

Preliminary communication

Neue Silicium- und Phosphor-haltige Käfigverbindungen mit Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst

Olaf Walter, Michael Büchner, Gottfried Huttner *

Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen 4 März 1996; Angenommen 29 April 1996

Abstract

The tripodal triphosphide $H_3CC[CH_2P(Ph)(Li)]_3$ reacts with $MeSiCl_3$ to yield the triphosphinosilane $H_3CC[CH_2P(Ph)]_3SiMe$, **2a**. The analogous reaction with PBr_3 produces the triphosphinophosphine $H_3CC[CH_2P(Ph)]_3P$, **2b**. The bicyclo[2.2.2]octane-type cage structure of **2** is revealed by NMR data as well as X-ray analyses. **2b** is one of the rare examples of a compound with mere C_3 -symmetry.

Zusammenfassung

Das tripodale Triphosphid $H_3CC[CH_2P(Ph)(Li)]_3$ reagiert mit $MeSiCl_3$ zum Triphosphinosilan $H_3CC[CH_2P(Ph)]_3SiMe$, **2a**. Die analoge Reaktion mit PBr_3 ergibt das Triphosphinophosphan $H_3CC[CH_2P(Ph)]_3P$, **2b**. Die Bicyclo[2.2.2]octan-Typ-Käfigstruktur von **2** wird durch NMR-Daten und Röntgenstrukturanalysen belegt. **2b** ist das seltene Beispiel für Verbindungen, die außer der dreizähligen Achse keine weiteren Symmetrieelemente aufweisen.

Keywords: Tripodal; Triphosphinosilane; NMR

1. Einleitung

Die reduktive Spaltung von Phosphor-Arylbindungen mit Alkalimetallen ist eine durch die Arbeiten von Issleib und Völker [1] seit langem eingeführte präparativ nützliche Reaktion, die sich auch an zweizähligen Phosphinliganden erfolgreich durchführen läßt [2]. Daß auch dreizählige Phosphinliganden mit dieser Methode quantitativ umgesetzt werden können, konnte für $H_3CC[CH_2P(Ph)_2]_3$, Tripod, gezeigt werden, das durch elementares Lithium in das reaktive Triphosphid $H_3CC[CH_2P(Ph)(Li)]_3$ übergeführt wird [3]. Dieses eignet sich zur Darstellung von Tripod-Liganden des Typs $H_3CC[CH_2P(Ph)(R)]_3$, die zur Bildung chiraler Komplexverbindungen genutzt werden können [3].

Die Hydrolyse des Trilithiotriphosphids führt zu $H_3CC[CH_2P(Ph)(H)]_3$, **1**, aus dem das Trilithiotriphosphid durch Zugabe von drei Äquivalenten Methyl-lithium bequem und quantitativ zurückgewonnen werden kann. Insofern stellt **1** eine gut handhabbare und lagerfähige Vorstufe für die Gewinnung des Triphosphids $H_3CC[CH_2P(Ph)(Li)]_3$ dar (Schema 1).

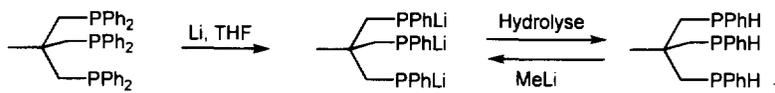
Das Triphosphid $H_3CC[CH_2P(Ph)(Li)]_3$ kann durch Umsetzung mit Hauptgruppenelement-Trihalogeniden EX_3 ($E = MeSi$, $X = Cl$; $E = P$, $X = Br$) zum Aufbau von Käfigverbindungen $H_3CC[CH_2P(Ph)]_3E$ ($E = SiMe$ **2a**, P **2b**, Schema 2) dienen [4]. Diese sind mit ihrem Gerüst vom Bicyclo[2.2.2]octan-Typ in ihrer Struktur Phosphor-Analoga zu den von Gade et al. [5] dargestellten Stickstoff-haltigen Käfigverbindungen.

