

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 127<sup>1)</sup>

## Synthese der Hetero-tricyclophosphane (RP)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, Et) und (Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Marianne Baudler\* und Süleyman Esat

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

Eingegangen am 21. Januar 1983

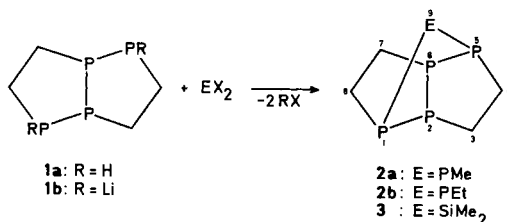
### Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 127<sup>1)</sup>

#### Synthesis of the Hetero Tricyclophosphanes (RP)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, Et) and (Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octane (**1a**) or its dilithium salt (**1b**) react with geminale element dihalogen compounds such as MePCl<sub>2</sub>, EtPCl<sub>2</sub> or Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> to the hitherto unknown 9-organyl-1,2,5,6,9-pentaphosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonanes (**2a**, **2b**) and 9,9-dimethyl-1,2,5,6-tetraphospha-9-silatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonane (**3**), respectively. This is the first directed synthesis of tricyclophosphane skeletons from a bicyclophosphane.

Die Reaktion von 1,2-Bis(phosphino)ethan, H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>, mit Phosphorhalogenverbindungen, wie X(R)P–P(R)X, RPX<sub>2</sub>, PX<sub>3</sub>, oder Brom führt zu dem bicyclischen di-sekundären Phosphan 1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (**1a**)<sup>2)</sup>. Dieses sollte aufgrund seiner funktionellen P–H-Gruppen zum gezielten Aufbau von Hetero-tricyclophosphanen, einer bislang unbekannt Substanzklasse, geeignet sein.

Wir fanden, daß **1a** oder auch sein Lithiumsalz **1b** tatsächlich mit geminalen Element-dihalogenverbindungen zu den entsprechenden tricyclischen Heterophosphanen reagieren. Durch Kondensation mit Methyl- oder Ethyldichlorphosphan konnten so die 9-Organyl-1,2,5,6,9-pentaphosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonane **2a** und **2b**, durch Cyclisierung mit Dichlordimethylsilan das 9,9-Dimethyl-1,2,5,6-tetraphospha-9-silatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonan (**3**) gewonnen werden.



Die Reaktion mit 1,2-Dihalogen-1,2-diorganyldiphosphanen, wie I(Et)P–P(Et)I<sup>3)</sup> oder Cl(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)Cl<sup>4)</sup>, führt gleichfalls zu 9-Organyl-1,2,5,6,9-pentaphosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonanen; offensichtlich sind die entsprechenden Hetero-tricyclophosphane mit Sechsring-Strukturelementen wesentlich unbeständiger.

**2a**, **2b** und **3** sind farblose Feststoffe, die unter Argon beständig und in den gebräuchlichen Solventien schwerlöslich sind. Durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit werden sie nur langsam angegriffen und zersetzen sich beim Erhitzen erst bei  $\approx 275^\circ\text{C}$  (**2a**) bzw. oberhalb von  $320^\circ\text{C}$  (**2b**, **3**) unter Farbvertiefung. Die Zusammensetzungen sind durch Elementaranalysen und Massenspektren (EI, 12 eV oder FI), in denen jeweils die Signalgruppe für das  $\text{M}^+$ -Ion als Basispeak auftritt, belegt. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Eliminierung des E-Ringgliedes und Abspaltung einer  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppe.

In den IR- und Raman-Spektren ist unterhalb von  $500\text{ cm}^{-1}$  eine Reihe von Banden für die Schwingungen der tricyclischen Molekülgerüste beobachtbar.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen im Fall von **2a** und **2b** jeweils ein komplexes Multiplett im Bereich von  $+45$  bis  $-60$  ppm bzw.  $+33$  bis  $-48$  ppm, das den fünf nichtäquivalenten P-Atomen entspricht. Für **3** wird ein AA'BB'-System mit Zentrum bei etwa  $-43$  ppm registriert, das wegen unzureichender Auflösung nicht zu berechnen war, aber im gleichen Bereich wie das von **1a** auftritt.

Die bemerkenswerte Stabilität von **2a**, **2b** und **3** ist auf die ausschließliche Verknüpfung von Fünfringen zurückzuführen, die bei sterisch ungestörten polycyclischen Phosphanen erfahrungsgemäß zu Gerüststrukturen hoher thermodynamischer Stabilität führt<sup>5)</sup>. Mit der Synthese von **2a**, **2b** und **3** ist erstmals der gezielte Aufbau tricyclischer Phosphangerüste aus einem Bicyclophosphan gelungen.

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 Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG (24.295 MHz); Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT; IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 580; Raman-Spektren: Raman-Spektrophotometer Cary 82 (Krypton-Laser der Fa. Coherent Radiation).

*1,2,5,6-Tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (1a)* wurde nach Lit.<sup>2)</sup> dargestellt.

