

Zur Frage der inneren Hexakoordination bei Pentaarylphosphoranen; Phosphoran-Umlagerungen auf dem Niveau der Koordinationszahl 5

Dieter Hellwinkel* und Wolfgang Krapp

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 14. Mai 1976

Die spirocyclischen Pentaarylphosphorane **13** und **18b**, die in unmittelbarer Nachbarschaft zum Molekülzentrum Hydroxylgruppen aufweisen, isomerisieren mehr oder weniger leicht unter Beibehaltung des Koordinationsniveaus 5 zu den Oxyphosphoranen **14** bzw. **22**. Innere Onium-At-Komplexierungen konnten bei den Ausgangsverbindungen nicht nachgewiesen werden.

The Question of Inner Hexacoordination with Pentaarylphosphoranes; Phosphorane Rearrangements at the Level of Coordination Number 5

The spirocyclic pentaarylphosphoranes **13** and **18b** containing hydroxy groups in the direct neighbourhood of the molecule centre, isomerize more or less readily to the oxyphosphoranes **14** and **22**, resp., with retention of coordination number 5. Inner onium-ate complexations could not be detected with the starting materials.

At-Komplexe werden grundsätzlich dann leicht gebildet, wenn Zentralatome genügend hoher Elektronegativität und/oder Liganden genügend hoher Nucleophilie vorliegen. Andererseits sind aber auch die sterischen Verhältnisse von Bedeutung, welche die elektronischen Gegebenheiten überkompensieren können. Bei bestimmten Verbindungstypen des Phosphors sind diese Faktoren so fein aufeinander abgestimmt, daß (scheinbar) geringfügige strukturelle Veränderungen die prinzipiell vorhandene Möglichkeit zur Ausbildung hexakoordinierter Phosphat-Komplexe¹⁾ völlig unterbinden können. So sind beispielsweise Tris(2,2'-biphenylyl)phosphat-Komplexe **1a** von erstaunlicher Stabilität bekannt²⁾, während für die analogen Komplexe **2**, **3** mit unchelierten Phenylgruppen keinerlei Hinweise gefunden werden konnten³⁾. Tris-chelierte Hexaoxykomplexe der Art **1d** sowie Mischtypen wie **1b** und **c** weisen ebenfalls erhebliche Stabilitäten auf⁴⁾; der Komplex **1d** ist jüngst sogar in Form der freien Säure nachgewiesen worden!⁵⁾

¹⁾ D. Hellwinkel in: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 185, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, John Wiley & Sons, Inc., New York 1972.

²⁾ ^{2a)} D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965). — ^{2b)} D. Hellwinkel, ebenda **99**, 3628, 3668 (1966). — ^{2c)} D. Hellwinkel, ebenda **99**, 3660 (1966). — ^{2d)} Vgl. auch R. Rothuis, T. K. J. Luderer und H. M. Buck, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 836 (1972).

³⁾ M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. **743**, 25 (1971).

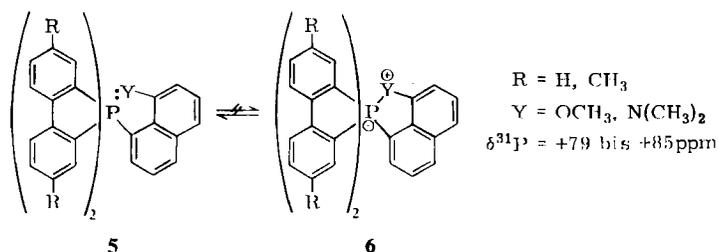
⁴⁾ ^{4a)} H. R. Allcock, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4050 (1963); H. R. Allcock und E. C. Bissell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 676. — ^{4b)} D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **103**, 1056 (1970). — ^{4c)} Vgl. auch D. Hellwinkel und W. Krapp, Phosphorus **6**, 91 (1976).

⁵⁾ J. Gloede und H. Gross, Tetrahedron Lett. **1976**, 917.

	$\delta^{31}\text{P}$		
	n (ppm)		
1a	3 +181		$(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{P}^\ominus$ 3
b	2 +147		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\ominus$ 2
c	1 +106		
d	0 +82 bis +86		

Anders als der sterisch offensichtlich zu sehr belastete Hexaphenylphosphat-Komplex 3 ist das Hexaphenoxiphosphat-Anion 4 zumindest in Lösung durchaus beständig⁶⁾.

