

Darstellung und Stereochemie von 1,2,3,4,9-Pentaphenyl-9H-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin

Werner Winter

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 12. November 1975

Durch übergangsmetallkatalysierte Acetylen-Trimerisierung des Triarylphosphinoxid-Bisacetylens **4** mit Tolan gelingt die Darstellung konformationsisomerer Tribenzo[*b,d,f*]phosphepinoxide (**7A, B**). Die Verwendung von Bis(benzonitril)palladiumdichlorid führt zu dem bisher unbekanntem Phosphinoxid-Palladium-Komplex **8**. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Konformationsänderung der Tribenzo[*b,d,f*]phosphepinoxide wird bestimmt. Mit Trichlorsilan erhält man die konformationsisomeren Tribenzo[*b,d,f*]phosphepine **11A, B**, wobei der sterische Reduktionsverlauf näher diskutiert wird. Die kinetischen Daten der Ringinversion werden mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Tribenzo[*b,d,f*]phosphepine liefern mit Methyljodid Phosphoniumsalze (**12A, B**), die formal dem Tribenzotropylium-Kation entsprechen. Eine Erniedrigung der freien Aktivierungsenthalpie bei der Ringinversion deutet auf eine cyclische Konjugation im Übergangszustand.

Synthesis and Stereochemistry of 1,2,3,4,9-Pentaphenyl-9H-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin

The synthesis of conformational isomeric tribenzo[*b,d,f*]phosphepin oxides (**7A, B**) has been achieved by transition metal-catalysed trimerisation of the triarylphosphin oxide bisacetylene **4**. The use of dichlorobis(benzonitrile)palladium affords the novel palladium phosphin oxide complex **8**. The free enthalpie of activation for the conformational change is determined in the case of the tribenzo[*b,d,f*]phosphepin oxides. Reduction with trichlorosilane affords the conformationally isomeric tribenzo[*b,d,f*]phosphepins **11A, B**. The steric course of this reduction is discussed in detail. The kinetic data of the ringinversion are determined by the use of ³¹P n. m. r. spectroscopy. With methyl iodide, the phosphonium salts **12A, B** are formed from the tribenzo[*b,d,f*]phosphepins, which correspond formally to the tribenzotropylium cation. The lowered free enthalpie of activation of the ring inversion is interpretable by a cyclic conjugation in the transition state.

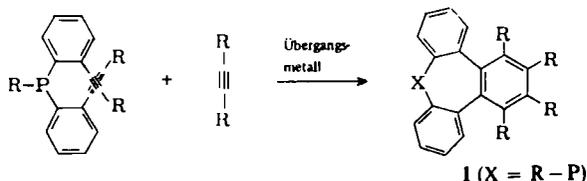
Tribenzocycloheptatrien- und Tribenzotropon-Derivate sind während der letzten 20 Jahre ausführlich hinsichtlich ihrer Stereochemie untersucht worden¹⁾. Durch das „Umkappen“ des zentralen, bootsförmigen Siebenrings entstehen Konformationsisomere, die bei Raumtemperatur stabil sind und isoliert werden konnten^{1,2)}.

¹⁾ Übersichtsartikel: W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970); *Chimia* **26**, 565 (1972).

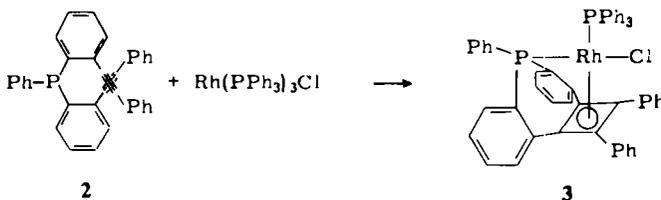
²⁾ W. Tochtermann, K. Gieger und G. Rissmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 323.

Auch heterocyclische Analoga **1** mit $X = O, SO, SO_2, Si(CH_3)_2$ sind dargestellt worden^{3,4)}. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, als Gruppe X ein tertiäres P-Atom einzuführen. Solche tribenzokondensierten Phosphepine sind besonders interessant bezüglich ihrer eventuellen aromatischen Eigenschaften bei der Überführung in ihre Phosphoniumsalze (vgl. dazu die analogen Tribenzotropylium-Kationen⁵⁾). Weiterhin existiert bis jetzt nur ein Vertreter der Phosphepin-Verbindungsklasse (1-Oxo-1-phenylphosphepin⁶⁾).

Eine Darstellungsmöglichkeit für tribenzokondensierte Phosphepine ergibt sich durch die Acetylen-Trimerisierung mit Hilfe von Übergangsmetallen:



Allerdings ist dieses Syntheseprinzip nicht ohne weiteres anwendbar, da das tert. P-Atom eine starke Koordinationstendenz zum Übergangsmetall zeigt. So liefert z. B. das Triarylphosphin-Bisacetylen **2** mit $Rh(PPh_3)_3Cl$ den stabilen Cyclobutadien-Komplex **3**⁷⁾, der mit Acetylenen nicht zum Tribenzophosphepin weiterreagiert⁸⁾. Eine Blockierung des freien P-Elektronenpaares sollte daher eher eine Acetylen-trimerisierung zulassen. Darüber wird im folgenden berichtet.



9-Oxo-1,2,3,4,9-pentaphenyl-9H- λ^5 -tribenzo[b,d,f]phosphepin

1. Darstellung mit $Rh(PPh_3)_3Cl$

Als Ausgangsverbindung wurde *o,o'*-Bis(phenyläthynyl)triphenylphosphin (**2**) gewählt, das bei der Reaktion von *o*-Lithiotolan⁹⁾ mit Dichlorphenylphosphin gebildet wird⁷⁾. Zur Blockierung des P-Elektronenpaares wurde **2** mit 30proz. H_2O_2 -Lösung in das tert. Phosphinoxid **4** übergeführt. Dessen Umsetzung mit $Rh(PPh_3)_3Cl$ sollte nun nicht mehr zu dem analogen Cyclobutadien-Chelat-Komplex **3** führen, sondern eher zu dem Rhodacyclopentadienyl-Komplex **5**.

³⁾ W. Tochtermann und C. Franke, *Angew. Chem.* **81**, 32 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 68 (1969); *Angew. Chem.* **79**, 319 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 370 (1967); W. Tochtermann, C. Franke und D. Schäfer, *Chem. Ber.* **101**, 3122 (1968).

⁴⁾ E. Müller und G. Zountsas, *Chem.-Ztg.* **97**, 271 (1973); **98**, 41 (1974).

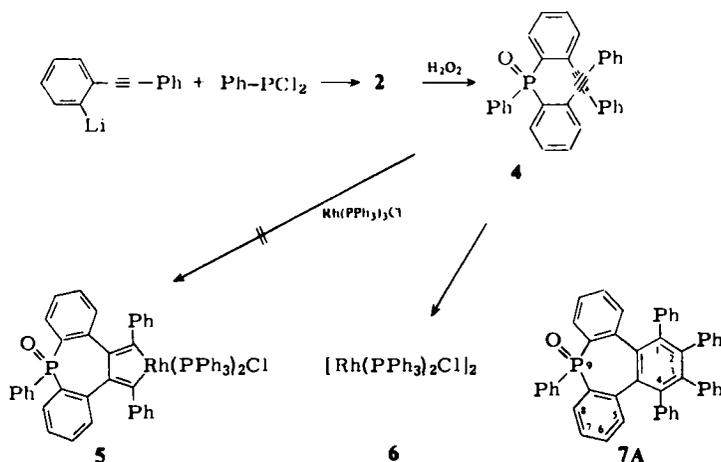
⁵⁾ G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1221 (1960).

⁶⁾ G. Märkl und H. Schubert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1273.

