

Kurt Issleib und Monika Hoffmann

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XLI<sup>1)</sup>

## Tetra-tert.-butyl-biphosphin und Tetra-tert.-butyl-cyclotetra-phosphin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 25. Oktober 1965)

■

Die Enthalo-genierung von  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$  und  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$  mit Natrium in Dioxan führt zu  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  und  $[\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}]_4$ . Ersteres reagiert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bzw. Schwefel unter Spaltung der P—P-Bindung, wobei  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PJ}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PJ}]$  bzw.  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}(\text{S})(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  resultieren, und mit  $\text{NiBr}_2$  bzw.  $\text{CoBr}_2$  zu Komplexen des Typs  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{MeX}_2]$ . Letzteres hingegen bildet mit  $\text{CH}_3\text{J}$  das Quartärsalz  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P})_4\text{CH}_3]\text{J}$  und liefert mit Kalium in THF das 1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetra-tert.-butyl-tetraphosphin, welches nach Hydrolyse zu  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$  und  $[\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}]_4$  disproportioniert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

■

Über die Darstellung und das Reaktionsverhalten der Tetraorgano-biphosphine  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  sowie der Cyclophosphine  $(\text{RP})_n$  wurde in der Literatur wiederholt berichtet<sup>2)</sup>. Während die Reste R in diesen Verbindungen recht verschieden sein können, sind u. W. die entsprechenden tert.-Butylvertreter, deren Reaktivität angesichts der sperrigen Reste hinsichtlich einer elektrophilen bzw. nucleophilen Spaltung der P—P-Bindung wie auch des komplexchemischen Verhaltens von Interesse ist, unbekannt.

Von den allgemein bekannten Methoden zur Knüpfung einer P—P-Bindung<sup>3)</sup> wird für die Synthese des Tetra-tert.-butyl-biphosphins (**1**) und des Tetra-tert.-butyl-cyclotetraphosphins (**2**) die Enthalo-genierung von  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$  und  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$  — sie lassen sich analog den Cyclohexylvertretern<sup>4)</sup> relativ leicht durch partielle Grignardierung von  $\text{PCl}_3$  mit  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  gewinnen<sup>5)</sup> — mit Natrium angewendet. Aus den Komponenten erhält man entsprechend Gl. (1) und (2) in Dioxan nach Kochen unter Rückfluß und Aufarbeiten der Reaktionsgemische **1** und **2** in Form farbloser Kristalle. Aus den kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol resultiert für **2** die  $\text{P}_4$ -Ringstruktur. Ein Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **1** mit  $\delta = -40.0 \pm$

1) XL. Mitteil.: K. Issleib und A. Balszuweit, Chem. Ber. **99**, 1316 (1966), vorstehend.

2) F. A. Cotton und L. Maier, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., New York-London 1963; daselbst Zusammenstellung der Literatur über dieses Gebiet.

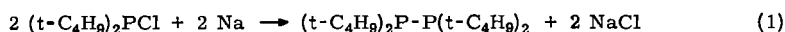
3) J. E. Huheey, J. chem. Educat. **40**, 153 (1963); E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. **75**, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 646 (1963).

4) K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

5) W. Voskuil und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

0.5 ppm und von **2** mit  $\delta = 57.8 \pm 0.5$  ppm<sup>6)</sup> — beide in Benzol gemessen — mit jenen aliph. bzw. aromat. substituierter Biphosphine sowie Cyclophosphine<sup>7)</sup> läßt eine unter dem Einfluß der tert.-Butylreste verursachte, ungewöhnlich negative und hohe Verschiebung der Resonanzlinien erkennen.

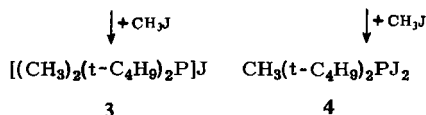
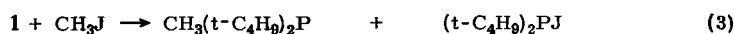
Das Reaktionsverhalten von **1** und **2** gegenüber Methyljodid, Alkalimetallen und Schwermetallsalzen ist mit dem der entsprechenden Cyclohexylvertreter vergleichbar. Aus **1** und CH<sub>3</sub>J entstehen nach Gl. (3) unter Spaltung der P—P-Bindung primär das Methyl-di-tert.-butyl- und das Di-tert.-butyl-jod-phosphin, die sich mit überschüss. CH<sub>3</sub>J zu Dimethyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid (**3**) sowie Methyl-di-tert.-butyl-phosphin-dijodid (**4**) als Endprodukte dieser Reaktion umsetzen. Eine Monoquartär-salzbildung, wie sie für R<sub>2</sub>P—PR<sub>2</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) beobachtet wurde<sup>4)</sup>, ließ sich hier auch bei tiefen Temperaturen nicht erreichen. Die P<sub>4</sub>-Ringstruktur von **2** bleibt



