

Die Racemisierung spirocyclischer Pentaarylderivate von Elementen der V. Hauptgruppe, I

¹H-NMR-Untersuchungen mit sterisch überbesetzten asymmetrischen Phosphoranen, Arsoranen und Stiboranen ¹⁾

Dieter Hellwinkel*, Wolfhard Lindner und Werner Schmidt

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

Eingegangen am 22. März 1978

Die beiden unterschiedlichen Methyl-Positionen des Bis-2,2'-biarylylenphosphorans **7**, der entsprechenden Arsorane **8a, b** und des analogen Stiborans **9** werden bei erhöhten Temperaturen mit freien Aktivierungsenthalpien von 18.2 (76.0), 17.2 (72.2), \approx 22.5 (94.2) und 15.4 (64.6) kcal(kJ)/mol reversibel äquilibriert. Ausgehend von den trigonal-bipyramidalen Grundzustandskonformationen C und \complement (Abb. 2) lassen sich diese Ligandenaustauschphänomene im Rahmen des Pseudorotationsprozesses auf der Basis trigonal-bipyramidaler Übergangszustände des Typs A (Abb. 2) mit diäquatorialen Biarylylen-Gruppen interpretieren.

The Racemization of Spirocyclic Pentaaryl Derivatives of Group 5A Elements, I

¹H NMR Investigations with Overcrowded Asymmetric Phosphoranes, Arsoranes, and Stiboranes

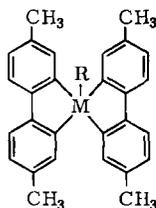
The two different methyl positions of bis-2,2'-biarylylenephosphorane **7**, the corresponding arsoranes **8a, b**, and the analogous stiborane **9** are reversibly equilibrated at elevated temperatures with free enthalpies of activation of 18.2 (76.0), 17.2 (72.2), \approx 22.5 (94.2), and 15.4 (64.6) kcal(kJ)/mol. Starting with the trigonal bipyramidal ground state conformations C and \complement (fig. 2) these ligand exchange phenomena can be interpreted in the framework of the pseudorotation process on the basis of trigonal bipyramidal transition states of type A with diequatorial biarylylene groups.

Spirocyclische Pentaarylyphosphorane **1**²⁾, -arsorane **2**³⁾ und -stiborane **3**³⁾ sind im sterischen Grundzustand trigonal-bipyramidal und damit chiral⁴⁾, können aber über tetragonal-pyramidale Übergangszustände mehr oder weniger leicht racemisieren (Berry-Pseudorotation, BPR⁵⁾).

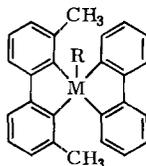
Die dafür mittels der DNMR-Spektrometrie⁶⁾ bestimmten freien Aktivierungsenthalpien liegen für einfache Alkyl- und Arylderivate des Phosphorantyps **1**⁷⁾ und Arsorantyps **2**⁸⁾ bei 12–13 (50–54.5) kcal(kJ)/mol. Erst bei größeren Einzelsubstituenten R kommt eine Differenzierung zum Ausdruck, weswegen besonders im Falle der 8-substituierten 1-Naphthyl-derivate die Arsoransysteme **2** mit Barrieren von 15–19 (63 bis 79.5) kcal(kJ)/mol generell um ca. 2 (8.4) kcal(kJ)/mol leichter pseudorotieren als die analogen Phosphoran-Systeme **1** mit Barrieren von 17–21 (71–88) kcal(kJ)/mol⁹⁾.

Für Stiborane des Typs **3** ist bisher nur das Derivat mit R = 2-Biphenyl untersucht worden¹⁰⁾, das mit $\Delta G_{rac}^{\ddagger} \approx 11.6$ (48.6) kcal(kJ)/mol wesentlich leichter racemisiert als

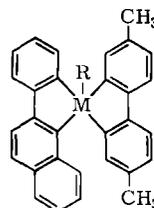
das analoge Phosphoran **1** mit 15.8 (66.2)⁷⁾ und Arsoran **2** mit 15.4 (64.6) kcal(kJ)/mol⁸⁾. Schließlich ließ sich für das Phosphoran **1** mit R = 8-Dimethylamino-1-naphthyl eine vergleichsweise extrem hohe Racemisierungsbarriere von mindestens 23 (96) kcal(kJ)/mol abschätzen^{9, 11)}.



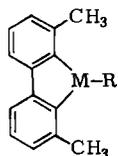
- 1:** M = P
2: M = As
3: M = Sb



- 4:** M = P
5: M = As
6: M = Sb



- 7:** M = P, R = Phenyl
8a: M = As, R = Phenyl
b: M = As, R = 2-Biphenyl
9: M = Sb, R = Phenyl



- 10:** M = P, R = Phenyl
11: M = As, R = Phenyl
12: M = As, R = 2-Biphenyl

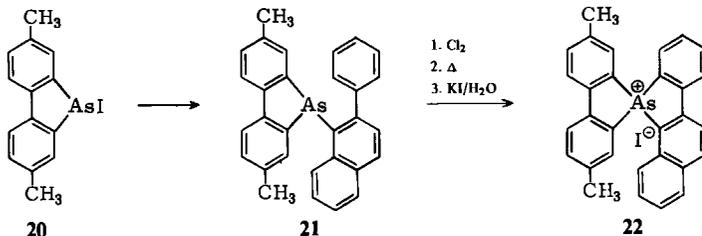
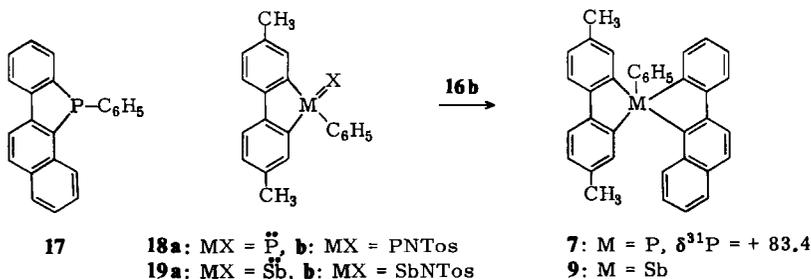
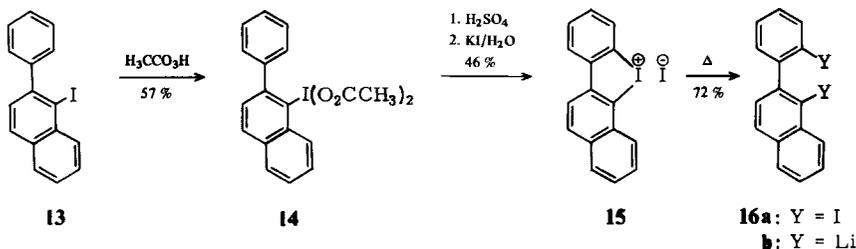
Diese Untersuchungen haben also gezeigt, daß Verbindungen des Typs **1** (und auch **2**) durch Vergrößerung des Einzelsubstituenten R eine relative Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Grundzustandsstruktur erfahren, wahrscheinlich im Gefolge einer im Detail noch nicht ganz verstandenen (sterischen) Destabilisierung des tetragonal-pyramidalen Übergangszustandes^{9, 12)} der Racemisierung.

