

Heterotriptycene; Strukturberechnungen und Kernresonanzrelationen

Dieter Hellwinkel*, Wolfgang Schenk und Wolfgang Blaicher

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

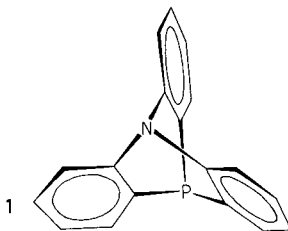
Eingegangen am 29. August 1977

Azaphosphatriptycene (**1**, **24**) können sowohl über Tris(lithiophenyl)amin-Derivate (**22b**, **23b**) wie auch in einer konventionelleren Dehydrobenzol-Synthese über geeignet substituierte *P*-Arylphenosphosphazine (wie z. B. **27**) dargestellt werden. Mittels eines vereinfachten Kraftfeldmodells werden relevante Strukturdaten einer Vielzahl von Heterotriptycenen berechnet. Die bisher bekannt gewordenen Röntgenstrukturanalysen aus dieser Verbindungsklasse konnten damit in wesentlichen Punkten ausgezeichnet reproduziert werden. Auf der Basis bekannter und berechneter Winkeldaten ließen sich einfache empirische Beziehungen zwischen Brückenkopf- ^{31}P - und ^{-13}C -Resonanzen und Brückenkopfwinkeln ableiten (Gleichungen I, II in Abb. 2, 3), mit denen $\delta^{31}\text{P}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für zahlreiche Triptycenen-Systeme vorhergesagt werden.

Heterotriptycenes; Structural Calculations and NMR Relations

Azaphosphatriptycenes (**1**, **24**) can be synthesized via tris(lithiophenyl)amine derivatives (**22b**, **23b**) as well as in a more conventional dehydrobenzene reaction starting with properly substituted *P*-aryphenosphosphazines (e.g. **27**). Relevant structural data for a variety of heterotriptycenes are calculated with the aid of a simplified force field model. For important structural features an excellent reproduction of known *X*-ray data is obtained. On the basis of known and calculated angle data simple empirical relationships between bridgehead ^{31}P - and ^{13}C -resonances and bridgehead angles are derived (equations I, II in figures 2, 3). $\delta^{31}\text{P}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values for numerous triptycene systems are predicted.

Im Zuge unserer Bestrebungen, ungewöhnliche Konformationen des pentakoordinierten Phosphors und seiner höheren Homologen zu realisieren¹⁾, haben wir vor einigen Jahren ein erstes Triptycenen-System mit Phosphor-Brückenkopf synthetisiert²⁾.



¹⁾ W. Schenk, Diplomarbeit, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968 und 1969.

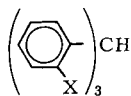
²⁾ D. Hellwinkel und W. Schenk, *Angew. Chem.* **81**, 1049 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 987 (1969).

Schon damals hatte sich gezeigt, daß Azaphosphatriptycen **1** (C.A.-Indexname: 5,10[1',2']Benzenophenophosphazin) nicht nur als potentielle Ausgangsverbindung zur Gewinnung von Phosphoranen des heute so genannten „Turnstile-Typs“³⁾ von Bedeutung war¹⁾, sondern auch selbst schon interessante stereochemische Aspekte bot.

Beispielsweise liegt der Phosphorresonanzwert von **1**, das als *ortho*-verbrücktes Triphenylphosphin-Derivat aufgefaßt werden kann, mit +80 ppm weit über dem von Triphenylphosphin (+5 bis +8 ppm)⁴⁾ in einem Bereich, der für gewöhnlich penta-koordinierten Phosphoranen^{5,6)} und sogar bestimmten hexakoordinierten Phosphat-Komplexen^{5,7)} vorbehalten ist.

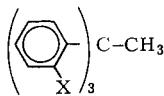
Synthesen

Um für die verschiedensten Heterotriptycene eine möglichst allgemein verwertbare Darstellungsreaktion auf der Basis eines einheitlichen Schlüsselreagenz-Typs zu finden, hatten wir uns ursprünglich auf die Tris(halogenphenyl)methan- bzw. -ethan-Systeme **2a** und **3a** konzentriert. Nach Umwandlung in die Trilithio-Derivate **2b** und **3b** sollten z. B. mit den Halogeniden einer Vielzahl von Hauptgruppen-Elementen die entsprechenden Heterotriptycene **4** erhältlich sein¹⁾.



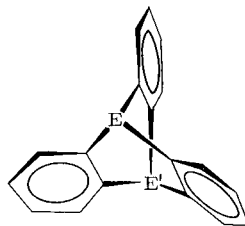
2a: X = I, Schmp. 194° C

b: X = Li



3a: X = I, Schmp. 205,5° C

b: X = Li



4: E, E' z. B.

N, P, As, Sb, Bi

RC, RSi, RGe, RSn, RPb

Zur Synthese der Triiod-Derivate **2a** und **3a**⁸⁾ nutzten wir die Iodoniumiodid-Methode⁹⁾, wie die folgenden Reaktionsschemata zeigen. Präparative Einzelheiten hierzu siehe Lit.¹⁾. Die Thermolyse von **9** lieferte neben 23% **2a** noch die Nebenprodukte **10** und **11**.

³⁾ F. Ramirez und I. Ugi, Adv. Phys. Org. Chem. **9**, 25 (1971), siehe dort weitere Literatur.

⁴⁾ L. Maier in G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, S. 130, Wiley, New York 1972.

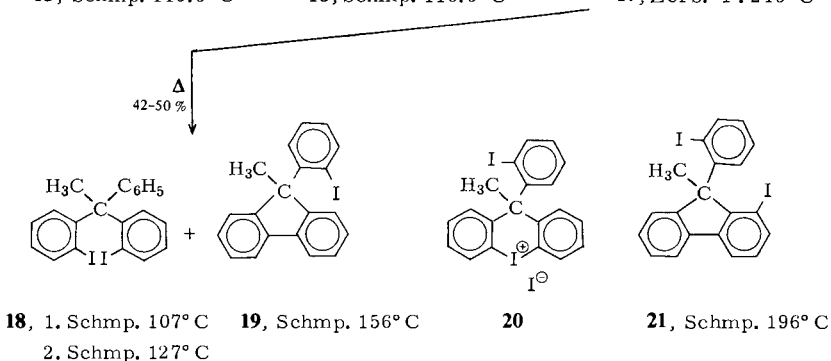
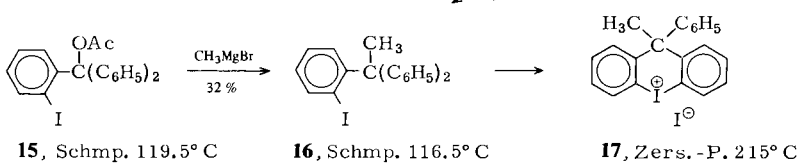
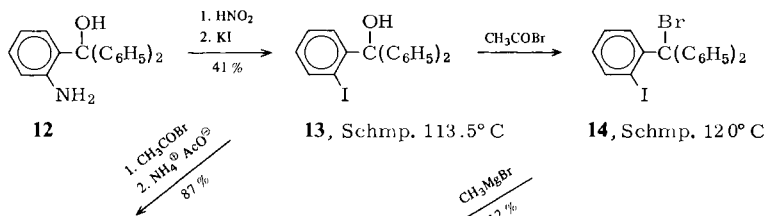
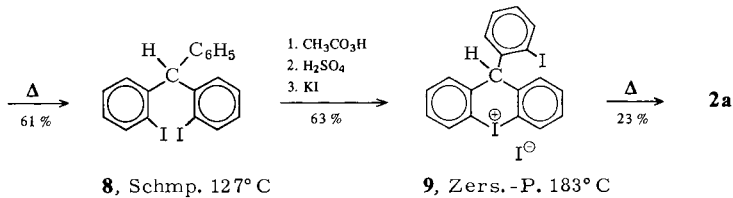
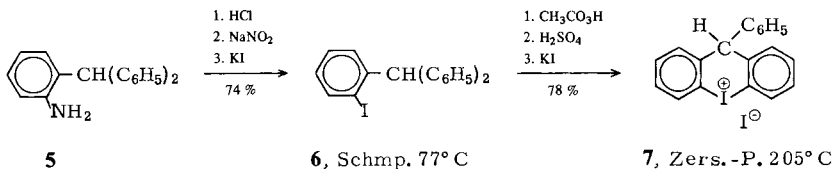
⁵⁾ D. Hellwinkel in Lit.⁴⁾, Vol. 3, S. 185.

