

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 81^{1,2)}

1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan

Marianne Baudler*, Martin Warnau und Dieter Koch

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

Eingegangen am 23. Februar 1978

1,2-Bis(phosphino)ethan, $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ (**1**), reagiert mit Phosphorhalogenverbindungen, wie $\text{X(R)P}-\text{P(R)X}$, RPX_2 , PX_3 , oder Brom zu dem bislang unbekanntem bicyclischen di-sekundären Phosphan 1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (**2**). Die Konstitution von **2** wurde spektroskopisch und durch chemischen Ringabbau aufgeklärt.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 81^{1,2)}

1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octane

1,2-Bis(phosphino)ethane, $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ (**1**), reacts with phosphorus halogen compounds such as $\text{X(R)P}-\text{P(R)X}$, RPX_2 , PX_3 or bromine to the hitherto unknown bicyclic di-secondary phosphane 1,2,5,6-tetraphosphabicyclo[3.3.0]octane (**2**). The structure of **2** was elucidated spectroscopically and by chemical ring degradation.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Cyclotriphosphane $(\text{PR})_3$ ³⁻⁵⁾ und Cyclocarbaphosphane $(\text{PR})_n-x(\text{CR}'_2)_x$ ⁶⁻¹⁰⁾ interessierte die Reaktion von 1,2-Bis-(phosphino)ethan, $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ (**1**)¹¹⁾, mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan, $\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$ ¹²⁾. Unter [1 + 2]- oder [4 + 2]-Cyclokondensation wurde die Bildung von Verbindungen mit P_3 - oder P_4C_2 -Ringstrukturen erwartet.

¹⁾ 80. Mittel.: M. Baudler, A. Marx und J. Hahn, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 355 (1978).

²⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung, Köln 1975.

³⁾ M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1305 (1976); M. Baudler und Ch. Gruner, ebenda **31**, 1311 (1976).

⁴⁾ M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 67 (1977); M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, ebenda **420**, 146 (1976).

⁵⁾ M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1244 (1977).

⁶⁾ M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes und H. Sandmann, Angew. Chem. **83**, 1019 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 940 (1971).

⁷⁾ M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1007 (1972).

⁸⁾ M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 224 (1973).

⁹⁾ M. Baudler, J. Vesper, B. Kloth, D. Koch und H. Sandmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **431**, 39 (1977); J. Lex und M. Baudler, ebenda **431**, 49 (1977).

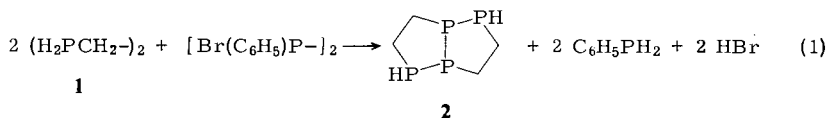
¹⁰⁾ M. Baudler und B. Carlsohn, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1490 (1977).

¹¹⁾ L. Maier, Helv. Chim. Acta **49**, 842 (1966).

¹²⁾ M. Baudler, O. Gehlen, K. Kipker und P. Backes, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 1354 (1967).

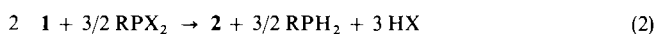
Präparative Ergebnisse

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von überschüssigem **1** mit $[\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]_2$ in Schwefelkohlenstoff bei -10°C unter Abscheidung von $1 \cdot \text{HBr}$ glatt $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ und der bislang unbekannte Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclus $\text{P}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ gebildet werden. Bei letzterem handelt es sich nach Untersuchungen zur Konstitution (siehe unten) um das 1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (**2**).



Die Reaktion verläuft damit insgesamt nach Gl. (1). Daneben entstehen durch Angriff des Lösungsmittels noch kleine Mengen schwefelhaltiger Verbindungen.