Sehr viel einleuchtender läßt sich eine solche Beeinflussung der relativen Stabilitäten von Grund- und Übergangszustand mit Argumenten projektieren, die wir schon frühzeitig bezüglich der Racemisierungsbarrieren von Spirophosphoranen des Typs **1** entwickelt haben^{4a)}. Danach kommen sich in den tetragonal-pyramidalen Übergangskonformationen – die bereits durch die Projektionsformeln **1–3** gut repräsentiert werden – die zu den P–C-Bindungen *ortho*-ständigen Wasserstoffe so nahe, daß hier wesentliche Van-der-Waals-Abstoßungen zu überwinden sind. Brächte man nun an diese Positionen raum-erfüllendere Substituenten, so sollten die Übergangszustände sterisch so belastet werden, daß sie gegebenenfalls überhaupt nicht mehr durchlaufen werden könnten.

Um dieses Konzept zu realisieren, sahen wir die Spiro-Systeme **4–6** bzw. **7, 8** vor, bei denen 3,3'-ständige Methylgruppen bzw. eine 3,4-anellierte Benzo-Einheit an einem 2,2'-Biphenylylen-Liganden die sterische Überbesetzung gewährleisten sollten.

Die zunächst bearbeiteten Synthesen der Verbindungstypen **4, 5** blieben ohne Endergebnis, da es auf verschiedenen Wegen nicht gelang, die Vorstufen **10–12** mit einer weiteren 2,2'-Biphenylylen-Einheit zu verknüpfen. Hierfür sind wohl sterische Gründe verantwortlich. Phosphin **10** und die Arsine **11, 12** wurden in der üblichen Weise über 2,2'-Dilithio-3,3'-dimethylbiphenyl hergestellt; das dazu notwendige 2,2'-Diiod-3,3'-dimethylbiphenyl wurde auf mühsamem, vielstufigem Wege gewonnen^{1a)}. Auch das Stiboran **6** ließ sich in analogen Versuchen nicht synthetisieren^{1a)}.

Mehr Glück hatten wir mit den Spiro-Systemen 7–9. Schlüsselprodukt der Synthesen war hier 1-Iod-2-(2-iodphenyl)naphthalin (**16a**), das aus **13** über **14**, **15** dargestellt wurde.



1-Iod-2-phenylnaphthalin (**13**) ist auf dem Wege: 2-Phenylnaphthalin → Bromierung → Grignardierung → Umsetzung mit Iod zugänglich; die weiteren Reaktionsschritte folgen im Prinzip der üblichen Methode zur Darstellung von 2,2'-Biphenylyleniodonium-Salzen¹³⁾. In Abweichung von der (Eintopf-)Vorschrift war es allerdings notwendig, das Iodosylacetat **14** zu isolieren und anschließend bei 120°C! (und nicht bei 0°C) mit Schwefelsäure zu cyclisieren. Mit Butyllithium erhielt man aus **16a** das Dilithioderivat **16b**, das mit Dichlorphenylphosphin glatt zu 11-Phenyl-11*H*-benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]phosphol (**17**) reagiert.

Zum weiteren Aufbau eines den zweizähligen Ligandentyp **16** enthaltenden Spirophosphorans erwies es sich jedoch als besser, vom 3,7-Dimethyl-5-phenyldibenzophosphol **18a** auszugehen, dessen Tosylimin **18b** sich mit der Dilithioverbindung **16b** ohne weiteres zu 3',7'-Dimethyl-5'-phenylspiro[11*H*-benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]phosphol-11,5'-[5*H*]dibenzophosphol] (**7**) umsetzen ließ. Für die angegebene Konstitution von **7** spricht der für solche Spirophosphorane charakteristische $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von +83.4¹⁴⁾. Analog erhielt man aus 3,7-Dimethyl-5-phenyl-5*H*-dibenzostibol (**19a**) über das hier nicht isolierte Tosylimin **19b** das Spirostiboran **9**¹⁵⁾.

Die Synthese der entsprechenden Spiroarsorane **8a, b** ließ sich besser nach der Spirosalzmethode^{8, 15b, 16)} bewerkstelligen. Dazu stellte man aus 5-Iod-3,7-dimethyl-5H-dibenzarsol (**20**) mit 1-Lithio-2-phenylnaphthalin (aus **13** und Butyllithium) 3,7-Dimethyl-5-(2-phenyl-1-naphthyl)-5H-dibenzarsol (**21**) her, dessen Dichlorid beim Erhitzen zum 3',7'-Dimethylspiro[11H-benzo[*b*]naphth[2,1-*d*]arsol-11,5'-[5H]dibenzarsol]-11-ium-Ion (**22**) cyclisierte.

Mit Phenyllithium bzw. 2-Biphenyllithium konnten dann aus **22** die Spiroarsorane **8a, b** hergestellt werden, die beide die für Spiroarsorane dieses Typs charakteristischen IR-Banden bei 655 und 660 (sh) bzw. 659 und 662 (sh) cm^{-1} zeigten^{8, 16a)}.