⁶⁾ D. Hellwinkel, W. Lindner und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **107**, 1428 (1974).

⁷⁾ D. Hellwinkel und W. Krapp, Phosphorus **6**, 91 (1976).

⁸⁾ Über die Darstellung ähnlicher Dihalogen-Verbindungen auf anderem Wege ist kürzlich berichtet worden: F. Bickelhaupt, C. Jongsma, P. DeKoe, R. Lourens, N. R. Mast, G. L. VanMourik, H. Vermeer und R. J. M. Weustink, Tetrahedron **32**, 1921 (1976).

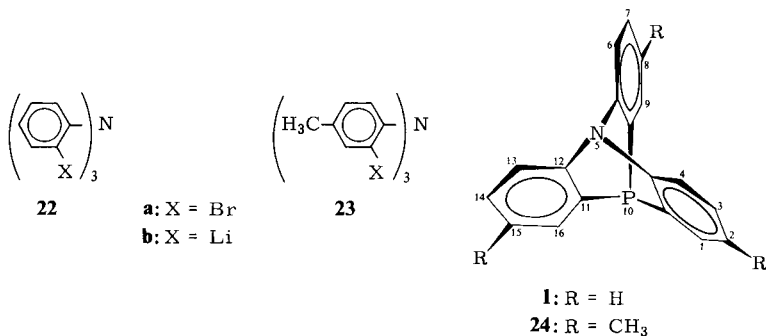
⁹⁾ J. Collette, D. McGreer, R. Crawford, F. Chubb und R. B. Sandin, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3819 (1956).



In gleicher Weise wie **2a** wurde auch 1,1,1-Tris(2-iodphenyl)ethan (**3a**) nach mehr oder weniger konventionellen Methoden¹⁰⁻¹⁴) synthetisiert. Als Nebenprodukt der Thermolyse **17** → **18** wurde hier 9-(2-Iodphenyl)-9-methylfluoren (**19**) isoliert, das sich glatt zum bekannten 9-Methyl-9-phenylfluoren¹⁵) abwandeln ließ.

Versucht man aus **18** ein **17** entsprechendes cyclisches Iodoniumsalz herzustellen, erhält man ein Gemisch aus **20** und **17** (Protodeiodierung^{11, 16}). Die Thermolyse des Gemisches **17** + **20** führte zu nur 2% reinem 1,1,1-Tris(2-iodphenyl)ethan (**3a**); daneben ließen sich noch 9-(2-Iodphenyl)-9-methylfluoren (**19**), sowie 1-Iod-9-(2-iodphenyl)-9-methylfluoren (**21**) isolieren.

Im Prinzip waren somit die Synthesen der Tris(iodphenyl)methan-Derivate **2a** und **3a** realisiert worden. Doch waren die Endausbeuten so gering, daß ein systematisches Weiterarbeiten auf dieser Basis wenig ratsam erschien, zumal auch orientierende Versuche zur Umsetzung von **2a**, **3a** mit drei Äquivalenten Butyllithium und anschließend mit Phosphortrichlorid bzw. Triphenylphosphit ohne greifbares Ergebnis blieben¹). Da wir aber nicht unbedingt auf $\text{HC}\leftarrow$ - bzw. $\text{H}_3\text{CC}\leftarrow$ -Brückenköpfe für unsere Heterotriptycenen-Modelle fixiert waren, wandten wir uns den besser zugänglichen Tris(bromphenyl)amin-Systemen zu. Tris(2-bromphenyl)amin (**22a**) selbst ist zu 55% aus Bis-(2-bromphenyl)amin¹⁷) und *o*-Dibrombenzol erhältlich. Noch bequemer läßt sich Tris(2-brom-4-methylphenyl)amin (**23a**) durch direkte Bromierung von Tri-*p*-tolylamin herstellen¹⁸). Das Trimethyl-Derivat **23a** bietet überdies den Vorteil dreier einfacher ¹H-NMR-Sonden.



Mit Butyllithium erhält man aus **22a** und **23a** die entsprechenden (unlöslichen) Trilithium-Verbindungen **22b** und **23b**, die sich mit Triphenylphosphit zu 22–30% der Azaphosphatriptycene **1** und **24**¹⁹) umsetzen lassen.

¹⁰) A. Baeyer, V. Villingen und H. Bassett, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3191 (1904).

¹¹) Nach C. S. Schoepfle, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1469 (1925).

¹²) T. M. Burton und E. F. Degering, J. Am. Chem. Soc. **62**, 227 (1940).

¹³) L. F. Fieser und H. Heymann, J. Am. Chem. Soc. **64**, 376, 381 (1942).

¹⁴) W. E. Bachmann, Organic Syntheses, Coll. Vol. III, S. 841, Wiley New York 1955.

¹⁵) P. M. G. Bavin, Can. J. Chem. **38**, 882 (1960).

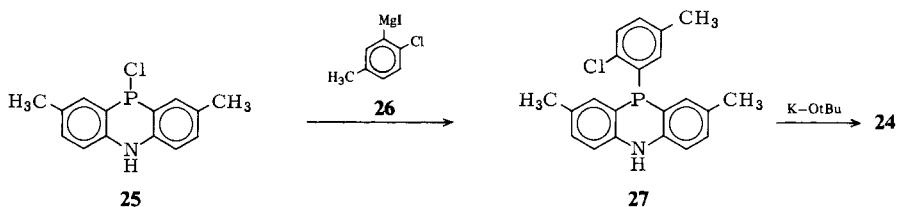
¹⁶) R. B. Sandin, J. Org. Chem. **34**, 456 (1969).

¹⁷) E. R. H. Jones und F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1965**, 786.

¹⁸) W. S. Kelley, L. Monack, P. T. Rogge, R. N. Schwartz, S. P. Varimbi und R. I. Walter, Liebigs Ann. Chem. **744**, 129 (1971).

¹⁹) Die einleitenden Versuche hierzu wurden von E. W. Turnblom durchgeführt.

Da diese Darstellungsmethode insbesondere für **24** nicht immer gut reproduzierbar war, wurde ein weiterer Weg auf der Basis einer Dehydrobenzol-Zwischenstufe entwickelt. Die Modellreaktion hierzu war erstmals von Wittig und Steinhoff²⁰⁾ zur Synthese des Azatriptycens herangezogen worden und ist mittlerweile auch zur Gewinnung des Azarsa-²¹⁾, Phospha-²²⁾, Arsa-²³⁾ und Stibatriptycens²³⁾ genutzt worden. In unserem Falle wurde dazu der aus Di-*p*-tolylamin und Phosphortrichlorid zugängliche Heterocyclus **25**²⁴⁾ mit überschüssiger Grignard-Verbindung **26** zu 10-(2-Chlor-5-methylphenyl)-5,10-dihydro-2,8-dimethylphenophosphazin (**27**) umgesetzt. Mit Kalium-*tert*-butylat erhielt man daraus bis zu 25% Azaphosphatriptycenen **24** (Indexname: 2,8,15-Trimethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazin).



Während der Grundkörper **1** erst bei 255°C schmilzt, zeigt das Trimethyl-Derivat **24** einen um mehr als 100°C verminderten Schmelzpunkt bei 140°C! Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die Resonanz der Methylgruppen (verbreitert) bei $\delta = 2.23$. Die aromatischen Protonen konnten auf Grund von Entkopplungsexperimenten eindeutig zugeordnet werden (Tab. 1).

Tab. 1. 60-MHz-¹H-NMR-Daten von **24** in CDCl₃ (unter Einstrahlung der Methylfrequenz)

	δ	J (Hz)
1-, 9-, 16-H	7.52 (dd)	$J_{1,3} = 2; J_{1,P} = 8'$
4-, 6-, 13-H	7.44 (d)	$J_{4,3} = 7.5$
3-, 7-, 14-H	6.97 (dd)	$J_{3,1} = 2; J_{3,4} = 7.5$
CH ₃	2.23 (s)	

Von besonderer Bedeutung erwiesen sich schließlich die ³¹P-Resonanzen von **1** und **24**, die mit +80 bzw. +78.7 ppm eine überraschend hohe Abschirmung des Phosphors verraten. Darauf wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Strukturbetrachtungen näher eingegangen.

Durch Umsetzung mit Brom in Chloroform und nachfolgende Hydrolyse lassen sich beide Azaphosphatriptycene **1** und **24** in die entsprechenden Phosphinoxide umwandeln, deren Schmelzpunkte sich wiederum drastisch unterscheiden (300–301°C bzw. 162°C).