*2,6-Dilithio-1,2,5,6-tetraphosphabicyclo[3.3.0]octan (1b)*: Zu 2.0 g (11.0 mmol) **1a** in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) wird bei  $25^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.55 g (24.2 mmol) *n*-Butyllithium in 10 ml *n*-Hexan getropft. Es entsteht eine gelbe Suspension, die nach 2 h mit 30 ml Hexan versetzt und nochmals 1 h gerührt wird. Dann läßt man 15 h bei  $-30^\circ\text{C}$  stehen. Absaugen des Niederschlages in der Kälte, Auswaschen mit 10 ml THF/Hexan (1:1) und Trocknen i. Ölpumpenvak. ergibt 2.65 g  $\text{Li}_2\text{P}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{THF}$  (**1b**) (90%, bezogen auf **1a**). Das Salz ist in THF verhältnismäßig gut, in *n*-Pentan und *n*-Hexan praktisch nicht löslich. –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von **1b** (AA'BB'-System, THF,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{A}'} = -87.3$ ;  $\delta_{\text{B}} = \delta_{\text{B}'} = -22.5$ ;  $J_{\text{AB}} = J_{\text{A'B}'} = -358.1$  Hz;  $J_{\text{AB}'} = J_{\text{A'B}} = 14.5$  Hz;  $J_{\text{AA}'} = 4.1$  Hz;  $J_{\text{BB}'} = -263.1$  Hz.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Li}_2\text{P}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (266.0) Ber. C 36.13 H 6.06 Li 5.22 P 46.58

Gef. C 36.09 H 6.00 Li 5.34 P 46.45

*9-Methyl-1,2,5,6,9-pentaphosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonan (2a)*: Zu 1.5 g (5.64 mmol) **1b** in 50 ml THF wird bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.66 g (5.65 mmol) Dichlormethylphosphan in 10 ml THF getropft. Dabei entfärbt sich die Salzlösung, und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 3 h bei

– 40 °C nachgerührt. Dann saugt man das Rohprodukt ab, wäscht nacheinander mit 20 ml THF und 15 ml Pentan aus und reinigt von restlichem Lithiumchlorid durch Sublimation bei 10<sup>-3</sup> Torr und 150 °C Badtemp. (Kühlfinger 15 °C); Ausb. 0.10 g (8%) **2a** vom Schmp. 275 °C (Zers., geschl. Rohr).

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>P<sub>5</sub> (226.0) Ber. C 26.57 H 4.91 P 68.52  
Gef. C 26.57 H 5.00 P 68.30 Molmasse 226 (MS)

*9-Ethyl-1,2,5,6,9-pentaphosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonan (2b)*: Zu 0.75 g (4.1 mmol) **1a** in 25 ml THF wird bei 35 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.54 g (4.1 mmol) Dichloretylphosphan in 10 ml THF getropft. Anschließend rührt man 1 h bei 35 °C und 2 h bei Raumtemp. nach. Absaugen des gebildeten farblosen Niederschlages und Auswaschen wie bei **2a** ergibt 0.87 g (88%) **2b** vom Schmp. 327 °C (Zers., geschl. Rohr). – IR (KI-Preßling): 2955 m, 2916 m, 2880 st, 2784 schw, 1723 schw, 1450 schw, 1415 st, 1404 st, 1372 m, 1258 m, 1216 st, 1109 m, 1072 st, 1027 schw, 975 schw, 935 sschw, 849 m, 802 schw, 760 sst, 700 sschw, 635 st, 480 m, 460 m, 340 cm<sup>-1</sup> schw. – Raman (Kristallpulver, Krypton 647.1 nm): 277 schw, 318 schw, 414 st, 440 st, 450 st, 466 st, 632 m, 978 schw, 1120 schw, 1133 sschw, 1267 schw, 1403 schw, 1417 schw, 2880 st, 2907 m, 2917 mSch, 2930 Sch, 2950 cm<sup>-1</sup> schw.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>P<sub>5</sub> (240.0) Ber. C 30.02 H 5.46 P 64.52  
Gef. C 29.14 H 5.30 P 65.56 Molmasse 240 (MS)

*9,9-Dimethyl-1,2,5,6-tetraphospha-9-silatricyclo[3.3.1.0<sup>2,6</sup>]nonan (3)*: Eine Lösung von 0.98 g (3.7 mmol) **1b** in 30 ml THF wird bei – 25 °C unter Rühren innerhalb von 20 min aus einer Spritze mit 0.48 g (3.7 mmol) Dichlordimethylsilan versetzt. Dann rührt man 2 h bei – 25 °C und 1 h bei Raumtemp. nach. Der gebildete farblose Niederschlag wird wie bei **2a** isoliert und durch Sublimation bei 140 °C Badtemp. (Kühlfinger – 196 °C) gereinigt; Ausb. 0.18 g (20%) **3**, das sich bei 321 – 325 °C zersetzt. – IR (KI-Preßling): 2950 st, 2924 st, 2885 sst, 2790 m, 1463 schw, 1457 schw, 1415 st, 1403 st, 1377 m Sch, 1260 st, 1240 sst, 1217 st, 1160 sschw, 1107 st, 1077 st, 1022 m, 980 schw, 947 sschw, 935 schw, 869 m, 832 sst, 798 sst, 761 sst, 692 m, 662 st, 638 st, 465 st, 403 schw, 388 sschw, 343 schw, 315 sschw, 253 cm<sup>-1</sup> m. – Raman (Kristallpulver, Krypton 647.1 nm): 217 schw, 263 schw, 317 sschw, 409 st, 445 m, 464 m, 630 m, 653 schw, 668 schw, 758 sschw, 865 sschw, 978 schw, 1112 schw, 1265 schw, 1402 schw, 1413 schw, 2888 st, 2905 mSch, 2935 Sch, 2956 cm<sup>-1</sup> schw.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>P<sub>4</sub>Si (238.2) Ber. C 30.26 H 5.93 P 52.02 Si 11.79  
Gef. C 30.36 H 5.88 P 52.03 Si 11.48 Molmasse 238 (MS)

<sup>1)</sup> 126. Mitteil.: *M. Baudler, J. Hellmann und Th. Schmidt*, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>2)</sup> *M. Baudler, M. Warnau und D. Koch*, Chem. Ber. **111**, 3838 (1978).

<sup>3)</sup> *M. Baudler, E. Clef und E. Därr*, noch unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> *M. Baudler, J. Hellmann und J. Hahn*, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 11 (1982).

<sup>5)</sup> *M. Baudler*, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).