Stereochemie

Die hypervalenten¹⁷⁾ Verbindungen **7, 8a** und **9** zeigen bei tiefen Temperaturen in Brombenzol zwei weit getrennte ($\Delta\delta$ um 0.5 ppm) Methylprotonen-Signale, was mit einem trigonal-bipyramidalen Bauprinzip vereinbar ist. Diese Signale koaleszieren bei +89, +72.5 und +40°C reversibel zu einer, bei höheren Temperaturen wieder scharf werdenden Linie. Für die damit verbundenen inneren Ligandenaustauschprozesse errechnet man mit der Koaleszenztemperatur-Näherung¹⁸⁾ freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger von 18.2 (76.0), 17.2 (72.2) und 15.4 (64.6) kcal/(kJ)/mol.

Bei Phosphoran **7** treten neben den reversiblen Prozessen bereits ab der Koaleszenztemperatur mit dem Auftauchen neuer, keine Austauschverbreiterung zeigender Signale rasch zunehmende irreversible Veränderungen in Erscheinung. Daß anschließend im ³¹P-NMR-Spektrum vier vorher nicht vorhandene Signale im Phosphinbereich ($\delta^{31}\text{P} = +27.9, +27.4, +4.3$ und $+1.3$) gefunden werden, spricht für das Hineinspielen der (irreversiblen) Phosphoran-Phosphin-Umlagerung, die wir anhand besser geeigneter Modelle ausführlich studiert haben¹⁹⁾.

Zur Deutung der reversiblen Signal-Koaleszenzen auf der Basis regulärer, keinen Bindungsbruch implizierender Mechanismen müssen wir uns zunächst anhand geeigneter Reaktions-Graphen formal mit allen inneren Bewegungsmöglichkeiten der trigonal-bipyramidalen Verbindungen **7–9** befassen, um anschließend mittels konkreterer Modelle die realen mechanistischen Details erörtern zu können. Als geeignetstes Reaktionsmodell sehen wir den Pseudorotationsprozeß an, der bei fixierter äquatorialer Angelachse (pivot) eine konzertierte Abwinklung der beiden verbleibenden äquatorialen Valenzen in die diaxiale und der beiden axialen Valenzen in die diäquatoriale Lage vorsieht^{5, 20)}.

Für die Darstellung der Gesamtheit aller Pseudorotationsprozesse²¹⁾ für pentakoordinierte Verbindungen mit fünf verschiedenen Liganden ist u. a. der folgende Graph I²²⁾ geeignet, der in unserem Falle (Konformationen mit diäquatorialen Chelatgruppen sind unmöglich) über II bzw. II' zu Graph III vereinfacht werden kann (Abb. 1). Rückübersetzt in anschauliche Modellzeichnungen ergibt dieser Abb. 2, mit deren Hilfe wir nun die experimentellen Befunde diskutieren können.

Als energieärmste Grundzustände kommen nur die enantiomeren trigonalen Bipyramiden **C** und **D** in Frage, da nur in ihnen der *peri*-Wasserstoff der Naphtho-Einheit eine weitgehend unbehinderte Lage zwischen den einen 120°-Winkel einschließenden äquatorialen Gruppen einnehmen kann. In den Konformationen **D** und **C** hingegen wäre er direkt auf eine axiale Benzo-Einheit gepreßt, was hohe Spannungsbelastung zur Folge hätte. Man sieht nun sofort, daß die beiden verschiedenen Methyl-Positionen durch einen reversiblen Konformationswechsel zwischen **C** und **D** äquilibriert werden. Diese Racemisierung kann unmittelbar – quasi kurzgeschlossen – über die gespannte trigonale

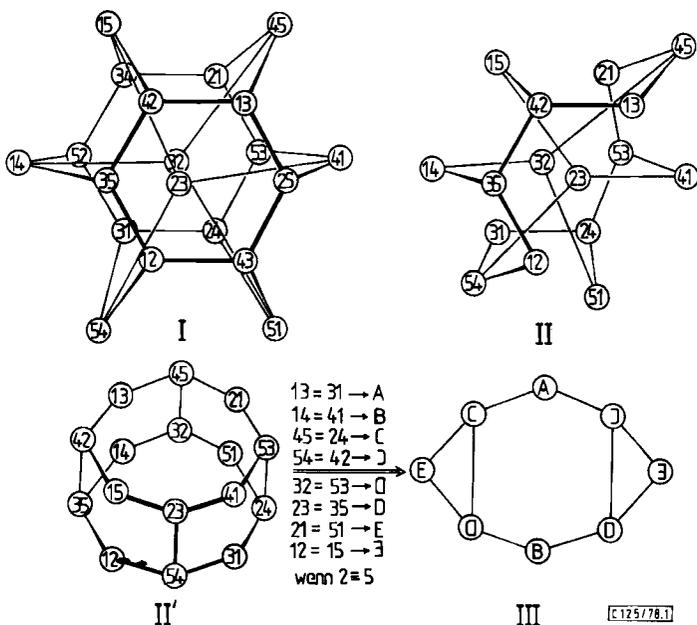
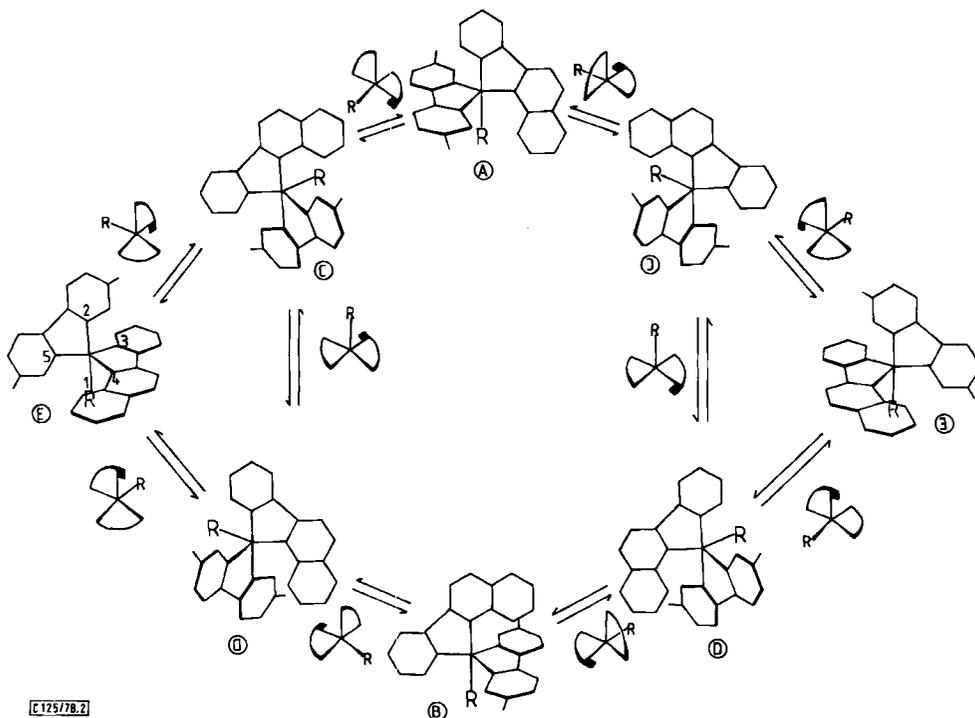


