 1 : 1 und ein d bei 1.54 ppm (*J* = 13.5 Hz). (CS₂/Pyridin 3 : 2, TMS, –60°C): 2 s der Methylprotonen bei δ = 2.40 und 2.10 ppm im Verhältnis 1 : 1 und ein d bei 2.47 ppm (*J* = 13.5 Hz). (CD₃OD, TMS): δ = 2.40 (s), 2.16 (s); 2.17 (d, *J* = 13.5 Hz).

Benzylmethyl(4,4',5'',4''''-tetramethyl-2,2'''-o-quaterphenylylen)phosphonium-jodid (8): Man kochte 380 mg (0.94 mmol) **6a** 12 h mit 10 ml Benzylchlorid, wobei schon nach kurzer Zeit feine farblose Nadeln ausfielen. Nach dem Abkühlen fügte man 30 ml Äther zu und saugte dann die farblosen Kristalle ab. Das so erhaltene Phosphonium-chlorid wurde in heißem Wasser mit gesätt. Kaliumjodid-Lösung versetzt. Gelber Niederschlag von **8**. Aus Äthanol 230 mg (39%) reines **8** vom Schmp. 275–281°C. Trotz viermaliger Umkristallisation war kein besserer C-Wert zu erhalten.

[C₃₆H₃₄P]J (624.5) Ber. C 69.23 H 5.49 P 4.96 J 20.32

Gef. C 68.40 H 5.72 P 5.06 J 20.52

¹H-NMR (CF₃CO₂H, OMS): Methylengruppe: H_A δ = 3.12, H_B 3.60 ppm (*J*_{AB} = 14; *J*_{AP} = *J*_{BP} = 14 Hz), 4 scharfe s der Gerüst-Methylprotonen bei δ = 1.94, 1.70, 1.65 und 1.59 ppm, sowie 1 d bei δ = 1.43 ppm (*J* = 13 Hz). (CS₂/Pyridin 3 : 2, TMS): Gerüst-Methylprotonen bei δ = 2.48, 2.15, 2.08 und 2.01 ppm. H₃C–P: 2.28 ppm (d, *J* = 13 Hz); CH₂: schlecht aufgelöst. – δ(³¹P) = –22 ± 1 ppm (CF₃CO₂H).

Phenyl(4,4',5'',4''''-tetramethyl-2,2'''-o-quaterphenylylen)phosphin (7b): Aus 1.25 g (2.67 mmol) Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phenylphosphoran (**6b**)¹⁷⁾ erhielt man nach der Thermolyse eine glasartige, leicht gelbliche Schmelze und eine geringe Menge Sublimat an der Gefäßwand (Gewichtsverlust 1.7 mg). Laut DC sind neben dem Hauptprodukt **7b** geringe Mengen einer anderen Substanz vorhanden. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert DC-einheitliches Phosphin **7b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 180–181°C.

C₃₄H₂₉P (468.6) Ber. C 87.15 H 6.24 P 6.61 Gef. C 87.27 H 6.25 P 6.72

Benzylphenyl(4,4',5'',4''''-tetramethyl-2,2'''-o-quaterphenylylen)phosphonium-jodid (10): 520 mg (1.11 mmol) **7b** wurden mit 10 ml Benzylchlorid 12 h lang auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen setzte man 30 ml Äther zu und saugte das ausgefallene Phosphonium-chlorid ab. Mit Kaliumjodid in Wasser: gelbliches Phosphonium-jodid **10**, zweimal aus Äthanol: 205 mg (27%), Schmp. 280–287°C.

[C₄₁H₃₆P]J (686.6) Ber. C 71.72 H 5.29 P 4.51 J 18.48

Gef. C 71.53 H 5.45 P 4.60 J 18.43

¹H-NMR (CF₃CO₂H, OMS): 4 scharfe s der Gerüst-Methylprotonensignale bei δ = 1.88, 1.72, 1.69 und 1.52 ppm. Methylengruppe: H_A 3.97, H_B 3.59 ppm (*J*_{AB} = *J*_{AP} = *J*_{BP} = 14.5 Hz). – δ(³¹P) = –22.5 ± 1 ppm (CF₃CO₂H).

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(3-isopropylphenyl)phosphoran (6c): Zu 1.3 g (6.5 mmol) 3-Bromcumol²⁴⁾ in 50 ml Äther gab man unter Eiskühlung 3.16 ml (6.5 mmol) Butyllithium. Nach 3 h fügte man 3 g (5.8 mmol) Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodid²⁵⁾ zu und kochte über Nacht. Dann wurde mit Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt,

*1) OMS = Oktamethylcyclotetrasiloxan.

²⁴⁾ R. D. Haworth und R. L. Barker, J. Chem. Soc. 1939, 1299.