2. Ergebnisse und Diskussion

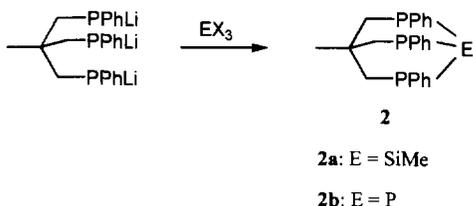
Die Umsetzungen zu **2a** und **2b** werden unter Hochverdünnung durchgeführt. Die Rohausbeuten an **2** betragen hierbei bis zu 50% (NMR-Kontrolle). Nach der Aufarbeitung können beide Verbindungen **2a**, **2b** durch Kristallisation aus wenig THF in einkristalliner Form erhalten werden. Die Verbindungen **2** stellen farblose kristalline Substanzen dar, die hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind. Ihr Aufbau konnte durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt werden (Abb. 1, Tabelle 1).

Beide Verbindungen **2** zeigen propellerartigen Aufbau (Abb. 1). **2a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und besitzt angenäherte dreizählige

* Corresponding author.



Schema 1. Synthese von 1.



Schema 2. Synthese von 2.

Symmetrie, die leicht in der Rotationsstellung der Phenylringe gestört ist (Abb. 1). Röntgenstrukturanalyse von **2a**: $C_{24}H_{27}P_3Si$, $M = 436.5$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $a = 1168.6(6)$, $b = 1415.6(6)$, $c = 1471.3(6)$ pm, $\beta = 112.32(4)^\circ$, $V = 2252(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 205$ K, Θ -Bereich $4 \leq 2\Theta \leq 43^\circ$, Scangeschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $6.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 2720 gemessene Reflexe, 2571 unabhängige Reflexe, 2194

beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 259 verfeinerte Parameter, $R_1 = 3.7\%$, $R_w = 10.0\%$.

2b kristallisiert mit kristallographisch dreizähliger Symmetrie in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Abb. 1, Tabelle 1). Röntgenstrukturanalyse von **2b**: $C_{23}H_{24}P_4$, $M = 424.3$, rhomboedrisch, $R\bar{3}$ (Nr.148), $a = b = 1186.3(7)$, $c = 2611(4)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 3183(4) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 200$ K, Θ -Bereich $4 \leq 2\Theta \leq 44^\circ$, Scangeschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 2774 gemessene Reflexe, 884 unabhängige Reflexe, 622 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 85 verfeinerte Parameter, $R_1 = 11.3\%$, $R_w = 31.6\%$.

Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet-Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung mit direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELX93 [6] gegen $|F|^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können