Abb. 1. Graphen der Berry-Pseudorotationen für die Verbindungen 7–9. Numerierungen sind auf Abb. 2 bezogen

Bipyramide A erfolgen oder über mehr oder weniger ausgedehnte Umwege: $C \rightleftharpoons D \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D \rightleftharpoons C$; $C \rightleftharpoons D \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons C$; $C \rightleftharpoons E \rightleftharpoons D \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D \rightleftharpoons C$ und $C \rightleftharpoons E \rightleftharpoons D \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons C$. Auf welchem Weg auch immer die Racemisierung abläuft, eines ist sicher: es muß dabei stets mindestens *eine* trigonal-bipyramidale Konformation mit gespannter diäquatorialer 2,2'-Biphenylylen-Gruppe durchlaufen werden²³⁾. Damit werden aber auch die relativ zu den vergleichbaren Spiro-Systemen 1–3 deutlich erhöhten Racemisierungsbarrieren verständlich. Inwieweit und ob überhaupt hier nebenbei tatsächlich auch die „konventionellen“ Pseudorotationen $C \rightleftharpoons D$ sowie $C \rightleftharpoons D$ (über, unserem Arbeitskonzept zufolge, sterisch stark überbesetzte tetragonal-pyramidale Übergangszustände) ablaufen, ist unter den gegebenen Verhältnissen nicht entscheidbar und hinsichtlich der beobachteten Äquilibrierungsphänomene auch irrelevant.

Mit einem jüngst von Holmes²⁴⁾ entwickelten Modell zur Berechnung der konformationellen Energien von pentakoordinierten Phosphoranen lassen sich die Pseudorotationsbarrieren für Spirophosphorane des Typs 1 mit sterisch anspruchslosen Einzelsubstituenten R sehr gut reproduzieren. Unter gewissen Vorbehalten kann man die dort kalibrierten sterischen Parameter auch für den Prozeß $C \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$ ansetzen und errechnet damit eine Pseudorotationsbarriere von 17.0 (71.2) kcal(kJ)/mol, die mit dem experimentellen Wert von 18.2 (76.0) kcal(kJ)/mol gut vereinbar ist. Für die sterisch stark überbesetzten tetragonal-pyramidalen Konformationen, wie sie als Übergangszustände zwischen den trigonalen Bipyramiden C und D sowie C und D (Abb. 2) auftreten, müßten allerdings wohl zusätzliche sterische Parameter berücksichtigt werden. Dies gilt um so mehr, wenn außerdem noch größere Einzelsubstituenten R (z. B. 2-Biphenyl oder 8-sub-

stuierte 1-Naphthyl-Reste u. ä.⁹⁾) vorhanden sind, für die überdies in den verschiedenen Konformationen generell auch unterschiedliche sterische Parameter notwendig werden dürften (vgl. die nachstehende Arbeit).



E 125/78.2

Abb. 2. Mögliche, idealisierte Konformationen und Umlagerungswege für die hypervalenten Moleküle 7–9. Tetragonal-pyramidale Übergangszustände bzw. Zwischenstadien sind in abstrakterer Form zwischen den trigonalen Bipyramiden aufgeführt

Es kann also zusammenfassend festgehalten werden, daß die für Phosphan 7, Arsan 8a und Stiboran 9 gefundenen freien Aktivierungsenthalpien der Racemisierung von 18.2 (76.0), 17.2 (72.2) und 15.4 (64.6) kcal(kJ)/mol auf trigonal-bipyramidale Übergangszustände der Art A (Abb. 2) mit diäquatorialer 2,2'-Biphenylylen-Gruppe zu beziehen sind. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich hier um idealisierte Modelle handelt, deren reale Entsprechungen mehr oder weniger verzerrt sein mögen²⁰⁾. Die energetischen Abstufungen entsprechen dabei den bei vergleichbaren „konventionellen“ Pseudorotationen ermittelten^{7–10)}. Ob diese Abstufungen durch eine generell größere Flexibilität der Fünffach-Bindungsgerüste der schwereren Zentralatome oder durch deren bereits im Grundzustand höhere Spannungsbelastungen determiniert sind, ist nicht so ohne weiteres zu entscheiden. Allerdings sprechen Abschätzungen, nach denen die Winkeldeformationen der Hetera-Fluoren-Systeme vom Phosphor zum Antimon hin zunehmen²⁵⁾, zumindest bei unseren Spirostrukturen mehr für letztere Annahme.