²⁰⁾ G. Wittig und G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. **676**, 21 (1964).

²¹⁾ R. A. Earley und M. J. Gallagher, J. Chem. Soc. C **1970**, 158.

²²⁾ C. Jongsma, J. P. De Kleijn und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **30**, 3465 (1974).

²³⁾ C. Jongsma, J. J. De Kok, R. J. M. Weustink, M. Van der Ley, J. Bulthuis und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **33**, 205 (1977). Vgl. auch H. Vermeer, P. C. J. Kerenaer und F. Bickelhaupt, Liebigs Ann. Chem. **674**, 21 (1964).

²⁴⁾ G. O. Doak, L. D. Freedman und J. B. Levy, J. Org. Chem. **29**, 2382 (1964).

Mit Methylodid im Bombenrohr erhält man aus **1** und **24** die entsprechenden Methylphosphoniumsalze, die auch als Tetraphenylborate identifiziert wurden. Hier treten ebenfalls unerwartete Abschirmungen des Phosphors zutage ($\delta^{31}\text{P} \approx +5$ ppm), wenn man mit dem Methyltriphenylphosphonium-Kation vergleicht, dessen ^{31}P -Resonanzwert um -21 ppm liegt²⁵⁾. Zu erwähnen ist noch, daß die *P*-Methylgruppe des Methylphosphonium-tetraphenylborats von **24** mit $\delta = 1.29$ um über 2 ppm stärker abgeschirmt ist, als die des entsprechenden Triiodids mit $\delta \approx 3.50$. Dies ist ein Ausdruck der bekannten Shift-Wirkung des Tetraphenylborat-Anions²⁶⁾. Schließlich wurde **24** auch noch mit Choramin T in sein Tosylimin umgewandelt, das als Ausgangsprodukt zur Synthese höherkoordinierter Derivate dienen soll²⁷⁾.

Strukturdiskussion

Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen waren die bereits erwähnten unerwartet hohen positiven Phosphorresonanzwerte²⁸⁾ der Azaphosphatriptycene **1** und **24**, die inzwischen in ähnlichem Maße auch für Phospha-²²⁾ und Diphosphatriptycenen²⁹⁾ gefunden worden sind.

Zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und Bindungswinkel am Phosphin-Phosphor besteht ein direkter Zusammenhang insofern, als die Verkleinerung des Winkels eine Erhöhung des *p*-Charakters der Bindungen bzw. des *s*-Charakters des freien Elektronenpaares am Phosphor und somit ein Anwachsen des ^{31}P -Resonanzwertes mit sich bringt^{30, 31)}. Daß der auf dieser Grundlage seinerzeit²⁾ mit 93° berechnete Winkel für **1** so gut mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse³²⁾ ($\angle \text{CPC} = 93.3^\circ$) übereinstimmt, ist reiner Zufall. Wie eine genauere Inspektion zeigt, ist die diesbezügliche Gleichung^{30, 31)} wegen ihrer Exponential-Form für enger umgrenzte Verbindungsklassen so unspezifisch, daß $\delta^{31}\text{P}$ -Differenzen von *einer* Größenordnung in Winkelunterschiede von nur wenigen Zehntel Grad übersetzt werden und umgekehrt.

Es war daher angebracht, nachzuforschen, ob eventuell rein empirische Beziehungen dieser Art für speziellere Verbindungsklassen – wie die Phosphatriptycene – nicht praktikabler seien. Dazu mußte man allerdings Zugang zu den strukturellen Daten möglichst vieler Einzelsysteme dieses Typs haben, wie sie am exaktesten die Röntgenstrukturanalyse liefert. Solche Bestimmungen sind jedoch bisher für Triptycene nur vereinzelt durchgeführt worden. Um rasch wesentliche strukturelle Informationen über zahlreiche Phosphatriptycenen-Systeme zu erlangen, wendeten wir eine rechnerische Methode an. Als solche kam in erster Linie das auf *Westheimer*³³⁾ zurückgehende Kraft-

²⁵⁾ P. Beck in Lit.⁴⁾, Vol. 2, S. 254, 255.

²⁶⁾ G. P. Schiemenz und H. P. Hansen, *Angew. Chem.* **85**, 404 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 400 (1973).

²⁷⁾ Vgl. G. Wittig und D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* **74**, 76 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 53 (1962); G. Wittig und A. Maercker, *Chem. Ber.* **97**, 747 (1964); G. Wittig und D. Hellwinkel, ebenda **97**, 769, 789 (1964).

²⁸⁾ Nach dem neuesten IUPAC-Vorschlag (*Pure Appl. Chem.* **45**, 219 (1976)) sollen die Vorzeichenkonventionen für ^{31}P -Resonanzen vertauscht werden. Wir verwenden hier noch, wie bisher üblich, positive $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für stärkere Abschirmungen relativ zu 85proz. Phosphorsäure.

²⁹⁾ K. G. Weinberg und E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1801 (1971).

³⁰⁾ N. Muller, P. C. Lauterbur und J. Goldenson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3557 (1956).

³¹⁾ J. R. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 757 (1957).

³²⁾ D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 1899 (1976).

³³⁾ F. H. Westheimer in M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 523, Wiley, New York 1956.

feld- (force field, molecular mechanics) Verfahren³⁴⁾ in Frage. Die hohe Symmetrie der Triptycyl-Systeme, im Verein mit einigen plausiblen Näherungen, erlaubte es nun, ein sehr einfaches Kraftfeld-Modell anzuwenden, dessen numerische Berechnungen mit einem programmierbaren Taschenrechner bewältigt werden konnten. Im einzelnen sind wir von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

1. Bindungslängenänderungen sind energetisch so aufwendig, daß sie neben nicht zu großen Winkeldeformationen in erster Näherung vernachlässigbar sind, sofern auch keine allzu gravierenden van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten. Für die C–C-Abstände der Benzolringe wurden daher einheitlich 1.40 Å angesetzt, die C–E(E')-Bindungslängen entnahm man geeigneten Modellverbindungen vom Triphenyl- bzw. Tetraphenyl-Element-Typ (Literaturhinweise s. Tab. 2).

2. Da vor allem die Bindungswinkel an den Brückenköpfen der (Hetero)triptycyl-Systeme **4** interessierten, wurden die Berechnungen unter Konstanthaltung der Peripherie auf den Innenbereich der genannten Moleküle konzentriert. Das heißt, die realiter in gewissem Maße zwar auftretenden, für unsere Problematik aber irrelevanten potentiellen Verzerrungen der Benzolringe (in der Ebene) werden nicht berücksichtigt. Die relativen Spannungsenergien werden also nur aus den Winkeldeformationen (gemäß: $E_\omega = \sum \frac{k_\omega}{2} (\omega_0 - \omega)^2$) und van-der-Waals-Wechselwirkungen der (Dihetera)bicyclo[2.2.2]octan-Innengerüste errechnet (s. Abb. 1).

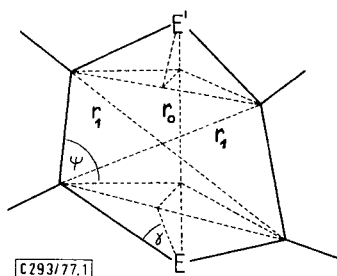


Abb. 1. Modellzeichnung zu Kraftfeldberechnungen

3. Biegunskraftkonstanten³⁵⁾ für Kohlenstoffwinkel sind neueren Arbeiten von Mislow³⁶⁾ bzw. Allinger³⁷⁾ entnommen. Für alle CCE- und CCE'-Winkel ($\omega_0 = 120^\circ$) wurde die gleiche Biegunskraftkonstante von $k_\omega = 1.53 \text{ kcal/mol} \cdot \text{grad}^2$ verwendet. Biegunskraftkonstanten für CE(E')C-Winkel stammen aus der Aufstellung von Koeppel³⁸⁾. Da in der Literatur für CSiC-Winkel sowohl größere³⁹⁾ als auch kleinere⁴⁰⁾ Biegunskraftkonstanten als für entsprechende CCC-Winkel angewendet wurden, haben wir für Kohlenstoff- und Silicium-Brückenköpfe vereinfachend gleiche Kraftkonstanten von $1.75 \text{ kcal/mol} \cdot \text{grad}^2$ angesetzt. Bei Ge-, Sn- und Pb-Brückenköpfen entschieden wir uns für die etwas kleineren Werte von $1.5 \text{ kcal/mol} \cdot \text{grad}^2$ ⁴¹⁾. In Heterotriptycylen **4** mit HE<<

³⁴⁾ N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).