⁷⁾ W. Winter, *Angew. Chem.* **87**, 172 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 170 (1975).

⁸⁾ W. Winter, noch unveröffentlicht.

⁹⁾ I. E. Mulvaney und L. I. Carr, *J. Org. Chem.* **33**, 3286 (1968).



Die Reaktion von Rhodacyclopentadienyl-Komplexen mit Acetylenen liefert benzokondensierte Produkte^{10,11}. Versuche zur Darstellung des Komplexes 5 sind jedoch bislang fehlgeschlagen.

Bei den verschiedensten Reaktionsbedingungen (Temp. bis 160°C, versch. Lösungsmittel) bildet sich nach einiger Zeit stets der dimere Rh^I-Komplex 6¹², während 4 unverändert zurückgewonnen werden kann. Dieses Resultat war überraschend, da bisher angenommen wurde, daß eine günstige sterische Anordnung der beiden Acetylen-Gruppierungen die einzige Voraussetzung für die Rhodacyclopentadien-Ringbildung ist¹¹. Auffallend war auch, daß z. B. das zu 4 analoge Bisacetylen mit einer Si(CH₃)₂-Gruppe⁴³ keinen isolierbaren Rhodacyclopentadienyl-Komplex¹³ lieferte. Auch in diesem Fall wird lediglich der dimere Komplex [Rh(PPh₃)₂Cl]₂ gebildet. Daß es trotzdem gelingt, die Systeme 1 mit X = S-O, Si(CH₃)₂ und C=O in einer Eintopfreaktion mit Acetylenen und Rh(PPh₃)₃Cl darzustellen, legt die Beteiligung eines Rh-Komplexes analog 5 bei der Reaktion¹⁴ nahe.

Setzt man *o,o'*-Bis(phenyläthynyl)triphenylphosphinoxid (4) mit Rh(PPh₃)₃Cl und Tolan im Molverhältnis 1:1:2 bei 160°C in siedendem Mesitylen um, so isoliert man eine kristalline Substanz, die nach Elementaranalyse und Massenspektrum dem 9-Oxo-1,2,3,4,9-pentaphenyl-9H-λ⁵-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin (7A) entspricht (Ausb. 10 bis 20%). Die Sicherung der Strukturzuordnung ergibt sich aus dem IR-Spektrum (P=O-Bande bei 1200 cm⁻¹, keine Acetylenstreckschwingung und ebenfalls keine C≡C-Bande im Raman-Spektrum) und aus dem ³¹P-Kernresonanzsignal bei δ = -21.1 ppm (CHCl₃, H₃PO₄ ext.). Gegenüber der Ausgangsverbindung 4 ist das ³¹P-Signal um ca. 6 ppm nach höherem Feld verschoben.

¹⁰⁾ E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1876; E. Müller, E. Luppold und W. Winter, Chem. Ber. 108, 237 (1975); E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. 1975, 605 (1975).

¹¹⁾ Zu früheren Arbeiten vgl. den Übersichtsartikel von E. Müller, Synthesis 1974, 761.

¹²⁾ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.

¹³⁾ G. Zoutsas, private Mitteilung.

¹⁴⁾ Zur Rolle von Rhodacyclopentadienyl-Komplexen bei der Trimerisierung von disubstituierten Acetylenen s. J. P. Collmann, J. W. Kang, W. F. Little und M. F. Sullivan, Inorg. Chem. 7, 1298 (1968).

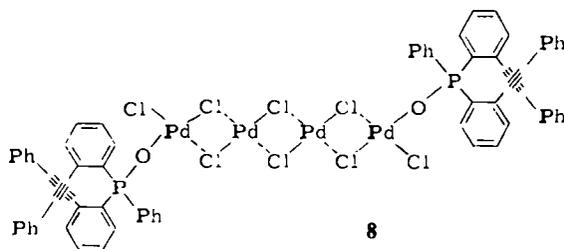
Wie Versuche zur Ausbeute-Optimierung zeigen, sind Reaktionstemperaturen $\geq 160^\circ\text{C}$ erforderlich; katalytische Mengen $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (≈ 10 Mol-%) liefern nur Spuren von **7A**. Die Darstellung von **7A** mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ hat außerdem einen entscheidenden Nachteil: eine Isolierung in reiner Form ist nur nach mehrmaliger Säulen- und Dünnschichtchromatographie möglich.

Wie bereits erwähnt, nehmen Tribenzocycloheptatriene vorzugsweise die Boot-Konformation ein^{1,2}). Die Substitution der 1- und 4-Stellung durch Phenylgruppen erhöht die Freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion auf ≥ 31 kcal/mol¹¹). Man sollte daher annehmen, daß zu **7A** ein Konformationsisomeres **7B** existiert. Aus der Reaktion von **4** mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ und Tolan konnte ein solches Isomeres nicht isoliert werden. Eine Erklärung hierfür wäre u. a., daß bei der Reaktionstemperatur von 160°C das Gleichgewicht $\text{7A} \rightleftharpoons \text{7B}$ überwiegend auf der Seite des Isomeren **7A** liegt und das in Spuren vorhandene **7B** bei der Aufarbeitung nicht erfaßt wird.

Tatsächlich findet man beim Erhitzen von reinem **7A** in siedendem Xylol in Spuren ein neues Produkt mit deutlich verschiedenem R_F -Wert (s. Tab. 1). Die Darstellung des Konformationsisomeren **7B** könnte daher in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ gelingen. Da bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ eine Acetylen-trimerisierung mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ zu **7** nicht gelingt, müssen andere Übergangsmetallverbindungen herangezogen werden.

2. Darstellung mit $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$

Die Trimerisierung von Tolan zu Hexaphenylbenzol mit PdCl_2 bzw. $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur ist schon seit 1960 bekannt¹⁵⁻¹⁹). Erste orientierende Versuche bei der Reaktion von **4** mit $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ und Tolan (Benzol/Raumtemperatur) führten zu einem überraschenden Ergebnis: Statt des erwarteten Phosphepins **7** (bzw. Hexaphenylbenzols) bildet sich quantitativ ein ockerfarbener, unlöslicher Komplex der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{4} \cdot 2\text{PdCl}_2$. Überschüssiges Tolan und **4** können unverändert zurückgewonnen werden. Für die Konstitution dieses Pd-Komplexes wird die Struktur **8** auf Grund folgender Daten vorgeschlagen:



1. Im IR-Spektrum ist eine Acetylenstreckschwingung bei 2220 cm^{-1} mit ähnlicher Intensität wie in **4** zu beobachten. Im Bereich von $1600-2200\text{ cm}^{-1}$ finden sich keine

¹⁵) L. Malatesta, L. Vallarino, G. Santerella und F. Zingales, *Angew. Chem.* **72**, 34 (1960).

¹⁶) A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2329 (1962).

¹⁷) P. M. Maitlis und M. G. Games, *Can. J. Chem.* **42**, 183 (1964).

¹⁸) P. M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games und W. J. Pryde, *Can. J. Chem.* **43**, 470 (1965).

¹⁹) R. Hüttel und H. J. Neugebauer, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3541.

weiteren Banden. Daraus ist zu schließen, daß die Acetylengruppierungen nicht koordinativ an Pd gebunden sind. Vielmehr ist **4** über die P=O-Gruppe an Palladium koordiniert, da die P=O-Streckschwingung der Ausgangsverbindung **4** (1190 cm^{-1} , KBr) nach 1132 bzw. 1148 cm^{-1} verschoben ist. Das ist typisch für Triarylphosphinoxid-Übergangsmetallkomplexe²⁰. Im Bereich der Pd–Cl-Schwingungsbanden findet man drei Absorptionen: 340 , 245 und 225 cm^{-1} . Davon ist die erstere der terminalen Pd–Cl-Bindung zuzuschreiben, während die Banden bei 245 und 225 cm^{-1} die Brücken-Pd–Cl-Schwingungen repräsentieren²¹.