Im Hinblick auf die besonders große Komplexbildungsbereitschaft des Phosphors gegenüber Chelatliganden untersuchten wir auch spirocyclische Pentaarylphosphorane des Typs 5, in der Hoffnung, hier durch intramolekulare Komplexierungen mit einem Neutralnucleophil innere Onium-At-Komplexe 6 beobachten zu können. Doch sowohl das 8-Methoxy-1-naphthyl- als auch das 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Derivat 5 erwies sich als eindeutig und ausschließlich pentakoordiniert⁷⁾. Die Elektronegativität eines Pentaarylphosphoran-Zentrums reicht wohl nicht aus, um ein sterisch noch so günstig ange-



ordnetes neutrales Nucleophil in seine Bindungssphäre zwingen zu können. Erst wenn man die Elektrophilie des zentralen Phosphors beträchtlich erhöht – z. B. durch Ersatz der Arylreste gegen Fluoratome bzw. Sauerstoffliganden –, kann es schließlich zur Ausbildung von Onium-At-Komplexen kommen, wie die Beispiele 7⁸⁾ und 8⁹⁾ illustrieren.



Um auch in Phosphoranen des Typs 5 eine innere Hexakoordination herbeizuführen, blieb also – da die Elektrophilie des Zentrums durch das Spirogerüst festgelegt war – nur noch der Ausweg über eine Erhöhung der Nucleophilie des potentiellen Liganden. Dies sollte mittels eines anionischen Sauerstoffs, wie ihn Phosphoran 11 aufweist, realisiert werden.

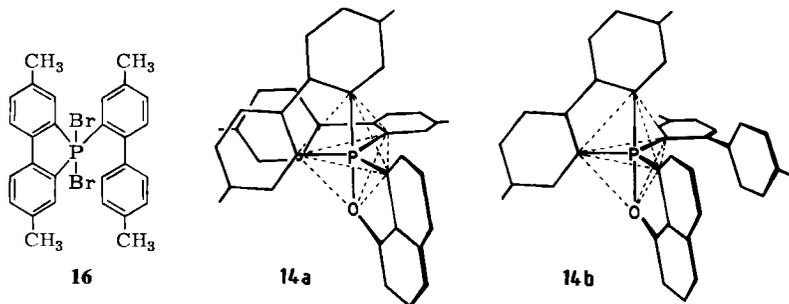
⁶⁾ C. L. Lerman und F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 179 (1976).

⁷⁾ D. Hellwinkel, W. Lindner und H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* **107**, 1428 (1974).

⁸⁾ K. P. John, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1841, 2466.

⁹⁾ A. Munoz, G. Gence, M. Koenig und R. Wolf, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **280**, 395 (1975).

Als treibende Kraft hierfür kann in erster Linie die Möglichkeit zur apicalen Anordnung¹¹⁾ des elektronegativen Sauerstoffs in **14** angesehen werden. Andererseits ist aber auch die Labilität spirocyclischer Pentaaryolphosphorane gegenüber sauren Agentien schon lange bekannt^{2a, 12)}; dazu kommt im vorliegenden Falle noch die räumliche Nachbarschaft der sauren Phenolgruppierung zu den spaltbaren P–C-Bindungen in **13**. Im übrigen existiert in der Umsetzung von Pentaphenylphosphoran mit Phenol zu Phenoxy-tetraphenylphosphoran sogar eine direkte, wenn auch intermolekulare Analogie zu unserer Reaktion¹³⁾. Zur endgültigen Absicherung des Strukturtyps **14** wurde eine unabhängige Synthese mit Phosphindibromid **16** und **10** durchgeführt, die identisches **14** lieferte.



Trägt man den sterischen Gegebenheiten von **14** detailliert Rechnung, so sind in der Tat – wie ja die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten bereits nahelegten – zwei trigonal-bipyramidale Diastereomere **14a** und **b** möglich, die durch die unterschiedliche Anordnung ihrer 2-Biphenyl-Gruppe relativ zum Spirogerüst charakterisiert sind. Erwärmt man Lösungen des Phosphoranpaars **14a, b** auf etwa 70°C, so koaleszieren die beiden Vier-Linien-Signalgruppen der Methylsubstituenten zu einer bei 127°C scharfen Vier-Liniengruppe. Eine in diesem Falle wegen der undefiniertheit des genauen Koaleszenzpunktes sehr rohe Schätzung liefert für den zugrundeliegenden dynamischen Vorgang eine freie Aktivierungsenthalpie von rund 18 kcal/mol. Für spirocyclische Pentaaryolphosphorane mit 2-Biphenyl-Liganden sind die beobachteten dynamischen Prozesse als konzertierte Aktion von 2-Biphenyl-Rotation und Gerüstumlagerung (Pseudorotation) gedeutet worden¹⁴⁾. Im vorliegenden Falle jedoch sollte die hohe Apicophilie¹¹⁾ des Sauerstoffs einer Gerüstumlagerung – sei sie vom Pseudorotations- oder vom Turnstile-Rotations-Typ¹⁵⁾ – erhöhten Widerstand entgegensetzen. Die beobachtete Dynamik ist also hier sehr wahrscheinlich allein durch die Rotation der 2-Biphenyl-Gruppe gegeben.