In der Arsan-Reihe haben wir auch das 2-Biphenyl-Derivat 8b untersucht, das bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls zwei scharfe Methylprotonen-Signale mit $\Delta\delta =$

0.6 ppm zeigt. Hier allerdings blieben die Linien (in *o*-Dibrombenzol) bis weit oberhalb +100°C scharf und gaben erst ab etwa +150°C deutliche Anzeichen von Austauschverbreiterung zu erkennen. Da aber nun rasch irreversible Spektrenveränderungen erfolgten (wohl Arsoran-Arsin-Umlagerungen analog der Phosphoran-Phosphin-Umlagerung¹⁹), konnte ein eventueller Koaleszenzpunkt nicht erreicht werden. Durch Vergleich mit den anderen Koaleszenzspektren dieser Reihe läßt sich jedoch eine um mindestens 25°C höhere Koaleszenztemperatur von ca. +175°C abschätzen, die zu einer Mindest-Racemisierungsbarriere von 22.5 (94.2) kcal(kJ)/mol führt. Die somit um wenigstens 5.3 (22.2) kcal(kJ)/mol höhere Racemisierungsbarriere von **8b** gegenüber der von **8a** kann damit erklärt werden, daß sich die in die trigonal-bipyramidalen Grundzustände C und O optimal einpaßbare 2-Biphenyl-Gruppe (s. Abb. 3) in den transitionären Konformationen der Art A (Abb. 2) unverhältnismäßig sperriger als eine Phenyl-Gruppe verhält (vgl. auch die nachstehende Arbeit).

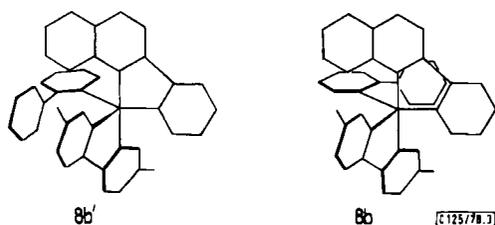


Abb. 3. Grundzustände für Arsoran **8b**

Gegen die Existenz des zweiten formal möglichen Rotameren **8b'**, für das verständlicherweise keine Anzeichen gefunden wurden, spricht, daß hier der äußere Phenyl-Rest der 2-Biphenyl-Gruppe mit dem *peri*-Wasserstoff der Naphtho-Einheit in Konflikt geriete.

Für die Förderung dieser Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rh., zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Etherische Solventien wurden vor Gebrauch stets frisch über Lithiumalanat destilliert. *n*-Butyllithium: ungefähr 15proz. Hexan-Lösung, Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main. *Dünnschichtchromatographie*: Kieselgel GF₂₅₄, Merck, Darmstadt; UV-Bestrahlung oder Anfärben mit Iod. *Säulenchromatographie*: Aluminiumoxid neutral bzw. Kieselgel 0.05–0.2, Macherey & Nagel, Düren. *Schmelz- und Zersetzungspunkte*: Gerät nach Dr. Tottoli, W. Büchi, Flawil/Schweiz, nicht korrigiert. Über 250°C: Elektrisch beheizter Aluminiumblock, Bock, Frankfurt/Main. *Elementaranalysen*: Mikroanalytisches Labor der Universität Heidelberg und Analytisches Labor Ilse Beetz, Kronach. *Infrarotspektren*: KBr, Perkin-Elmer 221. ¹H-NMR: Varian A 60, EM-390 (Standard TMS, bei Hochtemperatur OMS). ³¹P-NMR: Varian HR 60, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure. *Massenspektren*: Varian MAT SM 1.

2-Phenyl-naphthalin wurde zu 45% aus Phenylacetaldehyd²⁶) mit halbkonz. Schwefelsäure hergestellt²⁷).

1-Brom-2-phenyl-naphthalin²⁸) (modifizierte Vorschrift): Die Lösung von 200 g (0.98 mol) 2-Phenyl-naphthalin in 1 l Eisessig wurde tropfenweise mit 200 g (2.5 mol) Brom versetzt, dann

über Nacht bei 70°C gerührt. Anschließend goß man auf 5 l Eiswasser, wobei sich ein dunkles Öl abschied, das in Ether aufgenommen wurde. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels destillierte man als Hauptfraktion ein braunes Öl bei 160–170°C/0.2 Torr: 190 g (68%). Bei längerem Stehenlassen kristallisierte das dunkle Produkt.

1-Iod-2-phenylnaphthalin (13): Zu 16.5 g (0.68 mol) Magnesiumspänen in soviel absol. THF, daß gerade die Oberfläche bedeckt war, tropfte man 185 g (0.66 mol) 1-Brom-2-phenylnaphthalin in 200 ml Ether und kochte anschließend noch 30 min. Nach Abkühlen wurde unter Stickstoff langsam zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten, gerührten Lösung von 175 g (0.69 mol) Iod in 500 ml Ether und 100 ml THF gegeben, wobei ein dunkler Niederschlag entstand. Es wurde noch 30 min gekocht und dann in angesäuertes Eiswasser gegossen. Die dunkle organische Phase nahm man in Ether auf, entfärbte mit NaHSO₃-Lösung und trocknete mit Na₂SO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels fraktionierte man das hellbraune Öl i. Hochvak.: Sdp. 150°C/0.2 Torr, etwas 2-Phenylnaphthalin. Bei Sdp. 170–180°C/0.2 Torr ging die Hauptmenge über: 152 g (70%) hellgelbes 13.

Benzo[b]naphtho[2,1-d]iodolium-iodid (15): In eine aus 320 ml Acetanhydrid und 130 ml 30proz. Wasserstoffperoxid bereitete Peressigsäure-Lösung tropfte man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 80 g (0.24 mol) 13 in 100 ml Acetanhydrid. An der Eintropfstelle entstand jedesmal ein weißer Niederschlag, der sofort wieder verschwand. Nach beendeter Zugabe war die Lösung tiefrot. Beim Rühren über Nacht entstand eine klare, orangefarbene Lösung, aus der sich nach Abstellen des Rührers bald ein feinkristalliner gelber Niederschlag abschied. Bei einigen Ansätzen blieb die Lösung auch nach wochenlangem Aufbewahren im Kühlschrank unverändert klar. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser oder noch besser durch Animpfen mit 14 und Reiben mit einem Glasstab erreichte man aber auch in diesen Fällen die Abscheidung des Iodosyldiacetats 14 vom Schmp. 160–169°C. Ausb. 58 g (57%).