2. Die extreme Unlöslichkeit des Komplexes **8** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln spricht für eine lineare Anordnung von 4PdCl_2 -Einheiten. Eine solche Konstitution ist von anderen Autoren bereits diskutiert worden^{19,21}.

3. Der Komplex **8** löst sich in Dimethylsulfoxid. Dabei wird er jedoch im wesentlichen in die Ausgangsverbindung **4** und $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{PdCl}_2$ ²² gespalten. Auch in Dimethylformamid wird die P–O–Pd-Bindung gelöst, und in Pyridin erhält man ebenfalls **4** und *trans*-(Pyr)₂PdCl₂²³.

4. **8** löst sich gut in HCl-gesättigtem Chloroform, eine Reaktion, die für die Spaltung von Halogenbrücken typisch zu sein scheint²⁴.

Metallkomplexe von tert. Phosphinoxiden sind wohl bekannt^{20, 25–27}. Allerdings wurden Palladium-Phosphinoxid-Komplexe bisher nicht beschrieben [lediglich $\text{PdCl}_2(\text{SPPPh}_3)_2$ bzw. $\text{PdCl}_2(\text{SePPh}_3)_2$ konnten dargestellt werden²⁸]. Die unerwartete Bildung des Phosphinoxid-Komplexes **8** war deshalb Anlaß, die analoge Reaktion mit Triphenylphosphinoxid zu untersuchen. In Benzol bei Raumtemperatur kann ähnlich wie bei **8** ein ockerfarbener Niederschlag isoliert werden. Ansonsten ist der Reaktionsverlauf nicht mit $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{8}$ zu vergleichen, da das IR-Spektrum des ockerfarbenen Niederschlags mit dem Triphenylphosphinoxid-Spektrum nahezu übereinstimmt. Gibt man organische Lösungsmittel zu diesem Niederschlag, so wird Triphenylphosphinoxid wieder freigesetzt. Offensichtlich handelt es sich um eine lockere Additionsverbindung von Triphenylphosphinoxid mit PdCl₂, wobei eine P–O–Pd-Koordination analog **8** mit Sicherheit auszuschließen ist. Das Gleichgewicht liegt außerdem überwiegend auf der Seite der Ausgangsprodukte.

Hinweise für die Gründe, die den auffälligen Unterschied von Triphenylphosphinoxid und **4** ausmachen, liegen bis jetzt nicht vor (beide Phosphinoxide haben eine P=O-Frequenz von 1190 cm^{-1}).

Bei 80°C und Reaktionszeiten von 10 – 14 Stunden liefert das System $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2/\text{4/Tolan}$ zwei neue Produkte mit sehr ähnlichen R_F -Werten. Nach den spektroskopischen

²⁰ F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. Chem. Soc. 1960, 2199.

²¹ H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2276 (1970); s. dort weitere Literatur. H. Reinheimer, H. Dietl, J. Moffat, D. Wolff und P. M. Maitlis, ebenda 90, 5321 (1968).

²² F. A. Cotton und R. Francis, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2986 (1960).

²³ L. Cattalini und M. Martelli, Gazz. Chim. Ital. 98, 831 (1968).

²⁴ A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2329 (1962); D. Pollock und P. M. Maitlis, Can. J. Chem. 44, 2673 (1966).

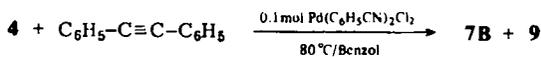
²⁵ I. Lundquist, Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.

²⁶ H. R. Hays und D. J. Peterson in Organic Phosphorus Compounds (Herausgeber G. M. Kosolapoff und L. Maier), Vol. 3, S. 390, Wiley-Interscience, New York 1972.

²⁷ S. O. Grim, L. C. Satek, C. A. Tolman und J. P. Jesson, Inorg. Chem. 14, 656 (1975).

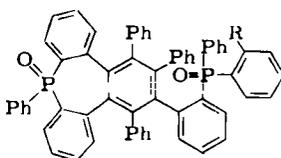
²⁸ M. G. King und G. P. McQuillan, J. Chem. Soc. A 1967, 898.

Daten handelt es sich dabei um die Verbindungen **7 B** und **9**. Optimale Ausbeuten an **7 B** und **9** erhält man bei katalytischen Mengen $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ [$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$: 4:Tolan = 0.1 : 1 : 2]. Erstaunlicherweise entsteht Hexaphenylbenzol nur in Spuren.



9: R = $\text{PhC}\equiv\text{C}$

10: R = PhCH_2CH_2



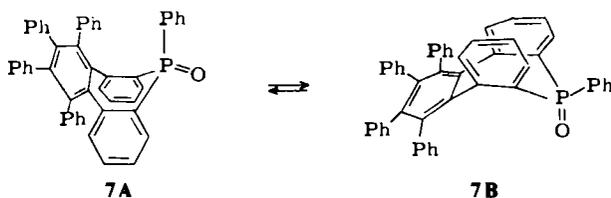
Die physikalischen Daten der Konformationsisomeren **7 A** und **7 B** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Physikalische Daten der Konformationsisomeren **7 A** und **7 B**

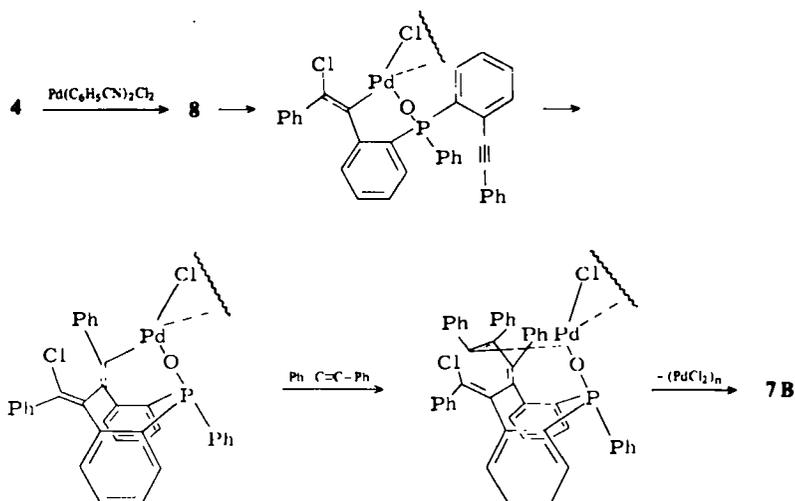
	7 A	7 B
Schmp.	349 – 350°C	346 – 347°C
R_f -Wert (Kieselgel, Merck, Hexan/Aceton 2 : 1)	0.24	0.42
UV(CHCl_3)	257 nm (lg ϵ 4.56), 285 (4.12 sh)	260 nm (lg ϵ 4.54), 290 (4.10 sh)
IR (KBr)	1197 cm^{-1} (P=O)	1195 cm^{-1} (P=O)
^{31}P (ppm, CHCl_3 , H_3PO_4 ext.)	-21.1 \pm 0.2	-22.1 \pm 0.2
<i>m/e</i> (rel. Int. bei 240°C, 70eV)	656 (100) M^+ ; 655 (89) $\text{M}^+ - 1$; 579 (31) $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$; 532 (25) $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}$; 455–450 (13, 19, 20, 18, 18, 25); 439–437 (16, 10, 20); 377 (25); 376 (40); 363 (9); 328 (36) M^{2+} ; 289 (20); 124 (10) PhPO	

Der größte Unterschied zwischen **A** und **B** besteht im dünnstschichtchromatographischen Laufverhalten (die Massenspektren sind bis auf geringe Intensitätsunterschiede identisch). Daraus läßt sich bereits ein erster Schluß auf die Konformations-Zuordnung ziehen: **7 A** hat einen ähnlichen R_f -Wert wie Triphenylphosphinoxid, während bei **7 B** die polare P=O-Gruppe geschützter liegt.

