

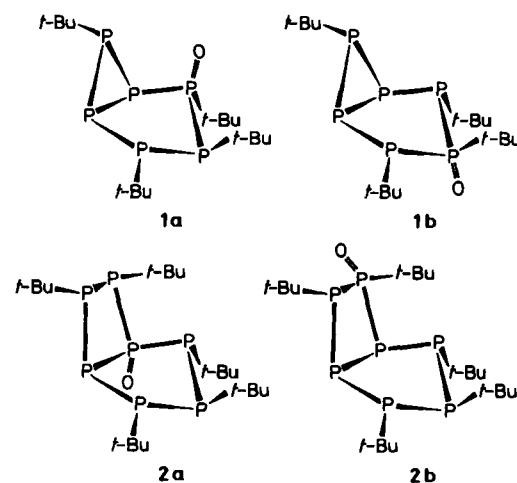
- [13] A. H. Cowley, J. C. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.  
[14] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreißl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.  
[15] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113.

## $P_6tBu_4O$ und $P_7tBu_5O$ – die ersten Polycyclophosphonoxide\*\*

Von Marianne Baudler\*, Michael Michels,  
Manfred Pieroth und Josef Hahn

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Organophosphane  $P_nR_m$  ( $m < n$ )<sup>[1]</sup> werden im allgemeinen durch Luftsauerstoff – vor allem in Lösung – oxidativ angegriffen. Über die dabei gebildeten Polycyclophosphonoxide war noch nichts bekannt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob Sauerstoff unter Insertion in das  $P_n$ -Gerüst wie bei der Bildung von  $P_4O_6$  aus  $P_4$  oder unter exocyclischer Addition an das intakte Polycyclophosphoran reagiert. Wir haben jetzt Tetra-*tert*-butylbicyclohexaphosphoran-monoxid **1** und Penta-*tert*-butylbicycloheptaphosphoran-monoxid **2** rein gewinnen können; nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen handelt es sich jeweils um zwei Konstitutionsisomere.



**1** und **2** werden durch Reaktion von  $P_6tBu_4$ <sup>[2]</sup> bzw.  $P_7tBu_5$ <sup>[3]</sup> in Lösung mit trockener Luft im Unterschluß erhalten und von nicht umgesetztem Polycyclophosphoran chromatographisch getrennt<sup>[4]</sup>. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Luftsauerstoff entstehen daneben die entsprechenden Dioxide und weitere, noch nicht näher charakterisierte Folgeprodukte, wodurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert wird. Während **1a** und **1b** (Häufigkeitsverhältnis 4.5 : 1) getrennt isolierbar sind, konnten **2a** und **2b** (Häufigkeitsverhältnis ca. 1:1) auch durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie nicht voneinander getrennt werden.

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. M. Michels, Dr. M. Pieroth, Dr. J. Hahn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 165. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 164. Mitteilung: M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

**1a**, **1b** und das Gemisch **2a**, **b** sind blaßgelbe Feststoffe (**1a**:  $F_p = 132^\circ\text{C}$ ; **1b**:  $F_p = 134^\circ\text{C}$ ; **2a**, **b**: Erweichungsbereich 122–130°C), die bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtausschluß beständig sind. Sie lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran (THF) und Methanol; die Lösungen sind oxidationsempfindlicher als die Festsubstanzen. Die Zusammensetzung von **1a**, **1b** und **2a**, **b** ist durch Elementaranalyse und Molmassebestimmung (MS) gesichert. Im IR-Spektrum tritt jeweils eine intensive Bande im Bereich der  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen auf.

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter [a] von **1a** [b] und **1b** [c], jeweils in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $25^\circ\text{C}$ .



