Journal of Organometallic Chemistry, 333 (1987) C18-C20 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

**Preliminary communication** 

## Photochemie von pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Diphosphenen und Phosphaarsenen

P. Jutzi \* und U. Meyer

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.) (Eingegangen den 10. August 1987)

## Abstract

Under irradiation dimerization of the diphosphenes  $Cp^*P=PCp^*$  and  $Cp^*P=PR$ ( $Cp^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl, R = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl) and the phosphaarsene  $Cp^*As=PR$  takes place. Further irradiation leads to homolytic cleavage of  $Cp^*$ -element bonds. Intramolecular recombination leads to the bicyclic butterflycompounds  $P_4R_2$  and  $P_2As_2R_2$ .

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp<sup>\*</sup>) ist durch die Kombination seiner Eigenschaften einzigartig in der Hauptgruppenchemie. Als  $\pi$ -Ligand ermöglicht er die Synthese neuartiger  $\pi$ -Komplexe, als  $\sigma$ -Ligand stabilisiert er kinetisch reaktive Bindungssysteme. Des weiteren bewirkt diese Gruppierung,  $\pi$ - oder  $\sigma$ -gebunden, eine Funktionalisierung der Verbindungen, denn Cp<sup>\*</sup>-Element-Bindungen können durch nukleophile, elektrophile und reduzierende wirkende Agentien gespalten werden [1]. Wir fanden jetzt, dass auch die Photolabilität von Cp<sup>\*</sup>-El-Bindungen für Synthesen im präparativen Massstab genutzt werden kann.

Kürzlich haben wir über die Darstellung von Cp<sup>\*</sup>-substituierten Diphosphenen (1, 2) und Phosphaarsenen (3) berichtet [2,3]. An diesen Systemen gelingt eine Substitution von Cp<sup>\*</sup>-Liganden unter Erhalt der jeweiligen Doppelbindung [2,3]. Bestrahlung dieser Verbindungen zeigt nun, dass in den zunächst durch (2 + 2) Cycloaddition gebildeten Vierringsystemen die jeweiligen Cp<sup>\*</sup>-Element-Bindungen (Element = As, P) homolytisch gespalten werden können [4 \*]. Durch anschliessende intramolekulare Radikalkombination werden Phosphor-Phosphor- bzw. Arsen-Arsen-Bindungen geknüpft.

Zweistündige Belichtung von ca.  $4 \times 10^{-2}$  molaren Lösungen der Verbindungen 1, 2 und 3 in Hexan (Quecksilber-Hochdrucklampe Hanau TQ 150) bei Raumtemperatur führt nach <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle zu dem in Schema 1 aufgeführten Produktspektrum.

<sup>\*</sup> Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1. Photoreaktionen von 1, 2 und 3. El = P: 2, 7, 9, 11, 13; El = As: 3, 8, 10, 12, 14; R = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl;  $Cp^* = 1,2,3,4,5$ -Pentamethylcyclopentadienyl.

Aus dem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen (1) entsteht zunächst das Cyclotetraphosphan 4 [5]. Weitere Bestrahlung von 4 führt unter zweifacher Cp<sup>\*</sup>-Radikal-Abspaltung zur Butterfly-Verbindung 5 [5], die wiederum durch Bestrahlung unter Verlust der restlichen Cp<sup>\*</sup>-Liganden zu P<sub>4</sub> abreagiert.

Komplexer ist der Reaktionsablauf im Fall des gemischt substituierten Diphosphens 2 und des Phosphaarsens 3. Im Reaktionsansatz sind sowohl die *exo-exo*-Butterfly-Verbindungen 9 bzw. 10 als auch die *endo-exo*-Isomere 11 bzw. 12 nachweisbar. Im Gegensatz zu 9 und 10 sind 11 und 12 thermisch nicht stabil [6 \*]. Das Auftreten der Produkte 9–12 legt einen Reaktionsablauf über instabile, durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung gebildete Cycloadditionsprodukte 7 bzw. 8 nahe.

	δ (ppm)	<sup>1</sup> <i>J</i> (PP) (Hz)	<sup>2</sup> J(PP) (Hz)	% a	
4	- 39.0	_		75	
5	- 147.5	192t	-	20	
	- 369.8	192t	-		
6	- 528.8	-	-	5	
9	-132.3	175t	-	79	
	- 274.8	175t	-		
11	- 57.0	229t	29.0d	14	
	- 98.8	209t	29.0d		
	-221.3	229/209dd			
15	493.8			7	
10	- 98.4	-	-	59	
12	- 29.3	-	25.1d	31	
	- 72.4	-	25.1d		
15	493.5	-	-	10	

<sup>31</sup>P-NMR-Daten der Reaktionsprodukte <sup>a</sup>

Tabelle 1

<sup>a</sup> Nach zweistündiger Bestrahlung in THF (4-6) bzw. Hexan (9-15); t = Triplett, d = Dublett, dd = Doppeldublett.

