

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 70¹⁾

Notiz zur Reaktion zwischen Cyclopentaphosphanen (PR)₅ und (PR')₅

Marianne Baudler* und Burkhard Carlsohn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 21. Oktober 1976

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Bildung von Phosphinidenen $\langle P-R$ (Phosphandiyl)en waren bei der massenspektrometrischen Untersuchung eines bei 100–125°C/0.1 Torr siedenden Gemisches aus (PMe)₅ und (PEt)₅, auch Signale für die gemischt-substituierten Cyclopentaphosphane P₅(Me, Et)₅ beobachtet worden²⁾.

Wir fanden nun, daß (PPh)₅ und (PEt)₅ in Tetrahydrofuran (THF) bereits bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß langsam miteinander reagieren. Die Umsetzung läßt sich ³¹P-NMR-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der Signalgruppen bei $\approx +5$ ppm³⁾ für (PPh)₅ und ≈ -16 ppm für (PEt)₅ sowie der Zunahme neuer, komplexer Signalgruppen zwischen etwa -40 und $+10$ ppm, d. h. im Bereich der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von Cyclopentaphosphanen^{4, 5)}, verfolgen. Daß letztere den gemischt-substituierten P₅-Ringverbindungen entsprechen, wurde durch das Massenspektrum des Produktgemisches (16 eV) nach 23tägiger Reaktionszeit und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bestätigt. Während die Molekülionenpeaks von P₅Et₄Ph (*m/e* 348), P₅Et₃Ph₂ (396), P₅Et₂Ph₃ (444) und P₅EtPh₄ (492) in zum Teil beträchtlicher Intensität auftraten, war der Molekülionenpeak von (PEt)₅ nicht erkennbar. Eine analoge langsame Reaktion wurde auch zwischen (PMe)₅ ($\delta \approx -18$ ppm) und (PPh)₅ ohne Lichtausschluß unter sonst gleichen Bedingungen beobachtet.

Wesentlich schnellere Umsetzungen zeigten sich bei Zugabe von EtPCl₂ zu einem Gemisch aus (PEt)₅ und (PPh)₅ in THF bei Raumtemperatur bzw. von MePCl₂ zu einem Gemisch aus (PMe)₅ und (PPh)₅. Die Bildung der entsprechenden gemischt-substituierten Cyclopentaphosphane war schon wenig später ³¹P-NMR-spektroskopisch deutlich erkennbar. Bei Gemischen aus (PEt)₅ und (PPh)₅ ergab sich auf Zugabe von EtPCl₂ innerhalb eines Tages eine ähnliche Produktzusammensetzung wie bei Abwesenheit von EtPCl₂ im Dunkeln nach 3 Wochen; zusätzlich war PhPCl₂ zu beobachten.

Die raschen Umsetzungen in Gegenwart von R₂PCl₂ beruhen zweifellos auf Ringöffnung der Cyclopentaphosphane und Bildung von halogensubstituierten offenkettigen Phosphanen, die schließlich wieder in P₅-Ringverbindungen und Phosphorhalogenid unter „Mischung“ der PR- und PR'-Gruppen disproportionieren.

Bei den in Abwesenheit von R₂PCl₂ zwischen (PR)₅ und (PR')₅ beobachteten Reaktionen ist in Anbetracht der milden Bedingungen (Raumtemperatur, Lichtausschluß) ein radikalischer

¹⁾ 69. Mittel.: M. Baudler und Ch. Gruner, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1311 (1976).

²⁾ U. Schmidt, R. Schröer und H. Achenbach, Angew. Chem. 78, 307 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 316 (1966).

³⁾ Chemische Verschiebungen bezogen auf 85proz. Orthophosphorsäure (positives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung).

⁴⁾ M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch., Teil B 31, 558 (1976).

⁵⁾ L. R. Smith und J. L. Mills, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 808.

Ablauf über freie Phosphinidene äußerst unwahrscheinlich, da diese bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie von $(PPh)_5$ bzw. $(PMe)_5$ erst bei 400°C bzw. oberhalb von 800°C nachgewiesen werden konnten⁶⁾. Die Bildung von $P_5(R,R')$ dürfte vielmehr intermolekular unter Beteiligung von $>P-P<$ -Gruppen entweder über einen Vierzentrenmechanismus⁷⁾ oder über dreigliedrige cyclische Übergangszustände mit jeweils einem 5bindigen P-Atom (Phosphoran-Mechanismus) erfolgen.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Jeol-Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL, Meßfrequenz 24.3 MHz.

$(PEt)_5 + (PPh)_5$: In einem NMR-Rohr wurden 0.04 g (0.13 mmol) $(PEt)_5$ und 0.16 g (0.3 mmol) $(PPh)_5$ in 1 ml THF gelöst. Die Probe wurde bei Raumtemp. unter Lichtausschluß über einen Zeitraum von 23 Tagen aufbewahrt und NMR-spektrometrisch beobachtet; durch die Durchstichkappe am NMR-Rohr abdiffundiertes THF wurde ersetzt. Bezüglich der Ergebnisse siehe S. 2404.

$(PEt)_5 + (PPh)_5 + EtPCl_2$: In einem NMR-Rohr wurden 0.07 g (0.23 mmol) $(PEt)_5$ und 0.26 g (0.48 mmol) $(PPh)_5$ in 0.5 ml THF mit etwa 0.9 g (0.7 mmol) $EtPCl_2$ versetzt. Die Probe wurde einen Tag bei Raumtemp. aufbewahrt und NMR-spektrometrisch beobachtet. Ergebnisse siehe S. 2404.

$(PMe)_5 + (PPh)_5 (+ MePCl_2)$: In einem NMR-Rohr wurde ein Gemisch aus 0.09 g (0.39 mmol) $(PMe)_5$ und 0.44 g (0.81 mmol) $(PPh)_5$ in 0.5 ml THF zunächst 3 Tage bei Raumtemp. im Dunkeln, dann zwei Tage bei Raumtemp. im Licht einer 1 m entfernten Leuchtstoffröhre aufbewahrt und NMR-spektrometrisch beobachtet. Die Probe wurde dann mit 0.06 g (0.5 mmol) $MePCl_2$ versetzt, einen Tag bei Raumtemp. aufbewahrt und dabei NMR-spektrometrisch beobachtet. Ergebnisse siehe S. 2404.

⁶⁾ H. F. Grützmaker, W. Silhan und U. Schmidt, Chem. Ber. **102**, 3230 (1969).

⁷⁾ Näheres siehe M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.