Eine weitere Phosphoran-Umlagerung auf dem Koordinationsniveau 5 gedachten wir mit dem intensiv blau fluoreszierenden Bis(2,2'-biphenylen)[2,6-bis(hydroxymethyl)-

¹¹⁾ Zur Apicophilie: S. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2125.

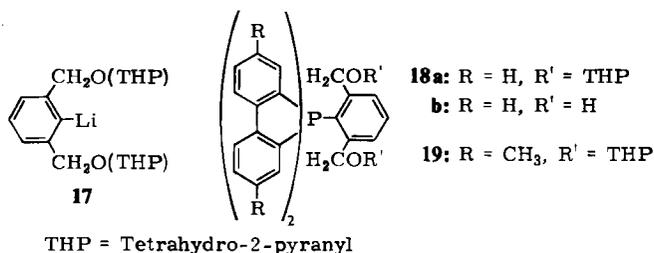
¹²⁾ G. Wittig und E. Kochendoerfer, Chem. Ber. **97**, 741 (1964); G. Wittig und A. Maercker, ebenda **97**, 747 (1964).

¹³⁾ G. A. Razuvaev, N. A. Osanova und I. K. Grigor'eva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1969**, 2234 [C. A. **72**, 31952c (1970)].

¹⁴⁾ D. Hellwinkel, Chimia **22**, 488 (1968); G. M. Whitesides, M. Eisenhut und W. M. Bunting, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5398 (1974).

¹⁵⁾ Neueste Berechnungen: J. A. Altmann, K. Yates und I. G. Csizmadia, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1450 (1976).

phenyl]phosphoran (**18b**) zu realisieren, das in der üblichen Weise aus dem Spirophosphoniumsalz **9a** und dem durch Tetrahydropyranlylgruppen (THP) geschützten 2,6-Bis-(hydroxymethyl)phenyllithium (**17**) hergestellt wurde.



Zunächst war jedoch bemerkenswert, daß das mit den chiralen Schutzgruppen versehene **18a** drei eng benachbarte, aber deutlich getrennte, scharfe ^{31}P -Resonanzen ($\delta = +90.0, 90.5, 90.8$ ppm) zeigte. **18a** muß demnach ein starres chirales trigonal-bipyramidales Gerüst aufweisen, denn nur so können insgesamt vier Enantiomerenpaare auftreten. Diese liefern dann drei Phosphorresonanzen, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Tab.: Ermittlung der möglichen ^{31}P -Resonanzen für **18a**. Die Chiralitäten des Phosphors (P) und der Schutzgruppen (THP) werden jeweils durch +, - charakterisiert

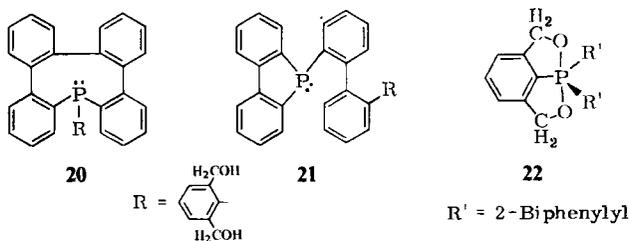
THP	P	THP	Statistische Intensitäten
+	+	+	1 Signal, Intens. 2
-	-	-	
-	+	-	1 Signal, Intens. 2
+	-	+	
+	+	-	1 Signal, Intens. 4
-	-	+	
-	+	+	
+	-	-	

Das beobachtete Intensitätsverhältnis 7:4:1 entspricht nicht dem statistischen (4:2:2); eine Zuordnung der Signale zu den Diastereomeren ist z. Zt. nicht möglich.