Da **2** nur einen Teil des eingesetzten Phosphors und keine Phenylgruppen enthält, sollte es auch durch Reaktion von **1** mit Halogenmonophosphanen bzw. elementaren Halogenen zugänglich sein. Entsprechende Versuche, bei denen überschüssiges **1** in Tetrahydrofuran bei -10°C mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, CH_3PCl_2 , PCl_3 bzw. Brom umgesetzt wurde, bestätigten in jedem Fall die Bildung des Bicyclus [Gl. (2)–(4)].



Zur präparativen Gewinnung von **2** ist die Verwendung von CH_3PCl_2 als „Kondensationsmittel“ für **1** im Hinblick auf die Ausbeute und die Abtrennbarkeit der Nebenprodukte am günstigsten (siehe „Experimenteller Teil“).

Die Kondensation von **1** durch Halogenverbindungen oder Halogene zu **2** dürfte primär über die Bildung von $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PHX}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) verlaufen, das mit **1** unter Kettenverlängerung und P–P-Verknüpfung zu $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{–P}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ reagiert. Anschließend zweimalige Halogenierung und intramolekulare HX-Eliminierung führen unmittelbar zu dem Bicyclus **2**.

Eigenschaften und Konstitution von **2**

2 wird durch Fällung mit n-Pentan als farbloses, feinkristallines Pulver erhalten, das unter Inertgas monatelang beständig ist. Die Verbindung löst sich gut in Tetrahydrofuran, geringfügig in n-Hexan, Benzol oder Toluol und ist unlöslich in Diethylether oder n-Pentan. Mit Schwefelkohlenstoff tritt innerhalb weniger Stunden Zersetzung ein. Die Charakterisierung von **2** erfolgte spektroskopisch und durch chemischen Ringabbau.

Das Feldionisations-Massenspektrum (Probentemperatur 25°C) zeigt ausschließlich die Signalgruppe (Hauptpeak $m/e = 182$) für das Molekül-Ion $\text{P}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$. Auch bei Elektronenstoßanregung erscheint das M^+ -Ion als Basispeak. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Eliminierung von Ethylen und Bildung der Ionen $\text{P}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ ($m/e = 154, I_{\text{rel}} = 92$) und P_4H_2^+ ($126, 72$), belegt durch Metastabilenpeaks bei $m/e = 130.3$

bzw. 103.1. Charakteristisch für diese Zerfallssequenz ist, daß neben dem M^+ -Ion und den beiden Bruchstücken jeweils auch die um eine bzw. zwei Masseneinheiten kleineren Fragmente mit merklicher Intensität auftreten. Dies ist ein Indiz für die Anwesenheit von Protonen, die nicht unmittelbar an Kohlenstoff gebunden sind. Die Fragmentierung unter PH_2 -Eliminierung spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Das IR-Spektrum (siehe „Experimenteller Teil“) weist eine intensive, breite Valenzschwingungsbande bei 2278 cm^{-1} auf und bestätigt damit das Vorhandensein von P–H-Funktionen.

Im $^1H\{-^{31}P\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man außerordentlich komplexe Multipletts im Bereich von $\delta = +0.82$ bis $+1.76$ und $\delta = +2.31$ bis $+2.94$ für die C_2H_4 - und PH-Protonen.

Das $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein $AA'BB'$ -System, dessen Analyse die in der Tabelle zusammengestellten Parameter ergab, mit denen das Spektrum simuliert wurde (siehe Abb.).

Tab.: ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} von $P_4H_2(C_2H_4)_2$ (**2**) in Tetrahydrofuran (gesättigt) bei 306 K

$\delta(P_A)$	$\delta(P_B)$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$
$\delta(P_{A'})$	$\delta(P_{B'})$	$J_{A'B}$	$J_{A'B'}$		
-65.4	-23.3	∓ 224.2	± 20.0	∓ 2.3	∓ 237.7