Nach Bestrahlung der Doppelbindungssysteme 2 bzw. 3 kann auch das symmetrische Diphosphen 15 nachgewiesen werden; 15 kann durch Spaltung der durch Kopf-Kopf-Dimerisierung gebildeten Cyclen 13 und 14 entstehen [7 \*].

Aus den Reaktionsgemischen konnten wir bisher nur das 2,4-Bis(2,4,6-tri-tbutylphenyl)-bicyclo[2.2.0]-1,3-diarsa-2,4-diphosphabutan (10) in Reinsubstanz isolieren [8 \*]. Alle in Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen sind eindeutig durch ihre <sup>31</sup>P-NMR-Parameter charakterisiert. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des symmetrischen Bicyclus 9 weist zwei Tripletts (<sup>1</sup>J(PP) 175 Hz) auf, wobei das Hochfeldsignal den Brückenkopfatomen zuzuordnen ist; das Spektrum von 11 zeigt für die Brückenkopfatome ein Doppeldublett (<sup>1</sup>J(PP) 229 Hz, <sup>1</sup>J(PP) 209 Hz) sowie jeweils ein Triplett von Dubletts (<sup>1</sup>J(PP) 229 Hz bzw. 209 Hz, <sup>2</sup>J(PP) 29.0 Hz) für die peripheren Phosphoratome. In den analogen Phosphor-Arsen-Bicyclen 10 und 12 sind die Phosphorresonanzen leicht tieffeldverschoben gegenüber 9 und 11. Im Fall der asymmetrischen Verbindung 12 beträgt die <sup>2</sup>J(PP)-Kopplung 25.1 Hz. Die Butterfly-Verbindung 11 wird hier erstmals beschrieben, während das symmetrische Isomer 9 schon auf anderem Wege [9] dargestellt werden konnte.

Gemischte Phosphor-Arsen-Butterfly-Verbindungen vom Typ 10 und 12 waren im Gegensatz zu  $P_4R_2$ -[5,9,10] oder  $As_4R_2$ -Bicyclen [11] bisher unbekannt. Somit hat sich die gezielte photochemische Spaltung von Cp\*-Element-Bindungen als Syntheseweg zu einer neuen Verbindungsklasse erwiesen.

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. U.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

## Literatur

- 1 P. Jutzi, Comments Inorg. Chem., 6 (1987) 123.
- 2 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, Angew. Chem., 98 (1986) 894.
- 3 P. Jutzi und U. Meyer, J. Organomet. Chem., 326 (1987) C6.
- 4 Erste Hinweise auf die Photolabilität von Cp\*-Phosphorverbindungen lieferte die Bestrahlung von Cp\*P(CN)<sub>2</sub>. ESR-spektroskopisch ist das Cp\*-Radikal nachweisbar. A.G. Davies und P. Jutzi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 P. Jutzi und T. Wippermann, J. Organomet. Chem., 287 (1985) C5.
- 6 11 und 12 sind 3 h nach Ende der Bestrahlung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösungen nicht mehr nachzuweisen.
- 7 13 ist <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch kurzzeitig nachweisbar, reagiert aber bei weiterer Bestrahlung zu 15 oder nach Rückreaktion zu Diphosphen 2 zu den Butterflyverbindungen 9 und 11.
- 8 10: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1.15 ppm (9H, p-<sup>t</sup>Bu), 1.73 (18H, o-<sup>t</sup>Bu), 7.51 (2H, breit, CH arom.). <sup>13</sup>.C-{H}-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 31.2 ppm (CMe<sub>3</sub>), 34.4 (CMe<sub>3</sub>), 35.3 (CMe<sub>3</sub>), 39.5 (CMe<sub>3</sub>), 123.0 (CH arom.), 148.7 (C arom.), 155.9 (C arom.).
- 9 R. Riedel, H.-D. Hausen und E. Fluck, Angew. Chem., 97 (1985) 1050.
- 10 E. Niecke, R. Rüger und B. Krebs, Angew. Chem., 94 (1982) 553.
- 11 M. Baudler und S. Wietfeld-Haltenhoff, Angew. Chem., 96 (1984) 361.