$\delta$	$J(\text{PP})$	$\delta$	$J(\text{PP})$
– 103.7 ( $\text{P}^1$ )	– 361.1 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ )	– 129.1 ( $\text{P}^1$ )	– 363.5 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ )
+ 161.9 ( $\text{P}^2$ )	– 370.9 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ )	+ 27.5 ( $\text{P}^2$ )	– 385.0 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ )
+ 25.1 ( $\text{P}^3$ )	– 349.7 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ )	+ 185.1 ( $\text{P}^3$ )	– 385.0 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ )
+ 68.3 ( $\text{P}^4$ )	– 304.5 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ )	+ 27.5 ( $\text{P}^4$ )	– 363.5 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ )
– 167.7 ( $\text{P}^5$ )	– 194.3 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ )	– 129.1 ( $\text{P}^5$ )	– 168.1 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ )
– 131.5 ( $\text{P}^6$ )	– 171.6 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ )	– 133.8 ( $\text{P}^6$ )	– 168.1 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ )
	– 250.8 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ )		– 198.5 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ )
	+ 48.8 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ )		– 20.9 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ )
	+ 24.6 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ )		+ 23.4 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ )
	+ 34.9 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ )		– 57.5 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ )
	+ 4.9 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ )		+ 23.4 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ )
	+ 39.3 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ )		+ 123.7 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ )
	+ 2.4 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ )		– 20.9 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ )
	+ 116.7 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ )		+ 123.7 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ )
	– 0.1 ( $\text{P}^3\text{P}^6$ )		– 2.5 ( $\text{P}^3\text{P}^6$ )

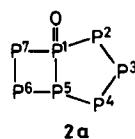
[a]  $J$  [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 1.0; sämtliche Übergänge zugeordnet.

[c] RMS-Wert: 0.4; 165 von 184 Übergängen zugeordnet.

Konstitutionsbeweisend für **1a**, **1b**, **2a** und **2b** ist neben den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>[5]</sup> vor allem die vollständige Analyse der  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2). Beim  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum des Gemisches **2a**, **b** war zunächst eine Separierung in die Teilspektren der Isomere durch „Selective-Population-Transfer“-Experimente<sup>[6]</sup> erforderlich, die auch die Vorzeichenkombination der Kopplungskonstanten ergaben. Die Superposition der berechneten Einzelspektren gibt das experimentelle Spektrum von **2a**, **b** sehr befriedigend wieder (Abb. 1).

Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parametern, vor allem den Kopplungskonstanten  $^1J(\text{PP})$ , ergibt sich zweifelsfrei, daß Sauerstoff in den Monoxiden jeweils exocyclisch an das  $P_n$ -Gerüst der Stammverbindung gebunden ist. Welches der P-Atome als  $\lambda^5$ -Phosphor vorliegt, geht aus der drastischen Tieffeldverschiebung des Signals für den betreffenden P-Kern gegenüber der Ausgangsverbindung hervor (**1a**:  $\Delta\delta(\text{P}^2) = 46.3$ ; **1b**:  $\Delta\delta(\text{P}^3) = 41.5$ ; **2a**:  $\Delta\delta(\text{P}^1) = 62.2$ ; **2b**:  $\Delta\delta(\text{P}^7)$ <sup>[8]</sup> = 107.6). Außerdem sind die oxidierten P-Atome an der Größe und dem Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{P}^{\text{III}})$  erkennbar<sup>[7]</sup>. Demnach sind **1a** und **1b** 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2-oxo- bzw. -3-oxobicyclo-[3.1.0]hexaphosphane, **2a** und **2b** 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butyl-1-oxo- bzw. -6-oxobicyclo[3.2.0]heptaphosphane<sup>[8]</sup>. Die großen positiven P,P-Fernkopplungen (**1a**:  $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ ; **1b**:  $^2J(\text{P}^2\text{P}^6)$ ,  $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ ; **2a**:  $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ ; **2b**:  $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ ) zeigen an, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter [a] von **2a** [b] und **2b** [c] [8], Isomeren-  
gemisch, in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 25°C.



$\delta$	$J(\text{PP})$
+ 113.5 ( $\text{P}^1$ )	- 416.3 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ )
+ 61.0 ( $\text{P}^2$ )	- 334.3 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ )
+ 74.8 ( $\text{P}^3$ )	- 319.2 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ )
+ 38.2 ( $\text{P}^4$ )	- 359.2 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ )
+ 27.6 ( $\text{P}^5$ )	- 135.1 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ )
- 82.5 ( $\text{P}^6$ )	- 174.2 ( $\text{P}^6\text{P}^7$ )
+ 40.4 ( $\text{P}^7$ )	- 271.9 ( $\text{P}^1\text{P}^7$ ) - 252.9 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ ) - 29.6 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ ) + 17.6 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ ) + 50.3 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ ) - 13.6 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ ) - 21.8 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ ) - 10.3 ( $\text{P}^2\text{P}^7$ ) - 6.2 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ ) + 151.1 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ ) + 110.3 ( $\text{P}^4\text{P}^7$ ) + 20.9 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ ) - 0.9 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ ) + 1.7 ( $\text{P}^3\text{P}^7$ ) - 22.3 ( $\text{P}^4\text{P}^7$ )