**1**



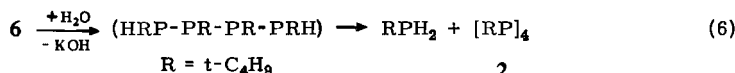
**2**



**5**

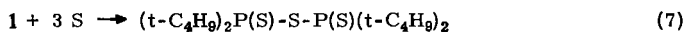


**6**: R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

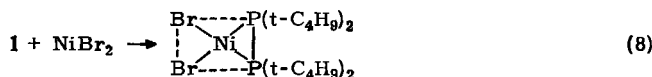


R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

**2**



**7**



<sup>6)</sup> Herrn Doz. Dr. E. Fluck danken wir für die Durchführung der Messungen.

<sup>7)</sup> E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).

nach Zugabe von  $\text{CH}_3\text{J}$  unverändert. Es erfolgt nach Gl. (4) lediglich die Addition eines Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$ , wobei das Phosphoniumsalz  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P})_4\text{CH}_3\text{J}]$  (**5**) auskristallisiert. Analog  $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$ <sup>8)</sup> führt die Spaltung von **2** mit Kalium in THF nach Gl. (5) nur zum 1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetra-tert.-butyl-tetraphosphin (**6**). **2** verhält sich gegenüber Lithium bzw. Natrium indifferent. **6** reagiert wie andere Alkali-phosphide dieser Art mit Alkylhalogeniden und Wasser. Aber auch hier sind weder Kupplungsprodukt  $\text{R}'\text{RP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRR}'$  ( $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ) noch Hydrolysat  $\text{HRP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRH}$  ( $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) beständig und disproportionieren in bekannter Weise<sup>8)</sup>. Der Verlauf der Hydrolyse von **6** wurde näher untersucht und entspricht Reaktionsschema (6).

Wenn auch die Ausbeute an **6** nur etwa 75% betrug, was analog  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_n$  ( $n = 4, 5$ )<sup>9)</sup> auf eine  $\text{P}_4$ - und  $\text{P}_5$ -Ringstruktur<sup>10)</sup> von **2** hinweist, wobei als Spaltprodukt nur das der ersteren Form anfällt, so scheint doch **2** völlig  $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$  — es ist nach Röntgenstrukturuntersuchung eindeutig tetramer strukturiert<sup>11)</sup> — zu entsprechen. Entgegen  $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$  verläuft die Spaltung von **2** nach Gl. (5) wesentlich langsamer. **2** verhielt sich außerdem indifferent gegenüber Schwefel. In **1** hingegen wird die P—P-Bindung durch Schwefel gespalten. Entsprechend Gl. (7) bildet sich hier das Tetra-tert.-butyl-thiopyrophosphinat (**7**). Außer **7** entsteht bei dieser Umsetzung aber auch das Bis-*P*-sulfid von **1**, das sich Kristallisationsversuchen hartnäckig widersetzt<sup>12)</sup>. Die Reaktionsweise von **1** gegenüber Schwefel unterscheidet sich somit, sicher wiederum unter dem Einfluß der tert.-Butylreste, deutlich von der der Tetraalkyl-biphosphine — sie liefern bekanntlich ausschließlich die entsprechenden Bis-*P*-sulfide. Für die Struktur von **7** spricht nicht nur die Löslichkeit in Natronlauge, sondern auch das in Benzol gemessene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum<sup>6)</sup>. Die Resonanzbande mit  $\delta = -118.0 \pm 1.0$  ppm ist auf Grund der hohen negativen Verschiebung mit großer Wahrscheinlichkeit einer Struktur mit P—S—P-Kette zuzuordnen. Für ein Biphosphin-disulfid wäre nach allen bekannten Daten<sup>7)</sup> eine wesentlich positivere chemische Verschiebung zu erwarten.

Tetraorgano-biphosphine verhalten sich zu Schwermetallsalzen entweder koordinativ einzählig oder als Chelatliganden<sup>13)</sup>, was einmal auf den Substituenteneinfluß R und zum andern an Hand der Kalottenmodellbetrachtung<sup>14)</sup> auf eine Reaktion von  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  in der sogenannten *cis*-Konfiguration zurückzuführen ist. Aus dieser Sicht zeigen entsprechende Versuche beispielsweise mit wasserfreiem  $\text{NiBr}_2$ , daß **1** als

8) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).

9) W. Kuchen und W. Grünwald, Chem. Ber. **98**, 480 (1965); M. Baudler und K. Hammerström, Z. Naturforsch. **20b**, 810 (1965).

