

Chem. Ber. 116, 847–855 (1983)

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 114<sup>1,2)</sup>**1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan**

Marianne Baudler\*, Goswin Reuschenbach und Josef Hahn

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

Eingegangen am 16. Juni 1982

Die Reaktion von 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-*tert*-butyltetraphosphid,  $K_2[PBu^t]_4$ , mit Chlortrimethylsilan ergibt unter geeigneten Bedingungen in guter Ausbeute die bislang unbekannte Titelverbindung  $Me_3Si(Bu^t)P-[PBu^t]_2-P(Bu^t)SiMe_3$  (**1**), die gegenüber Disproportionierungsreaktionen bemerkenswert beständig ist. Von den sechs möglichen Diastereomeren ist in Lösung unterhalb von  $-30^\circ C$   $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nur **1b** (*erythro/d,l/erythro*) nachweisbar; daneben liegen wegen der Austauschverbreiterung im Raumtemperaturspektrum weitere Isomere in nicht nachweisbarer Konzentration vor. Die Zuordnung des Tieftemperatur-AA'BB'-Spinsystems zum Isomeren **1b** ergibt sich aus der bevorzugten *trans*-Anordnung benachbarter *tert*-Butylgruppen sowie der ungewöhnlich großen  $^3J(PP)$ -Kopplung, derzufolge die freien Elektronenpaare der endständigen P-Atome einander zugewandt sind. Die Konfiguration und Konformation in Lösung unterhalb von  $-30^\circ C$  wurde durch eine eindeutige Korrelation mit der Struktur von kristallisiertem **1** bestätigt.

**Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 114<sup>1,2)</sup>****1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphane**

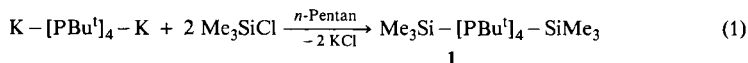
The reaction of 1,4-dipotassium 1,2,3,4-tetra-*tert*-butyltetraphosphide,  $K_2[PBu^t]_4$ , with chlorotrimethylsilane yields the hitherto unknown title compound  $Me_3Si(Bu^t)P-[PBu^t]_2-P(Bu^t)SiMe_3$  (**1**), which is remarkably stable against disproportionation reactions. In solution below  $-30^\circ C$  only one of the six possible diastereomers, **1b** (*erythro/d,l/erythro*), can be detected by  $^{31}P$  NMR spectroscopy. Besides, according to the exchange broadening in the room temperature spectrum, additional isomers exist in very low concentrations. The assignment of the low temperature AA'BB' spin system to the isomer **1b** results from the preferred *trans* arrangement of neighbouring *tert*-butyl groups as well as from the extraordinary large  $^3J(PP)$  coupling constant, which indicates that the lone electron pairs at the terminal P-atoms are directed towards each other. The configuration and conformation in solution below  $-30^\circ C$  has been confirmed by a clear correlation to the structure of crystalline **1**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über kettenförmige, endständig silylierte Organylphosphane<sup>3-6)</sup> haben wir kürzlich über Synthese und Charakterisierung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan,  $Me_3Si-[PPh]_4-SiMe_3$ , berichtet<sup>5)</sup>. Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur unbeständig gegenüber einer Disproportionierung in niederhomologe Ketten und Pentaphenylcyclopentaphosphan,  $[PPh]_5$ , und bildet in Lösung vier miteinander im Gleichgewicht stehende Diastereomere. Da die Disproportionierung über eine intermolekulare Vierzentrenreaktion zwi-

schen P–P-Bindungen erfolgt<sup>5)</sup>, sollte das P<sub>4</sub>-Gerüst durch sperrige Organylsubstituenten R kinetisch stabilisiert werden können. Für die Synthese eines bei Raumtemperatur beständigen Derivates der Phosphorwasserstoffverbindung *n*-P<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>7–10)</sup> war daher das noch unbekannte 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan (**1**) von besonderem Interesse. Darüber hinaus konnte erwartet werden, daß in **1** als Folge der voluminösen Organylreste Anzahl und relative Häufigkeit der Diastereomeren zugunsten einer energetisch besonders bevorzugten Form im Vergleich zur Phenylverbindung signifikant verändert sein sollten. Im folgenden wird über Darstellung und Eigenschaften von **1** berichtet, dessen Untersuchung interessante stereochemische Befunde ergeben hat.