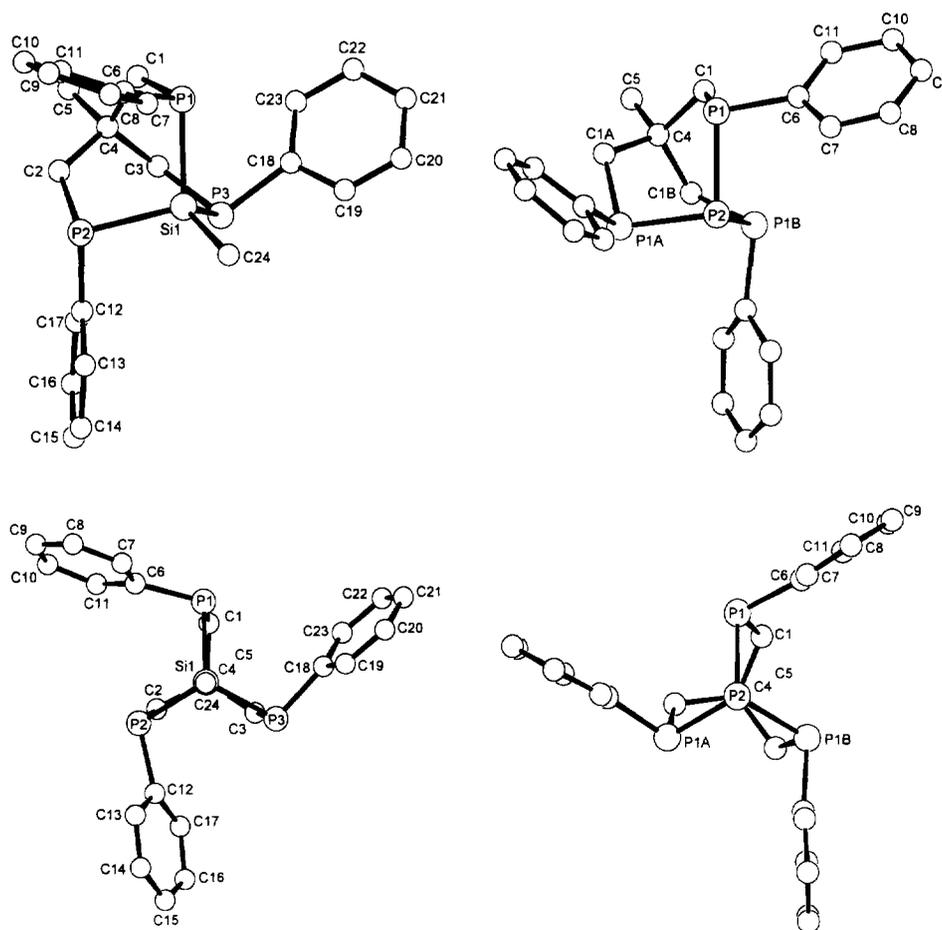


Abb. 1. Molekülstrukturen von **2a** und **2b** im Kristall. Die untere Abbildung zeigt jeweils eine Projektion auf die Ebene der drei Phosphoratome. Die C-Atome C4 und C5 werden hier durch das P- bzw. Si-Atom verdeckt.

beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404894 für **2a** und CSD-404895 für **2b**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Si–P-Abstände in **2a** mit im Mittel 224 pm und die P–P-Abstände in **2b** von 219 pm entsprechen den Bindungslängen, die von anderen Verbindungen mit Si–P- bzw. P–P-Bindungen bekannt sind [7]. Beachtenswert sind die unterschiedlichen Torsionswinkel im Tripodgerüst von **2** (**2a**: C4–C*i*–P*i*–Si1 (*i* = 1, 2, 3), **2b**: C4–C1–P1–P2, Tabelle 1). Für **2a** werden Torsionswinkel zwischen 5° und 9° gefunden, für **2b** beobachtet man einen Torsionswinkel von –38.5° (Tabelle 1). Der Grund für die stärkere Verdrillung des Tripodgerüsts ist im Wechsel von Silicium als Brückenatom in **2a** zu Phosphor in **2b** zu suchen: Die P–P–Winkel von 97° in **2b** sind deutlich kleiner als die entsprechenden P–Si–P-Winkel von 103–106° in **2a** (Tabelle 1). Damit im Einklang steht der in **2b** längere Abstand zu dem Brückenkopfkohlenstoffatom (Si1···C4 314(1) pm in **2a**, P2···C4 326(1) pm in **2b**, Tabelle 1) und die stärkere Verdrillung des Tripodgerüsts in **2b** (Tabelle 1).

2a zeigt in seinem ³¹P-NMR-Spektrum ein Signal bei –100.5 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **2b** sind dagegen zwei voneinander getrennte Signalgruppen zu

erkennen (ein Dublett bei –53.0 ppm für die drei P-Atome des Tripodgerüsts; ein Quartett bei δ = –152.6 ppm für das Brückenphosphoratom P2). Die große ¹J_{PP}-Kopplung von 316 Hz bewirkt trotz der Separierung der einzelnen Signale von fast 100 ppm einen sichtbaren Dacheffekt über dem Spektrum.

Die sehr große ¹J_{PP}-Kopplung in **2b** deutet daraufhin, daß Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren [8] den Fermi-Kontakt-Term dominieren [9].

Daß die Käfigverbindungen **2a** und **2b** keine Polymerassoziate bilden, ist sicher zum Teil auf das angewendete Verdünnungsprinzip zurückzuführen. Zusätzlich begünstigt auch der Chelateffekt die Bildung des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts, das trotz der sicher vorhandenen Ringspannung im Triphosphinosilan **2a** bzw. Triphosphinophosphan **2b** ohne besonders sperrige phosphorständige Reste stabil ist.

3. Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas mit getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

1: 7.0 g (11.2 mmol) H₃CC[CH₂P(Ph)₂]₃ werden in 50 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 0.7 g (100 mmol) in Streifen geschnittenes Lithium, das zuvor

Tabelle 1
Bindungsabstände (pm), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **2a** und **2b**^{a,b}

2a		2b	
Si1–P1	224.4(5)		
Si1–P2	223.5(1)	P2–P1	219.4(5)
Si1–P3	224.5(1)		
Si1–C24	185.9(3)	—	—
Si1···C4	314(1)	P2···C4	326(1)
C1–P1–Si1	97.1(1)		
C2–P2–Si1	96.4(1)	C1–P1–P2	102.2(5)
C3–P2–Si1	97.1(1)		
P1–Si1–P2	103.50(5)		
P1–Si1–P3	103.17(6)	P1–P2–P1A	97.0(2)
P2–Si1–P3	105.58(6)		
P1–Si1–C24	115.1(1)		
P2–Si1–C24	114.0(1)	—	—
P3–Si1–C24	114.2(1)		
C4–C1–P1–Si1	7.5		
C4–C2–P2–Si1	5.0	C4–C1–P1–P2	38.5
C4–C3–P3–Si1	8.8		
HZ1–P1–C6–C7 ^c	19.3		
HZ2–P2–C12–C13 ^c	29.5	HZ1–P1–C6–C7 ^c	–1.8
HZ3–P3–C18–C19 ^c	17.5		

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

^b **2b** weist kristallographische C₃-Symmetrie auf.

^c HZ*i* (*i* = 1,2,3) bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P*i* angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht (Abb. 1, unten).

mit einem Hammer zu einer dünnen Scheibe geklopft worden ist. Anschließend wird mindestens 20 h bei 20 °C gut gerührt; nach wenigen Sekunden beginnt die anfangs farblose Lösung sich hellgelb zu verfärben. Am Ende rührt eine tiefrote Lösung, die in Verdünnung gelbgrün erscheint, über nicht umgesetzten Lithiumstücken. Von diesen wird durch Filtration der Reaktionslösung durch einen Ausgießer, in dessen vorderem Teil etwas Glaswolle zum Abfangen des Lithiums steckt, in ein anderes Schlenkrohr abgetrennt. Man hydrolysiert bei 0 °C mit 25 mL desoxygeniertem Wasser, saugt die wässrige Phase mit einer Spritze ab, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und filtriert über eine Umkehrfritte. Man wäscht zweimal mit je 20 mL THF nach und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum (0.1 mbar). Man erhält 4.4 g (11.1 mmol, 99%) **1**. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.75–2.00 und 2.42–2.62 (m, 6H, CH₂P, diastereotopie H-Atome), 4.15 (td, ¹J_{PH} = 208 Hz, ³J_{HH} = 8 Hz, 3H, PH), 7.2–7.6 (m, 15H, H_{Aryl}); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.2 (s, br, CH₃), 36.5 (s, br, C_{quat}), 37.2 (m, br, CH₂P), 128.5–135.6 (m, C_{Aryl}); ³¹P-NMR (THF): δ = –68.3, –68.8, –69.2 (drei Signale im Verhältnis 1:2:1 wegen der verschiedenen Diastereomere [3]).