²⁵⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. 99, 3660 (1966).

getrocknet und der Äther abgedampft. Die Umkristallisation des zurückgebliebenen Öls ergab 1.9 g (64%) Phosphoran **6c**, Schmp. 183–184°C.

$C_{37}H_{35}P$ (510.7) Ber. C 87.03 H 6.91 P 6.07 Gef. C 86.63 H 7.08 P 6.19

1H -NMR (CS₂, TMS): ein scharfes Gerüst-Methylprotonensignal bei $\delta = 2.13$ ppm. Isopropylgruppe: ein d $\delta = 0.98$ ppm ($J = 7$ Hz). (CS₂, –60°C): unverändertes Spektrum.

Thermolyse von 6c: Aus 1.1 g (2.16 mmol) **6c** erhielt man nach der Thermolyse unter Stickstoff bei 250°C eine glasartige, leicht gelbliche Schmelze und eine geringe Menge Sublimat an der Gefäßwand (Gewichtsverlust 2.1 mg). Mehrfach aus Äthanol: farblose Kristalle vom Schmp. 179 bis 180°C.

$C_{37}H_{35}P$ (510.7) Ber. C 87.03 H 6.91 P 6.07 Gef. C 86.86 H 6.89 P 6.26

Thermolyse des 2-Biphenylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphorans (6d): 2.0 g (3.68 mmol) **6d** wurden bei 250°C thermolysiert. Dabei erhielt man eine rötliche glasartige Schmelze (1.4 mg Gewichtsverlust), die laut DC (Laufmittel Cyclohexan/Benzol 1 : 1) aus zwei Phosphinen bestand. Mittels präparativer DC (Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel Cyclohexan/Benzol 2 : 1) wurde dieses Gemisch in die Phosphine **13d** und **7d** aufgetrennt. Man erhielt aus 1.5 g (2.7 mmol) rohem Phosphoran **6d** etwa 600 mg (1.1 mmol) **7d** und 100 mg (0.18 mmol) **13d** als farblose kristalline Substanzen.

1H -NMR des Thermolyserohprodukts (CDCl₃, TMS): 4 gleichintensive Methylprotonensignale bei $\delta = 2.45, 2.33, 2.23$ und 1.89 ppm, dazwischenliegend, mit etwa viermal größerer Intensität, 3 Methylprotonensignale bei $\delta = 2.17, 2.11$ und 2.03 ppm (breit) im Verhältnis 1 : 1 : 2. – ^{31}P -NMR des Thermolyserohprodukts in CS₂: 2 Signale bei $\delta = +21.2$ und $+7.2 \pm 1$ ppm, Intensitätsverhältnis etwa 4 : 1.

2-Biphenyl(4,4',5',4'''-tetramethyl-2,2''-o-qaaterphenylyl)phosphin (7d): Aus Äthanol reines **7d**, Schmp. 185–186°C.

$C_{40}H_{33}P$ (544.7) Ber. C 88.21 H 6.11 P 5.69
Gef. C 88.01 H 6.14 P 5.94 Mol.-Masse 544 (MS)

(4,4'-Dimethyl-2,2'-biphenylyl)(4,4'-dimethyl-2-o-qaaterphenylyl)phosphin (13d): Die Umkristallisation des mittels präparativer DC isolierten Phosphins aus Äthanol ergab reines **13d**, Schmp. 215–216°C.

$C_{40}H_{33}P$ (544.7) Ber. C 88.21 H 6.11 P 5.69
Gef. C 88.07 H 6.07 P 5.76 Mol.-Masse 544 (MS)

[2'-(8-Chinolyl)-4,4'-dimethyl-2-biphenyl](4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphin (13e): Die Thermolyse von 800 mg (1.54 mmol) **6e**¹⁶⁾ ergab eine klare, gelbliche Schmelze (Gewichtsverlust 1.9 mg). Das DC (Laufmittel Benzol) zeigte nur einen Substanzfleck. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 214–216°C. Die Thermolyse in Brombenzol bei 130°C lieferte das gleiche, einheitliche Produkt.

$C_{37}H_{30}NP$ (519.6) Ber. C 85.52 H 5.82 N 2.70 P 5.96
Gef. C 85.43 H 5.72 N 2.69 P 6.08

[2'-(9-Anthryl)-4,4'-dimethyl-2-biphenyl](4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphin (13f): Das Anthrylspirophosphoran **6f**¹⁷⁾ lagert bereits bei 100°C im festen oder gelösten Zustand quantitativ in das Phosphin **13f** um. Aus THF/Äthanol Schmp. 260°C.

$C_{42}H_{33}P$ (568.7) Ber. C 88.70 H 5.85 P 5.45 Gef. C 88.66 H 5.93 P 5.09

[407/75]