### Darstellung und Eigenschaften von **1**

In Analogie zur Synthese von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>[PPh]<sub>4</sub><sup>5)</sup> gewinnt man **1** zweckmäßigerweise durch Silylierung von 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-*tert*-butyltetraphosphid<sup>11)</sup>, in dem die P<sub>4</sub>-Kette bereits vorgebildet ist. Unter heterogenen Bedingungen reagiert K<sub>2</sub>[PBu<sup>t</sup>]<sub>4</sub> mit überschüssigem Halogensilan bei –20 °C praktisch quantitativ gemäß Gl. (1) zum Tetraphosphan **1**.



Im Reaktionsgemisch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachweisbare weitere *tert*-Butylphosphane, wie [PBu<sup>t</sup>]<sub>4</sub><sup>11)</sup>, Me<sub>3</sub>Si–[PBu<sup>t</sup>]<sub>2</sub>–SiMe<sub>3</sub><sup>12)</sup> und H–[PBu<sup>t</sup>]<sub>2</sub>–SiMe<sub>3</sub><sup>13)</sup>, sind im wesentlichen auf Verunreinigungen des eingesetzten Kaliumphosphids zurückzuführen. Durch Tieftemperaturkristallisation wird **1** als feinkörniges, farbloses Pulver in 66proz. Ausbeute rein erhalten.

Aus *n*-Hexan umkristallisiertes **1** bildet farblose Nadeln (Schmp. 178–181 °C, Zers.), die in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Im festen Zustand und in Lösung ist **1** unter Inertgas bei Raumtemperatur monatelang beständig. Auch mehrstündiges Erhitzen in Toluol auf 90 °C führt nicht zur Disproportionierung. **1** ist extrem oxidationsempfindlich, so daß in feinverteilter Form auf Zellstoff bei Zutritt von Luftsauerstoff Selbstentzündung eintritt; grobkristalline Präparate sind dagegen nicht pyrophor. Mit Alkoholen oder Wasser findet bei Raumtemperatur augenblicklich Solvolyse zu 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyltetraphosphan, H–[PBu<sup>t</sup>]<sub>4</sub>–H<sup>14)</sup> statt, das merklich unbeständiger als **1** ist.

Im Massenspektrum (Feldionisation, Proben temperatur 115 °C) entspricht das stärkste Signal (*m/e* = 498) dem M<sup>+</sup>-Ion, wodurch die thermische Stabilität von **1** belegt ist; bei Elektronenstoßionisation (20 eV, 115 °C) überwiegt die Fragmentierung (M<sup>+</sup>: 10%) unter Spaltung von P–P-Bindungen.

### Konfiguration und Konformation von **1**

Weitergehende Aussagen zur Struktur von **1** ergeben sich aus den Kernresonanzspektren.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt im gesamten untersuchten Temperaturbereich (–135 bis +80 °C) lediglich ein AA'BB'-System. Zwischen –30 und +40 °C ist jedoch

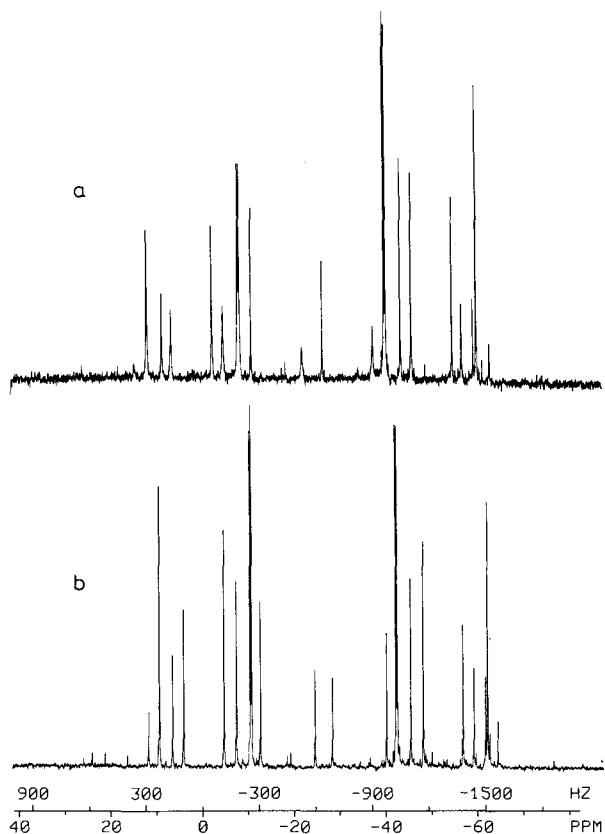


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (24.295 MHz) von  $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{PBu}^t]_4-\text{SiMe}_3$  (1) in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  (20proz.); a bei  $0^\circ\text{C}$ , b bei  $-40^\circ\text{C}$

