

Notizen

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 78^{1,2)}

1,2,3-Triphenyltriphosphan

Marianne Baudler*, Dieter Koch und Burkhard Carlsohn

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

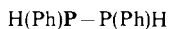
Eingegangen am 17. August 1977

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 78^{1,2)}

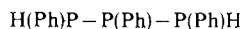
1,2,3-Triphenyltriphosphate

Among the disproportionation products of 1,2-diphenyldiphosphane (**1**), 1,2,3-triphenyltriphosphate (**2**) could be enriched up to the maximum concentration of $\approx 50\%$ with respect to the total phosphorus. **2** was identified by the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum that exhibits, in the region of open-chain triphosphates, two A_2B and one ABC spin system for the three diastereomers, of which the NMR parameters are reported. Contrary to results given in the literature, **2** is not stable at room temperature, but disproportionates to give lower and higher homologues of the series $\text{H}(\text{PPh})_n\text{H}$ as well as cyclic phenylphosphanes, especially $(\text{PPh})_5$.

Bei der Disproportionierung von 1,2-Diphenyldiphosphan, $\text{H}_2(\text{PPh})_2$ (**1**), treten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zahlreiche, relativ scharfe Signale zwischen -30 und -75 ppm³⁾ auf, die dem 1,2,3-Triphenyltriphosphan, $\text{H}_2(\text{PPh})_3$ (**2**), zugeordnet wurden⁴⁾. Der Beweis hierfür durch eine Spektrenanalyse stand aber noch aus. Deren Ergebnis war zudem insofern von allgemeinem Interesse, als die Zahl der betreffenden Signale auf das mögliche Vorliegen von mehreren Diastereomeren schließen ließ. Im Fall einer Bestätigung wäre dies der erste Nachweis von Stereoisomeren bei einem kettenförmigen Triphosphan mit chiralen P-Atomen.



1



2

^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{H}_2(\text{PPh})_3$ (**2**)

Die Aufnahme eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, das neben den Signalen für **1**, PhPH_2 , $(\text{PPh})_4$ und $(\text{PPh})_5$ die Signalgruppe für **2** in einer für die Spektrenanalyse ausreichenden Intensität zeigt, gelang aufgrund der Feststellung, daß **2** in einem bestimmten Stadium der Disproportionierung von **1** ein Konzentrationsmaximum ($\approx 50\%$ des Gesamtphosphors) durchläuft⁴⁾. Das Spektrum einer entsprechenden Substanzprobe (näheres siehe „Experimenteller Teil“) ist in Abb. 1 wiedergegeben (Ausschnitt zwischen -30 und -75 ppm). Es zeigt insgesamt 25 Einzelsignale,

¹⁾ 77. Mitteil.: M. Baudler und B. Carlsohn, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.

²⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag 1974, und der GDCh-Hauptversammlung, Köln 1975.

³⁾ Chemische Verschiebungen gegen 85proz. H_3PO_4 , negatives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung.

⁴⁾ M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P. K. Medda, Chem. Ber. **111**, 1210 (1978), vorstehend.

von denen die beiden intensiven Singulets bei -67.4 bzw. -70.9 ppm dem *meso*- bzw. *d,l*-Isomeren von **1**⁴⁾ und das Singulett bei -48.7 ppm dem Tetraphenylcyclotetraphosphan⁵⁾ entsprechen; PhPH_2 und $(\text{PPh})_5$ erscheinen außerhalb des gezeigten Ausschnittes bei -122.0 bzw. -5 ppm⁶⁾.

