

Die Racemisierung spirocyclischer Pentaarylderivate von Elementen der V. Hauptgruppe, II¹⁾

Racemisierung von optisch aktivem 2-Biphenyl- (2,2'-biphenylylen)(4-methyl-2,2'-biphenylylen)phosphoran

Dieter Hellwinkel* und Wolfgang Krapp

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

Eingegangen am 22. März 1978

Die Racemisierung des optisch aktiven Titelphosphorans **2** lieferte folgende Aktivierungsparameter: $\Delta H^* = 26.2 \pm 1$ (109.5 \pm 4.4), $\Delta G_{298}^* = 27.6 \pm 2$ (115.7 \pm 8.2) kcal(kJ)/mol und $\Delta S^* = -4.9 \pm 3.1$ (-20.6 \pm 13) cal(J)/K · mol. Als Racemisierungsmechanismus kommt ein Pseudorotationsprozeß in Frage, bei dem ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand mit diäquatorialer 2,2'-Biphenylylen-Gruppe durchlaufen wird.

The Racemization of Spirocyclic Pentaaryl Derivatives of Group 5 A Elements, II¹⁾

Racemization of Optically Active

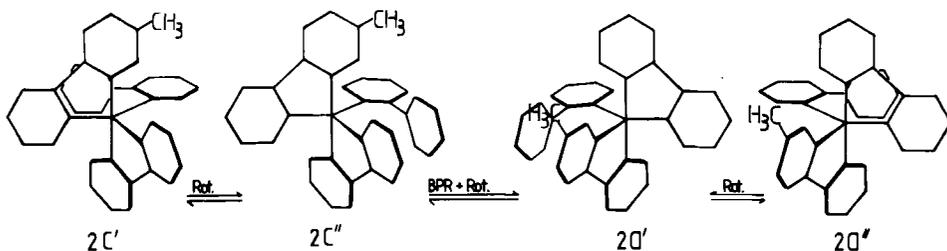
2-Biphenyl(2,2'-biphenylylene)(4-methyl-2,2'-biphenylylene)phosphorane

The racemization of the optically active title phosphorane **2** gave the following activation parameters: $\Delta H^* = 26.2 \pm 1$ (109.5 \pm 4.4), $\Delta G_{298}^* = 27.6 \pm 2$ (115.7 \pm 8.2) kcal(kJ)/mol and $\Delta S^* = -4.9 \pm 3.1$ (-20.6 \pm 13) cal(J)/K · mol. As racemization mechanism a pseudorotation process is discussed which goes through a trigonal bipyramidal transition state with a diequatorial 2,2'-biphenylylene group.

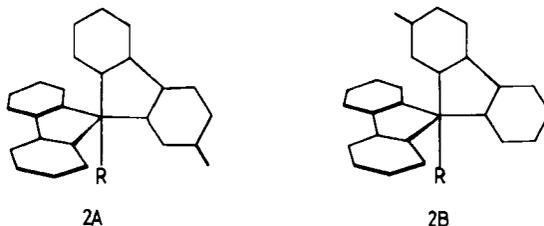
Hypervalente Moleküle²⁾ vom Typ **1** der Bis(2,2'-biphenylylen)organylphosphorane (5-Organyl-5,5'-spirobi[dibenzophosphole]) haben chirale trigonal-bipyramidale Grundzustandskonformationen mit axial-äquatorialen 2,2'-Biphenylylen-Gruppen, die mehr oder weniger leicht in innere Ligandenaustauschprozesse eintreten können^{1,3-6)}. ¹H-NMR-spektrometrisch konnten hierfür Aktivierungsbarrieren ΔG^* von 12.5 (52.3) bis 23 (96) kcal(kJ)/mol bestimmt werden^{4,5)}. Niedrigere Aktivierungsbarrieren sind für analoge Arsorane^{5,7)} und Stiborane⁸⁾ aufgefunden worden. Als mechanistisches Modell kommt hier die Pseudorotation nach *Berry* (BPR)⁹⁾ in Frage, bei der unter Fixierung einer äquatorialen Valenz die beiden verbleibenden äquatorialen Bindungen in eine diaxiale, die ursprünglich diaxialen Bindungen in eine diäquatoriale Lage gebracht werden⁴⁾.