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter <sup>a, b</sup> von  $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{PBu}^t]_4-\text{SiMe}_3$  (1) in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  (20proz.) bei  $-40$  bzw.  $+30^\circ\text{C}$  sowie in Propan/ $[\text{D}_{12}]\text{TMS}$  (3:1, ca. 1proz.) bei  $-135^\circ\text{C}$

$t [^\circ\text{C}]$	$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Bu}^t}{\text{P}}^1-\overset{\text{Bu}^t}{\text{P}}^2-\overset{\text{Bu}^t}{\text{P}}^3-\overset{\text{Bu}^t}{\text{P}}^4-\text{SiMe}_3$					
	$\delta(\text{P}^1)$ $\delta(\text{P}^4)$	$\delta(\text{P}^2)$ $\delta(\text{P}^3)$	$J_{12}$ $J_{34}$	$J_{13}$ $J_{24}$	$J_{14}$	$J_{23}$
$-40$	$-50.21$	$-2.42$	$-464.3$	$-12.3$	$+191.9$	$-323.9$
$-135$	$-54.11$	$-6.83$	$-459.1$	$-13.3$	$+207.0$	$-318.2$
$+30$	$-47.14$	$+1.10$	$-471.1$	$-10.5$	$+170.5$	$-341.2$

<sup>a</sup>)  $\delta$ -Werte gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (negatives Vorzeichen für *Hochfeld*-Verschiebung); Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1J_{\text{P(III)P(III)}$ -Kopplungen<sup>15)</sup>).

<sup>b</sup>) Maximale Standardabweichung:  $\delta$ -Werte 0.01, Kopplungskonstanten 0.2 Hz.

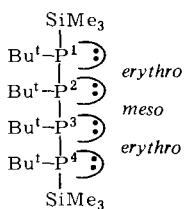
eine geringe Austauschverbreiterung der Signale – insbesondere im Tieffeldteil des Spektrums (siehe Abb. 1a) – zu beobachten, die auf das Vorliegen eines Isomerengemisches hinweist. Im Gegensatz zur analogen Phenylverbindung<sup>5)</sup> läßt sich in den Tieftemperaturspektren aber trotz Langzeitakkumulation nur ein einziges Isomeres nachweisen, dem das unterhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  zu beobachtende scharfe AA'BB'-System (siehe Abb. 1b) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern entspricht; offensichtlich liegt die Konzentration der übrigen Isomeren unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund der Austauschverbreiterung entspricht das oberhalb der Koaleszenztemperatur von  $\approx -5^{\circ}\text{C}$  registrierte AA'BB'-System demgegenüber dem Mittelwertspektrum des Gemisches aus dem Hauptisomeren und einem oder mehreren weiteren Isomeren sehr geringer relativer Häufigkeit.

Die Differenzierung zwischen den einzelnen P-Atomen des Hauptisomeren basiert auf selektiven Entkopplungsexperimenten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum; sie steht im Einklang mit der Erfahrung, daß  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten eine Hochfeldverschiebung der betreffenden P-Atome bewirken. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten erfolgte aufgrund der Größenverhältnisse; ihre Vorzeichenkombination wurde durch zusätzliche Simulation eines 36.434-MHz-Spektrums, das gute Übereinstimmung mit dem zugehörigen experimentellen Spektrum zeigt, bestätigt.

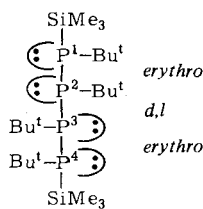
Die Tieffeldverschiebung der Phosphoratome um etwa 30–50 ppm im Vergleich zum  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$ <sup>5)</sup> steht im Einklang mit entsprechenden Befunden bei anderen *tert*-Butylphosphanen ( $\text{Bu}_4\text{P}_2$ <sup>11)</sup>,  $\text{Bu}_3\text{P}$ <sup>16)</sup>,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PBu}]_2$ <sup>12)</sup>,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PBu}$ <sup>17)</sup>,  $[\text{PBu}]_3$ <sup>18)</sup>. Sie ist auf eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten zurückzuführen<sup>19,20)</sup>. Auf der gleichen Ursache beruht auch der dem Betrag nach große Wert der  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten<sup>19–21)</sup>. Völlig überraschend ist dagegen die Größe der  $^3J(\text{PP})$ -Kopplung mit etwa +200 Hz, die in den verschiedenen Diastereomeren von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$ <sup>5)</sup> nur +5.2 bis +12.8 Hz ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) beträgt. Dieser signifikante Unterschied weist unmittelbar auf strukturelle Besonderheiten bei **1** hin, die eine starke Wechselwirkung zwischen den endständigen P-Atomen bewirken.

