

Isomerisierung von Pd-O=PR₃-koordiniertem *o,o'*-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphinoxid

Isomerization of Pd-O=PR₃ Coordinated *o,o'*-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphineoxide

WERNER WINTER

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1116-1121 [1976]; eingegangen am 8. April 1976)

Palladium-Phosphinoxide Complex, Phosphopin-oxides, Phosphocin-oxides,
Conformational Stability, ¹H NMR

o,o'-Bis(phenylethynyl)-triphenylphosphineoxide, coordinated to Pd(II) with the P=O-group, is isomerized in boiling xylene to the condensed phosphopin- and dihydrophosphocin oxides (4) and (6). The structure of 6 is determined by catalytic hydrogenation, ¹H NMR and confirmed by an X-ray analysis, currently carried out. The hydrogenated products 7A and 7B are conformational isomers. The kinetic data of the ring inversion 7A ⇌ 7B are determined.

o,o'-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphinoxid (1) kann mit Tolan und Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂ in Tribenzophosphinoxide überführt werden (Pd(II)-katalysierte Acetylenotrimerisierung)¹. Bei dieser Reaktion bildet sich zuerst der Pd-Phosphinoxid-Komplex (2), der auch in quant. Ausbeute durch Umsetzung von 1 mit Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂ (im Molverhältnis 1:2) in Benzol bei Raumtemperatur dargestellt werden kann¹. Beim mehrstündigen Erhitzen dieses Komplexes in siedendem Xylol entstehen 2 neue Isomere von 1: die dunkelblaue Verbindung 4 und die orange Verbindung 5 oder 6. Anhaltspunkte über die Strukturen von 4 und 5 oder 6 ergeben sich aus den Massenspektren, den IR-Spektren (P=O-Schwingung bei 1190 cm⁻¹, Fehlen der C≡C-Streckschwingungsbande bei ca. 2200 cm⁻¹) und den Elektronenspektren: So zeigt 4 für Azulene typische Absorptionsbanden bei 725 (sh), 655 und 612 mμ (log ε = 2,15, 2,53 und 2,55; CHCl₃)² und 5 oder 6 ähnliche Banden wie 1-(Diphenylmethyl)-3-phenylinden³ bei 420 (sh), 364, 307 und 250 mμ (log ε = 3,54, 4,24, 4,26 und 4,45; Äthanol).