C₂₀H₁₇IO₄ · CH₃CO₂H (508.3) Ber. C 51.98 H 4.16 I 24.97 Gef. C 51.94 H 4.10 I 25.52

Zweimal aus Methanol:

C₂₀H₁₇IO₄ (448.3) Ber. C 53.59 H 3.82 I 28.31 Gef. C 53.80 H 3.82 I 27.36

58 g (137 mmol) 14 wurden in 600 ml Acetanhydrid im Becherglas auf 75°C erhitzt. Dann gab man unter Rühren 30 ml konz. Schwefelsäure zu, wobei unter Dunkelfärbung schnelle Erwärmung auf 110–120°C eintrat. Nach 2–3 min Rühren goß man in 4 l Wasser, erhitze zum Sieden und filtrierte von teerigen Nebenprodukten ab. Mit gesättigter Kaliumiodid-Lösung (70 g KI) fällte man heiß das zitronengelbe Iodonium-iodid 15. Nach Absaugen wurde mit Wasser säurefrei und anschließend mit Ethanol und Ether (je 40 ml) gewaschen. Nach Trocknen über P₂O₅/KOH i. Vak.: 29 g (46%), Zers.-P. ca. 200°C.

1-Iod-2-(2-iodphenyl)naphthalin (16a): 39 g (85 mmol) gut getrocknetes Iodonium-iodid 15 wurden im Becherglas auf der Heizplatte bis zur dünnflüssigen Schmelze erhitzt (200–250°C). Nach Abkühlen löste man in Methylenchlorid und chromatographierte mit Cyclohexan über Al₂O₃ neutral (kurze Säulenfüllung). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Ethanol umkristallisiert: Schmp. 112–114°C, Ausb. 28 g (72%).

C₁₆H₁₀I₂ (456.1) Ber. C 42.14 H 2.21 I 55.65 Gef. C 42.08 H 2.24 I 56.06

11-Phenyl-11H-benzo[b]naphtho[2,1-d]phosphol (17): 5.0 g (11 mmol) 16a in 50 ml THF wurden bei –70°C mit 22 mmol n-Butyllithium versetzt. Nach 20 min tropfte man 1.8 g (11 mmol) Dichlorphenylphosphin in 5 ml THF zu. Nach hydrolytischer Aufarbeitung erhielt man aus Ethanol 2.5 g (73%) 17, Schmp. 152–153°C.

C₂₂H₁₅P (310.3) Ber. C 85.15 H 4.87 P 9.98 Gef. C 84.97 H 4.87 P 10.20

3,7-Dimethyl-5-phenyl-5H-dibenzophosphol (18a): Zu 7.5 g (17.3 mmol) 2,2'-Diiod-4,4'-dimethylbiphenyl²⁹⁾ in 50 ml THF gab man bei -70°C 34.6 mmol n-Butyllithium. Nach 20 min tropfte man 3.1 g (17.3 mmol) Dichlorphenylphosphin in 10 ml THF zu. Hydrolytische Aufarbeitung lieferte 3.5 g (70%) **18a**. Aus Ethanol 2.9 g (58%), Schmp. $113-114^{\circ}\text{C}$.

3,7-Dimethyl-5-phenyl-5H-dibenzophosphol-tosylimin (18b): Aus 5.0 g (17.3 mmol) **18a** in 20 ml Dimethylformamid und 3.95 g (17.3 mmol) Chloramin Terhielt man¹⁵⁾ 6.4 g (81%) rohes Tosylimin. Aus Benzol/Ether 4.3 g (54%). Zur Analyse nochmals aus CH_2Cl_2 /Ether: Schmp. $160-161^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.29$ (s, 9H, CH_3); 6.93–7.90 (m, 15H, arom.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{PS}$ (457.5) Ber. C 70.88 H 5.28 N 3.06 P 6.77

Gef. C 70.83 H 5.26 N 3.07 P 6.61

3',7'-Dimethyl-5'-phenylspiro[11H-benzo[b]naphtho[2,1-d]phosphol-11,5'-[5H]dibenzophosphol] (7): Zu 1.5 g (3.3 mmol) **16a** in 30 ml Ether gab man unter Eiskühlung 6.6 mmol n-Butyllithium, rührte 3 h und fügte dann 1.32 g (2.9 mmol) Tosylimin **18b** hinzu. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgrün, und nach einigen h entstand ein kaffeebrauner Niederschlag. Nach 48 h Rühren wurde hydrolysiert und etwas Benzol zugegeben, wobei fast alles in Lösung ging. Die organische Phase wurde filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Durch Anreiben des öligen Rückstandes mit Methanol erhielt man 800 mg farbloses kristallines Rohprodukt. Zweimal aus CH_2Cl_2 /Ether: 450 mg (31%), Schmp. $168-170^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.89$ (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 6.45–8.16 (m, 21H, arom.). (Brombenzol, OMS, 90 MHz): 1.45, 1.85 (je s, 3H, CH_3), $T_c = +89 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Bei ca. $+110^{\circ}\text{C}$ ein Signal bei $\delta = 1.72$, das rasch zugunsten neuer, irreversibel gebildeter Signale verschwindet. (CS_2 : [D_5]Pyridin 3:2): 1.77, 2.10 (je s, 3H, CH_3), keine Veränderung bis -60°C .

$^{31}\text{P-NMR}$ (CS_2): $\delta = +83.4$. Nach Erwärmen in Brombenzol auf 130°C Signale bei $+27.9$, $+27.4$, $+4.3$ und $+1.3$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}$ (490.6) Ber. C 88.14 H 5.55 P 6.31 Gef. C 88.13 H 5.61 P 6.20

5-Iod-3,7-dimethyl-5H-dibenzarsol (20): 17.36 g (40 mmol) 2,2'-Diiod-4,4'-dimethylbiphenyl²⁹⁾ in 100 ml Ether wurden unter Eiskühlung mit 80 mmol n-Butyllithium versetzt. Nach 3 h gab man 14.6 g (40 mmol) Cadmiumiodid dazu und rührte über Nacht. Die gebildete Suspension tropfte man zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 7.25 g (40 mmol) Arsenichlorid in 100 ml Ether. Nach hydrolytischer Aufarbeitung erhielt man 11 g (72%) gelbes **20**, Schmp. $171-172^{\circ}\text{C}$.