Der Befund, daß von den sechs möglichen Diastereomeren **1a**–**1f** – im Unterschied zum  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$ <sup>5)</sup> – nur eines in  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbarer Konzentration vorliegt, ist zweifellos auf die raumerfüllenden Substituenten der  $\text{P}_4$ -Kette zurückzuführen. Eine eindeutige Korrelation zwischen dem beobachteten AA'BB'-System und einem der symmetrischen Diastereomeren **1a**–**1d** ergibt sich aufgrund der bevorzugten *trans*-Anordnung der sperrigen *tert*-Butylsubstituenten<sup>21,22)</sup> sowie der Abhängigkeit der P,P-Long-Range-Kopplungskonstanten von der gegenseitigen Orientierung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen<sup>23,24)</sup>.

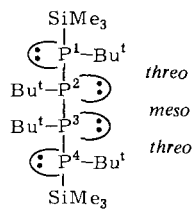
Im Gegensatz zum  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$ <sup>5)</sup>, in dem die  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}$ -Gruppen die sperrigsten Substituenten an den mittleren P-Atomen sind, treten bei **1** die stärksten sterischen Wechselwirkungen zweifellos zwischen den *tert*-Butylsubstituenten auf. Dies ist eine Folge der sterischen Situation am dreibindigen Phosphor, die eine günstige Anordnung vicinaler RR'P-Gruppen in *gauche*-Stellung zuläßt. Voraussetzung für eine energetisch bevorzugte Konformation bei **1** ist daher die *trans*-Stellung nicht der  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Bu})\text{P}$ -, sondern der *tert*-Butylsubstituenten. Daraus resultiert je nach Konfiguration der mittleren P-Atome eine gestreckte (**1a**, **1c**) oder spiralenförmige (**1b**, **1d**) Anordnung der  $\text{P}_4$ -



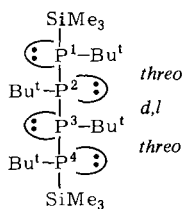
AA'BB'-System

**1a**


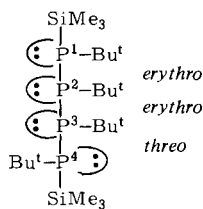
AA'BB'-System

**1b**


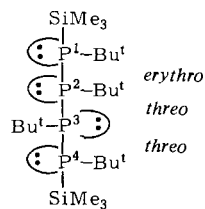
AA'BB'-System

**1c**


AA'BB'-System

**1d**


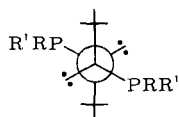
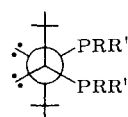
ABCD-System

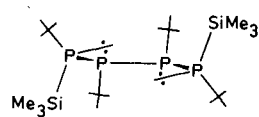
**1e**


ABCD-System

**1f**

Kette. Infolge *trans*-Stellung der *tert*-Butylsubstituenten auch an den äußeren P–P-Bindungen sind bei **1d** die Me<sub>3</sub>Si-Gruppen unter Fortsetzung der „P<sub>4</sub>-Spirale“ so gegeneinandergekehrt, daß eine starke sterische Behinderung entsteht und daher **1d** als mögliches Isomeres nicht in Betracht kommt. Bei **1b** nehmen dagegen die freien Elektronenpaare der endständigen P-Atome die entsprechende Position ein, so daß in diesem Fall insgesamt eine günstige Anordnung der P<sub>4</sub>-Kette und der Substituenten resultiert. Ähnliche sterische Verhältnisse sollten auch bei **1a** und **1c** vorliegen, in denen sich aufgrund der *trans*-Anordnung der mittleren *tert*-Butylsubstituenten eine gestreckte P<sub>4</sub>-Kette ausgebildet.


 meso (**1a**, **1c**)

 d, l (**1b**, **1d**)

 R = Bu<sup>t</sup>  
 R' = SiMe<sub>3</sub>

**1b**, Konformerer I

Die Zuordnung des beobachteten AA'BB'-Systems zu einem der Isomeren **1a**–**1c** gelingt nicht – wie beim (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>[PPh]<sub>4</sub><sup>5)</sup> – aufgrund der Torsionswinkelabhängigkeit von <sup>1</sup>J(PP)<sup>25–28)</sup>, da Vergleichswerte von Tetraphosphanen mit ähnlich sperrigen Substituenten bislang fehlen. Sie ergibt sich jedoch eindeutig aus der ungewöhnlich großen <sup>3</sup>J(PP)-Kopplung von **1**, die nach den vorliegenden Erfahrungen<sup>23,24)</sup> eine räumliche Annäherung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen voraussetzt. Da eine derartige Annäherung der freien Elektronenpaare von P<sup>1</sup> und P<sup>4</sup> lediglich bei dem von **1b** abgeleiteten Konformeren I vorliegt, muß das AA'BB'-System dem Isomeren **1b** entsprechen.