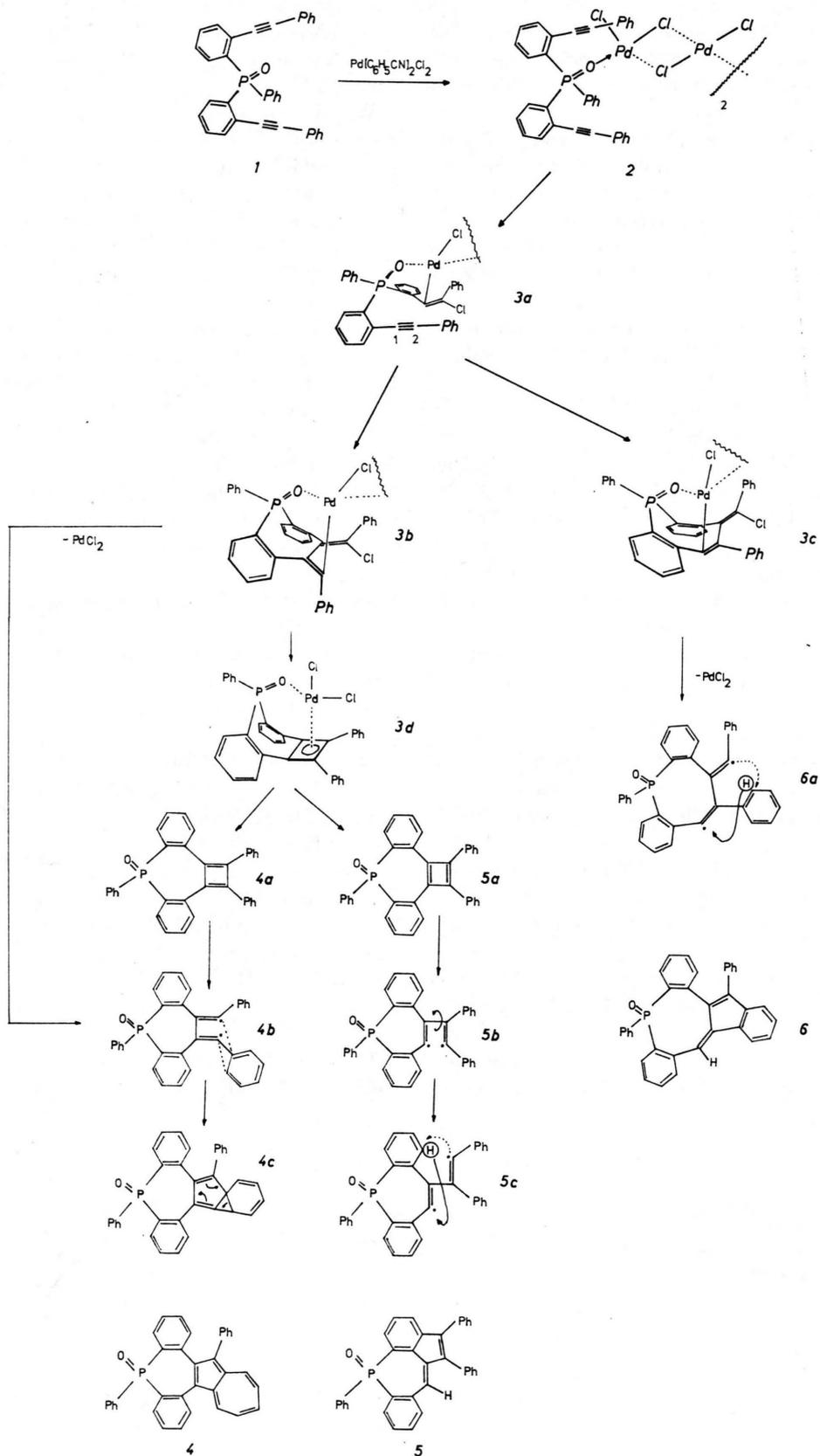
Einen möglichen Mechanismus für die Bildung von 4 und 5 oder 6 zeigt das nachfolgende Schema.

Im ersten Reaktionsschritt findet (analog dem von MAITLIS vorgeschlagenen Mechanismus zur

Pd(II)-katalysierten Acetylenoligomerisierung⁴) eine *cis*-Insertion einer freien Acetylen-gruppierung in eine Pd-Cl-Bindung statt (hypothetische Zwischenstufe 3a). Eine weitere Insertion der noch freien Acetylen-gruppe in die Pd-C-Bindung kann nun auf zwei Wegen ablaufen: Einmal wird das Acetylen-C-Atom 2 eingeschoben, so daß die Cyclisierung zum Siebenring-Komplex (3b) führt; zum andern ist die Insertion des Acetylen-C-Atoms 1 in die Pd-C-Bindung möglich, wobei der Achtring-Komplex (3c) entsteht. Ob der Oligomerisierungsverlauf in den Zwischenstufen 3a bis 3c über die im Formelschema angedeutete Pd-O=P-Koordination führt, kann aufgrund der Stabilität des Phosphinoxid-Komplexes (2) nur vermutet werden.

Wird ein Reaktionsweg in Richtung 3b eingeschlagen, so kann sich der Cyclobutadien-Chelat-Komplex (3d) bilden⁵. Obwohl die quadratisch planare Koordination bei Pd(II)-Komplexen am häufigsten auftritt, ist die fünffache Koordination bei Pd(II) (wie in 3d) durchaus möglich, da „weiche“ Chelat-Liganden diese Koordination begünstigen⁶. Unter Abspaltung von PdCl₂ und radikalischer Ringöffnung kann sich die Zwischenstufe 4b bilden. Dieselbe Zwischenstufe 4b kann aber auch direkt aus 3b unter Abspaltung von PdCl₂ entstehen. Aus 4b geht über die Cyclopropan-Zwischenstufe (4c) das 11-Oxo-1.11-diphenyl-11 H-(dibenzo[b, f]-azuleno[2.3-a])-phosphopin (4) hervor^{7, 8}.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. WINTER, Institut für Organische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.



