

GLEICHZEITIGE STABILISIERUNG EINER STICKSTOFF-PYRAMIDE UND
EINER TRIGONALEN BIPYRAMIDE DES PHOSPHORS

D.Hellwinkel und H.J.Wilfinger

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 3 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

Spirocyclische Derivate der pentakoordinierten Elemente der fünften Hauptgruppe vom Typ "Organyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphor, -arsen und -antimon" liegen als chirale Bipyramiden vor, die über tetragonal-pyramidale Übergangszustände mit ihren Enantiomeren äquilibrieren¹⁻⁸).

In früheren Arbeiten wurde angenommen³⁾ und gezeigt^{1,7)}, daß diese Pseudorotationsprozesse (die man besser als Pseudoinversionen bezeichnen würde) umso mehr energetischen Aufwand beanspruchen, je größer die Organyl-Reste sind, insbesondere wenn es sich dabei um orthosubstituierte Phenylgruppen handelt.

Es ist uns nun gelungen, dieses Konzept bis zum Extrem zu führen, d.h. die Energieschwellen der intramolekularen Positionsaustauschprozesse von Spirophosphoranen soweit anzuheben, daß deren trigonal-bipyramidale Konformationen unter Normalbedingungen konfigurationsstabil sind.

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis-(4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen)-phosphoran (1a), das aus Bis-(4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen)-phosphonium-jodid⁴⁾ und 1-Lithium-8-dimethylamino-naphthalin hergestellt wurde, zeigt folgende Kernresonanzdaten: Phosphorresonanz: $\delta^{31}\text{P} = +85$ ppm (CS_2). Protonenresonanz (60 MHz): τ (Me_2N) = 7.72(3), 8.60(3). Die Methylprotonen des Spirogerüsts erscheinen bei $\tau = 7.91(6)$, 8.00(3), 8.10(3) (CS_2). Das 220 MHz Spektrum liefert innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen chemischen Verschiebungen. Zum Vergleich wurde das im Spiro-System unsubstituierte (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran vermessen, das die Methylsignale der Dimethylamino-Gruppe bei $\tau = 7.74$, 8.62 zeigt.

Diese Daten sind mit den folgenden strukturellen Vorstellungen vereinbar:

1) Der Phosphor ist pentakoordiniert. Für 1-Naphthyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran liegt der Phosphorresonanzwert ebenfalls bei +85 ppm. Auch andere analoge Phosphorane haben ^{31}P -Resonanzsignale in diesem Bereich⁹⁾. Vergleichbare Derivate des hexakoordinierten Phosphors absorbieren nicht unter +140 ppm^{2,10)}.

2) Der Stickstoff ist nicht zur onium-Struktur aufkoordiniert. Die Protonenresonanzsignale seiner Methylgruppen zeigen keine Verschiebung nach schwächerem Feld, sondern sind im Gegenteil etwas nach höherer Feldstärke verschoben, offensichtlich unter dem abschirmenden Einfluß der zahlreichen Arylreste. Vergleichsdaten: 1-Dimethylamino-naphthalin: $\tau(\text{Me}_2\text{N}) = 7.23$ (CS_2), 1-Tri-methylammonio-naphthalin-jodid: $\tau(\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}) = 5.88$ (CF_3COOH). Auch das IR-Spektrum zeigt durch Banden bei 2780, 2825 und 2860 cm^{-1} das Vorliegen einer unkoordinierten Dimethylaminogruppe an¹¹⁾. Dies zusammen mit dem Phosphorresonanzwert und dem Fehlen einer $^1\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{31}\text{P}^{\oplus}$ Kopplung beweist, daß das Phosphoran 1a nicht als innerer onium-at-Komplex gemäß 1b vorliegt.

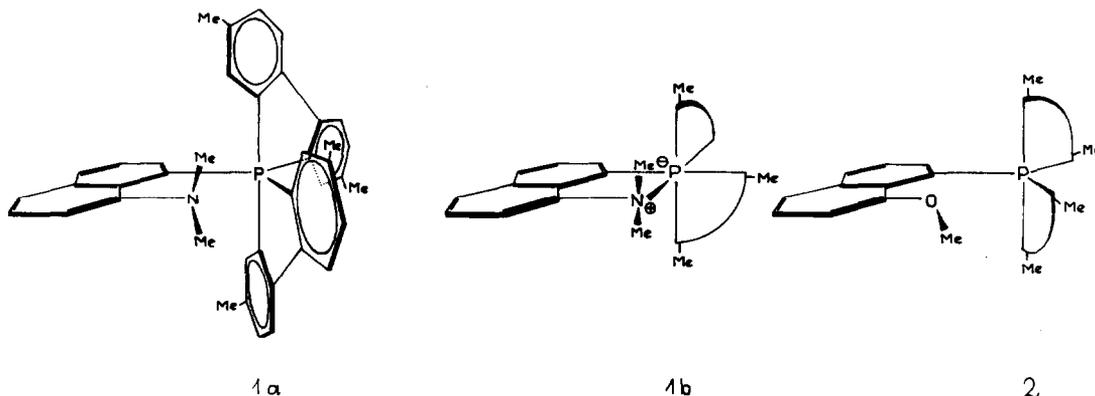
3) Die Koordination um den Phosphor wird durch eine trigonale Bipyramide 1a beschrieben, da nur dann (oder bei oktaedrischer Hexakoordination, die aber unter 1) und 2) ausgeschlossen wurde) das Auftreten von mehr als zwei Signalen für die Methylgruppe des Spirogerüsts erklärlich ist. Gleichzeitig beweist dies, daß die Naphthylgruppe in ihrer Lage fixiert ist und nicht frei rotiert. (Daß anstelle von vier Signalen gleicher Intensität nur drei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1:1 erscheinen, ist wahrscheinlich Zufall.)