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß in bestimmter Weise modifizierte Phosphorane (und auch Arsorane sowie Stiborane) des Typs **1** auch den ¹H-NMR-Nachweis von Ligandenäquilibrierungsprozessen erlauben, die energiereichere trigonal-bipyramidale Zwischenstufen oder Übergangszustände mit *diäquatorialen* 2,2'-Bi-

phenylylen-Liganden einschließen. In der Arsoran-Reihe hat sich dabei herausgestellt, daß hierbei die 2-Biphenyl-Gruppe als Einzelsubstituent *R* einen stärker retardierenden Effekt ausübt, als bei den „konventionellen“ Pseudorotationen. Diese Befunde sind im Einklang mit der hohen optischen Stabilität des optisch aktiven Phosphorans **2**, das wir seinerzeit durch partielle asymmetrische Synthese aus einer entsprechenden optisch aktiven at-Komplex-Vorstufe hergestellt hatten^{3b)}. Andererseits zeigt **2** aber unterhalb seiner potentiellen Racemisierungsbarriere notwendigerweise die gleichen dynamischen ¹H-NMR-Phänomene und damit das gleiche Pseudorotationsverhalten wie die Verbindungen **1**.



Bei tiefen Temperaturen beobachtet man vier Methylprotonen-Signale unterschiedlicher Intensität, die den vier trigonalen Bipyramiden **2C'**, **2C''**, **2C'**, **2C''** (einschließlich ihrer Enantiomeren) zukommen; bei +30°C erfolgt wieder Koaleszenz zu *einem* Methylprotonen-Signal. Daraus kann eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^* \approx 15.8$ (66.2) kcal(kJ)/mol errechnet⁴⁾ und auf konzertierte Rotation der Biphenyl-Gruppe und Pseudorotation (über tetragonal-pyramidale Übergangszustände des Typs **2**, TP) des Phosphoran-Gerüsts geschlossen werden. Racemisierung könnte erst dann erfolgen, wenn die trigonal-bipyramidalen Konformationen **2A**, **2B** mit diäquatorialer 2,2'-Biphenylylen-Gruppe überwunden würden.



Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir mit **2** eine Racemisierungskinetik durchgeführt.

Kinetik

Zunächst wurde die Konstitutionsstabilität von **2** getestet, indem eine Probe mit $[\alpha]_D^{578} = +76^\circ$ in Toluol (*c* = 1) 10 h auf 60°C und weitere 3.5 h auf 100°C erhitzt wurde. Danach konnte nahezu racemisches Produkt isoliert werden, das laut Dünnschichtchromatographie und IR-Vergleich identisch mit auf unabhängigem Wege synthetisiertem^{3a)} racemischem **2** war. Für die eigentlichen kinetischen Messungen wurden drei

Meßreihen (80.58, 68.65 und 58.37°C) mit einem rechtsdrehenden ($[\alpha]_{25}^{578} = +76^\circ$) und zwei Meßreihen (75.94 und 50.68°C) mit einem linksdrehenden ($[\alpha]_{25}^{578} = -84.9^\circ$, $c \approx 1$ in Toluol) Präparat durchgeführt. Die Drehwertsänderungen wurden in einer Durchflußküvette bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ beobachtet, wobei jeweils 10–14 Meßdaten genommen wurden. Wegen der langen Reaktionszeiten wurden nur in zwei Fällen bei höherer Meßtemperatur mehr als zwei Halbwertszeiten überstrichen. Alle Meßreihen folgten jedoch sehr gut einem Zeitgesetz erster Ordnung ($k_x = 1/t \cdot \ln(\alpha_0/\alpha)$). Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung von Phosphoran 2