Eine analoge radikalische Ringöffnung von **5a** zu **5b**, Drehung des *cis*-Stilben-Gerüsts um 180° und 1.4-Wasserstoffverschiebung würde hingegen das 8-Oxo-1.2.8-triphenyl-9 H-(benzo[f]-indeno-[4.3a.3-b.c])-phosphopin (**5**) liefern. Das in **5** enthaltene 1-Benzyliden-2.3-diphenyl-inden entsteht zum Beispiel auch bei der therm. Zersetzung von 1.4-Dijodo-1.2.3.4-tetraphenylbutadien¹⁰.

Verläuft die Reaktion von **3a** nach **3c**, so kann sich nach PdCl₂-Abspaltung die radikalische Zwischenstufe **6a** bilden, die wiederum unter 1.4-Wasserstoffverschiebung zum 11-Oxo-1.11-diphenyl-(dibenzo[b.g]-indeno[2.3-d]-11.15b-dihydrophosphocin (**6**) führen würde.

Da mit den üblichen spektroskopischen Methoden eine sichere Unterscheidung zwischen **5** und **6** nicht möglich ist (und die unten beschriebenen Hydrierungsprodukte in beiden Fällen dieselben ¹H-NMR-Spektren im aliphatischen Bereich liefern würden), wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt⁹. Wie erste Ergebnisse zeigen (*R* = 9%), handelt es sich dabei um die Verbindung **6**. Der zentrale Dihydro-phosphocinring liegt in einer durch den Benzyliden-Inden-Teil abgeflachten Wannenform vor, wobei die P=O-Gruppierung quasi-äquatorial steht.

Wie bereits früher am Beispiel von Tribenzo-Phosphepinen gezeigt wurde¹, unterscheiden sich die Konformationsisomeren, die durch das Umklappen des zentralen Siebenrings entstehen, sehr deutlich im chromatographischen Laufverhalten (das Isomere mit quasi-äquatorialer P=O-Gruppierung hat einen niedrigeren *R_F*-Wert; DC). Vergleicht man die *R_F*-Werte von 9-Oxo-1.2.3.4.9a-pentaphenyl-tribenzo[b.d.f]-phosphopin (P=O-Gruppierung quasi-äquatorial!) (**4**) und (**6**), so erhält man für alle drei Verbindungen sehr ähnliche *R_F*-Werte (ca. 0,35 in Benzol/Essigester 1:1; bei P=O quasi-axial ca. 0,65). Demnach muß als Konformation des Azuleno-Phosphepins (**4**) ein bootsförmiger Sieben-

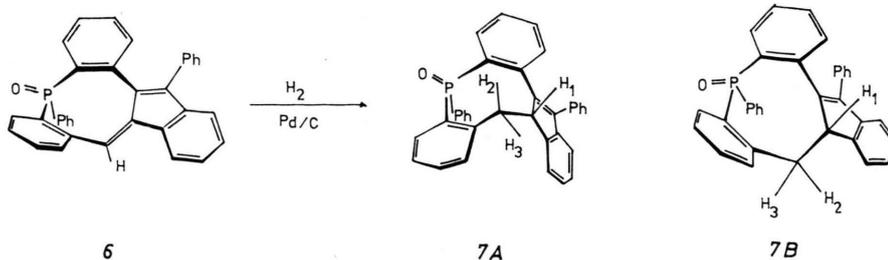
ring mit quasi-axialem Phenylsubstituenten am Phosphor und quasi-äquatorialer P=O-Stellung vorliegen.