Die Tatsache, daß bei der Pd-katalysierten Darstellung von **7 B** nur Spuren des thermodynamisch stabileren **7 A** (s. unten) gebildet werden, weist auf eine kinetisch



kontrollierte Reaktion mit fixierter Stellung der P=O-Gruppe hin. Vermutlich verläuft die Acetyltrimerisierung unter Beteiligung einer P–O–Pd-Koordination. Schließt man die wenig wahrscheinliche Beteiligung eines Cyclobutadien-Komplexes aus²⁴⁾, so scheint die Bildung von **7 B** dem skizzierten Mechanismus zu gehorchen (in Analogie zu dem von *Maitlis* und *Mitarbb.*²¹⁾ vorgeschlagenen Mechanismus).



Wie Molekülmodelle zeigen, sind die sterischen Voraussetzungen für einen solchen Mechanismus gut erfüllt. Der angenommene Trimerisierungsverlauf über die P–O–Pd-Koordination wird dadurch noch erhärtet, daß die Reaktion auch durch den Palladium-Komplex **8** katalysiert wird.

Kürzlich haben *Quin* und *Mitarb.*²⁹⁾ am Beispiel der 1-phenyl-substituierten Phosphorinane gezeigt, daß bei den axialen Konformeren das ³¹P-Signal bei höherem Feld liegt. Dies würde mit der Konformationszuordnung **7 A**/**7 B** übereinstimmen. Den endgültigen Beweis über die quasi-axiale bzw. -äquatoriale Phenylstellung in **7 A** bzw. **7 B** kann jedoch nur eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

Neben **7 B** entsteht als weiteres Trimerisierungsprodukt das Dimere **9**. Dessen Struktur ergibt sich neben Elementaranalyse und Massenspektrum zum einen aus dem ³¹P-Spektrum ($\delta = -27.1$ ppm, acyclische P=O-Gruppe; -22.2 ppm, cyclische P=O-Gruppe) und zum anderen aus dem IR-Spektrum ($\nu_{C\equiv C} = 2220$ cm^{-1}).

Auch die katalytische Hydrierung zu **10** bestätigt die Struktur **9**. Die Ausbeute an **9** kann dadurch gesteigert werden, daß man **4** in Abwesenheit von Tolan unter sonst analogen Bedingungen mit $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ umsetzt (von 18 auf 25%). Versuche, die Enantiomeren **9** bzw. **10** zu trennen, sind bis jetzt nicht unternommen worden.

Äquilibrierung **7 A** \rightleftharpoons **7 B**

Einen ersten qualitativen Überblick über die thermodynamischen und kinetischen Daten von **7 A** und **7 B** erhält man beim Erhitzen der reinen, bei Raumtemperatur

²⁹⁾ S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4349 (1975).

stabilen Konformeren in siedendem Xylol (140°C). Innerhalb einiger Stunden wandelt sich **7B** fast vollständig in **7A** um, während im gleichen Zeitraum aus **7A** nur Spuren **7B** gebildet werden. Folglich ist **7A** thermodynamisch stabiler.

Für eine quantitative Messung der thermodynamischen und kinetischen Parameter können im Prinzip zwei Meßmethoden ins Auge gefaßt werden:

1. Der Unterschied der beiden Konformeren beträgt bei den ^{31}P -Signalen ca. 1 ppm. Die dynamische NMR-Spektroskopie liefert jedoch nur gute Ergebnisse im Bereich von $\Delta G^* = 5-25$ kcal/mol und bei kleinen ΔG -Werten (bei vergleichbaren Konzentrationen der Isomeren)³⁰⁾, prinzipiell wäre jedoch die zeitabhängige Verfolgung der Integrationskurven beider Signale möglich. Es ist bis jetzt aber nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, das die nötigen Voraussetzungen wie getrennte Signale, Lösungsvermögen und Siedepunkt $\geq 140^\circ\text{C}$ erfüllt.

2. Wesentlich einfacher und mit guten Ergebnissen arbeitet die Verfolgung der Äquilibrierung mit Hilfe der quantitativen Dünnschichtchromatographie-Auswertung (s. exp. Teil, Resultate in Tab. 2).

Tab. 2. Kinetische und thermodynamische Daten der Äquilibrierung von **7A/7B** in Xylol (130°C)

	7B	7A
$K = \frac{[\text{7A}]}{[\text{7B}]}$		30 ± 5
$k [\text{s}^{-1}]$	$1.06 \cdot 10^{-4} \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-6} \pm 0.5 \cdot 10^{-6}$
$\Delta G_{130^\circ\text{C}}^* [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$	31.1 ± 0.1	33.8 ± 0.2
$\Delta G [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$		2.7 ± 0.3
$t_{1/2}$	108 ± 10 min	55 ± 10 h

Der Umklappvorgang des Phosphopin-Rings gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für reversible Reaktionen³¹⁾ und benötigt Freie Aktivierungsenthalpien ähnlicher Größe, wie sie *Tochtermann* und Mitarb.³²⁾ für die carbocyclischen Analoga fanden.

Eine andere Möglichkeit der Äquilibrierung von **7A** \rightleftharpoons **7B** beruht auf der Tatsache, daß optisch aktive tert. Phosphinoxide in starken Säuren racemisieren³³⁻³⁵⁾. Behandelt man **7A** und **7B** mit konz. Salzsäure (unter Bedingungen, bei denen der Umklappvorgang des Siebenrings noch nicht merklich abläuft: 20 min Rückfluß, heterogen und homogen in Dioxan), so kann in keinem der beiden Ansätze eine Umwandlung festgestellt werden. Dieses Ergebnis erscheint auch vernünftig, wenn man bedenkt, daß die Addition von HCl nur an den apicalen Positionen des trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes erfolgen könnte. Ein solcher Angriff hätte zur Folge, daß die P-C-Bindungen des Siebenrings die äquatorialen Positionen einnehmen müßten (120° Bindungswinkel)

³⁰⁾ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970).

³¹⁾ A. A. Frost und R. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chem. Reaktionen*, S. 173, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

³²⁾ W. Tochtermann und H.-O. Horstmann, *Chem. Ber.* **104**, 365 (1971).

³³⁾ D. B. Denney, A. K. Tzolis und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4486 (1964).

³⁴⁾ L. Horner und H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3265, 3271, 3275.

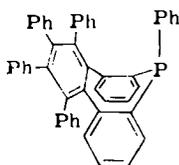
³⁵⁾ K. L. Marsi, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4724 (1969).

und somit zu einer beträchtlichen Ringspannung führen würden. Nicht vollständig ausschließen kann man jedoch die Möglichkeit einer langsamen Konfigurationsumkehr am P-Atom (langsam im Vergleich zum Siebenring-Umklappvorgang).

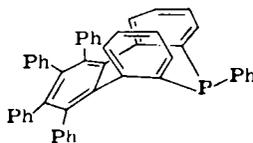
Konformativ noch wesentlich stabiler als **7 B** ist das Dimere **9**, dessen Konformation in Analogie zum Bildungs-Mechanismus von **7 B** dem **B**-Typ zugeordnet wird. Fünfständiges Erhitzen in siedendem Xylol liefert ein Produkt mit zu **7 A** analogem R_F -Wert (geschätzte Umwandlung $\approx 10\%$). Allerdings wird dieser Umklappvorgang von Nebenreaktionen begleitet, so daß eine quantitative Messung nicht möglich ist.