3,7-Dimethyl-5-(2-phenyl-1-naphthyl)-5H-dibenzarsol (21): 2.6 g (7.9 mmol) **13** und 7.9 mmol n-Butyllithium in 20 ml Ether ließ man unter Eiskühlung 3 h stehen. Dann gab man auf einmal zu einer Suspension von 2.7 g (7.1 mmol) **20** in 40 ml Ether. Nach 12stdg. Rühren wurde mit Eiswasser hydrolysiert, die klare organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Man zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und kristallisierte den öligen Rückstand aus Ethanol: 1.4 g (43%) farblose Nadeln, Schmp. $192-193^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{As}$ (458.4) Ber. C 78.60 H 5.06 Gef. C 78.55 H 4.91

3',7'-Dimethylspiro[11H-benzo[b]naphth[2,1-d]arsol-11,5'-[5H]dibenzarsol]-11-ium-iodid (22): Man löste 3.0 g (6.5 mmol) **21** in 50 ml absol. Tetrachlormethan und leitete bis zur Sättigung Chlor ein. Schon nach wenigen min fiel das Dichlorid von **21** in gelb-grünen Flocken aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhitzte man langsam auf $160-170^{\circ}\text{C}$ und hielt diese Temp. 15 min bei. Nach Lösen in heißem Wasser, Behandeln mit Aktivkohle und Filtrieren erhielt man mit Kaliumiodid 2.6 g (67%) rohes Spiroarsonium-iodid **22** (Zers.-P. $158-164^{\circ}\text{C}$). Bei allen Umkristallisationsversuchen erhielt man nur schmierige gelbe Produkte, daher wurde für die weiteren Umsetzungen das sorgfältig über P_2O_5 getrocknete Rohprodukt verwendet. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.35$ (s, 6H, CH_3), 7.38–8.53 (m, 16H, arom.).

Zur weiteren Identifizierung stellte man aus **21** mit Kalignost in Ethanol das entsprechende Tetraphenylborat her, das sich gut umkristallisieren läßt. Zers.-P. 282–290°C.

$C_{54}H_{42}AsB$ (776.7) Ber. C 83.51 H 5.45 Gef. C 82.93 H 5.23

3',7'-Dimethyl-5'-phenylspiro[11H-benzo[b]naphth[2,1-d]arsol-11,5'-[5H]dibenzarsol] (**8a**): Man suspendierte 1.0 g (1.7 mmol) rohes **22** in 30 ml Ether und fügte unter Eiskühlung 4.5 mmol Phenyllithium hinzu. Es entstand eine fast klare Lösung. Nach 24 h Rühren wurde mit Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Man erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das durch Anreiben mit Ethanol kristallisierte. Mehrmalig aus Methylchlorid/Ether: 410 mg (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 198–200°C.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.92$ (s, 3 H, CH_3), 2.30 (s, 3 H, CH_3), 6.8–8.3 (m, 21 H, arom.); (CS_2 , –50°C): 1.82, 2.26 (je s, 3 H, CH_3); (Brombenzol, OMS, 90 MHz): 1.49, 1.93 (je s, 3 H, CH_3). $T_c = +72.5 \pm 2^\circ C$, bei +140°C ein scharfes Signal bei $\delta = 1.80$. – Molmasse: Ber. 534.1329, Gef. 534.1341 (MS).

$C_{36}H_{27}As$ (534.5) Ber. C 80.89 H 5.09 Gef. C 81.19 H 5.14

5'-(2-Biphenyl)-3',7'-dimethylspiro[11H-benzo[b]naphth[2,1-d]arsol-11,5'-[H]dibenzarsol] (**8b**): 600 mg (1.1 mmol) rohes **22** wurden in 30 ml Ether suspendiert und unter Eiskühlung mit einer aus 0.84 g (3 mmol) 2-Iodbiphenyl und 3 mmol n-Butyllithium in 20 ml Ether hergestellten 2-Lithiobiphenyl-Lösung versetzt. Nach 12stdg. Rühren kochte man das Reaktionsgemisch noch 2 h, hydrolysierte mit Eiswasser und trennte die klare organische Phase ab. Man erhielt nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das nach längerem Anreiben mit Ethanol 500 mg (75%) rohes **8b** vom Schmp. 224–227°C ergab. Zweimal aus Aceton: farblose Kristalle vom Schmp. 228–230°C. Reinausb. 300 mg (45%).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.88$, 2.41 (je s, 3 H, CH_3), 6.2–8.0 (m, 25 H, arom.); (CS_2 , –60°C): 1.87, 2.38 (je s, 3 H, CH_3); (Brombenzol, OMS): 1.45, 2.05 (je s, 3 H, CH_3) bei +153°C merkliche Verbreiterung, gleichzeitig irreversibles Auftreten neuer Signale. – Molmasse: Ber. 610.1692, Gef. 610.1675 (MS).

$C_{42}H_{31}As$ (610.6) Ber. C 82.61 H 5.12 Gef. C 82.56 H 5.16

3,7-Dimethyl-5-phenyl-5H-dibenzostibol (**19a**): Man löste 9.0 g (21 mmol) 5-Iod-3,7-dimethyl-5H-dibenzostibol³⁰⁾ in 100 ml Ether und tropfte unter Eiskühlung 30 mmol Phenyllithium zu. Nach 3 h Kochen wurde hydrolysiert und die getrocknete etherische Phase eingengt. Aus Ether 5.7 g (71%), Schmp. 124–126°C.

3',7'-Dimethyl-5'-phenylspiro[11H-benzo[b]naphtho[2,1-d]stibol-11,5'-[5H]dibenzostibol] (**9**): 2.0 g (5.27 mmol) **19a** wurden in 20 ml THF mit 1.37 g (6 mmol) Chloramin T 3 h gekocht. Dabei entstand 3,7-Dimethyl-5-phenyl-5H-dibenzostibol-tosylimin (**19b**) (neben NaCl) als dicker weißer Niederschlag. Nach Kühlen auf –70°C fügte man eine aus 2.83 g (6.2 mmol) **16a** und 12.4 mmol n-Butyllithium in 30 ml Ether bereitete Lösung von **16b** hinzu und hielt die Temp. noch 1 h bei –70°C. Anschließend ließ man über Nacht auftauen und erhielt eine fast farblose Lösung mit farblosem Niederschlag, der sofort, ohne Hydrolyse, über eine Glasfritte abgesaugt wurde (Schmp. 220–225°C). Mehrmals aus Essigester: 1.65 g (53%), Schmp. 242–245°C. Die anfangs farblosen Kristalle färben sich im Licht schnell oberflächlich gelb-braun, daher muß **9** lichtgeschützt aufbewahrt werden.