³⁵⁾ Besondere Vorsicht ist bei der Übernahme von Biegunskraftkonstanten aus der Literatur geboten. Man findet die unterschiedlichsten, zum Teil auch fehlerhaften Dimensionen. Wir verwenden durchweg $\text{kcal/mol} \cdot \text{grad}^2$.

³⁶⁾ J. D. Andose und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2168 (1974).

³⁷⁾ N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).

³⁸⁾ G. W. Koeppel, D. S. Sagatys, G. S. Krishnamurthy und S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3396 (1967).

³⁹⁾ M. T. Tribble und N. L. Allinger, Tetrahedron **27**, 2147 (1972).

⁴⁰⁾ R. J. Quellerie, D. Baron, J. Stolfo, A. Rosenblum und P. Weber, Tetrahedron **28**, 2163 (1972).

⁴¹⁾ Zur Abstufung dieser Werte vgl. auch H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **268**, 177 (1952).

Brückenköpfen treten bei der konzertierten Änderung der drei CEC-Brückenkopf-Innenwinkel etwa gleichgroße Änderungen der drei CEH-Außenwinkel auf. Wir haben hier vereinfachend jeweils für alle Winkel die gleichen Biegunskonstanten genommen und somit für diese Brückenköpfe „Gesamtbiegunskonstanten“ (composite bending constants⁴²⁾ des Betrags $6 \cdot k_{\text{CEC}}$ verwendet. Entsprechend wurden dann für $\text{:E} \leftarrow \text{Brückenköpfe}$ der Elemente der fünften Hauptgruppe Gesamtbiegunskonstanten des Betrags $3 \cdot k_{\text{CEC}}$ benutzt. Als CEC-Norminnenwinkel der $\text{HE} \leftarrow \text{Brückenköpfe}$ der vierten Hauptgruppe kann man den für $\text{E} = \text{C}$ üblichen Wert von 110.6° ansetzen^{36, 37)}. Schwieriger ist dieses Problem für Brückenköpfe der fünften Hauptgruppe zu lösen. Es ist sicher nicht gerechtfertigt, hierfür die aus Röntgenstrukturuntersuchungen für Triarylphosphine⁴³⁾ und -arsine⁴⁴⁾ ermittelten CEC-Winkel von $102-103^\circ$ zu wählen, da hier sterische und eventuell auch Resonanzwechselwirkungen bereits für Winkelaufweitungen gesorgt haben⁴⁵⁾. Wir haben daher u. a. unter Berücksichtigung der Winkel für Trimethylphosphin (99° ⁴⁶⁾), Trimethylarsin (96° ⁴⁷⁾) und eines Triethinylarsins (96.1° ⁴⁸⁾) mit CPC- und CasC-Normwinkeln von 98 bzw. 97° operiert. Für Ar_3N -Einheiten haben wir einen CNC-Normwinkel von 107° zugrundegelegt (CNC-Winkel von Trimethylamin: 109° ⁴⁹⁾). Als CBiC-Normwinkel des Bismut-Brückenkopfes halten wir den gemessenen Winkel des Triphenylbismuts (94°)⁵⁰⁾ für durchaus realistisch; im Falle des Antimons wurde ein zwischen As und Bi liegender CSbC-Normwinkel von 95.5° abgeschätzt.

Tab. 2. Eingabedaten zur Winkelberechnung von Heterotriptycenen

Brückenkopf >E(E')	Abstände (Å); Modellverbindung $\text{C}-\text{E(E')}$	Biegunskonstante (kcal/mol \cdot grad ²) $k(\text{C}-\text{E(E')}-\text{C})$	Normwinkel (Grad) $\text{>}(\text{C}-\text{E(E')})-\text{C}$
N	1.46 (24) ³²⁾	0.0377 ³⁸⁾	107
P	1.83; Ph_3P ⁴³⁾	0.0328 ³⁸⁾	98
As	1.96; Ar_3As ⁴⁴⁾	0.0335 ³⁸⁾	97
Sb	2.12 ⁴¹⁾	0.0289 ³⁸⁾	95.5
Bi	2.24; Ph_3Bi ⁵⁰⁾	0.0289 ^{b)}	94
CH	1.53; Ph_3CH ⁵¹⁾	0.0175 ^{36, 37)}	110.6
SiH	1.86; NpPhMeSiH ⁵²⁾	0.0175 ^{b)}	110.6
GeH	1.95; Ph_4Ge ⁵³⁾	0.0150 ^{b)}	110.6
SnH	2.14; Ph_4Sn ⁵⁴⁾	0.0150 ^{b)}	110.6
PbH	2.19; Ph_4Pb ⁵⁵⁾	0.0150 ^{b)}	110.6

^{a)} Angenommen anhand der äquatorialen Sb-C-Abstände verschiedener Derivate des pentakkoordinierten Antimons⁵⁶⁾.

^{b)} Angenommen.

⁴²⁾ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, S. 448, Wiley, New York 1965.

⁴³⁾ J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1020.

⁴⁴⁾ J. Trotter, *Can. J. Chem.* **41**, 14 (1963).

⁴⁵⁾ Vgl. auch die Winkelaufweitung in Trimesitylphosphin: J. F. Blount, C. A. Maryanoff und K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 913.

⁴⁶⁾ L. Maier in *Lit.*⁴⁾, S. 124.

⁴⁷⁾ H. D. Springall und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 996 (1938); D. R. Lide, *Spectrochim. Acta* **15**, 473 (1959).

⁴⁸⁾ D. Mootz und W. Look, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 244 (1968).

⁴⁹⁾ *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, S. 236, Pergamon Press, Oxford 1973.

⁵⁰⁾ D. M. Hawley und G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2059.

⁵¹⁾ C. Riche und S. Pascard-Billy, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1874 (1974).

4. Nichtbindende Wechselwirkungen wurden für die Abstände r_0 und r_1 berücksichtigt (Abb. 1). Dazu wurde folgende von Allinger⁵⁷⁾ angegebene Beziehung verwendet:

$$E_{\text{vdw}} = \varepsilon \left[-2.25 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 + 8.28 \cdot 10^5 \exp \left(-\frac{r}{0.0736 r^*} \right) \right] (\text{kcal/mol})$$

r = Abstand der wechselwirkenden Atome, r^* = Summe der van-der-Waals-Radien, $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$. Die Parameter r^* und ε sind einer ebenfalls von Allinger angegebenen Tabelle³⁴⁾ zu entnehmen, die linear extrapoliert wurde (Tab. 3).

Tab. 3. Van-der-Waals-Konstanten r^* (Å); ε (kcal/mol)

C	N
1.85 (0.030) sp ²	1.70 (0.038)
1.75 (0.041) sp ²	
Si	P
2.10 (0.137)	2.05 (0.157)
Ge	As
2.25 (0.198)	2.20 (0.226)
Sn	Sb*
2.40 (0.272)	2.35 (0.306)
Pb*	Bi*
2.55 (0.346)	2.50 (0.386)

* Extrapolierte Werte.

5. Wie anhand der Modellzeichnung (Abb.) abgeleitet werden kann, lassen sich bei fixierten regulären Benzoleinheiten und vorgegebenen Bindungslängen C–C, C–E und C–E' alle übrigen Abstände und Bindungswinkel als Funktion nur zweier unabhängig variabler Winkel ausdrücken. Wir haben als unabhängige Variablen die Winkel ψ und γ gewählt und diese in Viertelgrad-Schritten variiert. Zu jedem Parametersatz wurde dann die Summe aus Ringspannungs- und van-der-Waals-Energie gebildet, die bei einem bestimmten Winkelpaar ψ , γ ein Minimum (V_{min}) durchläuft.

Ergebnisse

Anhand der Röntgenstrukturdaten des Triptycens⁵⁸⁾, Diphosphatriptycens⁵⁹⁾ und eines Azaphosphatriptycens³²⁾ wurde zunächst die Brauchbarkeit dieses sehr vereinfachten Kraftfeldmodells geprüft. Wie Tab. 4 zeigt, weichen die mit den Modellabständen C–C = 1.53 Å (Triphenylmethan⁵¹⁾, C–P = 1.83 Å (Triphenylphosphin⁴³⁾ und C–N = 1.46 Å (**24** selbst³²⁾) berechneten Innenwinkel unserer Heterotriptycene nur

⁵²⁾ Y. Okaya und T. Ashida, Acta Crystallogr. **20**, 461 (1966).

⁵³⁾ P. C. Chieh, J. Chem. Soc. A **1971**, 3243; A. Karipides und D. A. Haller, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 2889 (1972).