1,2,3,4,9-Pentaphenyl-9H-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin

Die Reduktion der Phosphinoxide **7 A** und **7 B** mit Trichlorsilan führt zu den Isomeren **11 A** und **11 B**.



11A



11B

11 A und **11 B** werden in isomerenreiner Form gebildet und sind unterscheidbar anhand ihres R_F -Wertes (analog **7 A** hat **11 A** den kleineren R_F -Wert in Hexan/Benzol 2:1; allerdings sind die Unterschiede wesentlich geringer als bei **7 A/7 B**; **11 A**: 0.23, **11 B**: 0.26). Zum Beweis der Konformation von **11 A** und **11 B** wurde mit H_2O_2 oxidiert (Retention!)³⁶⁾. Man erhält isomerenreines **7 A** bzw. **7 B**. Die $SiHCl_3$ -Reduktion ist somit unter Retention am Phosphor verlaufen. Es ist jedoch denkbar, daß die Retention vorgetäuscht wird, da beim Umklappen des Siebenrings und anschließender Inversion am Phosphor das gleiche Resultat zu erwarten wäre. Diesen stereochemischen Reduktionsverlauf kann man ausschließen, da **7 A** bzw. **7 B** und **11 A** bzw. **11 B** unter den angewandten Reaktionstemperaturen konformativ stabil sind. Auch die Inversion am Phosphor kann ausgeschlossen werden: Nimmt man an, daß bei der Reduktion mit $SiHCl_3$ intermediär 1 mol HCl entsteht³⁸⁾, so könnte das gebildete Phosphepin **11 A** und **11 B** analog der Beobachtung von Katz und Mitarbb.³⁷⁾ einer HCl-katalysierten Epimerisierung unterliegen. Wie das Experiment zeigt, findet eine solche HCl-katalysierte Inversion nicht statt (HCl-gesättigtes $CHCl_3/5h$, $50^\circ C$). Wie bereits erwähnt, kann auch die HCl-katalysierte Inversion der Oxide **7 A** und **7 B** ausgeschlossen werden.

Diese Resultate stehen im Einklang mit Untersuchungen von Horner und Balzer³⁹⁾, nach denen acyclische Phosphinoxide mit $SiHCl_3$ unter Retention reduziert werden. Eine Isomerisierung der Phosphepine **11** mit HCl dürfte auch mechanistisch nicht möglich sein, da der Angriff von HX an den beiden apicalen Positionen des trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes

³⁶⁾ D. B. Denney und J. W. Hanifin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2178.

³⁷⁾ T. J. Katz, C. R. Nicholson und C. A. Reilly, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3832 (1966).

³⁸⁾ H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **98**, 171 (1965).

³⁹⁾ L. Horner und W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1157.

erfolgen sollte und der gespannte Ring an den äquatorialen Positionen auf 120°C aufgeweitet würde⁴⁰⁾. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von *Cremer* und Mitarbb.⁴¹⁾ erstaunlich, nach der bei der SiHCl₃-Reduktion eines starren, tetracyclischen Phosphinoxids vollständige Inversion am Phosphor eintritt. Die Erklärung der Autoren, daß eine HCl-katalysierte Epimerisierung des gebildeten Phosphins vorliegt, erscheint aus vorgenannten Gründen fraglich; eine detailliertere Untersuchung hierzu scheint wünschenswert.

Nach *Horner* und *Balzer*³⁹⁾ verläuft die Reduktion von acyclischen Phosphinoxiden mit SiHCl₃/Ät₃N vorwiegend mit Inversion am Phosphor. Mit einem äquimolaren SiHCl₃/Ät₃N-Gemisch erhält man aber aus **7A** und **7B** genauso die Retentionsprodukte **11A** und **11B**. Die Erklärung hierfür dürfte in der Starrheit des Ringsystems zu suchen sein: So werden z. B. 4-Ring-Phosphinoxide mit SiHCl₃/Ät₃N ebenfalls unter vollständiger Retention reduziert⁴¹⁻⁴³⁾, während die gleiche Reaktion bei 5-Ring-Phosphinoxiden sowohl unter Inversion als auch unter Retention verläuft⁴⁴⁾.

Molekülmodelle zeigen, daß der C-P-C-Winkel beim Tribenzophosphepin-System etwa 95–100° beträgt und daher mit den Phosphetanen vergleichbar ist. Eine Konfigurationsumkehr bei der SiHCl₃-Reduktion wäre nur dann möglich (unter der Annahme, daß die OSiCl₃-Gruppe apical abgespalten wird⁴⁵⁾), wenn über Pseudorotationsprozesse entweder der Tribenzophosphepin-Ring die bisäquatoriale Positionen (120°) einnimmt oder die apical-äquatoriale Position erhalten bleibt und dafür die OSiCl₃-Gruppe eine äquatoriale bzw. die Phenylgruppe eine axiale Lage besetzt. Beide Möglichkeiten sind aus Gründen der Ringspannung und wegen der „Polaritätsregel“⁴⁶⁾ energetisch ungünstig.

Die 5-Ring-Phosphinoxide sind jedoch eher in der Lage, im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand zwei äquatoriale Positionen mit dem Ring zu besetzen, so daß die teilweise beobachtete Inversion auf diesen Effekt zurückzuführen wäre.

Ungeklärt ist jedoch die Frage nach der Rolle des Triäthylamins bei der Reduktion mit SiHCl₃. *Mislow* und Mitarbb.⁴⁵⁾ haben unter Berücksichtigung des von *Horner*³⁹⁾ vorgeschlagenen Mechanismus mehrere Möglichkeiten ausführlich diskutiert. Plausibel erscheint dabei u. a. die Bildung von Perchlorpolysilanen durch Triäthylamin, da bei der Si₂Cl₆-Reduktion von acyclischen Phosphinoxiden ebenfalls Inversion beobachtet wird, während Phosphetanoxide mit Si₂Cl₆ unter Retention reduziert werden⁴⁷⁾. Die bisapicale Stellung der SiCl₃- und OSiCl₃-Liganden begünstigt die Inversion, während bei gespannten cyclischen Phosphinoxiden eine solche Ligandenanordnung kaum möglich ist. Offensichtlich ist auch folgender Verlauf möglich: Die OSiCl₃-Gruppe besetzt in der trigonalen Bipyramide eine äquatoriale Stellung, während die SiCl₃-Gruppe in eine apicale Stellung eintritt. Die Abspaltung der SiOCl₃-Gruppe kann dann nach Pseudorotation aus einer apicalen Stellung erfolgen, wobei die Konfiguration am Phosphor erhalten bleibt⁴⁸⁾.

Bei Inversion über Pseudorotationsprozesse müßten (bei festgelegter a,e-Ringposition) die beiden elektronegativen SiCl₃- und OSiCl₃-Liganden die energetisch ungünstigen äquatorialen Positionen einnehmen. Diese Überlegungen gelten sowohl für die Berry-Pseudorotation (BPR)

⁴⁰⁾ *R. Luckenbach*, *Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements*, S. 138, Georg Thieme, Stuttgart 1973.

⁴¹⁾ *S. E. Cremer, F. R. Farr, P. W. Kremer, H.-O. Hwang, G. A. Gray und M. G. Newton*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 374.

⁴²⁾ *W. Hawes und S. Trippett*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1465.

⁴³⁾ *S. E. Cremer und R. J. Chorvat*, *J. Org. Chem.* **32**, 4066 (1967).

⁴⁴⁾ *G. Baccolini und P. E. Todesco*, *J. Org. Chem.* **40**, 2318 (1975).

⁴⁵⁾ *K. Naumann, G. Zon und K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7012 (1969).

⁴⁶⁾ siehe Lit.⁴⁰⁾, S. 9, 131, dort weitere Lit.