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

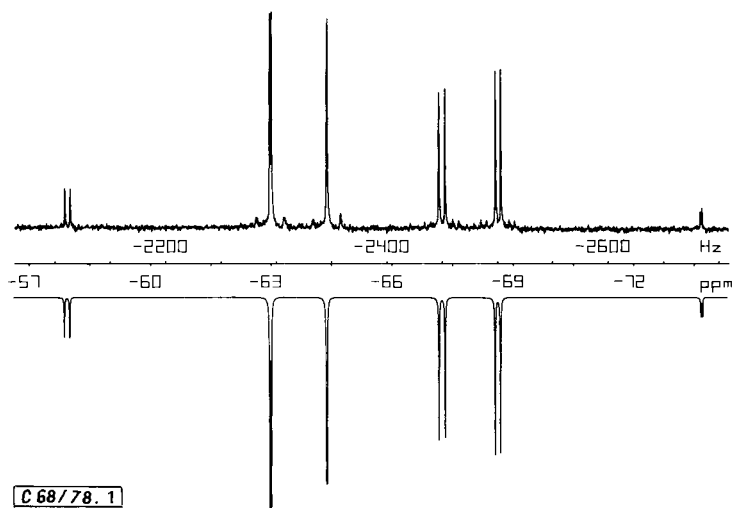
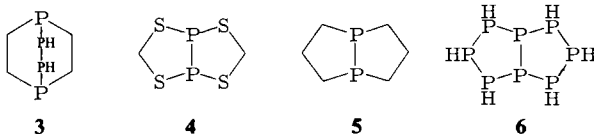


Abb. Beobachtetes und berechnetes $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Halbspektrum (AA' -Teil) von $P_4H_2(C_2H_4)_2$ (**2**) in THF (gesättigt) bei 306 K (36.434 MHz)

Die vier Phosphoratome in **2** sind demnach jeweils paarweise chemisch äquivalent. Den beiden H-substituierten P-Kernen entspricht das bei höherem Feld liegende AA' -Halbspektrum, das aufgrund des Overhauser-Effekts mit erhöhter Intensität auftritt

und bei Nichtentkopplung der Protonen bedeutend stärkere Signalverbreiterungen als das Tieffeld-Halbspektrum zeigt. Ein wesentliches Strukturkriterium ist die Größe der Kopplungen J_{AB} , $J_{A'B'}$ und $J_{BB'}$, die alle in dem für $^1J_{PP}$ -Konstanten charakteristischen Bereich liegen. Daraus folgt, daß die vier Phosphoratome unmittelbar miteinander verbunden sind. Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne sind nur mit fünf- oder sechsgliedrigen Phosphor-Kohlenstoffringen vereinbar.

Nicht auszuschließen neben Konstitution **2** war zunächst die alternative Konstitution **3**, in der jedoch im Unterschied zu **2** und den Ausgangsverbindungen zweifach organyl-substituierter Phosphor vorliegt. Eine Entscheidung erbrachte der Ringabbau mit überschüssigem Kalium, bei dem unter milden Bedingungen sämtliche P–P- und P–H-Bindungen, nicht aber die P–C-Bindungen, gespalten werden sollten. Die Feststellung, daß der Abbau ausschließlich zu **1** führt, während Verbindungen ohne oder mit zwei Organylgruppen am Phosphor nicht entstehen, belegt die Bicyclo[3.3.0]octan-Konstitution **2**.



Diskussion

Unseres Wissens liegt in **2** der erste Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclus mit vier P-Atomen in einem bicyclischen Ringsystem vor. Entsprechende Diphosphor-Verbindungen, das 2,4,6,8-Tetrathia-1,5-diphosphabicyclo[3.3.0]octan (**4**)¹³⁾ und das 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan (**5**)¹⁴⁾, sind bereits bekannt. Alle drei Verbindungen sind thermisch wie auch chemisch überraschend beständig. Offensichtlich ist beim Phosphor, der in monocyclischen Verbindungen im allgemeinen die Ringgröße fünf bevorzugt, auch der Bicyclus aus zwei kondensierten Fünfringen durch besondere thermodynamische und kinetische Stabilität ausgezeichnet.