10) Versuche über die Spaltung von  $(\text{RP})_5$  mit Alkalimetallen sind z. Z. im Gange.

11) J. J. Daly, Privatmitteilung.

12) Nach ersten Untersuchungen zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes von **1** mit Schwefel drei Resonanzlinien, deren Intensität sich wie folgt verhält:

A =  $-76.7 \pm 1.0$  ppm (ca. 2); B =  $-118.7 \pm 1.0$  ppm (ca. 1); C =  $-127.2 \pm 1.0$  ppm (ca. 0.5).

B ist **7** und A sehr wahrscheinlich dem Bis-*P*-sulfid von **1** zuzuordnen.

C könnte von dem Atom PA einer Struktur  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PA}-\text{S}-\text{PB}(\text{S})(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  herrühren und die Linie des Atoms PB würde mit der von  $\delta = -118.7$  ppm zusammenfallen. Es handelt sich daher um ein Reaktionsgemisch von **7** und  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ .

13) K. Issleib und G. Schwager, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 43 (1961); **311**, 83 (1961).

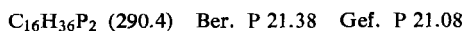
14) Verwendung von Kalotten der Fa. Griffin & George, Alpertown (England).

Chelatkomplexbildner fungiert. So besitzt das Dibromo-tetra-tert.-butyl-biphosphin-nickel(II) auf Grund des diamagnetischen Verhaltens und der monomolekularen Löslichkeit in Benzol eindeutig planquadratische Konfiguration (vgl. Gl. (8)). Unter Verwendung von  $\text{CoBr}_2$  entsteht in Toluol das Dibromo-tetra-tert.-butyl-biphosphin-kobalt(II). Sowohl die blaue Farbe des Komplexes als auch sein magnetisches Verhalten mit 4.5 B. M. lassen in Analogie zu Kobalt(II)-Komplexen gleicher Koordinationszahl<sup>15)</sup> auf eine Tetraederstruktur schließen. Infolge ungünstiger Löslichkeitseigenschaften des Kobaltkomplexes, er löst sich gegenüber dem des Nickels nicht in Benzol und Toluol, war eine Mol.-Gew.-Bestimmung nicht möglich. Neben der Ausbildung eines komplexcyclischen Dreiringes von **1** mit Kobalt(II) ist hier auch, obwohl unwahrscheinlich, eine Polymerstruktur des Komplexes zu diskutieren. Über Einzelheiten der Komplexbildung von Liganden des Typs  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-HR-60-Spektrometer bei 24.3 MHz und einer Feldstärke von etwa 14090 Gauß aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85-proz. wäßrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als äußeren Standard.

*Tetra-tert.-butyl-biphosphin (1)*: 24.0 g ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) $_2\text{PCl}$  und 3.0 g Natrium werden in 200 ccm Dioxan solange unter Rückfluß und kräftigem Rühren gekocht, bis sich das Natrium nahezu vollständig umgesetzt hat. Sobald die Reaktion einsetzt, wird der ausfallende Niederschlag intensiv blau-violett<sup>4)</sup>. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und die Lösung i. Vak. eingeengt. Nach fraktionierter Destillation des Rückstandes erhält man **1**. Ausb. 10.1 g (52%); Sdp.<sub>1</sub> 124–127°, Schmp. 48°. **1** löst sich gut in Benzol, Toluol und Dioxan.

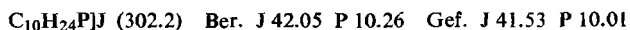


*Tetra-tert.-butyl-cyclotetraphosphin (2)*: Analog **1** werden 10.0 g  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PCL}_2$  mit 3.0 g Natrium in 150 ccm Dioxan umgesetzt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation von **2** eingeengt. **2** wird wie üblich abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.4 g (63%); Schmp. 167–169°. **2** löst sich gut in Toluol, Benzol, THF und  $\text{CCl}_4$ , nicht aber in Wasser und Äthanol.



#### Umsetzung von **1** mit Methyljodid

a) *Dimethyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid (3)*: 4.0 g **1** werden in 50 ccm Benzol gelöst und 8.0 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in 30 ccm Äther zugegeben. Nach 1–2 Tagen kristallisiert **3**. Es wird abfiltriert und aus Äthanol/Äther bzw. Methylenchlorid/Essigester umkristallisiert. Die farblosen Nadeln lösen sich leicht in Aceton, Äthanol und Wasser und sind in Benzol und Äther unlöslich. Ausb. 3.0 g (70%); Schmp. 354–357°.



b) *Methyl-di-tert.-butyl-phosphin-dijodid (4)*: Das Filtrat von a) wird auf 50 ccm eingeengt. Nach einigen Tagen fällt **4** in Form hellgelber Kristalle aus, die abfiltriert, mit Äther gewaschen

<sup>15)</sup> K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 282 (1936); R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2073.