⁴⁷⁾ *K. E. De Bruin, G. Zon, K. Naumann und K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7027 (1969).

⁴⁸⁾ Siehe Lit.⁴⁰⁾, S. 149.

als auch für die Turnstile-Rotation (TR). Eine mechanistische Alternative der $\text{SiHCl}_3/\text{Ät}_3\text{N}$ -Reduktion wurde kürzlich von *Baccolini* und *Todesco*⁴⁴⁾ diskutiert: In der Reduktionsmischung wurden gaschromatographisch SiCl_4 und Si_2OCl_6 nachgewiesen. In einem Kontrollversuch konnte festgestellt werden, daß diese Verbindungen bei Raumtemperatur konfigurationsisomere Diazaphospholenoxide ineinander umzuwandeln vermögen, so daß sowohl im Reduktionsschritt als auch in einer Stereomutation der Phosphinoxide Inversion eintreten kann.

Die Inversion der Diazaphospholenoxide mit SiCl_4 bzw. Si_2OCl_6 würde aber bei apical-äquatorialer Ring-Position über Pseudorotation-Zwischenstufen mit bisäquatorialer Lage der elektronegativen SiCl_3^- , SiOCl_3^- bzw. Cl-Liganden verlaufen. Möglicherweise ist es aber energetisch günstiger, wenn die Inversion über eine Zwischenstufe mit bisäquatorialer Ring-Position verläuft, so daß die Stereochemie der $\text{SiHCl}_3/\text{Ät}_3\text{N}$ -Reduktion überwiegend von der Ringspannung beeinflusst wird.

Überraschend sind die Befunde bei der thermischen Äquilibrierung von **11 A** und **11 B** in Brombenzol bei 130°C. Da die beiden Isomeren deutlich verschiedene Resonanzsignale im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum zeigen (s. exp. Teil), kann die Umwandlung $\text{11 A} \rightleftharpoons \text{11 B}$ quantitativ verfolgt werden. (Eine Auswertung der Dünnschichtchromatogramme analog **7 A/7 B** ist in diesem Fall nicht möglich, da eine vollständige chromatographische Trennung nicht gelingt.) Im Gegensatz zum Isomerenpaar **7 A/7 B** ist das Isomere **11 B** mit quasi-äquatorialer Phenylgruppe thermodynamisch stabiler! In Tab. 3 sind die kinetischen Parameter zusammengefaßt.

Tab. 3. Kinetische Daten der Äquilibrierung $\text{11 A} \rightleftharpoons \text{11 B}$ in Brombenzol (130°C)

	11 B	11 A
$K = \frac{[\text{11 B}]}{[\text{11 A}]}$		1.74 ± 0.1
$k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$0.6 \cdot 10^{-4} \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$
$\Delta G_{130^\circ\text{C}}^* \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$	31.6 ± 0.3	31.1 ± 0.3
$t_{1/2} \text{ [min]}$	190 ± 80	105 ± 20

Ob die Isomerisierung $\text{11 A} \rightleftharpoons \text{11 B}$ auf das Umklappen des Siebenrings oder/und auf die Inversion am P-Atom zurückgeht, kann experimentell nicht entschieden werden. Die pyramidale Inversion am Phosphor bei acyclischen Phosphinen benötigt Freie Aktivierungsenthalpien in der Größenordnung von $\Delta G_{130^\circ\text{C}}^* = 29 - 36 \text{ kcal/mol}$ ^{49,50)}. Nach Berechnungen von *Mislow* und Mitarbb.⁵¹⁾ liegen die ΔG^* -Werte für gespannte cyclische Phosphine sogar bei Werten $> 36 \text{ kcal/mol}$, so daß die Äquilibrierung im wesentlichen nur auf das Siebenring-Umklappen zurückzuführen wäre.

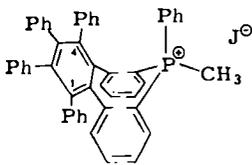
11 A und **11 B** verhalten sich wie typische Phosphine, sind oxidationsempfindlich und bilden mit Methyljodid bei Raumtemperatur quantitativ die Phosphoniumsalze **12 A** und **12 B** (Retention⁵²⁾).

⁴⁹⁾ *R. D. Baechler* und *K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5686 (1969).

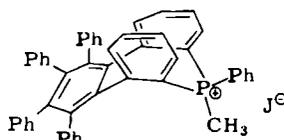
⁵⁰⁾ *L. Horner* und *H. Winkler*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 461.

⁵¹⁾ *A. Rank*, *J. D. Andose*, *W. G. Frick*, *R. Tang* und *K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6507 (1971).

⁵²⁾ *L. Hoerner*, *H. Winkler*, *A. Rapp*, *A. Mentrup*, *H. Hoffmann* und *P. Beck*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.



12A



12B

Wie die nahezu übereinstimmenden UV-Spektren von **12 A** und **12 B** zeigen, ist eine langwellige Verschiebung analog des Tribenzotropylium-Kations⁵⁾ nicht zu verzeichnen. Dies ist auch verständlich, da die Phenylgruppen in 1,4-Stellung eine Einebnung des Siebenrings noch erschweren und eine cyclische Konjugation nicht zulassen⁶⁾. Nur im Übergangszustand des Siebenringumklappens könnte eine d_x-p_x -Konjugation über den Phosphor hinweg eintreten, was sich in einer Erniedrigung von ΔG^* bei der Ring-inversion bemerkbar machen sollte.

Als kinetische Meßgröße bei der Umwandlung **12 A** \rightleftharpoons **12 B** kann das $^1\text{H-NMR}$ -Dublett der PCH_3 -Gruppe herangezogen werden. Im Einklang mit der getroffenen Konformationszuordnung (**7 A** bzw. **7 B** und **11 A** bzw. **11 B**) einerseits und den Beobachtungen bei Tribenzo[*a,c,e*]cycloheptatrienen andererseits¹⁾ liegt das Signal der quasi-äquatorialen CH_3 -Gruppe bei tieferem Feld (**12 A**: $\delta = 3.65$, **12 B**: 3.55 ppm). Der Umklappvorgang läßt sich, ausgehend von **12 B**, in $[\text{D}_5]$ Pyridin bei 120°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. **12 B** wird wesentlich rascher in das thermodynamisch stabilere Isomere **12 A** übergeführt, als dies bei **7 B** der Fall ist. Es errechnet sich eine Freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{120}^\ddagger = 29.3 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ für **12 B** [$k_B = 3.9 \cdot 10^{-4} \pm 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1,2} = 30 \pm 3 \text{ min}$ (120°C)]. Die kinetischen Daten für die Umwandlung **12 A** \rightarrow **12 B** können nur als Grenzwerte ermittelt werden, da eine exakte Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration von **12 B** nicht möglich ist: $K = [\text{12 A}]/[\text{12 B}] \geq 20$, $k_A \leq 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ΔG_{120}^\ddagger für **12 A** $\geq 31.6 \text{ kcal/mol}$, $t_{1,2} \geq 9.5 \text{ h}$ (120°C). Die Energieschwelle für die Isomerisierung **12 B** \rightarrow **12 A** wird im wesentlichen durch die Geometrie des Siebenrings bestimmt (bzw. der sterischen Hinderung durch die Phenylringe in 1,4-Stellung) und sollte den gleichen ΔG^* -Wert liefern wie **7 B** und **11 B**. Die Differenz von ca. 2 kcal/mol liegt sicherlich außerhalb der Fehlergrenze und könnte durch den „aromatischen“ Übergangszustand beim Durchschwingungsvorgang des Phosphoniumsalzes **12** plausibel erklärt werden⁵³⁾.