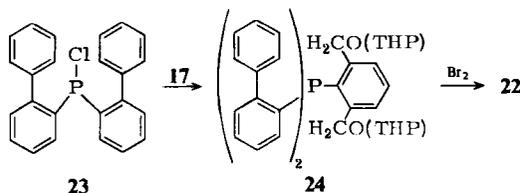
Um die obigen stereochemischen Befunde weiter abzusichern, synthetisierten wir auch das analoge Spirophosphoran **19**, dessen vier Methylgruppen in der Tat bis $> +150^\circ\text{C}$ zwei scharfe Protonenresonanzen (für die axialen Methylgruppen einerseits und die äquatorialen andererseits) liefern, wie es eine bezüglich des NMR-Zeitmaßes stabile trigonal-bipyramidale Konformation verlangt. Ein rasch äquilibrierendes Spirogerüst würde bekanntlich Koaleszenz zu einem einzigen Methylsignal zuwege bringen^{7, 14}). Allerdings zeigt das ^{31}P -Resonanzspektrum hier nur zwei der theoretisch möglichen drei Resonanzen, was Zufall, aber auch Ausdruck einer gewissen Stereoselektivität bei Synthese und/oder Aufarbeitung sein kann. Auf Grund der in der Tabelle niedergelegten Relationen müßten auch die Methylgruppen von **19** jeweils dreifach aufgespaltene ^1H -Resonanzen zeigen, was aber nicht zu beobachten war. Offensichtlich sprechen diese mehr peripheren Sonden sehr

viel weniger auf die durch die chiralen THP-Gruppen induzierten Asymmetrien an, als die zwischengelagerte Phosphorsonde¹⁶⁾.

Skelettlagerungen bei Spirophosphanen des Typs **18**, **19** können grundsätzlich nach zwei Richtungen hin verlaufen. Einmal ist hierbei an cheletrope Reaktionen zu denken, die unter Verminderung der Koordinationszahl zu cyclischen Phosphinen der Art **20**, **21** führen sollten^{12,17)}. Zum anderen müßte, analog zum vorstehenden Beispiel (**13** → **14**), eine zweifache Umlagerung auf dem Koordinationsniveau 5 zum Dioxyphosphan **22** führen.



Letztere Umstrukturierung ist von der Thermodynamik her sehr begünstigt, allein schon wenn man die relevanten Bindungsenergien in Betracht zieht. Hinzu kommt, daß in der trigonal-bipyramidalen Struktur **22** wieder die optimale Befolgung der Polaritätsregel^{11,18)} – beide elektronegative Sauerstoffliganden in (co)axialer Anordnung – möglich ist. Vom kinetischen Aspekt her war jedoch zu erwarten, daß die Umlagerung **18b** → **22** weniger bereitwillig ablaufen würde als die Umlagerung **13** → **14**, da in **18b** nur die weniger aciden benzylalkoholischen Gruppierungen vorliegen. In der Tat wird **18b** in siedendem Methanol nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure glatt gelöst und nach halbstündigem Kochen unverändert zurückerhalten. Der umfangreiche 2,6-Bis(hydroxymethyl)phenyl-Substituent schirmt hier wohl gegen ringsprengende Angriffe ab. Erst 15 Minuten Erhitzen der Festsubstanz **18b** auf 255°C bringt die erwartete Umlagerung zum nicht mehr fluoreszierenden 8,8-Di(2-biphenyl)-8,8-dihydro-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol (**22**) zustande. Eine detaillierte Diskussion der spektroskopischen Daten von **22** wird im Zusammenhang mit denen analoger Verbindungen anderenorts erfolgen¹⁹⁾. Die Konstitution von **22** wurde durch eine unabhängige Synthese über das Triarylphosphin **24** abgesichert²⁰⁾.



¹⁶⁾ Ähnliche Phänomene haben wir auch bei anderen Phosphorverbindungen beobachtet.

¹⁷⁾ D. Hellwinkel und W. Lindner, Chem. Ber. **109**, 1497 (1976).

¹⁸⁾ Vgl. R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, S. 10, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

¹⁹⁾ D. Hellwinkel und W. Krapp, in Vorbereitung, s. W. Krapp, Dissertation, Univ. Heidelberg 1975.

²⁰⁾ Analog D. Hellwinkel und W. Krapp, Angew. Chem. **86**, 524 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 542 (1974).