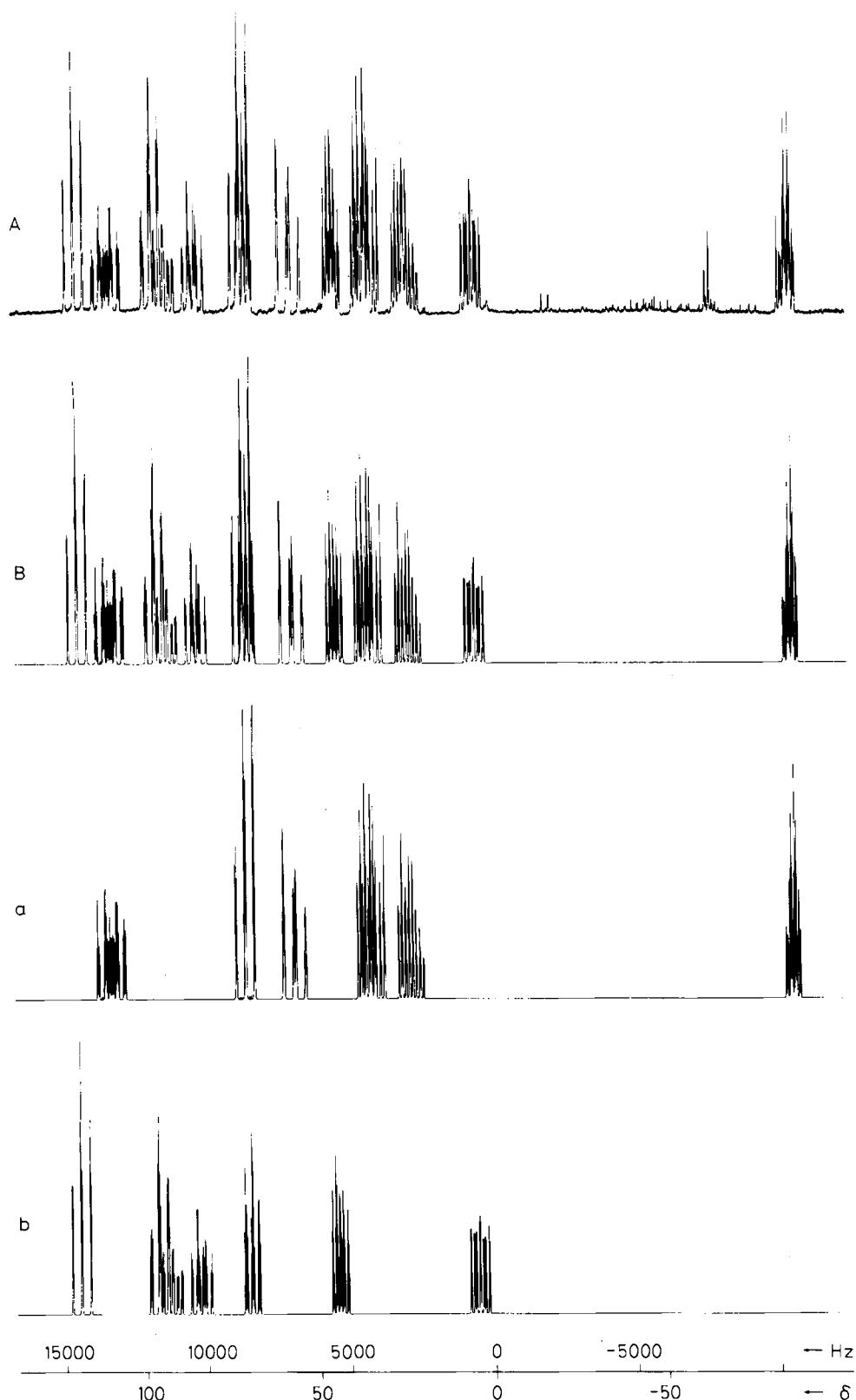


Abb. 1. Beobachtetes (A) und berechnetes (B)  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **2a,b** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 25°C (121.497 MHz); a, b: berechnete Spektren der Isomere **2a** bzw. **2b**.

[a] Siehe Tabelle 1. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 0.5; 200 von 512 Übergängen zugeordnet.  
[c] RMS-Wert: 0.4; 122 von 484 Übergängen zugeordnet.