1H -NMR ($CDCl_3/CCl_4$, –20°C): $\delta = 2.00$, 2.48 (je s, 3 H, CH_3). Keine Veränderung bis –60°C. (Brombenzol, OMS, +19.4°C, 90 MHz): 1.56, 2.09 (je s, 3 H, CH_3). $T_c = +40 \pm 1^\circ C$. Bei +140°C ein scharfes Signal, keine irreversiblen Veränderungen.

$C_{36}H_{27}Sb$ (581.4) Ber. C 74.38 H 4.68 Gef. C 74.27 H 4.51

Literatur

- 1) ^{1a)} Aus der Dissertation von *W. Lindner*, Heidelberg 1971. — ^{1b)} Teilweise vorgetragen auf der "First International Conference on Dynamic Organometallic Stereochemistry", Brüssel 1972.
- 2) Übersichten: *D. Hellwinkel* in: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, S. 185, Herausg.: *G. M. Kosolopoff* und *L. Maier*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1972; *R. Luckenbach*, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; *Organo-Phosphorus Stereochemistry, Part 2: P(V) Compounds*, Edit. *W. E. McEwen* und *K. Darrell Berlin*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 1975; *M. J. Gallagher* in: *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Part II*, S. 339, Edit. *E. C. Taylor* und *A. Weissberger*, John Wiley & Sons, New York 1977; *S. D. Venkataramanui*, *G. D. MacDonell*, *W. R. Purdum*, *M. El-Deek* und *K. D. Berlin*, *Chem. Rev.* **77**, 121 (1977).
- 3) Übersichten: *F. G. Mann*, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Second Edit., Wiley-Interscience, London, New York 1970; *G. O. Doak* und *L. D. Freedman*, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, London, New York 1970.
- 4) ^{4a)} *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **99**, 3628 (1966). — ^{4b)} *Chem. Ber.* **99**, 3642 (1966).
- 5) *R. S. Berry*, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).
- 6) *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Edit. *L. M. Jackman* und *F. A. Cotton*, Academic Press, Inc., New York, London 1975.
- 7) *D. Hellwinkel*, *Chimia* **22**, 488 (1968).
- 8) *D. Hellwinkel* und *B. Knabe*, *Phosphorus* **2**, 129 (1972).
- 9) *D. Hellwinkel*, *W. Lindner* und *H. J. Wilfinger*, *Chem. Ber.* **107**, 1428 (1974).
- 10) *D. Hellwinkel* und *M. Bach*, *Naturwissenschaften* **56**, 214 (1969).
- 11) *D. Hellwinkel* und *H. J. Wilfinger*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3423.
- 12) Vgl. auch *G. M. Whitesides*, *M. Eisenhut* und *W. M. Bunting*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5398 (1974).
- 13) *J. Colette*, *D. McGreer*, *R. Crawford*, *F. Chubb* und *R. B. Sandin*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3820 (1956).
- 14) Nach dem neuesten IUPAC-Vorschlag (*Pure Appl. Chem.* **45**, 219 (1976)) sollen die Vorzeichenkonventionen für ³¹P-Resonanzen vertauscht werden. Wir verwenden hier noch, wie bisher üblich, positive $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für stärkere Abschirmungen relativ zu 85proz. Phosphorsäure.
- 15) Zur Tosylimin-Methode: ^{15a)} *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**, 789 (1964). — ^{15b)} *G. Wittig* und *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **97**, 769 (1964).
- 16) ^{16a)} *D. Hellwinkel* und *G. Kilthau*, *Chem. Ber.* **101**, 121 (1968); *D. Hellwinkel* und *B. Knabe*, ebenda **104**, 1761 (1971). — ^{16b)} S. auch *S. Samaan* in: *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/8, S. 414, 439, Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- 17) *J. I. Musher*, *Angew. Chem.* **81**, 68 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 54 (1969).
- 18) Zur kritischen Wertung dieses Verfahrens siehe z. B. *D. Kost*, *E. H. Carlson* und *M. Raban*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 656.
- 19) *D. Hellwinkel* und *W. Lindner*, *Chem. Ber.* **109**, 1497 (1976).
- 20) Zur Problematik des Turnstile-Mechanismus in diesem Zusammenhang nehmen wir in der nachfolgenden Arbeit Stellung.
- 21) *M. Gielen* in: *Chemical Applications of Graph Theorie*, S. 216, Edit. *A. T. Balaban*, Academic Press, London, New York 1976.
- 22) *K. Mislow*, *Acc. Chem. Res.* **3**, 321 (1970).
- 23) Daß bei spirocyclischen Phosphoranen Übergangszustände mit diäquatorialen Fünfringen prinzipiell – wenn auch unter erhöhtem Energieaufwand – möglich sind, ist auch in anderen Fällen (bei Oxo- bzw. Aminophosphoranen) gefunden worden. Siehe z. B. *S. Bone*, *S. Trippett*, *M. W. White* und *P. J. Whittle*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1795; *F. H. Westheimer*, *Acc. Chem. Res.* **1**, 70 (1968); *D. Gorenstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 664 (1970). In bestimmten Fällen scheint die 2,2'-Biphenylylen-Gruppe auch bereits im sterischen Grundzustand diäquatorial vorliegen zu können: *D. Hellwinkel* und *W. Krapp*, *Chem. Ber.* **111**, 13 (1978).
- 24) *R. R. Holmes*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 433 (1978).
- 25) *D. Hellwinkel* und *G. Kilthau*, *Liebigs Ann. Chem.* **705**, 66 (1967).
- 26) Dankenswerterweise von der Fa. Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden, zur Verfügung gestellt.
- 27) *J. Volhard*, *Liebigs Ann. Chem.* **296**, 29 (1897).
- 28) *D. H. Hey* und *S. E. Lawton*, *J. Chem. Soc.* **1940**, 374.
- 29) *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **99**, 3660 (1966).
- 30) *D. Hellwinkel* und *M. Bach*, *J. Organomet. Chem.* **17**, 389 (1969).