⁵⁴⁾ P. C. Chieh und J. Trotter, J. Chem. Soc. A **1970**, 911.

⁵⁵⁾ V. Busetti, M. Mammi, A. Signor und A. Del Pra, Inorg. Chim. Acta **1**, 424 (1967).

⁵⁶⁾ C. Brabant, B. Blanck und A. L. Beauchamp, J. Organomet. Chem. **82**, 231 (1974); C. Brabant, J. Hubert und A. L. Beauchamp, Can. J. Chem. **51**, 2952 (1973); A. L. Beauchamp, M. J. Bennett und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6675 (1968).

⁵⁷⁾ D. H. Wertz und N. L. Allinger, Tetrahedron **30**, 1580 (1974).

⁵⁸⁾ K. Anzenhofer und J. J. De Boer, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. **131**, 103 (1970).

⁵⁹⁾ D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 2427 (1976).

Tab. 4. Vergleich experimenteller mit berechneten Strukturdaten für einige Triptycenen-Systeme

Brückenköpfe $\geq E, \geq E'$		CEC	Winkel (Grad)			Abstände (Å)	
			CE'C	CCE	CCE'	C-E	C-E'
C, C	Ber.	105.5	105.5	113.2	113.2	—	—
	Gef. ⁵⁸⁾	105.3	105.3	113.1	113.1	1.534	1.534
P, P	Ber.	97.0	97.0	120.1	120.1	—	—
	Gef. ⁵⁹⁾	97.0	97.0	120.3	120.3	1.840	1.840
P, N	Ber.	93.5	107.1	115.3	119.2	—	—
	Gef. ³²⁾	93.5	107.0	115.6	119.0	1.823	1.460

unwesentlich von den experimentellen Werten ab. Weiterhin belegt der Vergleich mit den experimentellen Bindungslängen, daß konstant gehaltene Modell-Bindungslängen durchaus als Grundlage sehr einfacher und doch überraschend genauer Berechnungen relevanter Strukturelemente von Heterotriptycenen dienen können. Die Ergebnisse derartiger Berechnungen für eine Vielzahl von (Hetero)triptycenen-Systemen sind in Tab. 5 wiedergegeben. Allenfalls bei den Verbindungen mit größeren Heterobrückenköpfen der höheren Perioden könnten die Berechnungen gegebenenfalls stärker von der Realität abweichen, da hier unsere Ansätze bezüglich der Normabstände und Normwinkel durch zu wenig experimentelles Material belegt sind. Auch könnte nun wegen der größeren van-der-Waals-Wechselwirkungen die Berücksichtigung von Abstandsänderungen notwendig werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß wir hier keine exakten Berechnungen bis ins kleinste Strukturdetail vorlegen wollen, sondern uns unter Konstanzhaltung der Molekülperipherie (mit symmetrischen Benzo-Einheiten) lediglich für systematische Trends im Molekülinneren und speziell für die Brückenkopfwinkel interessieren.

Wenn auch den in Tab. 5 ebenfalls angegebenen Absolutwerten der minimalen Spannungsenergien (V_{\min}) wegen der weitgehenden Näherungen keine größere Bedeutung zukommt, so sollten doch aus ihren Abstufungen brauchbare Hinweise auf die relativen Stabilitäten der entsprechenden Heterotriptycene zu entnehmen sein.

Die Berechnungen haben überdies gezeigt, daß bei den Brückenkopfpaaungen $E, E' = N, N$; N, P ; N, As ; N, Sb ; N, Bi ; N, C ; N, Si ; C, P ; C, As ; C, Sb sowie P, P und As, P bereits durch Winkelspannungsminimierung allein Winkelwerte erhalten werden, die nach zusätzlicher Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkungen nur um weniger als 1° zu korrigieren sind. Hinsichtlich der Brückenkopfbindungswinkel bestätigen die Berechnungen unsere Erwartungen, daß die Winkel eines bestimmten Brückenkopfes bei Vergrößerung des gegenüberliegenden Brückenkopfes anwachsen.

Nun können wir uns wieder dem Ausgangspunkt der strukturellen Überlegungen zuwenden, die ja darauf gerichtet waren, einen einfachen empirischen Zusammenhang zwischen Kernresonanzabsorption und Bindungswinkel des Phosphors in Phosphatriptycenen aufzufinden. Bisher sind $\delta^{31}P$ -Werte für drei Triptycene mit P-Brückenkopf bekannt geworden: Azaphosphatriptycenen (1) $\delta^{31}P = +79$ bzw. $+80^{2)}$; Phosphatriptycenen (4, $E = P, E' = CH$) $\delta^{31}P = +65^{22)}$ und Diphosphatriptycenen (4, $E = E' = P$) $\delta^{31}P = +43^{29)}$. Für Diphosphatriptycenen⁵⁹⁾ und Azaphosphatriptycenen³²⁾ sind die Röntgenstrukturdaten bestimmt worden, für Phosphatriptycenen können wir den Brückenkopf-Winkel

unseren Kraftfeldberechnungen (Tab. 5) entnehmen. Man erhält eine sehr gut lineare Beziehung, wenn man jeweils die chemische Verschiebung des Phosphors gegen den Logarithmus naturalis des CPC-Winkels aufträgt (Abb. 2).

Offensichtlich spielt hier bei gleichartiger unmittelbarer (Aryl)Verknüpfung des Phosphors für die Phosphorresonanz nur der CPC-Winkel eine bestimmende Rolle. Elektro negativitätsunterschiede der Gegenbrückenköpfe scheinen hingegen von untergeordneter

Tab. 5. Berechnete Struktur- und Kernresonanzdaten für Triptycenen-Systeme des Typs 4

Brückenköpfe $\geq E, \geq E'$	Berechnete Winkel (Grad)				Minimale Spannungs- energie (kcal/mol) V_{\min}	Vorhersagen für $\delta^{31}\text{P}, \delta^{13}\text{C}$
	CEC	CE/C	CCE	CCE'		
P, N	93.5	107.1	115.3	119.2	5.03	80*
P, P	97.0	97.0	120.1	120.1	2.11	43*
P, As	98.5	94.5	121.5	119.5	2.71	29.0
P, Sb	99.9	91.0	123.1	119.3	3.82	15.5
P, Bi	100.6	88.0	124.3	119.7	5.25	8.9
P, CH	95.0	107.4	116.1	117.0	4.67	64.8*, 59.74*
P, SiH	99.1	101.5	120.8	114.3	9.02	23.2
P, GeH	99.7	99.0	122.1	114.6	11.66	17.4
P, SnH	101.8	95.5	124.1	113.5	17.92	-2.5
P, PbH	101.9	93.5	124.5	114.5	21.79	-3.5
CH, N	104.0	105.0	112.3	115.9	10.45	50.68*
CH, As	108.4	92.0	118.5	115.8	4.88	63.51
CH, Sb	110.0	88.5	119.7	115.6	5.38	69.35*
CH, Bi	110.6	85.5	120.8	115.9	6.35	71.19
CH, CH	105.5	105.5	113.2	113.2	10.64	54.18*
CH, SiH	109.0	99.0	117.9	110.6	14.53	65.52
CH, GeH	109.5	96.5	119.2	110.8	16.53	67.24
CH, SnH	111.9	92.5	120.1	110.2	22.88	76.16
CH, PbH	111.6	91.5	121.8	109.7	26.33	74.98
N, N	104.0	104.0	114.5	114.5	9.14	-
N, As	108.4	90.5	120.4	115.0	6.10	-
N, Sb	109.6	86.5	121.8	115.3	7.41	-
N, Bi	110.6	84.0	122.6	115.2	8.87	-
N, SiH	108.9	97.5	120.0	109.8	17.19	-
N, GeH	109.3	95.0	121.4	109.9	19.51	-
N, SnH	111.6	91.0	122.5	109.3	27.34	-
N, PbH	111.6	89.5	123.2	109.6	30.93	-
As, As	95.5	95.5	121.3	121.3	2.92	-
Sb, Sb	94.0	94.0	122.4	122.4	3.81	-
Bi, Bi	92.5	92.5	123.5	123.5	5.72	-
SiH, SiH	103.0	103.0	115.4	115.4	12.91	-
GeH, GeH	101.0	101.0	117.0	117.0	16.85	-
SnH, SnH	99.5	99.5	118.2	118.2	20.51	-
PbH, PbH	97.5	97.5	119.8	119.8	29.66	-

* Gemessene Werte.