Spirocyclische Pentaarylphosphorane weisen also ein sehr vielfältiges Spektrum von Umlagerungsmöglichkeiten auf. Neben den häufig beschriebenen rein konformativen Liganden-Umorientierungen^{7,14,18)} sind konstitutionelle Umstrukturierungen sowohl unter Verminderung der Koordinationszahl¹⁷⁾ als auch – wie die vorliegenden Untersuchungen dokumentieren – unter Beibehaltung des ursprünglichen Koordinationsniveaus realisierbar²¹⁾.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und der *NATO* durchgeführt.

Experimenteller Teil

n-Butyllithium: Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M. – Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel GF₂₅₄, Merck, Darmstadt. Anfärben mit Iod oder Sichtbarmachen mit kurzwelligem UV-Licht. – Säulenchromatographie: Aluminiumoxid neutral oder Kieselgel 0.05–0.2, Macherey & Nagel, Düren. – Schmelzpunkte: Unkorrigiert, Apparat nach Dr. Tottoli, W. Büchi, Flawil/Schweiz. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 221 und Beckman 4240. – NMR-Spektren: Varian A 60 und EM-360 sowie Bruker HFX-90 (Standard ¹H: TMS; ³¹P 85 proz. Phosphorsäure). – Massenspektren: Varian-MAT-CH4 bzw. Dupont de Nemours 21/110B.

Umlagerungen von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)(8-hydroxy-1-naphthyl)phosphoran (13) (Chemical Abstracts-Name: 8-(3,3',7,7'-Tetramethyl-5,5'-spirobi[5H-dibenzophosphol]-5-yl)-1-naphthalinol)

8-Brom-1-naphthol²²⁾: 22.2 g (0.1 mol) zerriebenes 8-Brom-1-naphthylamin²³⁾ wurden in einer Mischung von 190 ml Wasser und 35 ml konz. Schwefelsäure in der Wärme mit einem hochtourigen Rührer dispergiert, mit 100 g Eis versetzt und unter Eis/Kochsalzkühlung mit 6.9 g (0.1 mol) Natriumnitrit in 55 ml Wasser rasch diazotiert. Die über Glaswolle filtrierte Diazolösung tropfte man aus einem kühlbaren Tropftrichter unter heftigem Rühren in 2.5 Liter zum beginnenden Sieden gebrachter 20 proz. Schwefelsäure. Der nach Abkühlen und Dekantieren erhaltene schwarze, teerige Rückstand dreier Chargen wurde mit Wasserdampf destilliert. 5–6 Liter Destillat ergaben ausgeethert 44.8 g (67%) reines Produkt vom Schmp. 56 °C.

C₁₀H₇BrO (223.1) Ber. C 53.84 H 3.16 Br 35.82 Gef. C 53.62 H 3.20 Br 35.78

Versuch zur Lithiierung von 8-Brom-1-naphthol: 2.23 g (10 mmol) Bromnaphthol wurden in 30 ml Ether unter Eiskühlung mit 20 mmol Butyllithium in 14 ml Petrolether versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurden 1 ml Deuteriumoxid, nach 15 min 50 ml Wasser zugesetzt, worauf man vorsichtig ansäuerte und ausertherte. Die Rohausb. an 1-Naphthol betrug 1.35 g (9.4 mmol, 94%), Schmp. 88–90 °C (sublimiert 93 °C). Deuterierungsgrad 22% (massenspektrometrisch).

3,7-Dimethyl-2'-(4,4'-dimethyl-2-biphenylyl)spiro[5H-dibenzophosphol-5,2'-(2H)naphth[1,8-cd]-1,2-oxaphosphol (14): Eine Lösung von 15 mmol **10** in 35 ml Ether (hergestellt aus 8-Brom-1-naphthol und Butyllithium) versetzte man mit 6 g (11.6 mmol) **9b**^{2c)} und 30 ml THF. Weder nach Rühren über Nacht, noch auf Zusatz weiterer 3.5 mmol **10** war eine Veränderung des Ansatzes wahrzunehmen. Der gelbe Rückstand einer entnommenen Probe war völlig löslich in Methanol. Dekantieren des für weitere 6 h unter Rückfluß gehaltenen Ansatzes lieferte 2 g gelben Rückstand vom Zers.-P. 286–299 °C (aus Ethanol: 314–315 °C) (IR-Vergleich mit **9b**). Aus der zunächst mit verd. Salzsäure behandelten Etherphase wurden mit verd. Natronlauge 1.4 g 1-Naphthol (IR-Vergleich) vom Schmp. 92–93 °C extrahiert.