Wie die DC-Prüfung der Reaktion **2**→**4** und **6** zeigt, werden beide Verbindungen in isomerenreiner Form gebildet. Nach dem obigen Formelschema müßten jedoch primär die Konformationsisomeren mit quasi-axialer P=O-Gruppierung entstehen, wenn man bei der Acetylendimerisierung eine Pd-O=P-Koordination annimmt. Aus der Tatsache, daß diese im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar sind, kann geschlossen werden, daß sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen (8 h, 140 °C) durch Umklappen des zentralen Rings in die thermodynamisch wesentlich stabileren Isomere mit quasi-äquatorialem P=O übergehen. Diese Argumentation gilt auch für den Fall, wenn keine Pd-O=P-Koordination in **3a** bis **3d** vorliegt, da hier eines der beiden entstehenden Konformationsisomere in das thermodynamisch stabilere Isomer umklappt.

Die starre Konformation in **6** kann bei der katalytischen Hydrierung aufgehoben werden: Man erhält 2 isomere Dihydroprodukte, wovon das eine in seinem *R_F*-Wert mit **6** identisch ist (**7A**) und das andere einen deutlich niedrigeren *R_F*-Wert zeigt (**7B**).

Die strukturelle Zuordnung der Isomeren **7A** und **7B** ist durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit den Molekülmodellen möglich: In **7A** liegt H₁ auf der Ebene, die den Winkel zwischen H₂ und H₃ halbiert. Die nach der Karplusgleichung berechnete vic. Kopplungskonstante von 1,8 Hz (Diederwinkel von ca. 60°) kann im ¹H-NMR-Spektrum von **6a** (leicht verbreitete Signale) jedoch nicht beobachtet werden (H₁: δ = 5,16 ppm, s, 1 H; H₂, H₃: δ = 3,90 ppm, s, 2 H; ³J_{H₁H₂} bzw. ³J_{H₁H₃} ≤ 1 Hz; CDCl₃, TMS int.).

In **7B** bildet H₁ mit H₂ bzw. H₃ einen Diederwinkel von 70–80° bzw. 160–170°. Aus der Karplus-



gleichung errechnen sich vic. Kopplungskonstanten von ${}^3J_{H_1,H_2} \sim 0,5\text{--}2$ Hz bzw. ${}^3J_{H_1,H_3} \sim 8\text{--}9,5$ Hz. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7B** (s. Abb. 1) liefert Werte von ${}^3J_{H_1,H_2} = 2,8$ Hz und ${}^3J_{H_1,H_3} = 7,2$ Hz [$\delta(H_1) = 4,47$ ppm].

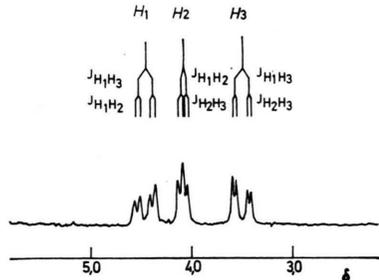


Abb. 1. Ausschnitt des FT- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **7B**; CDCl_3 , TMS int.

Die starren Methylenprotonen zeigen eine geminale Kopplungskonstante von ${}^2J_{H_2,H_3} = 2,0$ Hz. Dies steht im Einklang mit einem theoretischen Wert von 1,5–2,0 Hz, wenn H_2 einen Winkel von 60–80° zu einem benachbarten π -Orbital einnimmt¹¹. Die sterische Anordnung von H_2 und H_3 kommt auch in der chem. Verschiebung zum Ausdruck: H_2 wird nach tieferem Feld ($\delta = 4,10$ ppm) und H_3 nach höherem Feld ($\delta = 3,46$ ppm) verschoben. Des Weiteren zeigt der Habitus des ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **7B**, daß das H_1 - H_2 - H_3 -Spinsystem zwischen dem AMX- und dem ABC-Typ einzuordnen ist („Dacheffekt“).