Die getroffene Zuordnung wird durch eine Korrelation zwischen der Struktur von **1** im Kristall<sup>29)</sup>, die hinsichtlich Konfiguration und Konformation mit **1b**, Konformerer I, übereinstimmt, und dem im gelösten Zustand beobachteten AA'BB'-System bestätigt. Die Herstellung dieser Beziehung gelingt durch Lösen der Kristalle unter NMR-spektroskopischer Kontrolle bei  $-135^{\circ}\text{C}$  in Propan/[D<sub>12</sub>]TMS (3:1) und anschließendes Erwärmen der Probe. In den Spektren, die während des Lösungsvorganges aufgenommen wurden, erscheinen nach etwa 10 min die acht intensivsten Signale eines AA'BB'-Systems, das nach 1 h vollständig registrierbar ist und die in Tab. 1 angegebenen Parameter besitzt. Diese sind temperaturabhängig und stimmen zwischen  $-80$  und  $-40^{\circ}\text{C}$  innerhalb der Fehlergrenze mit den Daten des AA'BB'-Systems einer bei Raumtemperatur in [D<sub>8</sub>]Toluol gelösten Substanzprobe bei der jeweiligen Meßtemperatur überein. Weitere Veränderungen treten beim schrittweisen Erwärmen von  $-135$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht auf. Während des Lösens bei  $-135^{\circ}\text{C}$  können Konfigurationsänderungen und – aufgrund der sperrigen Substituenten – auch Konformationsänderungen an den P–P-Bindungen (beim Bu<sub>2</sub>P–PBu<sub>2</sub> ist die Rotation um die P–P-Bindung bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  eingefroren<sup>30,31)</sup>) mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Da auch beim anschließenden Erwärmen keine entsprechenden Umlagerungen NMR-spektroskopisch feststellbar sind, muß das in Lösung zwischen  $-135$  und  $-40^{\circ}\text{C}$  nachweisbare Isomere die gleiche Struktur wie kristallisiertes **1** besitzen.

In Einklang mit der im Bereich von  $-30$  bis  $+40^{\circ}\text{C}$  beobachteten Austauschverbreiterung ändert sich am Koaleszenzpunkt die Temperaturabhängigkeit der <sup>3</sup>J(PP)-Kopplung (bei den übrigen Kopplungskonstanten ist der Effekt weniger ausgeprägt) von  $-0.16$  Hz/grad ( $-135$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ ) auf  $-0.3$  Hz/grad ( $+10$  bis  $+90^{\circ}\text{C}$ ). Unterhalb der Koaleszenztemperatur dürfte diese Abhängigkeit von <sup>3</sup>J(PP) im wesentlichen durch geringe Torsionswinkeländerungen an den P–P-Bindungen verursacht werden. Die stärkere Abnahme von <sup>3</sup>J(PP) oberhalb der Koaleszenztemperatur ist dagegen zweifellos auf die mit steigender Temperatur zunehmende Konzentration der anderen, energetisch ungünstigeren Isomeren zurückzuführen, die offensichtlich eine kleinere P<sup>1</sup>,P<sup>4</sup>-Kopplung besitzen. Daß im Bereich des Koaleszenzpunktes keine sprunghafte Änderung der Parameter des AA'BB'-Systems stattfindet, muß – ebenso wie das Fehlen zusätzlicher NMR-Signale in den Tieftemperaturspektren – auf die nur sehr geringe Konzentration dieser Isomeren zurückgeführt werden. Bei dem vorliegenden Austauschprozeß dürfte es sich um Inversionsvorgänge an den Phosphoratomen handeln, da Konformationsänderungen aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sind.

## Diskussion der Ergebnisse

Mit **1** liegt ein bemerkenswert beständiges kettenförmiges Tetraphosphan vor. Während das entsprechende Hydrid,  $n\text{-P}_4\text{H}_6$ <sup>7–10)</sup>, bereits oberhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  und die Phenylverbindung (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>[PPh]<sub>4</sub><sup>5)</sup> bei Raumtemperatur disproportionieren, kann **1** in Lösung unzersetzt mehrere Stunden auf  $90^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Diese hohe kinetische Stabilität ist auf die weitgehende sterische Abschirmung der P<sub>4</sub>-Kette durch die sechs sperrigen Substituenten zurückzuführen, die eine intermolekulare Vierzentrenreaktion zwischen zwei P–P-Bindungen und damit die für kettenförmige Phosphane charakteristische Disproportionierung verhindern.