²¹⁾ Zu dieser Problematik vgl. auch *F. Ramirez*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3498, und *Lit.*¹⁾, S. 224.

²²⁾ *R. Meldola* und *F. W. Streatfeild*, *J. Chem. Soc.* **63**, 1058 (1893).

²³⁾ *L. F. Fieser* und *A. M. Seligman*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 136 (1939).

Durch Auskochen der bei der Behandlung mit NaOH gebildeten gummiartigen Masse mit Benzol und Aceton sowie aus der Etherphase erhielt man aus Essigester mit starker Kristallisationsverzögerung 1.2 g (19%) **14** in reingelben Kristallen vom Zers.-P. 210°C.

¹H-90-MHz-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 8.2–6.0 (19H, m), 2.28, 2.23, 2.2, 2.0 (alle s); 2.35, 2.3, 2.1, 1.83 (alle s). Verhältnis der Liniengruppen zueinander ca. 3:1. (C₆H₅Br), 30°C: 1.93, 1.87, 1.81, 1.63/1.97, 1.82, 1.69, 1.53; 127°C: 2.02, 1.95, 1.81, 1.74, T_c ca. 325 K, Δν ca. 4 Hz, ΔG_c[‡] ca. 18 kcal/mol. – ³¹P-NMR (DMF): δ = +45.6, +49.2 ppm (3:1).

C₃₈H₃₁OP (534.6) Ber. C 85.37 H 5.84 P 5.79 Gef. C 85.55 H 5.95 P 5.79

Umsetzung von Lithium-8-lithio-1-naphtholat (10) mit dem Spirosalz 9b in THF: Die Lösung von 3.35 g (15 mmol) 8-Brom-1-naphthol in 65 ml THF versetzte man bei –70°C mit 30 mmol Butyllithium in 21 ml Petrolether. Wenige min nach der Zugabe fiel unvermittelt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren bei –35°C wurden 6.0 g (11.6 mmol) **9b** zugefügt, worauf man 20 h bei Raumtemp., dann weitere 6 h bei 50°C rührte. Filtrieren lieferte 0.5 g Rückstand vom Zers.-P. 322–323°C (IR-Vergleich mit **9b**). Das dunkelgrüne Filtrat wurde eingeeengt, in Ether aufgenommen und auf Eis gegossen. Aus der Etherphase wurden 2.3 g (37%) **14** vom Zers.-P. 223–225°C erhalten (IR-Vergleich). Ansäuern der wäbr. Phase und nachfolgende Extraktion mit Ether lieferten 0.4 g 1-Naphthol (IR-Vergleich).

Eine Wiederholung unter den vorgenannten Bedingungen erbrachte 1.12 g (18%) **14** (IR-Vergleich) vom Zers.-P. 209–211°C. Eine unmittelbar dem Ansatz entnommene, nicht hydrolysierte Probe ergab ein ³¹P-Signal bei +89.3 ppm (in THF).

Unabhängige Synthese von 14: 4.7 g (12 mmol) (4,4'-Dimethyl-2-biphenyl)(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphin²⁴⁾ wurden in 100 ml trockenem THF unter Eiskühlung mit 1.92 g (12 mmol) Brom in 30 ml THF (unter Kühlung zusammengegeben!) versetzt. Zur Suspension des Bromadduktes **16** tropfte man bei –60°C 12 mmol **10** in 30 ml THF. Nach 50 h Rühren bei Raumtemp. und weiteren 5 h Rückflußkochen saugte man ohne Hydrolyse ab. 3.5 g gelblicher Rückstand ergaben aus wäbr. Methanol insgesamt 3 g (60%) des sich von **16** ableitenden Phosphinoxids²⁵⁾ (IR-Vergleich) vom Schmp. 182–186°C. Der durch Behandeln der THF-Phase mit verd. Kalilauge gewonnene Extrakt lieferte nach Ansäuern mit verd. Salzsäure 1 g (58%) 1-Naphthol (DC-/IR-Vergleich). Im DC präsentierte sich die organische Phase als ein ausgesprochenes Vielkomponentensystem, wobei sich in ihr das gesuchte **14** durch Vergleich mit dem Produkt der vorigen Ansätze und durch Entwicklung einer charakteristischen Grünfärbung in Ioddampf wahrscheinlich machen ließ. Durch Chromatographieren an 200 g Kieselgel mit Benzol erhielt man schließlich 45 mg gelbe Flocken vom Schmp. 212–214°C (Mischprobe, IR-Vergleich).