Atomen einander zugewandt<sup>[2,3,9]</sup>, d. h. Dreiring und Vierring zum Fünfring hin stark aufgerichtet sind. Die Organogruppen weisen die gleiche räumliche Anordnung wie in den Ausgangsverbindungen auf, wie aus der Ähnlichkeit einander entsprechender Kopplungskonstanten hervorgeht

(z. B. **2a** (vgl. <sup>[3]</sup>):  $^1J(\text{P}^3\text{P}^4)$ ,  $^2J(\text{P}^5\text{P}^7)$ ,  $^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$ ; **2b** (vgl. <sup>[3]</sup>):  $^1J(\text{P}^2\text{P}^3)$ ,  $^1J(\text{P}^3\text{P}^4)$ ,  $^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$ ). Als Folge der unsymmetrischen Substitution ist bei **1a** der Fünfring deutlich verzerrt ( $^2J(\text{P}^1\text{P}^3) > ^2J(\text{P}^3\text{P}^5)$ ). **1a**, **2a** und **2b** liegen als Enantiomerenpaare vor.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß der Angriff des Sauerstoffs auf ein polycyclisches Organophosphan im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt wird. Die beobachtete Isomerenhäufigkeit  $1\mathbf{a} : 1\mathbf{b} = 4.5 : 1$  (statistisch 2:1) ist ein Indiz, daß in  $\text{P}_6/\text{Bu}_4$  das Fünfringatom  $\text{P}^3$  durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt wird als die Nachbaratome  $\text{P}^2$  und  $\text{P}^4$ . Bei  $\text{P}_7/\text{Bu}_5$  ist die exocyclische Bindung von Sauerstoff an  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^7$  offensichtlich gleich günstig, an  $\text{P}^2$  oder  $\text{P}^4$  dagegen durch die *endo*-Stellung der *t*Bu-Gruppe an  $\text{P}^7$  behindert. Daß bei 1 keine Isomere mit Sauerstoff am Dreiring gefunden wurden, dürfte auf den überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaares an den betreffenden P-Atomen der Stammverbindung zurückzuführen sein.

Eingegangen am 10. Januar 1986 [Z 1615]

- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.

[2] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.

[3] M. Baudler, M. Michels, J. Hahn, M. Pieroth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 504.

[4] **1a, 1b:** In eine Lösung von 23.5 g (56.7 mmol)  $P_6Bu_4^{[2]}$  in 500 mL Benzol werden unter Röhren innerhalb von 2 h 6.24 L trockene Luft eingeleitet. Das Fortschreiten der Oxidation wird  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand (ca. 40% **1a,b**, 60%  $P_6Bu_4$ ) in 20 mL Benzol und chromatographiert unter Schutzgas an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (im Vakuum ausgeheizt);  $P_6Bu_4$  wird mit *n*-Pentan, danach **1a,b** mit Benzol/Methanol (80:20) eluiert. Zur Isomerentrennung wird nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches erneut mit Benzol über eine kurze Säule (8 cm) chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **1a** und kristallisiert aus wenig Pentan/THF (2:1) bei -30°C um; Ausbeute 0.16 g **1a** (0.7%, bezogen auf  $P_6Bu_4$ ). Eine zuvor eluierte Fraktion enthält hauptsächlich **1b** (ca. 55%), das durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil 5-C18-Säule, Acetonitril, Auffangkolben: -78°C, rasches Abdampfen) des Lösungsmittels bei -30°C isoliert wird; Ausbeute 0.11 g **1b** (0.5%, bezogen auf  $P_6Bu_4$ ). **2a,b:** Das Isomerengemisch wurde bei der Endreinigung von  $P_6Bu_4$  durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie [3] als Nebenprodukt gewonnen (0.21 g). Eine Trennung von **2a** und **2b** war wegen sehr ähnlicher Retentionszeiten nicht möglich.

[5]  $^1H$ - $^{31}P$ -NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 25°C, 300.133 MHz): **1a:**  $\delta = 1.44$  ( $P^2Bu$ , P $^4Bu$ ), 1.21 ( $P^1Bu$ ), 0.89 ( $P^6Bu$ ); **1b:**  $\delta = 1.55$  ( $P^2Bu$ , P $^4Bu$ ), 1.37 ( $P^3Bu$ ), 0.88 ( $P^5Bu$ ); **2a:**  $\delta = 1.62$  ( $P^2Bu$ ), 1.31 ( $P^3Bu$ ), 1.36 ( $P^4Bu$ ), 1.19 ( $P^6Bu$ ), 1.40 ( $P^7Bu$ ); **2b:**  $\delta = 1.29$  ( $P^2Bu$ ), 1.46 ( $P^1Bu$ ), 1.30 ( $P^4Bu$ ), 1.36 ( $P^5Bu$ ), 1.40 ( $P^7Bu$ ).