Als weitere Folge der *tert*-Butylsubstitution existiert von **1** unterhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  nur ein einziges Konfigurations- und Konformationsisomeres in  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbarer Konzentration. Offensichtlich kann bei *all-trans*-Anordnung der sperrigen *tert*-Butylgruppen eine günstige Stellung nicht unmittelbar benachbarter Substituenten nur durch die ungewöhnliche spiralförmige Anordnung der  $\text{P}_4$ -Kette erreicht werden, die im Isomeren **1b**, Konformer I, vorliegt. In dieser Molekülgestalt vermag **1** der zwangsläufig in allen Isomeren auftretenden Wechselwirkung zwischen 1,3-*cis*-koplanaren *tert*-Butylgruppen durch eine geringfügige Torsionsbewegung an den P–P-Bindungen auszuweichen, was durch die röntgenographisch festgestellte Verengung der P–P–P- und Si–P–P–C-Interplanarwinkel<sup>29)</sup> bestätigt wird. Dies führt gleichzeitig zu einer sterisch ebenfalls günstigen Annäherung zwischen den  $\text{Bu}^t$ -Substituenten und den freien Elektronenpaaren an benachbarten P-Atomen. – Eine vergleichbare Verdrillung der gestaffelten in Richtung auf eine ekliptische Konformation wurde auch bei dem Diphosphan  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  sowie bei den ähnlich strukturierten Disilan- und Ethanderivaten  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH} - \text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ,  $(\text{Bu}^t)_2\text{SiH} - \text{SiH}(\text{Bu}^t)_2$  bzw.  $(\text{Bu}^t)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{Bu}^t)_2$  nachgewiesen<sup>32,33)</sup>, die dadurch ebenfalls eine Annäherung der sperrigen Substituenten an die jeweils benachbarten freien Elektronenpaare bzw. H-Atome erreichen.

Bei den anderen Konfigurationsisomeren von **1** führt nach Modellbetrachtungen eine entsprechende Verdrillung nicht zur Erniedrigung der Spannungsenergie. Insbesondere erhöht sich bei **1d** und **1f**, die wie **1b** an der mittleren P–P-Bindung *d,l*- bzw. *threo*-konfiguriert sind, infolge des verkleinerten P–P–P–P-Interplanarwinkels die sterische Behinderung der endständigen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten, da letztere in der engen Öffnung der halbkreisförmigen  $\text{P}_4$ -Kette angeordnet sind. Die Ausnahmesituation von **1b** besteht zweifellos darin, daß diese Position von den freien Elektronenpaaren eingenommen wird, zwischen denen keine nennenswerten Wechselwirkungen auftreten. Aus der ungünstigen sterischen Situation in **1d** und **1f** folgt ferner, daß die oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  durch Austauschverbreiterung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** nachgewiesenen zusätzlichen Isomeren geringer Konzentration an der mittleren P–P-Bindung *meso*- bzw. *erythro*-konfiguriert sein sollten.

Die ungewöhnlich große positive  $^3J(\text{PP})$ -Kopplung von **1b** ist charakteristisch für die vorliegende Struktur, in der die freien Elektronenpaare der endständigen P-Atome einander zugewandt sind. Demgegenüber treten bei gestreckter  $\text{P}_4$ -Kette, wie sie im  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$ <sup>5)</sup> und *n*- $\text{P}_4\text{H}_6$ <sup>10)</sup> vorliegt, lediglich  $^3J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten zwischen  $-1$  und  $+12.8$  Hz auf. Diese Strukturabhängigkeit der P,P-Long Range-Kopplung wird durch entsprechende Befunde an anellierten Phosphorringen bestätigt<sup>23,24)</sup> und ist für die NMR-spektroskopische Strukturbestimmung von ketten- und ringförmigen Verbindungen des dreibindigen Phosphors von allgemeiner Bedeutung.

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

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Argon-sättigt.

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP 60 ( $^{31}\text{P}$ ) und HX 90 E ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) der Fa. Bruker-Physik AG. – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457. – Ramanspektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrophotometer.

*1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-tert-butyltetraphosphid* wurde nach *Issleib* und *Hoffmann*<sup>11)</sup> durch Spaltung von  $[\text{P}^t\text{Bu}^t]_4$  mit Kalium im Molverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran dargestellt.