Umlagerungen von Bis(2,2'-biphenylyl)[2,6-bis(hydroxymethyl)phenyl]phosphoran (18b) (C. A.-Name: 2-(5,5'-Spirobi[5H-dibenzophosphol]-5-yl)-1,3-benzoldimethanol)

2-Brom-1,3-benzoldimethanol: 2-Brom-1,3-dimethylbenzol²⁶⁾ wurde nach Vögtle²⁷⁾ mit NBS/CCl₄ mit 89% Ausb. in 2-Brom-1,3-bis(brommethyl)benzol übergeführt. Zur Hydrolyse werden 127 g (0.37 mol) Brommethyl-Verbindung in 2.4 Liter Wasser (dem einige Tropfen Pril® zugesetzt sind) unter Rückfluß erhitzt, wobei 51.2 g (0.37 mol) Kaliumcarbonat nach und nach zugesetzt werden, um ein schwach basisches Milieu zu erhalten. Nach etwa 6 h liefert der heiß filtrierte Ansatz beim Abkühlen farblose, verfilzte Nadeln, 70.3 g (88%), Schmp. 160°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO), δ (ppm): 7.45 (3H, m), 5.45 (2H, t, J = 5.5 Hz), 4.60 (4H, d, J = 5.5 Hz).

C₈H₉BrO₂ (217.1) Ber. C 44.27 H 4.18 Br 36.81 Gef. C 44.18 H 3.95 Br 36.95

²⁴⁾ D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Phosphorus **6**, 151 (1976).

²⁵⁾ D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **105**, 3878 (1972).

²⁶⁾ Vgl. M. S. Newman und P. H. Wise, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2847 (1941).

²⁷⁾ F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 1788 (1969).

2-Brom-1,3-bis(tetrahydro-2-pyraniloxy)methylbenzol: 37.6 g (0.17 mol) 2-Brom-1,3-benzoldimethanol in 90 ml Dioxan werden unter Zusatz von 34.5 ml (31.8 g, 0.38 mol) Dihydropyran (DHP) auf 85°C gebracht und mit 3–4 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 1 h werden weitere 4 ml DHP zugesetzt. Nach Ablauf von insgesamt 3 h kühlt man ab, fügt einige KOH-Plättchen hinzu und bringt i. Vak. zur Trockene. Der breiige Rückstand wird 3 mal mit heißem Wasser gewaschen (in Eis abkühlen, dann dekantieren). Das verbliebene Material wird mit wenig kaltem Methanol angerieben. 57.5 g (86%) vom Schmp. 53–56°C. Aus Aceton Schmp. 55–56°C, Sdp. 170°C/0.15 Torr.

¹H-NMR (CCl₄), δ (ppm): ArCH₂O + OCHO 5.0–4.3 (6H, m), Pyran-6-H₂ 4.1–3.3 (4H, m), Pyran-3- bis -5-H₂ 2.1–1.3 (12H, m).

C₁₈H₂₅BrO₄ (385.3) Ber. C 56.11 H 6.54 Br 20.74 Gef. C 56.34 H 6.73 Br 20.99

[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyraniloxy)methyl]phenyl]bis(2,2'-biphenylyl)phosphoran (**18a**): Zu 23 mmol 2,6-Bis(tetrahydro-2-pyraniloxy)methylphenyllithium (**17**) (aus 8.87 g, 23 mmol, des vorstehend dargestellten Produktes und 23 mmol Butyllithium) in 300 ml Ether gab man 9.24 g (20 mmol) Spirophosphoniumsalz **9a**. Nach 48 h Rühren wurde hydrolysiert: 5.6 g rotbrauner, DC-reiner Rückstand mit gleichem chromatographischem Laufverhalten wie der Hauptinhaltsstoff der organischen Phase. Aus Aceton (mit wenig Benzol): 6.45 g (50%) **18a** vom Schmp. 243°C. – ³¹P-NMR (CHCl₃), δ (ppm): +90.0, +90.5, +90.8 (4:7:1). Es wurde kein Versuch zur Trennung der Diastereomeren unternommen.