$T(^{\circ}\text{C})$	50.68	58.37	68.65	75.94	80.58
$k_x \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$	0.242	0.606	2.264	5.056	7.833
Drehwertsabnahme (%)	0–19	0–28	0–40	0–76	0–86

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Gerüst-Umlagerung k_u und der Racemisierung k_x die Beziehung $k_u = \frac{1}{2} k_x$ besteht, erhält man mit einem Bestimmtheitsmaß (r^2) von 0.99919 die folgenden Aktivierungsparameter:

$$k_u = 1.6 \cdot 10^{12} \exp[-(26.8 \pm 1.0) \text{ kcal}/RT] [\text{s}^{-1}]$$

Auswertung auf der Basis der Eyring-Gleichung ergibt:

$$\Delta H^* = 26.2 \pm 1.0 (109.5 \pm 4.4) \text{ kcal(kJ)/mol}$$

$$\Delta S^* = -4.9 \pm 3.1 (-20.6 \pm 13) \text{ cal(J)/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\ddagger} = 27.6 \pm 2.0 (115.7 \pm 8.2) \text{ kcal(kJ)/mol}$$

(Fehlergrenzen beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 90%)

Diskussion

Grundsätzlich könnten die durch die Racemisierung belegten totalen Positionen-Äquilibrierungen bei 2 auch durch sogenannte irreguläre Prozesse – also Bindungsbruch und Bindungsneubildung – hervorgerufen werden. Dagegen spricht aber, daß die normalerweise erst bei höheren Temperaturen ablaufenden P–C-Bindungsbrüche irreversibel zu Derivaten des dreibindigen Phosphors führen^{1,10}). Dann bleiben aber nur noch die regulären intramolekularen Umlagerungsprozesse, die bei Beschränkung auf das Pseudorotationsmodell und unter Berücksichtigung der durch die zweizähligen 2,2'-Biphenylylen-Liganden vorgegebenen Restriktionen und Identitäten durch den Reaktionsgraphen in Abb. 1 abstrahiert werden können.

Zur Racemisierung müssen die energiereichen trigonalen Bipyramiden A bzw. B durchlaufen werden, die dann wohl auch die Übergangszustände darstellen (optimaler diäquatorialer Winkel in Phosphoranen = 120° , optimaler CPC-Winkel in Dibenzophosphol-Systemen $\approx 87^\circ$ ^{5a, 11}). Im Lichte der konventionellen Pseudorotationsbarriere von

15.8 (66.2) kcal(kJ)/mol für $2^{4)}$ erscheint dessen Racemisierungsbarriere von rund 27 (113) kcal(kJ)/mol doch ungewöhnlich hoch. Dazu muß man jedoch berücksichtigen, daß der Einzelsubstituent R selbst eine sterisch aufwendige 2-Biphenyl-Gruppe ist, die sich in die trigonal-bipyramidalen Grundzustände C, C , C, D und die tetragonal-pyramidalen Übergangszustände 2,TP; 2,TP' vorzüglich einpassen läßt, sich in den ohnehin gespannten Übergangszuständen A, B aber ungleich sperriger verhält und somit zu überproportionalem Anwachsen der sterischen Belastungen führt. Dem zufolge läßt sich auch das kürzlich von Holmes¹²⁾ entwickelte Modell zur Berechnung der konformationellen Energien pentakoordinierter Phosphorane auf die Prozesse $C \rightleftharpoons A \rightleftharpoons \text{C}$ bzw. $C \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D$ nur dann mit Erfolg anwenden, wenn für die 2-Biphenyl-Gruppe in verschiedenen Konformationen jeweils unterschiedliche sterische Parameter [z. B. 8 (33.5) kcal(kJ)/mol in A gegenüber 5 (21) kcal(kJ)/mol in C] angesetzt werden.