Es sei jedoch betont, daß der Energieunterschied von ca. 2 kcal/mol auch auf anderen Effekten beruhen kann (z. B. auf dem Einfluß des polaren Lösungsmittels Pyridin). Mit Sicherheit sind weitere Daten erforderlich, um die Frage nach dem „aromatischen“ Charakter von Phosphepin-Phosphoniumsalzen eindeutig zu klären.

Für die Unterstützung bei der Aufnahme der Kernresonanzspektren danke ich Herrn Dipl.-Chem. H. Kolshorn. Mein Dank gilt auch Fräulein S. Naumann für geschicktes Experimentieren und Herrn Prof. Dr. E. Müller, Tübingen, für die Förderung dieser Arbeit.

⁵³⁾ Zur Frage, ob der Onium-Phosphor eine Konjugationssperre darstellt vgl. auch G. P. Schiemenz, Phosphorus 3, 125 (1973).

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und beim Arbeiten mit Phosphinen zusätzlich mit Stickstoff oder Argon gesättigt. Säulenchromatographie: Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. II, neutral) oder SiO_2 (Merck, 0.05–0.2 mm). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Koflermikroskop bzw. elektrisch beheizter Metallblock. Molekülmassen: Massenspektrometer AEI MS 9. — Kernresonanzspektren: Varian EM 360, Varian A 60 (^1H -NMR), Bruker WP-60 (^{13}C -FT-NMR, 60 MHz) und Bruker HFX 90 (^{31}P -FT-NMR, 36,43 MHz). — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 221 und Perkin-Elmer, Modell 700. — UV-Spektren: Zeiss-Spektralphotometer PMQ II. — Elementaranalysen: teilweise Firma I. Beetz, Kronach, teilweise vom hiesigen Institut.

2,2'-Bis(phenyläthynyl)triphenylphosphin (2): Zu 10.3 g (40 mol) 2-Bromtolan⁹⁾ in 30 ml absol. Äther tropft man bei -20°C unter Rühren (Stickstoff) 20 ml einer 20proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan. Es entsteht eine hellgelbe Suspension, die man auf Raumtemp. kommen läßt. Dann tropft man eine Lösung von 3.6 g (20 mol) Dichlorphenylphosphin in 10 ml absol. Äther so zu, daß die Reaktionsmischung siedet, und erhitzt noch 1 h unter Rückfluß. Das zum größten Teil ausgefallene **2** wird durch Zugabe von 100 ml Benzol in Lösung gebracht. Man hydrolysiert unter Eiskühlung tropfenweise mit verd. Salzsäure bis die anfänglich braune org. Phase eine hellgelbe Färbung angenommen hat. Die org. Phase wird 3 mal mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen im Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml gibt man 100 ml Äther zu und zieht bei einer Wasserbadtemp. von $20-25^\circ\text{C}$ wieder auf 50 ml ab. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur fällt **2** nahezu rein aus. Aus Xylol 3.9 g (42%) farblose Kristalle vom Schmp. $150-151^\circ\text{C}$. — MS: $m/e = 462$ (M^+). — IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2210 (w); Raman: 2216 cm^{-1} . — FT- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in $^{12}\text{CDCl}_3$, TMS intern): $\delta = 96.3$ ppm (d, $J_{\text{CP}} = 5$ Hz), 88.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$); FT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta = +11.9$ ppm. — UV (Cyclohexan, λ in nm, lg ϵ): 301 (4.52 sh), 282 (4.56), 223 (4.66).

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{P}$ (462.5) Ber. C 88.29 H 5.01 P 6.70 Gef. C 87.98 H 4.90 P 6.65

2,2'-Bis(phenyläthynyl)triphenylphosphinoxid (4): 4.62 g **2** (10 mol) werden in 200 ml Benzol mit 4 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung in heterogener Phase 15 min unter kräftigem Rühren und unter Rückfluß erhitzt. Die Benzolphase wird 4 mal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Benzol/Petroläther ($50-70^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausb. 4.3 g (90%), farblose Kristalle vom Schmp. $159-160^\circ\text{C}$. — MS: $m/e = 478$ (M^+). — IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2205 (m), $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1190 (ss); Raman: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2217 cm^{-1} . — FT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -27.0$ ppm. — UV (Äthanol, λ , lg ϵ): 308 (4.46), 290 (4.53), 274 (4.45 sh), 227 (4.63 sh).

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{PO}$ (478.5) Ber. C 85.34 H 4.84 P 6.47 Gef. C 85.44 H 4.82 P 6.43

*9-Oxo-1,2,3,4,9a-pentaphenyl-9H- λ^5 -tribenzo[*b,d,f*]phosphepin (7A)*: 478 mg **4** (1.00 mol), 925 mg (1.00 mol) Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid und 356 mg (2.00 mol) Tolan werden in 30 ml Mesitylen 6 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß ab und chromatographiert über eine Kieselgel-Säule (60×30 cm) mit Benzol/Aceton (4:1). **7A** wird zwischen zwei braunroten Banden eluiert. Die weitere Reinigung erfolgt mit präp. DC [R_F von **7A** (mit Kieselgel, Benzol/Aceton 4:1) ≈ 0.4]. Ausb. 70–130 mg (10–20%); farblose Kristalle vom Schmp. $349-350^\circ\text{C}$. Weitere physik. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{PO}$ (656.7) Ber. C 87.78 H 5.06 P 4.72

7A: Gef. C 87.56 H 5.29 P 4.95

7B: Gef. C 88.06 H 5.28 P 4.52

*9-Oxo-1,2,3,4,9e-pentaphenyl-9H- λ^5 -tribenzo[*b,d,f*]phosphepin (7B)*: 2.39 g (5.0 mol) **4**, 200 mg $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (0.50 mol) und 1.8 g Tolan (10 mol) werden in 100 ml Benzol 14 h unter Rühren

und Rückfluß gekocht. Dann engt man auf 10 ml ein und chromatographiert über eine Al_2O_3 -Säule (Akt.-St. II, neutral, 80×3 cm) mit Benzol/Essigester (9 : 1). Nach überschüssigem Tolan eluiert man als einheitliche Fraktion ein Gemisch aus **7B** und **9** (1.2 g). Das feste Gemisch wird in 300 mg-Portionen (gelöst in Benzol) säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Aceton/Petroläther 60–70°C 1 : 2, Säule 100×3 cm). Als erste Fraktion eluiert man **7B**, das schon teilweise auskristallisiert. Ausb. 715 mg (22%). Aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 346–347°C. Weitere physik. Daten s. Tab. 1.

Pd-Komplex 8 aus 4 und Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂: 478 mg **4** (1.00 mol) und 767 mg $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (2.00 mol) werden 3 h bei Raumtemp. in 100 ml absol. Benzol gerührt. Der ausgefallene ockerfarbene Niederschlag wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 825 mg (quantitat.), Zers.-P. 260°C. — IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2220, $\nu(\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pd})$ 1132 und 1148 cm^{-1} .

$(\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{POPd}_2\text{Cl}_4)_2$ (1666.2) Ber. C 49.02 H 2.78 Cl 17.02 P 3.72

Gef. C 48.87 H 2.98 Cl 16.90 P 3.62

9-Oxo-1,2,4,9-tetraphenyl-3-{2-(phenyl/2-(phenyläthynyl)phenyl]phosphoryl}phenyl}-9H- λ^5 -tribenzo[b,d,f]phosphepin (9): Aus der voranstehend beschriebenen säulenchromatographischen Trennung erhält man als 2. Fraktion **9**. Ausb. 440 mg (18%), farblose Kristalle vom Schmp. 232–240°C (Benzol/Cyclohexan). — IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2210(w); $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1200 cm^{-1} (ss). — MS: $m/e = 956$ (M^+). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR: $\delta = -22.2$ ppm (cycl. $\text{P}=\text{O}$), -27.1 (nichtcycl. $\text{P}=\text{O}$).