Durch den Vergleich der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den Molekülmodellen von **7A** und **7B** kann auch der Unterschied im chromatographischen Laufverhalten gedeutet werden: Im Gegensatz zu **7A** liegt die polare P=O-Gruppe in **7B** „ungeschützt“, d. h. sie ist stärker aus der Ebene der benachbarten, kondensierten Benzolringe herausgedreht.

Die freie Drehbarkeit der zur Einfachbindung hydrierten Doppelbindung in **7A** und **7B** ermöglicht die gegenseitige Umwandlung der reinen, bei Raumtemperatur stabilen Isomere. Die zeitliche Verfolgung der Äquilibrierung $7A \rightleftharpoons 7B$ (bei 120° in Xylol)

gelingt mit Hilfe der quant. Dünnschichtgromatographie (s. exp. Teil). Die daraus resultierenden kinetischen Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger_{120^\circ\text{C}}$ der Ringinversion $7A \rightleftharpoons 7B$ ist bezüglich der strukturell verwandten Tribenzophosphepine¹ von vergleichbarer Größenordnung.

Versuche, **4** und **6** bei höheren Temperaturen zu äquilibrieren, führten zu keinem positiven Ergebnis. Ab ca. 170–180 °C zersetzen sich diese Verbindungen in Lösung, ohne daß eine Ringinversion mit meßbarer Geschwindigkeit stattfindet. Auf zwei Gesichtspunkte bei der katalytischen Hydrierung von **6** sei noch besonders hingewiesen: Zum einen ist erstaunlich, daß die Hydrierung sowohl mit Pd/Aktivkohle als auch mit Pt/Aktivkohle nur sehr langsam verläuft und nur zur Hydrierung der Doppelbindung im Achtring führt (bei Normaldruck). Selbst bei mehrtägigem Hydrieren unter Normaldruck wird die Inden-Doppelbindung nicht angegriffen.

Zum anderen entstehen die Verbindungen **7A** und **7B** in einem Produktverhältnis, welches genau dem thermodynamischen Gleichgewicht bei der therm. Äquilibrierung entspricht. Dies bedeutet, daß die Freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion beim Hydriervorgang beträchtlich erniedrigt wird.

Experimentelles

Für die säulenchromatographischen Trennungen diente Aluminiumoxid (Woelm, Akt. II, neutral) und Kieselgel (Merck, 0,05–0,2 mm). Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi-Schmelzpunktapparat bzw. einem elektrisch beheizten Metallblock bestimmt (unkorrigiert). Zur Bestimmung der Molmassen stand ein Massenspektrometer AEI MS 9 zur Verfügung. Die Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut und teilweise bei der Firma J. Beetz, Kronach, ausgeführt.

${}^1\text{H}$ -FT- bzw. ${}^{31}\text{P}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektren: Bruker HFX 90 (60 bzw. 36,4 MHz); IR-Spektren: Perkin Elmer, Modell 700; UV-Spektren: Zeiss PMQ II. Quant. Auswertung der Dünnschicht-Z-Scanner in Verbindung chromatogramme: Camag mit Zeiss PMQ II.

Tab. I. Kinetische Daten der Ringinversion $7A \rightleftharpoons 7B$ in Xylol (120 °C).

	7A		7B
K [7A/7B]		$1,65 \pm 0,1$	
K [sec^{-1}]	$7,4 \cdot 10^{-5} \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$		$4,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$
$t_{1/2}$ [Std.]	$2,6 \pm 1,2$		$4,3 \pm 2$
$\Delta G^\ddagger_{120^\circ\text{C}}$ [kcal · mol ⁻¹]	$30,5 \pm 0,3$		$30,9 \pm 0,3$

Darstellung von 4 und 6

3,33 g (2 mmol) des Pd-Komplexes (2) (Darstellung s. Lit.¹) werden in 100 ml Xylol 4 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Danach wird abfiltriert, eingengt und über eine Aluminiumoxid-Säule (3 × 70 cm) mit Essigester chromatographiert. Die erste, gelb-orange Fraktion wird eingengt und aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Man erhält 6 als schöne dunkelrote Kristalle vom Schmp. 269–71 °C. Ausbeute: 205 mg; 21% bez. auf 1.