Bedeutung zu sein. Über die Beziehung (I) (s. in Abb. 2) lassen sich nun mit Hilfe der Winkeldaten von Tab. 5 die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte aller dort aufgeführter Phosphatriptycensysteme vorhersagen. Diese Erwartungswerte sind in der letzten Spalte von Tab. 5 angegeben.

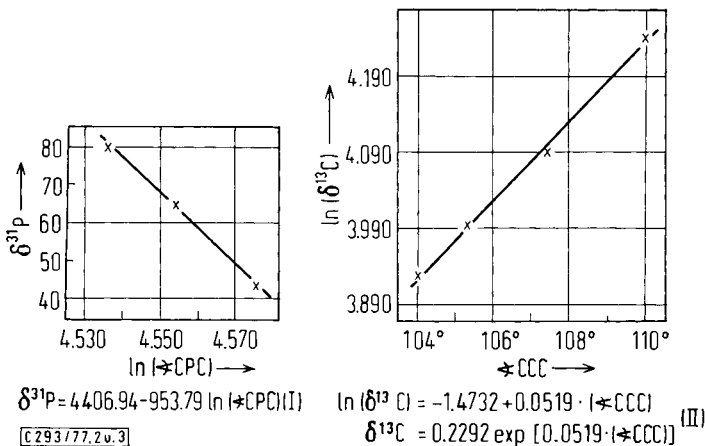


Abb. 2 (links). Zusammenhang zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und CPC-Winkel bei Heterotriptycenen
 Abb. 3 (rechts). Zusammenhang zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und Bindungswinkel der C-Brückenköpfe in (Hetero)triptycenen

Da mittlerweile schon eine ganze Reihe von Monoheterotriptycenen bekannt ist, prüfen wir auch, ob für die ^{13}C -Resonanzen der Kohlenstoffbrückenköpfe ein ähnlich einfacher Zusammenhang mit den entsprechenden Bindungswinkeln wie im Falle des Phosphors formuliert werden kann. Dies ist in der Tat der Fall.

Tab. 6. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und Winkel der C-Brückenköpfe in Heterotriptycenen

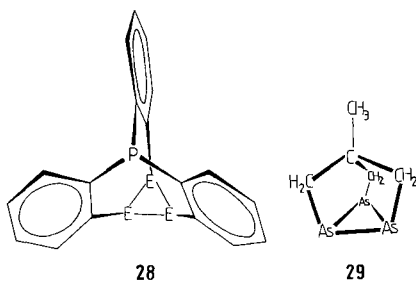
Brückenköpfe >E, >E'	$\delta^{13}\text{C}$	Brückenkopfwinkel (Grad)
CH, N	50.68	104.0
CH, CH	54.18	105.5
CH, P	59.74	107.4
CH, Sb	69.35	110.0

Trägt man, wie in Abb. 3, die natürlichen Logarithmen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegen die zugehörigen Brückenkopfwinkel auf, so erhält man auch hier eine sehr gut lineare Beziehung (II), die die Vorhersage weiterer Brückenkopf- ^{13}C -Resonanzen in der Heterotriptycenenreihe erlaubt (letzte Spalte in Tab. 5).

Es bleibt abzuwarten, ob sich die Beziehungen (I) und (II) auch bei Triptycenen bewähren, die als Gegenbrückenköpfe höherperiodische Elemente aufweisen, deren größere van-der-Waals-Radien eine entsprechende stärkere Überlappung mit den van-der-Waals-Radien der Sondenbrückenköpfe mit sich bringen.

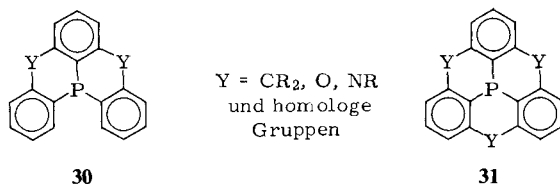
Ausblick

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, ist selbst bei Phosphatriptycenen mit den größtmöglichen einatomigen Gegenbrückenköpfen nur ein maximaler CPC-Winkel von etwa 102° erreichbar. Das bedeutet, Beziehung (I) kann lediglich innerhalb des recht engen CPC-Winkelbereichs von ca. $93-102^\circ$ getestet werden [ähnliche Überlegungen gelten für Beziehung (II)!]. Gerade der Bereich jenseits von 102° wäre aber von besonderem Interesse, da hier gemäß (I) sogar stark negative Phosphor-Resonanzen für die Triarylphosphin-Struktureinheit zu erwarten sind. Wir haben daher Vorstellungen entwickelt, zur Vergrößerung der Gegenbrückenköpfe Atomcluster trigonaler Symmetrie einzubringen, was zu Verbindungen des Typs **28** führen sollte. Diese Vorstellungen nehmen durchaus Bezug auf reale Modellsubstanzen.



So könnten beispielsweise geeignete 1,2,3-Triphenylcyclopropan-Derivate zur Herstellung von **28** mit $E = CH$ herangezogen werden. In der Phosphorreihe ist im 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphosphiran⁶⁰⁾ eine realistische Basis für ein Derivat **28** mit $E = P$ gegeben. Auch in der Arsenreihe kann im Hinblick auf das überraschend stabile Triarsiran-Derivat **29**⁶¹⁾ mit der Existenzfähigkeit des Verbindungstyps **28** mit $E = As$ gerechnet werden.

Andererseits halten wir nach unseren Erfahrungen mit entsprechenden Stickstoff-Heterocyclen⁶²⁾ auch die ganz andersartig *ortho*-verbrückten Triarylphosphin-Typen **30** und **31** für prädestiniert, CPC-Winkel $> 103^\circ$ auszubilden.



⁶⁰⁾ M. Baudler und M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 37 (1973).

⁶¹⁾ J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. **86**, 646 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 601 (1974). Kristallstruktur: G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und J. Ellermann, ebenda **90**, 133 (1978); ebenda **17**, 135 (1978).

⁶²⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **104**, 1001 (1971); **107**, 616 (1974); S. Bamberger, D. Hellwinkel und F. A. Neugebauer, ebenda **108**, 2416 (1975); vgl. auch D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, ebenda **109**, 2770 (1976).

Rohe Schätzungen haben bereits gezeigt, daß in Verbindungen der Typen **28**, **30** und **31** tatsächlich CPC-Winkel von sogar $>110^\circ$ auftreten können, was wir gegenwärtig experimentell sowie durch genauere Berechnungen zu überprüfen suchen.

Diese Arbeiten wurden mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rh., unterstützt. Für die ^1H - und ^{31}P -Entkoppelungsexperimente sind wir den Herren *W. Warth* und Prof. Dr. *A. Mannscheck*, Regensburg, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Apparat W. Büchi. — Molekülmassen: Osmometer 301 A, Mechrolab Inc. — Massenspektren: Atlas CH4. — IR (KBr): Perkin-Elmer 221. — UV: Unicam SP 800. — ^1H -NMR (Standard TMS): Varian A60; Bruker HX-90. — ^{31}P - (Standard 85proz. Phosphorsäure) und ^{13}C -NMR (Standard TMS): Varian HR 60, Bruker HX-90. — Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, Merck, Darmstadt. — DC: Silicagel G. — *n*-Butyllithium: Metallgesellschaft AG; Arbeiten mit metallorganischen Reagenzien wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. — Etherische Solventien wurden über Lithiumaluminiumhydrid direkt in die Reaktionsgefäße destilliert. — Die Kraftfeldberechnungen wurden mit dem programmierbaren Taschenrechner HP 65, Hewlett-Packard, durchgeführt.

Tris(2-bromphenyl)amin (22a) (*C. A.-Indexname: N,N-Bis(2-bromphenyl)-2-bromobenzene-amine*): 20 g (61.2 mmol) Bis(2-bromphenyl)amin¹⁷⁾, Schmp. 60°C , werden mit 24 ml (47.2 g, 200 mmol) *o*-Brombenzol, 16.0 g (115.7 mmol) Kaliumcarbonat und 1.0 g (15.7 mmol) Kupferbronze 50 h bei einer konstanten Innentemp. von 180°C (Thermostat) gehalten. Nach dem Abkühlen wird drei- bis viermal mit Benzol/Chloroform (1:1) ausgekocht (Gesamtvolumen ca. 1 l). Nach Trocknen der vereinigten Extrakte über Calciumchlorid wird filtriert, mit 100 ml Chloroform nachgespült und das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Überschichten mit 30–40 ml Aceton tritt Kristallisation ein, worauf man die gelblich-weiße Substanz absaugt und den Niederschlag mit 20 ml Aceton nachbehandelt: 14.5 g, Schmp. $178\text{--}180^\circ\text{C}$. Aus den Mutterlaugen kristallisieren nach 12 h Stehenlassen bei 0°C nochmals 1.5 g, Schmp. 170°C , aus. Beide Fraktionen werden gemeinsam chromatographiert (Benzol/Petrolether 40/60°C 1:5). Ausb. 11.65 g (39%), Schmp. $183\text{--}185^\circ\text{C}$, aus Aceton Schmp. $185.5\text{--}186^\circ\text{C}$.

