

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NIEDERKOORDINIerte PHOSPHORVERBINDUNGEN 61.¹

VERBRÖCKTE P,P,P',P'-TETRAKIS(METHYLENE)-BISPHOSPHORANE

Rolf Appel^a; Peter Schulte^a; Falk Knoch^a

^a Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Bonn

To cite this Article Appel, Rolf, Schulte, Peter and Knoch, Falk (1988) 'NIEDERKOORDINIerte PHOSPHORVERBINDUNGEN 61.¹ VERBRÖCKTE P,P,P',P'-TETRAKIS(METHYLENE)-BISPHOSPHORANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 36: 3, 147 – 151

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079011

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079011>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN 61.¹ VERBRÜCKTE P,P,P',P'-TETRAKIS(METHYLENE)- BISPHOSPHORANE

ROLF APPEL, PETER SCHULTE and FALK KNOCH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1
D-5300 Bonn*

(Received October 5, 1987)

Synthesis and properties of up to now unknown P,P,P',P'-Tetrakis(methylene)- $\sigma^3\lambda^5$ -bisphosphoranes are reported.

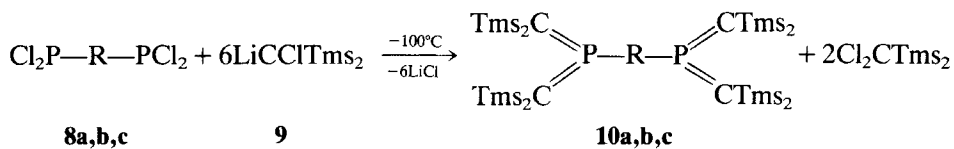
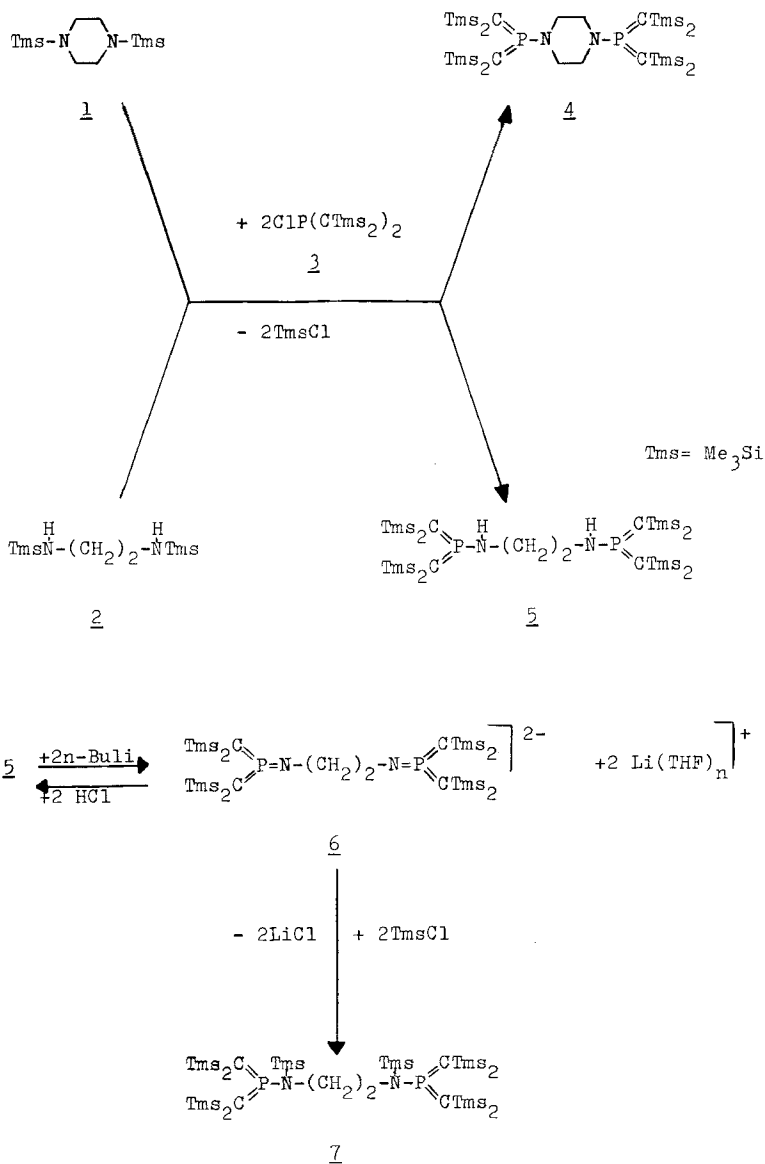
Synthese und Eigenschaften bisher unbekannter P,P,P',P'-Tetrakis(methylen)- $\sigma^3\lambda^5$ -Bisphosphorane werden mitgeteilt.