C₄₂H₄₁O₄P (640.8) Ber. C 78.73 H 6.45 P 4.83

Gef. C 78.92 H 6.51 P 4.93 Mol.-Masse 640 (MS)

[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyraniloxy)methyl]phenyl]bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)phosphoran (**19**): Ansatz wie vorstehend mit 5 mmol Spirosalz **9b**. Ausb. 1.3 g (37%), Schmp. 212–213°C. – ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 2.2 (6H, s), 2.05 (6H, s); (C₆H₅Br): 2 Signale bei 150°C. – ³¹P-NMR (CHCl₃): δ = +87.0, +87.5 ppm (3:1).

C₄₆H₄₉O₄P (696.9) Ber. C 79.28 H 7.09 P 4.44 Gef. C 79.50 H 7.26 P 4.48

18b: 3.8 g (5.93 mmol) **18a** werden in 250 ml Chloroform und 100 ml Ethanol mit 1.5 ml konz. Salzsäure 2 h bei 50°C belassen. Danach wird mit 7 g Natriumhydrogencarbonat in 150 ml Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßr. mit Chloroform 3 mal extrahiert. Der nach Verjagen des Solvens verbleibende Rückstand wird aus 30 ml Essigester umkristallisiert: 2.73 g (97%), Schmp. 254°C (stark von Aufheizgeschwindigkeit abhängig!). In Lösung: blaue Fluoreszenz.

IR (KBr): OH 3600–3200 cm⁻¹; (Nujol): 3540 scharf, 3600 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 4.5 ppm (breites Signal der Methylenprotonen). – ³¹P-NMR (Pyridin): δ = +86.3 ppm.

C₃₂H₂₅O₂P (472.5) Ber. C 81.34 H 5.33 P 6.55

Gef. C 81.29 H 5.15 P 6.70 Mol.-Masse 472 (MS)

Verhalten von 18b in Methanol/Salzsäure: Zu 1 mmol Diol **18b** in 40 ml siedendem Methanol wurde 1 ml konz. Salzsäure gegeben, worauf das Diol schlagartig in Lösung ging. Nach 30 min Kochen gab man zur immer noch blau fluoreszierenden Lösung 0.8 g Natriumhydrogencarbonat, enge ein, nahm mit Methylenchlorid/Wasser auf und saugte ab. Der ungelöst verbliebene Rückstand erwies sich als verlustlos zurückerhaltenes **18b** (Schmp. 240°C, IR-Vergleich).

8,8-Di(2-biphenylyl)-8,8-dihydro-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol(22**):** Nachdem in einem Vorversuch gezeigt worden war, daß eine kurze Wärmebehandlung von **18b** zu einer in Methylenchlorid leicht löslichen Substanz führt, wurden 0.68 g **18b** 15 min unter Stickstoff auf 255°C erhitzt. Der Rückstand lieferte aus ca. 40 ml Essigester 0.37 g (54%) **22**, Schmp. 226–227°C (rekristallisiert beim Unterschreiten der Schmelztemp. sofort).

^1H -90-MHz-NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.93–6.67 (21 H, m), 3.94 (4 H, dd, $^3J_{\text{HCOF}} = 2.8$ Hz, $^4J_{\text{HCCC}} = 0.6$ Hz) (4J -Kopplung evtl. durch Artefakt nur vorgetäuscht). – ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +14.5$ ppm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (472.5) Ber. C 81.34 H 5.33 P 6.55 Gef. C 81.19 H 5.29 P 6.61

Vergleichspräparat 22: Zu 1.72 g (12.5 mmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid in 80 ml Ether tropfte man bei -80°C unter starkem Turbinieren während 2 h aus einem kühlbaren Tropftrichter 25 mmol 2-Lithiobiphenyl (aus 7 g 2-Iodbiphenyl und 25 mmol Butyllithium) in 70 ml Ether. Nach langsamem Auftauen und Rühren über Nacht wurden unter Eiskühlung 12.5 mmol 17 in 30 ml Ether zugegeben. Nach Hydrolyse versetzte man den nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand der organischen Phase mit 4 g (25 mmol) Brom in insgesamt 170 ml Methylenchlorid. Nach 20 min wurde der Ansatz in 12 g NaOH in Ethanol/Wasser (1:1) gegossen. Der nach Einengen verbliebene braune, halbfeste Rückstand lieferte nach Herauslösen wasserlöslicher Anteile durch Anreiben mit Methanol ein farbloses kristallines Material (1.1 g, 19%), Schmp. 220–225 $^\circ\text{C}$; aus Essigester nach Waschen mit Ether Schmp. 225–227 $^\circ\text{C}$ (Mischprobe und IR-Vergleich).

[224/76]