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan (I)*: Eine Suspension von 11.6 g (23.1 mmol)  $\text{K}_2[\text{P}^t\text{Bu}^t]_4 \cdot \text{THF}$  in 150 ml *n*-Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren mit 10.0 g (92.0 mmol, Überschuß) Chlortrimethylsilan versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich ab etwa  $-30^\circ\text{C}$  das ursprünglich ockerfarbene Gemisch grünlich verfärbt. Nach vollständiger Umsetzung wird filtriert und das gelbe Filtrat auf ein Drittel des Volumens eingengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  (15 h) fällt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der in der Kälte abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 7.6 g (66%, bezogen auf  $\text{K}_2[\text{P}^t\text{Bu}^t]_4 \cdot \text{THF}$ ). Weiteres **I** kann aus der Mutterlauge gewonnen werden. Umkristallisation aus Hexan oder Toluol ergibt farblose Nadeln; Schmp.  $178 - 181^\circ\text{C}$  (Zers.).

*Lösen von I bei  $-135^\circ\text{C}$  unter NMR-spektroskopischer Kontrolle*: Drei Kristalle von **I** (Kantenlänge  $\approx 2$  mm) wurden in ein 10-mm-NMR-Rohr eingefüllt. In das auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte und mit Durchstichkappe verschlossene Probenrohr wurden sodann bei  $\approx 5$  Torr mittels einer Stahlkanüle Propan und  $[\text{D}_{12}]\text{TMS}$  (3:1, insgesamt 3 ml) einkondensiert; anschließend wurde das Röhrchen schnell in die auf  $-135^\circ\text{C}$  gekühlte Meßsonde des NMR-Spektrometers übergeführt. Beim Aufschmelzen der Lösungsmittel erscheint das  $[\text{D}_{12}]\text{TMS}$ -Signal im Lock-Kanal, worauf unmittelbar mit der Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -Spektren begonnen wurde. Zur Durchmischung der Probe wurde die Rotation des NMR-Röhrchens vor jeder Messung mehrmals abrupt gestoppt.

*Spektroskopische Daten von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Bu}^t)\text{P}^1 - \text{P}^2(\text{Bu}^t) - \text{P}^2(\text{Bu}^t) - \text{P}^1(\text{Bu}^t)\text{SiMe}_3$  (I)*:  $^1\text{H}$  ( $^{31}\text{P}$ )-NMR (Benzol, 10proz.,  $32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.68$  (s, 18H,  $\text{P}^1\text{SiCH}_3$ ), 1.53 (s, 36H, zufällige Entartung der  $\text{Bu}^t$ -Gruppen an  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^2$ ). –  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ )-NMR ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 20proz.,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.89$  (s, 6C, SiC), 37.24 (s, 6C,  $\text{P}^2\text{CC}$ ), 39.20 (s, 2C,  $\text{P}^1\text{C}$ ), 39.22 (s, 6C,  $\text{P}^1\text{CC}$ ), 39.40 (s, 2C,  $\text{P}^2\text{C}$ ). –  $^{29}\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ )-NMR ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 20proz.,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.58$  (s, 2Si,  $\text{P}^1\text{Si}$ ). – MS (FI,  $115^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 498$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 441 (1,  $\text{M}^+ - \text{Bu}^t$ ), 425 (6,  $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ), 352 (9,  $[\text{P}^t\text{Bu}^t]_4^+$ ), 337 (3,  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{P}^t\text{Bu}^t]_3^+$ ), 322 (50,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{P}^t\text{Bu}^t]_2^+$ ), 264 (79,  $(\text{P}^t\text{Bu}^t)_3^+$ ), 249 (18,  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{P}^t\text{Bu}^t]_2^+$ ), 234 (82,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}^t\text{Bu}^t^+$ ), 192 (9,  $\text{Me}_3\text{SiPP}^t\text{Bu}^t^+$ ), 176 (32,  $(\text{P}^t\text{Bu}^t)_2^+$ ), 73 (35,  $\text{SiMe}_3^+$ ), 57 (50,  $\text{Bu}^t^+$ ). – IR (Nujol): 2950 – 2820 sst, 1450 st, 1398 schw, 1374 m, 1352 st, 1305 schw, 1259 m, 1238 st, 1197 schw, 1163 st, 1011 schw Sch, 1006 schw, 930 schw, 835 sst, 811 m, 748 m, 681 m, 628 st, 572 schw, 518 schw, 392 m, 366 schw, 348 ssschw, 338 ssschw, 321 ssschw, 307 schw, 298 m, 288 schw, 278  $\text{cm}^{-1}$  schw. – Raman (Kristallpulver, Krypton 647.1 nm): 169 m, 194 m, 218 st, 235 m, 297 schw, 341 m, 368 ssschw, 395 schw, 406 schw, 419 m, 499 ssschw, 520 schw, 567 st, 578 st, 631 st, 682 m, 690 schw Sch, 750 schw, 811 st, 935 m, 1018 schw, 1108 ssschw, 1170 st, 1200 m, 1245 schw, 1361 schw, 1386 ssschw, 1407 schw, 1451 m Sch, 1458 m, 2862 m, 2891 st, 2920 st, 2946  $\text{cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Si}_2$  (498.7) Ber. C 52.98 H 10.91 P 24.84 Si 11.26