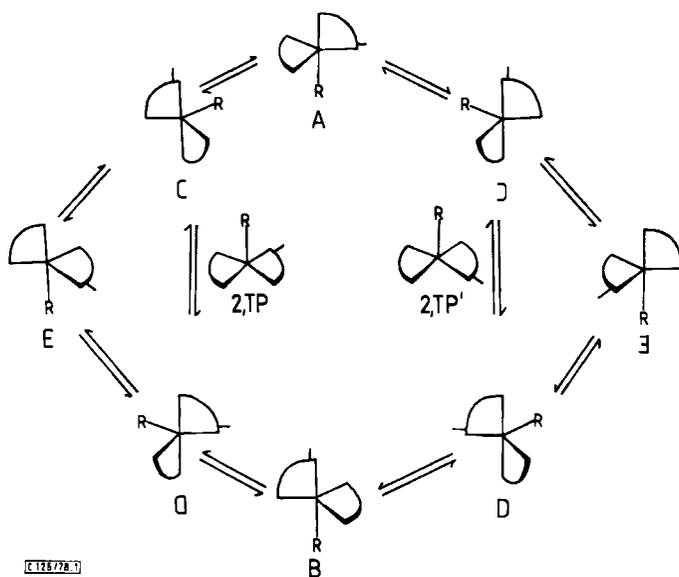


Abb. 1. Graph für alle möglichen Konformationen und Pseudorotationen von 2. Die 2-Biphenyl-Gruppe R wird vereinfachend als frei drehbar angenommen; ihre Rotation wird ja tatsächlich bereits bei den niederenergetischen Pseudorotationen voll angeregt!

Selbstverständlich lassen sich die für die Verbindungen der Typen 1 und 2 beobachteten dynamischen Phänomene auch auf der Basis des Turnstile-Rotationsprozesses¹³⁾ interpretieren, wenn man einen 2,2'-Biphenylen-Liganden und den Einzelsubstituenten R als Ligandentrio im „Turnstile-Mobile“ relative Rotationen gegenüber der zweiten 2,2'-Biphenylen-Einheit als Ligandenduo ausführen läßt. Die hierbei auftretenden wesentlichen Intermediär-Konformationen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen des Berry-Prozesses und können zueinander durchaus im Verhältnis von Vibrationszuständen ein und desselben Strukturtyps stehen¹⁴⁾.

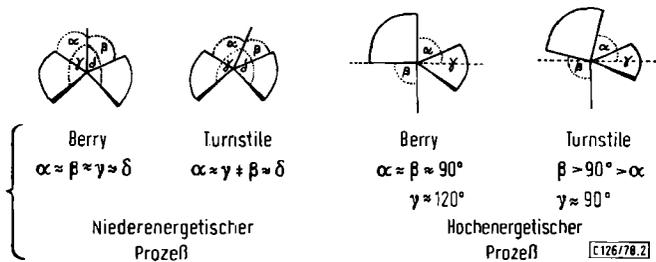


Abb. 2. Vergleich maßgeblicher Übergangszustände für Berry- und Turnstile-Prozeß bei spirocyclischen Phosphoranen

Wenn man Modellsysteme mit weitgehend angenäherten trigonal-bipyramidalen Grundzuständen vorgibt, mit Liganden, die sich außerdem auch gut den sterischen Anforderungen einer tetragonalen Pyramide anpassen können (wie z. B. zwei identische zweizählige Chelatgruppen bei unseren Systemen), dann bietet sicherlich der Berry-Prozeß die beste Erklärung für die gegebenenfalls beobachtbaren inneren Ligandenaustausch-Phänomene^{3a, 12}. Sollte jedoch bereits der Grundzustand einer pentakoordinierten Spezies in Richtung auf eine Trio-Duo-Differenzierung der Liganden deformiert sein (z. B. wenn ein dreizähliger Ligand mit lokaler C_3 -Symmetrie einem zweizähligen mit lokaler C_2 -Symmetrie gegenübersteht)¹⁵, so könnten die inneren Beweglichkeiten durchaus mehr dem Turnstile-Muster entsprechen¹³. Da die Natur jedoch ohnehin selten den idealisierten Modellvorstellungen gehorcht, die wir uns von ihr machen, dürften die tatsächlichen inneren Mobilitäten pentakoordinierter Moleküle in der Regel mehr oder weniger komplexen Kombinationen aus beiden diskutierten Idealprozessen (und gegebenenfalls ganz anderen!) folgen. Nur in den oben definierten Extremfällen sollten dann die Beschränkungen auf den einen oder anderen Grenzmechanismus zulässig sein.