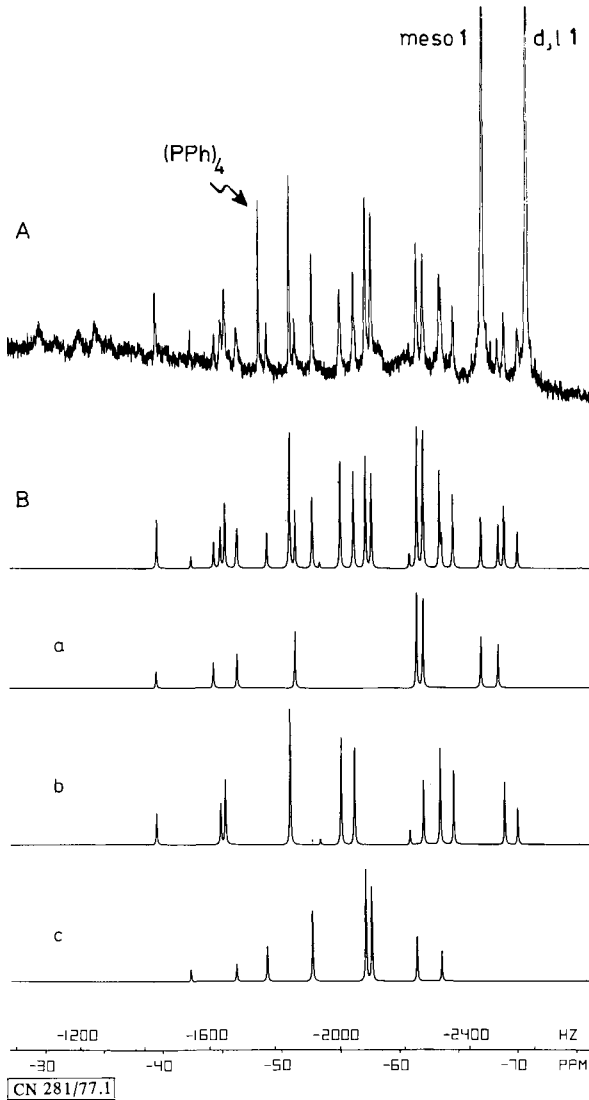


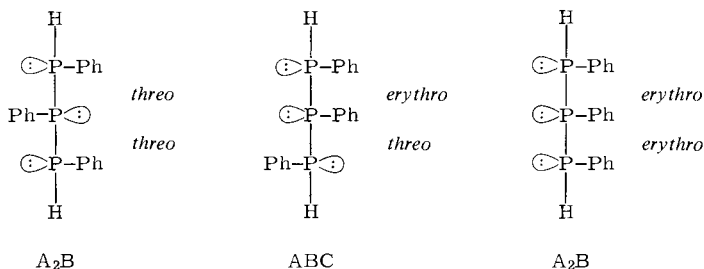
Abb.: Beobachtetes (A) und berechnetes (B) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ (**2**) (lösungsmittelfrei, Gemisch mit PhPH_2 und $\text{H}_2(\text{PPh})_2$) bei 36°C (36.4 MHz)

a, b, c: getrennte Simulation der einzelnen Dreispinsysteme (A_2B , ABC , A_2B)

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

⁶⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney 1967.

Für das Triphosphan **2** sind aufgrund der chiralen P-Atome insgesamt vier Konfigurationsisomere zu erwarten, von denen zwei enantiomer sind, so daß drei NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere auftreten sollten:



Dem *threo/threo*- und dem *erythro/erythro*-Isomeren entspricht jeweils ein A_2B -Spinsystem, während das mit doppeltem statistischem Gewicht auftretende *erythro/threo*-Isomere durch ein ABC-System charakterisiert ist.

Von den 9 Linien eines A_2B -Spinsystems sind experimentell in der Regel 8 identifizierbar und von den 15 Linien eines ABC-Systems im allgemeinen 12. Für **2** sollten demnach insgesamt 28 ^{31}P -NMR-Signale auftreten, während nur 22 beobachtet werden konnten. Entspricht daher die betreffende Signalgruppe tatsächlich den drei Diastereomeren von **2**, so müssen einige der erwarteten Linien zusammenfallen bzw. von den Signalen für **1** verdeckt werden oder aber von zu geringer Intensität sein.

Das Ergebnis der Analyse, die durch kombinierte Auswertung der Spektren bei den Standardfrequenzen 36.4 MHz und 24.3 MHz sowie ergänzende Spin-Tickling-Messungen gelang, steht in vollem Einklang mit der Erwartung. Es wurden zwei A_2B - und ein ABC-System identifiziert, deren Parameter in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die mit diesen Daten simulierten Einzelspektren und das daraus durch Superposition unter Berücksichtigung der relativen Häufigkeit der Isomeren (1:2:1) gewonnene Gesamtspektrum sind dem beobachteten Spektrum in Abb. 1 gegenübergestellt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ **2** (lösungsmittelfrei, Gemisch mit PhPH_2 und $\text{H}_2(\text{PPh})_2$ **1**) bei $36^\circ\text{C}^{a)}$

Spin-system	$\delta(\text{P}^1)$	$\delta(\text{P}^2)$	$\delta(\text{P}^3)$	J_{12}	J_{13}	J_{23}
A_2B	-64.6	-46.6	-64.6	∓ 220.9	-	∓ 220.9
ABC	-66.6	-46.5	-58.2	∓ 203.3	± 57.7	∓ 225.5
A_2B	-59.7	-49.1	-59.7	∓ 197.4	-	∓ 197.4

^{a)} δ -Werte in ppm gegen 85proz. H_3PO_4 (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz.