Gef. C 53.09 H 10.80 P 24.95 Si 11.16 Molmasse 498 (MS)



- 1) 113. Mitteil.: *M. Baudler* und *G. Kupprat*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 527 (1982).
- 2) *J. Hahn*, *M. Baudler*, *U. M. Krause* und *G. Reuschenbach*, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, N. C. (USA), 1. – 5.6.1981.
- 3) *M. Baudler*, *M. Hallab*, *A. Zarkadas* und *E. Tolls*, *Chem. Ber.* **106**, 3962 (1973).
- 4) *M. Baudler*, *G. Reuschenbach*, *D. Koch* und *B. Carlsohn*, *Chem. Ber.* **113**, 1264 (1980).
- 5) *M. Baudler*, *G. Reuschenbach* und *J. Hahn*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482**, 27 (1981).
- 6) *M. Baudler*, *J. Hellmann* und *G. Reuschenbach*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7) *M. Baudler*, *H. Ständeke*, *M. Borgardt* und *H. Strabel*, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965).
- 8) *M. Baudler*, *H. Ständeke*, *M. Borgardt*, *H. Strabel* und *J. Dobbers*, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966).
- 9) *M. Baudler*, Vortrag auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, N. C. (USA), 1. – 5.6.1981; siehe auch *Am. Chem. Soc.*, Symposium Ser. **171**, 261 (1981).
- 10) *M. Baudler*, *B. Kloth*, *U. M. Krause*, *J. Hahn* und *H.-D. Skrodzki*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 11) *K. Issleib* und *M. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
- 12) *H. Schumann* und *R. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **88**, C 13 (1975).
- 13) *M. Baudler* und *G. Fürstenberg*, unveröffentlichte Versuche.
- 14) *M. Baudler* und *G. Reuschenbach*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15) *E. G. Finer* und *R. K. Harris*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1971).
- 16) *G. A. Olah* und *C. W. McFarland*, *J. Org. Chem.* **34**, 1832 (1969); *H. Schumann*, *O. Stelzer* und *U. Niederreuther*, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 64 (1969); *Ch. A. Tolman*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970).
- 17) *H. Schumann* und *L. Rösch*, *Chem. Ber.* **107**, 854 (1974).
- 18) *M. Baudler*, *J. Hahn*, *H. Dietsch* und *G. Fürstenberg*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1305 (1976).
- 19) *S. Aime*, *R. K. Harris*, *E. M. McVicker* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1976**, 2144.
- 20) *H. C. E. McFarlane*, *W. McFarlane* und *J. A. Nash*, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1980**, 240.
- 21) *H. C. E. McFarlane* und *W. McFarlane*, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. **1975**, 582.
- 22) *M. Baudler*, *Ch. Gruner*, *H. Tschäbünin* und *J. Hahn*, *Chem. Ber.* **115**, 1739 (1982).
- 23) *M. Baudler*, *Y. Aktalay*, *K.-F. Tebbe* und *Th. Heinlein*, *Angew. Chem.* **93**, 1020 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 967 (1981).
- 24) *M. Baudler* und *E. Därr*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 25) *A. H. Cowley* und *W. D. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969).
- 26) *J. P. Albrand*, *D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- 27) *J. P. Albrand* und *J. B. Robert*, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. **1974**, 644.
- 28) *J. P. Albrand*, *H. Faucher*, *D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 521 (1976).
- 29) *R. Fröhlich* und *K.-F. Tebbe*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 534 (1982).
- 30) *S. Aime*, *R. K. Harris*, *E. M. McVicker* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. **1974**, 426.
- 31) *J. A. Brunelle*, *C. H. Bushweller* und *A. D. English*, *J. Phys. Chem.* **80**, 2598 (1976).
- 32) *S. G. Baxter*, *D. A. Dougherty*, *J. P. Hummel*, *J. F. Blount* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7795 (1978).
- 33) *S. Brownstein*, *J. Dunogues*, *D. Lindsay* und *K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2073 (1977).

[188/82]