In diesem Sinne beschäftigen wir uns seit etwa 1966 mit Verbindungen vom Phosphatriptycyl-Typ¹⁶, um mit deren (nur schwer zugänglichen) pentakoordinierten Abkömmlingen die Grenzsituationen des heute sogenannten Turnstile-Prozesses eventuell bereits im sterischen Grundzustand realisieren zu können.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rh., durchgeführt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60. Polarimetrie: Perkin-Elmer-Polarimeter 141.

Optisch aktives 2-Biphenyl(2,2'-biphenylylen)(4-methyl-2,2'-biphenylylen)phosphoran (**2**) ist nach Lit.^{3a}) erhalten worden. – ¹H-NMR (CS₂): $\delta = 2.15$ breit. (CS₂, Pyridin, –50°C): 1.93, 2.00, 2.10, 2.19, Intensitäten etwa 2:1:1:1. $T_c \approx +30^\circ\text{C}$.

Literatur

- ¹⁾ I. Mitteil.: *D. Hellwinkel, W. Lindner und W. Schmidt*, Chem. Ber. **112**, 281 (1979), vorstehend.
- ²⁾ *J. I. Musher*, Angew. Chem. **81**, 68 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 54 (1969).
- ³⁾ ^{3a)} *D. Hellwinkel*, Chem. Ber. **99**, 3628 (1966). — ^{3b)} Chem. Ber. **99**, 3642 (1966). — ^{3c)} Chem. Ber. **99**, 3660 (1966).
- ⁴⁾ *D. Hellwinkel*, Angew. Chem. **78**, 749 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 725 (1966); *Chimia* **22**, 488 (1968).
- ⁵⁾ *D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger*, Tetrahedron Lett. **1969**, 3423; *D. Hellwinkel, W. Lindner und H. J. Wilfinger*, Chem. Ber. **107**, 1428 (1974).
- ⁶⁾ *G. M. Whitesides und W. M. Bunting*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6801 (1967); *G. M. Whitesides, M. Eisenhut und W. M. Bunting*, ebenda **96**, 5398 (1974).
- ⁷⁾ *D. Hellwinkel und B. Knabe*, Phosphorus **2**, 129 (1972).
- ⁸⁾ *D. Hellwinkel und M. Bach*, Naturwissenschaften **56**, 214 (1969).
- ⁹⁾ *R. S. Berry*, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).
- ¹⁰⁾ *D. Hellwinkel und W. Lindner*, Chem. Ber. **109**, 1497 (1976).
- ¹¹⁾ *D. Hellwinkel und G. Kiltbau*, Liebigs Ann. Chem. **705**, 66 (1967).
- ¹²⁾ *R. R. Holmes*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 433 (1978).
- ¹³⁾ *I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie*, Angew. Chem. **82**, 766 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 729 (1970). *P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi*, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).
- ¹⁴⁾ *J. A. Altmann, K. Yates und I. G. Csizmadia*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1450 (1976).
- ¹⁵⁾ Siehe z. B. auch *H. L. Carrell, H. M. Berman, J. S. Ricci jr., W. C. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer und I. Ugi*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 38 (1975).
- ¹⁶⁾ *W. Schenk*, Diplomarbeit, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968 und 1969; *D. Hellwinkel und W. Schenk*, Angew. Chem. **81**, 1049 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 987 (1969); *D. Hellwinkel, W. Schenk und W. Blaicher*, Chem. Ber. **111**, 1798 (1978); *W. Blaicher*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.