C₃₄H₂₃PO; Mol.-Masse 478 (massenspektr.)

Ber. C 85,34 H 4,84 P 6,47,
Gef. C 85,40 H 5,02 P 6,31.

ν_{IR} (cm⁻¹), KBr: $\nu_{\text{P=O}}$ 1195 (vs). ³¹P-NMR: $\delta = -23,5$ ppm (CHCl₃, H₃PO₄-D₂O ext.); UV-Daten s. theoret. Teil.

Die dicht darauffolgende dunkelblaue Zone liefert nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 4 als tiefblaue Kristalle vom Schmp. 264–66 °C.

Ausbeute: 45 mg; 4,7% bez. auf 1.

C₃₄H₂₃PO; Mol.-Masse 478 (massenspektr.)

Ber. C 85,34 H 4,84 P 6,47,
Gef. C 85,52 H 5,03 P 6,71.

ν_{IR} (cm⁻¹), KBr: $\nu_{\text{P=O}}$ 1195 (vs). ³¹P-NMR: $\delta = -21,8$ ppm (CHCl₃, H₃PO₄-D₂O ext.); UV-Daten s. theoret. Teil.

Darstellung von 7A und 7B

143 mg 6 (0,3 mmol) werden in 50 ml Essigester und 150 mg Pd (10% auf Aktivkohle) bzw. 150 mg Pt (5% auf Aktivkohle) bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach 12 Stunden werden nochmals ca. 100 mg Hydrierkatalysator zugegeben und noch ca. 12 Stunden weiterhydriert. Die gesamte Wasserstoffaufnahme beträgt ca. 7 ml (theoretisch: 7,52 ml bei 25 °C und 740 mm Hg). Danach wird vom Katalysator abfiltriert (die ursprünglich orange Lösung hat sich fast vollständig entfärbt) und auf 2–3 ml eingengt. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (50 × 1,5 cm) mit Benzol/Essigester 1:1 liefert als erste Funktion 7A. Ausbeute: 49 mg; 38% bezogen auf 5. Farblose Kristalle vom Schmp. 202–206 °C; R_F : 0,33 (Kieselgel-Glasplatte Merk 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm, Benzol/Essigester 1:1).

C₃₄H₂₅PO; Mol.-Masse 480 (massenspektr.)

Ber. C 84,98 H 5,24 P 6,45,
Gef. C 85,09 H 5,35 P 6,24.

ν_{IR} (cm⁻¹), KBr: $\nu_{\text{P=O}}$ 1160 (vs). ³¹P-NMR: $\delta =$

–30,8 ppm (CHCl₃, H₃PO₄-D₂O ext. ern). ¹H-NMR-Daten s. theoret. Teil.

Als zweite Fraktion wird 7B eluiert. Ausbeute: 81 mg; 62% bez. auf 5. Farblose Kristalle vom Schmp. 230–238 °C (Benzol/Hexan); R_F : 0,18 (Bedingungen analog 7A).

C₃₄H₂₅PO; Mol.-Masse 480 (massenspektr.)

Ber. C 84,98 H 5,24 P 6,45,
Gef. C 84,64 H 5,29 P 6,33.

ν_{IR} (cm⁻¹), KBr: $\nu_{\text{P=O}}$ 1170 (vs) 1150 (s). ³¹P-NMR: $\delta = -33,7$ ppm (CHCl₃; H₃PO₄-D₂O extern). ¹H-NMR-Daten s. theoret. Teil.