[6] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1038.

[7] Beim Übergang von H(*t*Bu)P-P(*t*Bu)H zu H(*t*Bu)(O)P-P(*t*Bu)H wird für beide Isomere eine deutliche Zunahme des Betrages der negativen Kopplungskonstante  $J(PP)$  beobachtet (M. Baudler, H. Heumüller, unveröffentlicht).

[8] Die Bezeichnung von **2b** als 7-Oxo-Derivat erleichtert den systematischen Vergleich mit der Stammverbindung und mit **2a**.

[9] a) M. Baudler, G. Reuschensbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* B 38 (1983) 537.

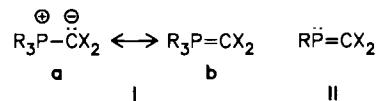
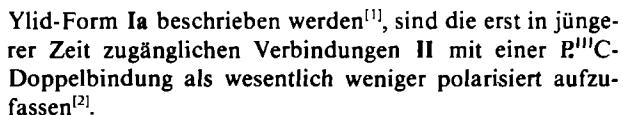
## **Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken: Mesomerie zwischen P<sup>III</sup>-Alken und P<sup>V</sup>-Ylid\*\***

Von *Hans H. Karsch\**, *Hans-Ulrich Reisacher* und  
*Gerhard Müller*

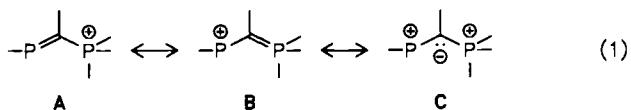
Während Verbindungen mit einer PVc-„Doppelbindung“ lange bekannt sind, jedoch am besten durch die

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher,  
Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

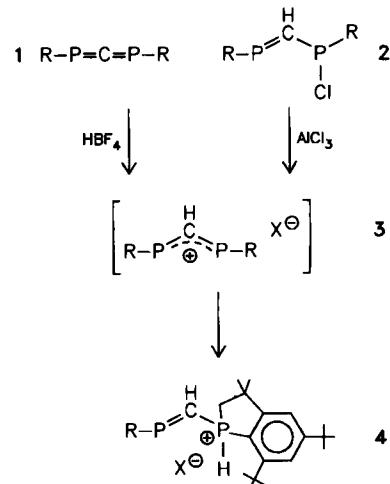
[\*\*] 3. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphinidsubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 2. Mitteilung: [3a].



Wir haben nun untersucht, ob die 2-Phosphonio-Substitution eines 1-Phospha-1-alkens zu einer Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) führt. Dadurch würden der Charakter und die Reaktivität der  $\text{P}^{III}\text{C}$ -Doppelbindung entscheidend beeinflußt. Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken 4 haben wir sowohl über das Diphosphaallen 1<sup>[3]</sup> als auch über das Phosphino-substituierte Phosphaalken 2<sup>[3b]</sup> erhalten.



Aus der als Zwischenstufe anzunehmenden 1,3-Diphosphaallyl-Spezies **3** entsteht **4** durch die bekannte C,H-Addition einer *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft zu einem elektropositiven Zentrum unter Ringbildung<sup>[4]</sup>. Die gelben, kristallinen Verbindungen **4a**<sup>[5]</sup> und **4b**<sup>[6]</sup> sind überraschend gut in Toluol löslich.



R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>  
**a.** X = AlCl<sub>4</sub>; **b.** X = BF<sub>4</sub>

Die Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) zeigt sich in den NMR-Daten: Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 4 tritt das Resonanzsignal des  $\text{P}^{III}$ -Atoms bei ungewöhnlich tiefem Feld auf (vgl. <sup>[3b]</sup>) und erreicht damit den Bereich von Phosphenium-Ionen<sup>[7]</sup>. Dagegen hat im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Signal des verbrückenden  $\text{sp}^2$ -C-Atoms den niedrigsten bisher bei Phosphaalkenen gefundenen Verschiebungswert<sup>[8]</sup>:  $\delta = +109.94$  (4a) und  $+116.25$  (4b)<sup>[9]</sup>. Auch das Alken-H ist entsprechend abgeschirmt