MS, *m/e* (rel. Int., %): 479 (100), 399 (0.8), 321 (80), 242 (16) [121 (64)], 241 (34) [120 1/2 (38)], 240 (8) [120 (7)], 239 (3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{N}$ (482.0) Ber. C 44.85 H 2.51 Br 49.73 N 2.91
Gef. C 45.02 H 2.50 Br 49.68 N 2.72

*Tris(2-brom-4-methylphenyl)amin (23a)*¹⁸⁾ (*C. A.-Indexname: 2-Bromo-N,N-bis(2-bromo-4-methylphenyl)-4-methylbenzeneamine*) wurde nach Literaturangaben aus Tri-*p*-tolylamin⁶³⁾ hergestellt.

Azaphosphatriptycen (1) (*5,10[1',2']Benzenophenophosphazin*): In einem 150-ml-Schlenkrohr werden 4.0 g (8.30 mmol) **22a** in ca. 65 ml absol. Ether suspendiert. Man kühlt mit Eiswasser und fügt 25.60 mmol Butyllithium in Pentan zu. Hierbei geht **22** fast augenblicklich in Lösung. Man entfernt die Kühlung, wobei die ersten Kristalle von Tris(2-lithiophenyl)amin (**22b**) auszufallen beginnen. Nach 7 h überführt man die Suspension in einen der zwei Tropftrichter (Rührmagnet), die einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler aufgesetzt sind. Im Dreihalskolben befinden sich ca. 600 ml THF/Ether (1:1) und ein Rührmagnet. Im zweiten Tropftrichter werden 2.2 ml (8.30 mmol)

⁶³⁾ R. I. Walter, J. Am. Chem. Soc. **70**, 5999 (1955).

destilliertes Triphenylphosphit mit Ether ebenfalls auf ein Volumen von 80 ml aufgefüllt. Bei Raumtemp. tropft man nun die Suspension von **22b** und die Lösung von Triphenylphosphit unter intensivem Rühren innerhalb 1 h gleich schnell in das Ether-THF-Gemisch. Danach hat die getrübbte Lösung eine gelbe Farbe angenommen. Man rührt 15 min bei Raumtemp. und hält noch 12 h unter Rückfluß (rötlich-gelbe Lösung, wenig Niederschlag). Nach Hydrolyse mit 40 ml ethanol. Salzsäure wird im Rotationsverdampfer i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, wobei ein gelbliches Öl anfällt. Man gibt 100 ml Chloroform hinzu, dampft ein, um die letzten Reste an Feuchtigkeit azeotrop zu entfernen, und löst das erhaltene Öl nochmals in Chloroform. Hierbei bleibt Lithiumchlorid zurück, von dem abfiltriert wird. Das nach Eindampfen des Filtrates anfallende gelbliche Öl scheidet bereits beim Anreiben die ersten Kristalle aus und kristallisiert nach Übersichten mit 6 ml Ethanol vollständig. Nach Absaugen der farblosen Nadeln und Nachwaschen mit 4 ml Ethanol erhält man 573 mg **1**, Schmp. 254–255°C. Die gesammelten Mutterlaugen werden mit 200 ml Ether/Benzol (1:1) versetzt, worauf man mit 2 N NaOH und 100 ml Wasser wäscht. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende rötliche Öl kristallisiert beim Anreiben. Es wird mit 3 ml Ethanol überschichtet, wonach man die farblosen Kristalle absaugt: 100 mg, Schmp. 252–254°C, Gesamtausb. 673 mg (30%). Aus Ethanol Schmp. 255–255.5°C. Keine Depression mit Azatriptycen (Schmp. 266–267°C).

MS, *m/e* (rel. Int., %)²: 273 (67) [136 1/2 (10), 91 (0.2)], 272 (100) [136 (10), 90 2/3 (0.1)], 271 (4) [135 1/2 (7.8), 90 1/3 (0.1)], 270 (9.3) [135 (10.5)], 269 (1.6) [134 1/2 (2.1), 89 2/3 (<0.1)], 241 (8) [120 1/2 (1.8)], 214 (0.7) [107 (1.7)], 213 (0.7). — ¹H-NMR (CS₂): δ = 6.75–7.80 (m). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +80; (THF) +79. — UV (Chloroform): λ_{max} = 247.5 nm (lg ε = 3.57), sh ≈ 279 (2.94), (Ethanol): 216.5 (4.31), sh ≈ 245 (3.35).

C₁₈H₁₂NP (273.3) Ber. C 79.11 H 4.42 N 5.13 P 11.34

Gef. C 79.23 H 4.34 N 5.19 P 11.40

Molmasse 300.0, 274.2 (osmometr. in 1,2-Dichlorethan)

Azaphosphatriptycen-P-oxid: Zu 200 mg (0.734 mmol) **1** in 20 ml Chloroform wird bei Raumtemp. eine Lösung von 0.05 ml Brom (1 mmol) in 15 ml Chloroform getropft. Nach 30 min Rühren fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach Abziehen des Solvens verbleibt eine gelb-rötliche Festschubstanz. Reaktion mit Kaliumhydroxid in Ethanol und Zugabe von ca. 200 ml Wasser liefern farbloses Produkt, das mit Chloroform (500 ml) aufgenommen wird. Nach Trocknen (Natriumsulfat) und Abziehen des Lösungsmittels erhält man rohes, leicht rötliches *P*-Oxid: 212.4 mg (97%), Schmp. 290–295°C, aus Ethanol (25 ml auf 3 ml eingedampft) 115 mg (50%), Schmp. 300–301°C.

IR: ν_{P=O} 1250 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} = 220 nm (lg ε = 3.98), sh ≈ 238 (3.67).

C₁₈H₁₂NPO (289.3) Ber. C 74.74 H 4.18 N 4.84 P 10.71

Gef. C 74.85 H 4.25 N 4.70 P 10.84

P-Methylazaphosphatriptycenium-iodid: 352.5 mg (1.29 mmol) **1** werden mit 10 ml Methyljodid im Bombenrohr 12 h auf 100°C erhitzt. Nach Abziehen des Methyljodids erhält man 532.2 mg (99%) Methoiodid, Schmp. 279–283°C (Zers.) (Mit I₃⁻ verunreinigt). — ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): CH₃ δ = 3.32 (d, J_{HP} = 15.5 Hz), arom. H 7.20–8.20 (m). — ³¹P-NMR (Trifluoressigsäure): δ = +4.80.

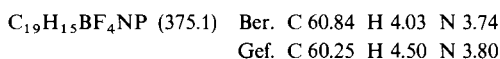
C₁₉H₁₅INP (415.2) Ber. C 54.96 H 3.64 N 3.37 P 7.46 I 30.56

Gef. C 52.42 H 3.54 N 2.91 P 7.27 I 32.18

P-Methylazaphosphatriptycenium-tetrafluoroborat: 160 mg (0.39 mmol) *P*-Methylazaphosphatriptycenium-iodid in 100 ml 1,2-Dichlorethan werden mit 91.3 mg (47.0 mmol) wasserfreiem Silbertetrafluoroborat in 8 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Es fällt momentan ein dichter Niederschlag von Silberiodid aus. Nach 2 h Rühren unter Lichtausschluß wird abfiltriert und die Lösung

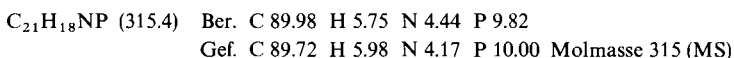
⁶⁴⁾ G. DeLaire, C. Girard und P. Chapoteaut, Liebigs Ann. Chem. **140**, 344 (1966).

eingedampft. Hierbei muß zweimal von Trübungen abfiltriert werden. Aus 3 ml der leicht rötlichen Lösung kristallisieren schließlich 26.7 mg (18%) Tetrafluoroborat, Schmp. 296–300°C (Zers.). Aus 3 ml Ethanol: 19.8 mg (14%), Schmp. 300–303°C (Zers.).