4) Die Methylgruppen des Dimethylamino-Restes sind ungleichwertig. Dies kann drei Ursachen haben:

- a) Die Rotation der Dimethylaminogruppe ist frei, aber die Inversion blockiert.
- b) Die Rotation dieser Gruppe ist behindert, aber ihre Inversion kann erfolgen.
- c) Beide Umorientierungsprozesse sind eingefroren.

Wie man aus Formel 1a, besser aus einem geeigneten Kalottenmodell ersehen kann, ist die letzte Variante die wahrscheinlichste, da sowohl die Rotation

der Dimethylaminogruppe als auch die Inversion ihrer Stickstoffpyramide auf den Widerstand des mehr oder weniger starren Spirophosphorangerüsts stoßen.



Da alle Einzelheiten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bis zu Temperaturen von 120° unverändert bleiben [Brombenzol: $\tau(\text{Me}_2\text{N}) = 8.58(3), 7.75(3)$; $\tau(\text{MeAr}) = 8.30(6), 8.24(3), 8.17(3)$] ist anzunehmen, daß das Phosphoran 1a in der Konformation der Formel 1a fixiert ist, zu deren innerer Mobilisierung - das sind: Pseudorotation (Pseudoinversion) des Spiroskeletts, Rotation der 8-Dimethylamino-naphthyl-Gruppe, Rotation und/oder Inversion der Dimethylamino-Gruppe - wesentlich mehr als ~ 21 kcal/Mol an freier Aktivierungsenergie notwendig sind. Damit besteht die Chance, 1a in optische Antipoden zu zerlegen, was gegenwärtig geprüft wird.

Eine ähnliche Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Konformation des pentakoordinierten Phosphors beobachtet man beim (8-Methoxy-1-naphthyl)-bis-(4.4'-dimethyl-2.2'-biphenylylen)-phosphoran (2) ($\delta^{31}\text{P} = 78$ ppm in CS_2 ; $\tau(\text{MeO}) = 6.95$), dessen Protonenresonanzspektrum vier gleichintensive Signale für die Methylgruppen des Spirogerüsts zeigt ($\tau = 8.06, 7.99, 7.97, 7.90$ in CS_2). In Brombenzol beobachtet man zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 [$\tau = 8.38(1), 8.30(3)$], die erst bei 160° zusammenfallen. Mit dieser Temperatur erhält man eine Mobilisierungsenergie von $\Delta G^\ddagger \approx 23.5$ kcal/Mol, was auch hier wieder stabile optische Antipoden in den Bereich des Möglichen rückt.

Herrn Dr. Brügel von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein danken wir herzlich für die Aufnahmen der 220 MHz Spektren.

Literatur

- 1) D.Hellwinkel, Angew.Chem. 78,749 (1966).
- 2) D.Hellwinkel, Chem.Ber. 99,3628 (1966).
- 3) D.Hellwinkel, Chem.Ber. 99,3642 (1966).
- 4) D.Hellwinkel, Chem.Ber. 99,3660 (1966).
- 5) D.Hellwinkel und G.Kilthau, Liebigs Ann.Chem. 705,66 (1967).
- 6) G.M.Whiteides und M.Bunting, J.Amer.chem.Soc. 89,6801 (1967).
- 7) D.Hellwinkel, Chimia 22,488 (1968),
- 8) D.Hellwinkel und M.Bach, Naturwissenschaften 56,214 (1969).
- 9) D.Hellwinkel, Chem.Ber. 102,528 (1969).
- 10) D.Hellwinkel und H.J.Wilfinger, unveröffentlicht.
- 11) J.T.Braunholtz, E.A.V.Ebsworth, F.G.Mann und N.Sheppard, J.chem.Soc. (London) 1958,2780.
- 12) Vgl. A.Manschreck und H.Muensch, Tetrahedron Letters 1968,3227.