2a: 1.0 g (2.52 mmol) **1** werden in 80 mL THF gelöst und mit 4.7 mL MeLi (1.6 M in Et₂O, Aldrich) bei 0 °C deprotoniert. 0.38 g (2.53 mmol) MeSiCl₃ werden in 80 mL THF gelöst. Beide Lösungen werden simultan während 2 h in ein Schlenkrohr mit 30 mL THF bei 0 °C getropft. Man läßt auf 20 °C erwärmen und entfernt anschließend das THF im Ölpumpenvakuum (0.1 mbar). Der Rückstand wird in 80 mL Toluol aufgenommen und zum Abtrennen der anorganischen Salze über eine Umkehrfritte filtriert. Das Toluol wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Kristallisation wird der farblose Feststoff in 1 mL THF aufgenommen und für mehrere Tage bei –30 °C aufbewahrt. Man erhält 45 mg (0.1 mmol, 4.2%) **2a**. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91–0.98 (q, ³J_{PH} = 5.1 Hz, 3H, SiCH₃), 1.43 (s, br, 3H, CCH₃), 2.1–2.6 (m, 6H, CH₂P, diastereotopie H-Atome), 6.8–7.6 (m, 15H, H_{Aryl}); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.9 (q, ²J_{PC} = 14 Hz, SiCH₃), 30.6 (d, ¹J_{PC} = 45 Hz, CH₂P), 31.4 (m, CH₃), 39.2 (m, C_{quat}), 126.4–136.7 (m, C_{Aryl}); ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = –100.5 (d, ¹J_{PSi} = 51 Hz), MS (FD, [m/z(%)]): 436 (M⁺ – H, 100).

2b: Aus einem Ansatz von 750 mg (1.9 mmol) **1** und 510 mg (1.88 mmol) PBr₃ werden analog zu **2a** 20 mg (0.048 mmol, 2.5%) Einkristalle von **2b** erhalten. Aus der Mutterlauge können nach Einengen weitere 50 mg

2b (Gesamtausbeute: 70 mg (0.16 mmol, 8.7%)) erhalten werden. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.39 (q, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, 3H, CH₃), 2.2–2.5 (m, 6H, CH₂P, diastereotopie H-Atome), 7.2–7.7 (m, 15H, H_{Aryl}); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 31–33 (m, CH₃, C_{quat}), 38.7 (m, CH₂P), 128–140 (m, C_{Aryl}); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = –53.0 (d, ¹J_{PP} = 316(1) Hz, P(Ph)), –152.6 (q, ¹J_{PP} = 316(1) Hz, P), MS(EI, 70 eV [m/z(%)]): 424 (M⁺, 46), 347 (M⁺ – Ph, 100), 239 (M⁺ – 2Ph – P, 55), 185 (P(Ph)₂⁺, 26%).

Literaturverzeichnis

- [1] K. Issleib und H. Völker, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 392.
- [2] B.R. Kimpton, W. McFarlane, A.S. Muir und P.G. Patel, *Polyhedron*, **12** (1993) 2525.
- [3] O. Walter, Th. Klein, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **458** (1993) 63.
- [4] O. Walter, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1994.
- [5] K.W. Hellmann, L.H. Gade, O. Gevert und P. Steinert, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 4096 und die dort erwähnte Literatur.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELX93, Universität Göttingen, 1993.
- [7] (a) M. Baudler, G. Scholz und K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **581** (1990) 111 und die dort erwähnte Literatur. (b) G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.*, **31** (1987) 171. (c) M. Driess, *Phosphorus Sulfur Silicon*, **64** (1992) 39. (d) M. Driess, A.D. Fanta, D. Powell und R. West, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29** (1989) 1038. (e) M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe und M. Fehér, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 339. (f) R. Riedel, H.-D. Hausen und E. Fluck, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 1056. (f) M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, K.-F. Tebbe und M. Fehér, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1231. (h) E. Niecke, R. Rüger und B. Krebs, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 544. (i) M. Driess, H. Pritzkow und M. Reisgys, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1931.
- [8] (a) A.A.M. Ali und R.K. Harris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 583. (b) S. Aime, R.K. Harris, E.M. McVicker und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2144. (c) R.K. Harris, E.M. Norval und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 826. (d) H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und J.A. Nash, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 240. (e) A.A.M. Ali, G. Bocelli, R.K. Harris und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 638. (f) J.-P. Albrand und J.-B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 949. (g) H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1189. (h) H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 582. (i) A.H. Cowley, W.D. White und M. Cristina Damasco, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1922. (k) E. Fluck und K. Issleib, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 2674. (l) J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. Teil B.*, **37** (1982) 797.
- [9] J.G. Verkade und J.A. Mosbo, in J.G. Verkade und L.D. Quinn (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Weinheim, 1987, S. 215 ff.