

**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  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PCp}^*$  and  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PR}$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl,  $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ) and the phospharsene  $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PR}$  takes place. Further irradiation leads to homolytic cleavage of  $\text{Cp}^*\text{-element}$  bonds. Intramolecular recombination leads to the bicyclic butterfly-compounds  $\text{P}_4\text{R}_2$  and  $\text{P}_2\text{As}_2\text{R}_2$ .

---

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand ( $\text{Cp}^*$ ) 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  $\text{Cp}^*\text{-Element-Bindungen}$  können durch nukleophile, elektrophile und reduzierende wirkende Agentien gespalten werden [1]. Wir fanden jetzt, dass auch die Photolabilität von  $\text{Cp}^*\text{-El-Bindungen}$  für Synthesen im präparativen Massstab genutzt werden kann.

Kürzlich haben wir über die Darstellung von  $\text{Cp}^*$ -substituierten Diphosphenen (1, 2) und Phosphaarsenen (3) berichtet [2,3]. An diesen Systemen gelingt eine Substitution von  $\text{Cp}^*\text{-Liganden}$  unter Erhalt der jeweiligen Doppelbindung [2,3]. Bestrahlung dieser Verbindungen zeigt nun, dass in den zunächst durch (2 + 2) Cycloaddition gebildeten Vierringsystemen die jeweiligen  $\text{Cp}^*\text{-Element-Bindungen}$  (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  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischer Reaktionskontrolle zu dem in Schema 1 aufgeführten Produktspektrum.

---

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



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-*t*-butylphenyl)-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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter charakterisiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des symmetrischen Bicyclus **9** weist zwei Triplets ( $^1J(\text{PP})$  175 Hz) auf, wobei das Hochfeldsignal den Brückenkopfatomen zuzuordnen ist; das Spektrum von **11** zeigt für die Brückenkopfatome ein Doppeldublett ( $^1J(\text{PP})$  229 Hz,  $^1J(\text{PP})$  209 Hz) sowie jeweils ein Triplett von Dubletts ( $^1J(\text{PP})$  229 Hz bzw. 209 Hz,  $^2J(\text{PP})$  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  $^2J(\text{PP})$ -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  $\text{P}_4\text{R}_2$ -[5,9,10] oder  $\text{As}_4\text{R}_2$ -Bicyclen [11] bisher unbekannt. Somit hat sich die gezielte photochemische Spaltung von  $\text{Cp}^*$ -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  $\text{Cp}^*$ -Phosphorverbindungen lieferte die Bestrahlung von  $\text{Cp}^*\text{P}(\text{CN})_2$ . ESR-spektroskopisch ist das  $\text{Cp}^*$ -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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen nicht mehr nachzuweisen.
- 7 **13** ist  $^{31}\text{P}$ -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**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.15 ppm (9H, *p*- $^1\text{Bu}$ ), 1.73 (18H, *o*- $^1\text{Bu}$ ), 7.51 (2H, breit, CH arom.).  $^{13}\text{C}$ -{H}-NMR (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 31.2 ppm ( $\text{CMe}_3$ ), 34.4 ( $\text{CMe}_3$ ), 35.3 ( $\text{CMe}_3$ ), 39.5 ( $\text{CMe}_3$ ), 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. Rürger und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 553.
- 11 M. Baudler und S. Wietfeld-Haltenhoff, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 361.