Die Zuordnung der aufgefundenen Spinsysteme zu den einzelnen Diastereomeren von **2** ist im Fall des ABC-Systems eindeutig. Offen bleibt jedoch, welche der unterschiedlichen $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten der *erythro*- und welche der *threo*-Anordnung zwischen den Substituenten entspricht. Über die Zuordnung der A_2B -Systeme zu dem *threo/threo*- bzw. dem *erythro/erythro*-Isomeren kann erst nach Untersuchung des ^{31}P -NMR-Spektrums von **2** in einem optisch aktiven Solvens ⁷⁾ entschieden werden.

⁷⁾ J.-P. Albrand und J.-B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 876.

Eigenschaften von 2

Mit der Auffindung von drei verschiedenen Spin-Systemen für die erwarteten Diastereomeren ist die Existenz von **2** und dessen Bildung bei der Disproportionierung von **1** eindeutig gesichert. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von **2** liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der offenkettigen phenylsubstituierten Triphosphane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{PPh}_2$ ⁸⁾ und $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ⁹⁾. **2** ist das erste Triphosphan mit chiralen P-Atomen, für das mehrere Stereoisomere nachgewiesen werden konnten. Beim Erwärmen tritt ab etwa 80°C eine Verbreiterung der ³¹P-NMR-Signale ein; bei etwa 95°C sind keine getrennten Linien mehr beobachtbar. Aus diesen Befunden ist auf eine etwas niedrigere Inversionsbarriere als bei **1** ($t_c = 150 \pm 5^\circ\text{C}$, $\Delta G^\ddagger = 22 \text{ kcal/mol}^{10)}$ zu schließen. Damit setzt sich die Absenkung dieser Energieschwelle, die beim Übergang von Monophosphanen zu Diphosphanen festgestellt worden ist¹¹⁾, bei den Triphosphanen weiter fort.

2 unterliegt wie **1**⁴⁾ bereits bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß der Disproportionierung. Dabei werden neben **1** und PhPH_2 zunächst länger-kettige Phenylphosphane $\text{H}(\text{PPh})_n\text{H}$ gebildet, die im ³¹P-NMR-Spektrum unscharfe, komplexe Signalgruppen etwa im gleichen Bereich wie **2** zeigen. Bei fortschreitender Disproportionierung entstehen auch die Cyclophosphane $(\text{PPh})_4$ und insbesondere $(\text{PPh})_5$. Diese Umlagerungen verlaufen sehr wahrscheinlich über Vierzentrenreaktionen zwischen $\text{>P}-\text{P}<$ - und $\text{>P}-\text{H}$ - bzw. zwei $\text{>P}-\text{P}<$ -Gruppen⁴⁾, wobei der erste Reaktionstyp aufgrund der beobachteten Produktverteilung offensichtlich bevorzugt ist. **2** zersetzt sich demnach bereits bei Raumtemperatur, so daß frühere Angaben¹²⁾ über die Darstellung und Eigenschaften (Schmp. 113,5°C) der Überprüfung bedürfen. Die Disproportionierung wird durch erhöhte Temperatur, Licht oder wasserfreies Alkalihydroxid stark beschleunigt, während konz. Salzsäure, wäßrige Essigsäure oder Kalilauge zur Zersetzung in PhPH_2 und $\text{PhP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$ bzw. $\text{PhP}(\text{O})(\text{H})\text{OK}$ führen.

Wir danken Herrn Dr. E. Tolls für die Durchführung der Spin-Tickling-Untersuchungen. Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter weitgehendem Lichtausschluß in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. ³¹P-NMR-Spektren: Jeol-Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL (mit Zusatzgerät JNM-SD-HC zur heteronuclearen Spin-Entkopplung), Meßfrequenz 24,3 MHz, und Universal-Kerninduktionsspektrometer KIS 2 der Firma Spectrospin AG., Frequenzsweep, 36,4 MHz.

1,2,3-Triphenyltriphosphan (**2**): 1,2-Diphenyldiphosphan (**1**)⁴⁾ wurde lösungsmittelfrei der Disproportionierung bei Raumtemp. unterworfen. Nach etwa 10 h war eine maximale Konzentration an **2** ($\approx 50\%$ des Gesamtphosphors) erreicht, die dann langsam wieder abnahm; daneben lagen **1**, PhPH_2 und geringe Mengen $\text{H}_2(\text{PPh})_{n>3}$, $(\text{PPh})_4$ und $(\text{PPh})_5$ vor.

⁸⁾ M. Baudler und W. Böhm, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁹⁾ M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch und B. Carlsohn, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹⁰⁾ J.-P. Albrand und D. Gagnaire, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8630 (1972).

¹¹⁾ A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970), dort auch weitere Literatur.

¹²⁾ E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. **75**, 814 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 646 (1963).