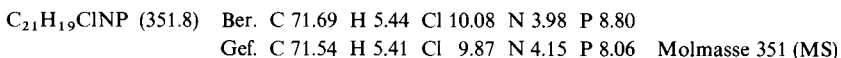
2,8,15-Trimethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazin (24)

a) Wie bei der Darstellung des Grundkörpers **1** wird aus 10 g (19.08 mmol) **23a** in 230 ml Ether mit 60 mmol Butyllithium in Pentan das Trilithio-Derivat **23b** hergestellt. Dieses sowie 5 ml (19 mmol) Triphenylphosphit in 250 ml Ether tropft man in gleichen Raten in 1 l Ether. Nach Beendigung der Zugabe (≈ 1 h) wird 12 h unter Rückfluß gekocht. Der Ether wird darauf abrotiert und der Rückstand über Kieselgel 0.05–0.2 chromatographiert (Säulendurchmesser 3 cm, Füllhöhe 50 cm, Laufmittel Benzol). Aus Ethanol 1.7 g (28%) feine, farblose Kristalle, Schmp. 136°C. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +78.7$.



b) Aus **27**: Nachdem mit einem großen Magnetührer 5.0 g (14.2 mmol) **27** mit 10 g (89 mmol) Kalium-*tert*-butylat unter Stickstoff gut vermischt waren, wurde das unter Ölpumpenvak. stehende Sublimationsgefäß rasch in ein 360°C heißes Bad getaucht. Explosionsartig flog eine weiße Staubwolke auf und ließ sich am Kühlfinger nieder. Nach etwa 5 min hatte sich überschüss. *t*-BuOK am Boden des Kolbens zu einer schwarzen Masse zersetzt. Hier wurde abgebrochen, der weiße Flaum mit Ether vom Kühlfinger abgespült, mit verd. Salzsäure neutralisiert und die wäbr. Phase mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten und getrockneten Etherextrakte wurden chromatographiert (Laufmittel Toluol). Aus Methanol 1.1 g (24.5%), Schmp. 143°C. Molmasse 315 (MS), IR-, DC- und NMR-Vergleich.

10-(2-Chlor-5-methylphenyl)-5,10-dihydro-2,8-dimethylphenophosphazin (27): Zu 50 g (0.253 mol) Di-*p*-tolylamin⁶⁴) werden 37.1 g (0.27 mol) PCl_3 gegeben, wobei exotherm eine tiefbraune Lösung entsteht. Es wird auf 130°C erhitzt, wobei die Reaktion unter heftiger HCl-Entwicklung einsetzt. Man hält 15 h bei 140°C und weitere 24 h bei 200°C, läßt dann bis auf 150°C abkühlen, tauscht den Rückflußkühler gegen ein mit Blaugel gefülltes Trockenrohr aus und bläst im Stickstoffstrom überschüss. PCl_3 ab. Zu dem gelblichen Rückstand werden unter Eis-Kochsalz-Kühlung 200 ml trockener Ether gegeben, worauf man kräftig rührt. Dann fügt man die aus 9.3 g (0.38 mol) Magnesium in 50 ml Ether mit 96 g (0.38 mol) 4-Chlor-3-iodtoluol in 150 ml Ether hergestellte Grignard-Verbindung hinzu. Nach 10 h Rühren wird 1 h unter Rückfluß gekocht, dann auf 500 ml Eis gegossen, mit verd. Salzsäure leicht angesäuert, abfiltriert, die wäbr. Phase noch zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigte organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung, Hydrogencarbonat-Lösung und wenig Wasser gewaschen, der Ether abrotiert und das übriggebliebene hellbraune Öl zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Aus Methanol 48 g (54%) farbloses **27**, Schmp. 177°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$): CH_3 $\delta = 2.05$ (3H, s), 2.28 (6H, s), arom. H 6.36 (1H, m), 6.70 (2H, d, $J = 8$ Hz), 6.85–7.25 (4H, m), 7.45 (2H, dm, $J = 11.5$ Hz).



2,8,15-Trimethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazin-10-oxid wird wie das entsprechende Oxid von **1** aus 300 mg (0.95 mmol) **24** mit Brom in Chloroform und anschließende Reaktion mit KOH/Ethanol hergestellt. Aus Ethanol 145 mg (46%), Schmp. 162°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3

$\delta = 2.30$ (9H, s), arom. H 7.08 (2H, d, breit, $J_{ortho} = 8$ Hz), 7.42 (2H, dd, $J_{ortho} = 8$, $J_{HP} = 5$ Hz), 7.76 (2H, d, breit, $J_{HP} = 13$ Hz). — IR: $\nu_{PO} = 1240$ cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NOP}$ (331.4) Ber. C 76.12 H 5.48 N 4.23 P 9.35
Gef. C 75.30 H 5.61 N 4.03 P 9.20

2,8,15-Trimethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazin-10-tosylimin: Zu 300 mg (0.95 mmol) **24** in 2 ml wasserfreiem Dimethylformamid werden unter Rühren 216 mg (0.95 mmol) Chloramin T gegeben. Unter starker Erwärmung bildet sich sofort ein weißer Niederschlag (Natriumchlorid). Zur restlosen Umsetzung wird noch 30 min bei 150 °C gehalten. Nach 12 h bei Raumtemp. haben sich auf dem NaCl-Niederschlag große farblose Kristalle DC-reines Tosylimin gebildet. Sie werden mit Methanol abgespült und gesammelt: 262 mg (57%), Schmp. 266 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 2.26$ (9H, s), 2.47 (3H, s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +11.1$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (484.6) Ber. C 69.40 H 5.20 N 5.78 P 6.39 S 6.62
Gef. C 69.40 H 5.23 N 5.78 P 6.40 S 6.12 Molmasse 484 (MS)

2,8,10,15-Tetramethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazinium-triätid: 300 mg (0.95 mmol) **24** werden in einem mit Flansch versehenen Bombenrohr in 5 ml (ca. 80 mmol) Methyljodid gelöst. Das nur durch leichtes Anziehen der Schrauben verschlossene Gefäß wird in einem Autoklaven unter einen Stickstoffdruck von 50 atü gebracht. Man erhitzt in 7 h auf 125 °C und beläßt so drei Tage. Danach wird das Druckrohr in Methanol/Trockeneis abgekühlt und geöffnet. Am Boden des Gefäßes liegt eine braunrote Festsubstanz, die Lösung ist braun gefärbt. Nach Vertreiben des überschüss. Methyljodids löst man in 100 ml Ethanol. 50 ml Lösung werden für die Herstellung des Tetraphenylborats reserviert. Die übrigen 50 ml werden eingengt, bis Kristalle fallen. Noch einmal aus viel Ethanol: rote, leicht zerbrechliche Plättchen vom Schmp. 231 °C, 240 mg (72%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 2.44$ (9H, s), 3.50 (3H, d, $J_{HP} = 15$ Hz), arom. H 7.34 (2H, d, breit, $J_{ortho} = 8$ Hz), 7.66 (2H, dd, $J_{ortho} = 8$, $J_{HP} = 5$ Hz), 7.92 (2H, d, breit, $J_{HP} = 13$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +5.8$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{I}_3\text{NP}$ (711.1) Ber. C 37.16 H 2.98 I 53.54 N 1.97 P 4.36
Gef. C 37.16 H 2.99 I 53.66 N 2.06 P 4.32

2,8,10,15-Tetramethyl-5,10[1',2']benzenophenophosphazinium-tetraphenylborat: In die Lösung von 240 mg (0.34 mmol) obigen Triätid in 50 ml Ethanol wird bei Siedehitze Schwefeldioxid eingeleitet, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Mit einem Überschuß Natriumtetraphenylborat in Ethanol fällt ein feinkristalliner weißer Niederschlag aus. Aus viel Ethanol 143 mg (67%), Schmp. 238 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.29$ (3H, d, $J_{HP} = 14.5$ Hz), 2.29 (9H, s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta + 6.6$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{BNP}$ (649.6) Ber. C 85.04 H 6.36 N 2.17 P 4.77 Gef. C 85.04 H 6.40 N 2.01 P 4.63

*Azatriptycen*⁶⁵: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): >CH $\delta = 50.7$, arom. C 123.74, 125.08, 126.04 (>C-H), 149.11, 155.09 (>C-).

*Triptycen*⁶⁵: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): >CH $\delta = 54.18$, arom. C 123.60, 125.14 (>C-H), 145.34 (>C-).

⁶⁵ Für $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen dankenswerterweise von Prof. G. Wittig zur Verfügung gestellt.