Äquilibrierung 7A \rightleftharpoons 7B

40 mg 7A werden im Ultra-Thermostaten bei 120 °C in 10 ml Xylol gerührt. In Abständen von 10 Minuten werden mit der Mikropipette ca. 2–3 μ l entnommen und auf einer Kieselgel-Platte (Merk 60 F₂₅₄, 20 × 20 cm, Schichtdicke 0,25 mm) nacheinander aufgetragen. Nach 2 Stunden wird das Intervall zwischen den Proben auf 20 Minuten erhöht. Die DC-Platten (insgesamt 25 Meßpunkte) werden mit Essigester als Laufmittel entwickelt. Nach dem Trocknen der Platten wird bei 254 nm die Löschung mit dem „Camag Z-Scanner“ quantitativ bestimmt. Aus dem Verhältnis der Produkte 7A und 7B errechnet sich eine exp. Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} = [1,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}] \text{ sec}^{-1}$.

Die Gleichgewichtskonstante K wird einmal dünn-schichtchromatographisch nach der Gleichgewichtseinstellung (12 Stunden bei 130 °C) und zum anderen durch säulenchromatographische Trennung und Wägung der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die in Tab. I angegebenen Fehlergrenzen beruhen auf dem mittleren Fehler für k_{exp} und $K \cdot k_{\text{exp}}$ errechnet sich aus der Gleichung

$$k_{\text{exp}} = \ln \frac{[7A]_0 - [7A]_{\text{Gleichgew.}}}{[7A] - [7A]_{\text{Gleichgew.}}} \cdot t^{-1}$$

(Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für reversible Reaktionen)¹². Die Geschwindigkeitskonstanten k_{7A} und k_{7B} resultieren aus

$$k_{7A} = \frac{k_{\text{exp}} \cdot K}{1 + K} \text{ und } k_{7B} = \frac{k_{\text{exp}}}{1 + K};$$

$K = [7B]/[7A]_{\text{Gleichgew.}}$. ΔG^\ddagger wird durch den Ausdruck $\Delta G^\ddagger = 4,57 \cdot T (10,32 + \log T/k)$ bestimmt¹³.

Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Tübingen, danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

¹ W. WINTER, Chem. Ber. **109**, 2405 [1976].

² A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta **24**, 283 E [1941]; S. J. ASSONY u. N. KHARASCH, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5978 [1958].

³ P. HONG, K. SONOGASHIRA u. N. HAGIHARA, Tetrahedron Letters **1971**, 1105.

⁴ Vgl. dazu die Übersicht von P. M. MAITLIS, Acc. Chem. Res. **9**, 93 [1976].

⁵ Vgl. dazu einen ähnlichen Cyclobutadien-Chelat-Komplex aus *o,o'*-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphin mit Rh(I): W. WINTER, Angew. Chem. **87**, 172 [1975], Angew. Chem. Int. Ed. **14**, 170 [1975].

⁶ P. M. MAITLIS, "The Organic Chemistry of Palladium," Vol. **1**, S. 33ff., Academic Press, New York, London 1971.

⁷ Vgl. hierzu den Bildungsmechanismus von 1-

- Phenylazulen bei der Photodimerisation von Phenylacetylen: D. BRYCE-SMITH u. J. E. LODGE, *J. Chem. Soc.* **1963**, 695.
- ⁸ Mechanistische Varianten für die Umwandlung **4a** → **4**: Bildung einer Bicyclo[0.1.1]-butan-Zwischenstufe (vgl. dazu G. BÜCHI, C. W. PERRY u. E. W. ROBB, *J. Org. Chem.* **27**, 4106 [1962]) bzw. Isomerisierung von **4a** über Carbeniumionen (vgl. dazu H. H. FREEDMAN, *J. Org. Chem.* **27**, 2298 [1962]).
- ⁹ W. WINTER, noch unveröffentlicht.
- ¹⁰ C. E. BERKHOFF, R. C. COOKSON, J. HUDEC, D. W. JONES u. R. O. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* **1965**, 194.
- ¹¹ D. H. WILLIAMS u. I. FLEMING, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 2. Aufl. S. 119, Thieme, Stuttgart 1971.
- ¹² E. S. GOULD, „Mechanismus und Struktur in der org. Chemie“, 2. Aufl., S. 201, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.
- ¹³ H. KESSLER, *Angew. Chem.* **82**, 237 [1970].