<sup>16)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

und getrocknet werden. Ausb. 3.8 g (63%); Zers. 198—202°. 4 zersetzt sich in Wasser, Äthanol und löst sich schwer in Äther.

$C_9H_{21}PJ_2$  (414.1) Ber. J 61.30 P 7.49 Gef. J 61.01 P 7.16

*Umsetzung von 2 mit Methyljodid:* Zu einer Lösung von 5.0 g 2 in 50 ccm Benzol und 30 ccm Äther läßt man 2.0 g  $CH_3J$  tropfen. Nach einiger Zeit kristallisiert das monoquartäre Phosphoniumsalz (5) aus, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 4.3 g (61%); Schmp. 183—187°. 5 löst sich gut in Methanol, nicht aber in Äther, Benzol und Toluol.

$C_{17}H_{36}P_4J$  (494.3) Ber. C 41.30 H 7.90 J 25.71 P 25.10  
Gef. C 40.87 H 8.10 J 25.92 P 25.30

*1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetra-tert.-butyl-tetraphosphin (6):* 5.0 g 2 und 1.1 g Kalium werden in 100 ccm THF 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von THF erhält man 6 in Form gelber Kristalle, die wie üblich abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 5.1 g (74%). 6 löst sich gut in THF, nicht aber in Petroläther, zersetzt sich sofort in Wasser und Äthanol und ist äußerst luftempfindlich.

$C_{16}H_{36}P_4K_2 \cdot THF$  (430.6) Ber. P 28.83 K 18.18 Gef. P 26.59 K 16.60

*Zersetzen von 6 mit Wasser:* Eine Suspension von 4 g 6 in 20 ccm Dioxan wird unter Kühlung mit 25 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Unter Erwärmung des Reaktionsgemisches entsteht ein farbloser Niederschlag und ein Öl. Nach Abtrennen der Dioxan/Wasser-Phase wird das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Äther versetzt. 2 wird wie üblich abfiltriert und getrocknet; Ausb. 1.7 g (69%); Schmp. 166—167.5°. Aus der Ätherlösung erhält man 0.4 g (48%) tert.-Butyl-phosphin durch fraktionierte Destillation; Sdp. 54—55°.

*Tetra-tert.-butyl-thiopyrophosphinat (7):* Unter Kühlung (Eiskochsalzbad) gibt man zu 4.5 g 1 in 100 ccm Benzol 1.7 g Schwefel. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. gerührt und danach der nicht umgesetzte Schwefel abfiltriert. Nach Einengen der Lösung wird der ölige Rückstand mit Methanol versetzt, wobei 7 kristallisiert. 7 wird wie üblich abfiltriert und aus Äther und Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (45%); Schmp. 182—184°. 7 löst sich in Äther, nicht aber in Methanol.

$C_{16}H_{36}P_2S_3$  (386.6) Ber. C 49.64 H 9.34 P 15.67 S 25.12  
Gef. C 49.76 H 9.33 P 16.06 S 24.87

Aus dem Filtrat von 7 erhält man nach Abdestillieren des Methanols ein Öl, das sich Kristallisationsversuchen hartnäckig widersetzt. Ausb. 2.7 g (45%).

*Dibromo-tetra-tert.-butyl-biphosphin-nickel(II):* 3.0 g 1 und 1.5 g  $NiBr_2$  werden in 50 ccm Toluol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird vom unverbrauchten  $NiBr_2$  abfiltriert und die Lösung im Kühlschränk aufbewahrt. Nach einigen Stdn. kristallisiert der Komplex in Form rotbrauner Nadeln aus. Er wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (51%); Zers. 205—210°. Die Komplexverbindung ist luftbeständig und löst sich gut in Benzol und Toluol, schwer in Aceton und zersetzt sich allmählich in Äthanol.

$C_{16}H_{36}P_2 \cdot NiBr_2$  (509.2) Ber. P 12.20 Ni 11.60 Br 31.40  
Gef. P 12.47 Ni 11.83 Br 30.61 Mol.-Gew. 495.0<sup>16)</sup>

*Dibromo-tetra-tert.-butyl-biphosphin-kobalt(II):* Wie zuvor werden 3 g 1 und 1 g  $CoBr_2$  in 50 ccm Toluol umgesetzt. Während des Kochens unter Rückfluß fällt der Komplex in Form blauer Kristalle aus. Er wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2 g (38%); Zers. 327—332°.

$C_{16}H_{36}P_2 \cdot CoBr_2$  (509.2) Ber. P 12.17 Co 11.58 Br 31.39 Gef. P 12.38 Co 11.63 Br 30.56

[497/65]