2 enthält die gleiche Zahl von Phosphor- und Kohlenstoffringgliedern und kann damit auch als Kohlenstoff-Heterocyclus der Phosphorwasserstoffverbindung Octaphosphan-6, P_8H_6 , betrachtet werden. Kleine Mengen dieses Phosphorhydrids haben wir schon vor einigen Jahren¹⁵⁾ in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid sowie in den Thermolysaten von Diphosphan aufgefunden und massenspektrometrisch charakterisiert; für Strukturuntersuchungen ausreichende Mengen der reinen Verbindung konnten jedoch noch nicht dargestellt werden. Aufgrund der beträchtlichen Bildungstendenz und Stabilität von **2** ist anzunehmen, daß auch das entsprechende homocyclische Phosphan das gleiche Ringgerüst aufweist, so daß es sich beim P_8H_6 sehr wahrscheinlich um das Octaphosphabicyclo[3.3.0]octan (**6**) handelt.

¹³⁾ M. Baudler, K. Glinka, U. Kelsch, H. Sandmann und W. Heller, *Phosphorus* **2**, 161 (1972).

¹⁴⁾ K. Issleib und P. Thoraus, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck; vorgetragen auf der Arbusov's Memorial Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Kiev, Dezember 1977.

¹⁵⁾ M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966).

2 ist als di-sekundäres Phosphan den für diese Verbindungsklasse typischen Reaktionen zugänglich. Versuche zur Synthese von tricyclischen Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen aus **2** sind im Gange.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die 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 -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG (36.434 MHz); IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 457; Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT.

1,2-Bis(phosphino)ethan (1): Die Darstellung erfolgte nach Lit.¹¹⁾.

1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (2): Eine Lösung von 5.64 g (60 mmol) **1** in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter starkem Rühren innerhalb von 1 h zu einer auf -10°C gekühlten Lösung von 3.51 g (30 mmol) Dichlormethylphosphan in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag (Phosphoniumsalze von **1** und CH_3PH_2) aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h unter Kühlung nachgerührt. Nach Filtration des Niederschlages zieht man das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Wasserstrahlvak. ab, wobei **2** als farbloser, feinkristalliner Feststoff anfällt. Zur Reinigung wird dieser mit Tetrahydrofuran gerade in Lösung gebracht und **2** durch Zugabe von 10 ml n-Pentan ausgefällt, abfiltriert und mit n-Pentan gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge und erneute Pentanzugabe erhält man weiteres **2**. Gesamtausb. 3.0 g (55%, bezogen auf **1**). Schmp. $86-88^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (100%, CsI): 2960 m Sch, 2922 st, 2880 sst, 2792 m, 2278 sst, 1418 st, 1393 sst, 1357 sschw, 1297 sschw, 1261 m, 1252 m, 1221 st, 1180 schw, 1157 sschw, 1109 sst, 1095 sst, 1075 m, 1018 schw, 983 st, 947 sst, 928 st, 880 sschw, 850 schw, 831 schw, 779 sst, 758 m, 707 st, 698 st, 638 st, 630 st, 462 m, 441 m, 433 schw Sch, 400 m, 337 cm^{-1} schw.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{P}_4$ (182.0) Ber. C 26.39 H 5.54 P 68.07

Gef. C 26.25 H 5.58 P 67.92

Molmasse 186 (osmometr. in CS_2 bei 25°C)

Spaltung von 2 mit Kalium: 0.38 g (2.1 mmol) **2** in 30 ml Tetrahydrofuran wurden mit 0.65 g (16.6 mmol, Überschuß) Kalium unter Rühren bei -30°C vollständig umgesetzt. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach Abtrennung des nicht-umgesetzten Kaliums wurde vorsichtig mit einer verdünnten Lösung von Methanol in Tetrahydrofuran solvolysiert. Das ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Reaktionslösung zeigte ausschließlich ein Singulett bei $\delta = -135.2$ für **1**.

[68/78]