$\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{O}_2$ (957.0) Ber. C 85.34 H 4.84 P 6.47 Gef. C 85.28 H 5.00 P 6.38

9-Oxo-1,2,4,9-tetraphenyl-3-{2-(phenyl/2-(2-phenyläthyl)phenyl]phosphoryl}phenyl}-9H- λ^5 -tribenzo[h,d,f]phosphepin (10): 96 mg (0.10 mol) **9** werden in 30 ml Essigester mit 100 mg Pd (10%) auf Aktivkohle bei Normaldruck hydriert. Wasserstoffaufnahme 4.5 ml (theoret. Menge, entspricht 2 mol). Nach Abfiltrieren, Waschen mit Essigester und Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Benzol/Petroläther (50–70°C) um. Ausb. 77 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 219–229°C. — MS: $m/e = 960$ (M^+). — IR (KBr): $2220 \nu(\text{C}\equiv\text{C})$; $1195 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{P}=\text{O})$. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.1$ ppm (4H, CH_2 , br), 6.3–7.8 (46 arom. H, m).

$\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{O}_2$ (961.0) Ber. C 84.98 H 5.24 P 6.45 Gef. C 85.19 H 5.42 P 6.62

Äquilibrierung 7B \rightleftharpoons 7A: Eine Lösung von 30 mg reinem **7B** in 20 ml Xylol wird mit einem Thermostaten auf 130°C gehalten. In Abständen von 10 min wird eine Probe ($\approx 3.5 \mu\text{l}$) entnommen und auf eine Al_2O_3 -Platte aufgetragen (Merck, 60F 254, 20×20 cm), wobei der Abstand zwischen den einzelnen Proben mindestens 2 cm betragen muß. Nach 3 h werden die DC-Platten in Benzol/20% Essigester entwickelt und anschließend an der Luft 5 h getrocknet (R_F -Werte analog Tab. 1). Das Verhältnis der Substanzmengen **7B/7A** wird für jede DC-Probe 5 mal mit dem Gerät Camag Z-Scanner und dem Spektralphotometer Zeiss PMQ II bei $\lambda = 260$ nm durch UV-Absorptionsmessung quantitativ bestimmt. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K werden ca. 400 mg **7B** 14 h in Xylol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird über eine Al_2O_3 -Säule (50×1.5 cm) mit Benzol/20% Essigester chromatographiert. Als erste Fraktion isoliert man geringe Mengen **7B** und anschließend als Hauptfraktion **7A**. Das Produktverhältnis beträgt $7\text{A}/7\text{B} = K = 30 \pm 5$. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ liefert $k_{\text{B}} = k_{\text{exp}}/1 + K$ und $k_{\text{A}} = K \cdot k_{\text{exp}}/1 + K$ (s. Tab. 2; k_{exp} wurde aus 18 Meßwerten ermittelt, wobei der mittlere Fehler der Konzentrationsbestimmung ca. $\pm 5\%$ betrug). ΔG^\ddagger errechnet sich aus $\Delta G^\ddagger = 4.57 \cdot T (10.32 + \lg T/k)^{31}$.

1,2,3,4,9a-Pentaphenyl-9H-tribenzo[b,d,f]phosphepin (11A): 656 mg (1.00 mol) **7A** in 60 ml absol. Benzol werden unter Stickstoff mit 1 ml SiHCl_3 (10 mol) 24 h unter Rühren und Rückfluß

gekocht. Anschließend gibt man unter Kühlung und gutem Rühren ca. 30 ml konz. Natronlauge zu, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die benzolische Phase wird 3 mal mit N₂-gesättigtem Wasser gewaschen und dann mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Stickstoff mit Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 443 mg (69%) farblose Kristalle vom Schmp. 355–357°C (unter Stickstoff im zugeschmolzenen Röhrchen). – MS: *m/e* = 640 (M⁺). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (Brombenzol, H₃PO₄ ext.): δ = 7.0 ppm. – UV (CHCl₃, λ, lg ε): 285 (4.22 sh), 257 (4.79).

C₄₈H₃₃P (640.7) Ber. C 89.98 H 5.19 P 4.83

11A: Gef. C 89.76 H 5.01 P 4.67

11B: Gef. C 89.71 H 5.22 P 4.47

1,2,3,4,9e-Pentaphenyl-9H-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin (11B): Mit 7B erhält man nach obiger Vorschrift 11B in farblosen Kristallen vom Schmp. 353–355°C (Ausb. 57%). – MS: *m/e* = 640 (M⁺). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (Brombenzol, H₃PO₄ ext.): δ = 17.1 ppm. – UV (CHCl₃, λ, lg ε): 282 (4.33 sh), 257 (4.70).

Bei Verwendung von SiHCl₃ und Triäthylamin (ebenfalls 10 mol) als Reduktionsmittel erhält man dieselben Resultate für 11A und 11B.

Äquilibrierung 11A ⇌ 11B: Eine gesättigte Lösung von 11A in Brombenzol wurde im 10-mm-NMR-Röhrchen unter Argon jeweils für 10 min im Thermostaten auf 130°C erhitzt (externer Standard 10⁻² M H₃PO₄ in [D₆]DMSO). Nach raschem Abkühlen werden die ³¹P{¹H}-Resonanzsignale nach der Puls-Fourier-Methode gemessen (≈ 4000 scans) und integriert. Anhand von 15 Messungen kann man die Abnahme des Resonanzsignals bei 7.0 ppm (11A) und die Zunahme des Signals bei 17.1 ppm (11B) quantitativ verfolgen. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante wurde die Probe noch 16 h bei 130°C gehalten und dann mehrmals vermessen und integriert. Die Ermittlung der kinet. Parameter erfolgte analog 7A/7B (vgl. dazu Tab. 3).

Methylphosphoniumsalze 12A und 12B: 0.5 mol 11A bzw. 11B (320 mg) werden unter Stickstoff in 30 ml absol. Benzol gelöst. Nach Zugabe von 1 mol Methyljodid läßt man 24 h bei Raumtemp. stehen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. nahezu quantitativ.

12A: aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 354–365°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 3.65 ppm (CH₃, d, *J*_{PH} = 14 Hz, 3H), 6.6–7.9 (33 arom. H, m). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (Methanol, H₃PO₄ ext.): δ = –15.7 ppm. – UV (Methanol, λ, lg ε): 290 (4.09 sh), 260 (4.42 sh), 220 (4.90).

[C₄₉H₃₆P]J (782.7) Ber. C 75.19 H 4.64 P 3.96 J 16.21

12A: Gef. C 75.38 H 4.76 P 3.90 J 15.98

12B: Gef. C 75.31 H 4.70 P 3.68 J 16.54

12B: aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 370°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 3.55 ppm (CH₃, d, *J*_{PH} = 14 Hz, 3H), 6.7–7.8 (33 arom. H, m). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (Methanol, H₃PO₄ ext.): δ = –14.9 ppm. – UV: identisch mit 12A.

Äquilibrierung 12A ⇌ 12B: Eine gesättigte Lösung von 12B in [D₅]Pyridin wird analog dem Verfahren für 11A ⇌ 11B in einem 5-mm-NMR-Röhrchen 5 min im Thermostaten auf 120°C gehalten. Nach dem raschen Abkühlen werden die Dublettsignale der PCH₃-Gruppen ca. 10 mal integriert. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis nur noch das Isomere 12A vorhanden ist (*t*_{1,2} für 12B ca. 30 min). 12B kann nach der Gleichgewichtseinstellung nicht mehr nachgewiesen werden (auch nicht anhand des ³¹P-FT-NMR-Spektrums), so daß *K* = 12A/12B ≥ 20 geschätzt werden muß.