Bisher waren nur Verbindungen mit einer Bismethylenphosphoranyleinheit bekannt.²⁻⁶ Sie lassen sich durch Reaktion von Organyl-, Organyloxi- und Organylthiodichlorphosphanen mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-chlormethanid bei -110°C gewinnen. Die Verknüpfung zweier Bismethylenphosphoranyleinheiten über Brückenatome zwischen den Phosphoratomen gelingt durch Kondensation des bekannten Chlorbismethylenphosphorans⁴ **3** mit solchen acyclischen und cyclischen Diaminen, deren N-Atome nicht sehr nukleophil und sterisch nicht abgeschirmt sind. Andernfalls findet entweder Addition an die Doppelbindung oder keine Reaktion mehr statt. Als geeignet erwiesen sich die N-silylierten Derivate des Piperazins **1** und 1,2-Diaminoethans **2**.

Die bei der Umsetzung in Tetrahydrofuran ausfallenden hellgelben Kristalle von **4** und **5** sind wenig luftempfindlich und stabil, in Lösung zersetzt sich **5** allerdings schon nach kurzer Zeit. Mit Hilfe von n-Butyllithium in THF läßt sich **5** zum Bis(iminobismethylenphosphat)-Ion **6** deprotonieren, das NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Die Addition von Chlorwasserstoff überführt zurück in **5**, während mit Trimethylsilylchlorid hellgelbe Kristalle des Bismethylenphosphoranes **7** erhalten werden.

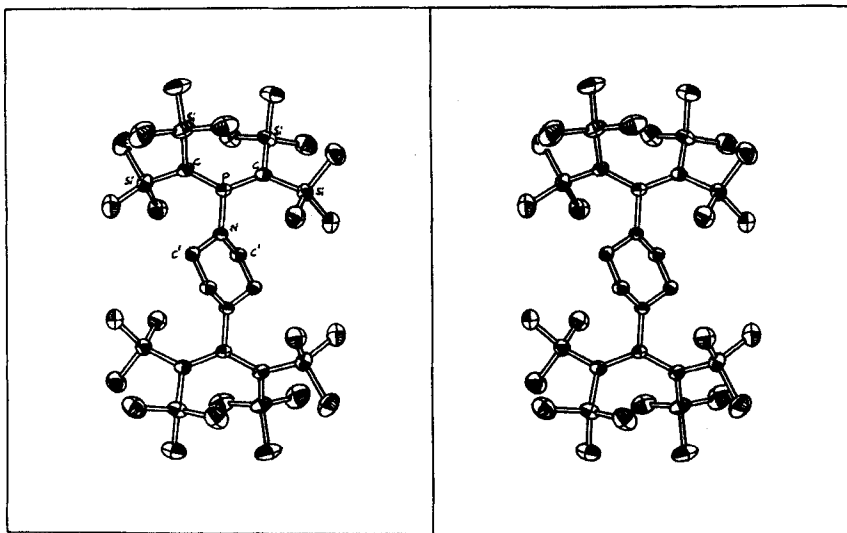
Drei weitere verbrückte Bismethylenphosphorane **10a,b,c** konnten auf anderem Wege durch Reaktionen von P,P,P',P'-Tetrachloro-p-phenylen-bisphosphan **8a**,⁷ P,P,P',P'-Tetrachloro-1,4-dioxi-phenylenbisphosphan **8b**,⁸ P,P,P',P'-Tetrachloro-1,4-dioxi-cyclohexanbisphosphan **8c** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-chlormethanid **9** bei -100°C in einem THF, Ether-Pentan-Lösungsmittelgemisch erhalten werden.

10a bildet wenig luftempfindliche rote Kristalle, deren Farbvertiefung von hellgelb der Verbindungen **4**, **5**, **7**, **10b**, **10c** zu rot auf das konjugierte π -Elektronensystem zurückzuführen ist. Die Struktur des Piperazin-tetrakis(methylen)bisphosphorans **4** ist wie die der anderen Bisphosphorane durch



R = Phenylene **a**
 = 1,4-Dioxiphenylene **b**
 = 1,4-Dioxycyclohexane **c**

NMR-spektroskopische Befunde noch zusätzlich durch eine Röntgenbeugungsanalyse gesichert.



Stereobild des Piperazin-tetrakis(methylen)bisphosphorans 4.

Das Molekül ist zentrosymmetrisch gebaut, die Piperazingruppe liegt in der energetisch günstigen Sesselform vor. Die schon bei den Bismethylenphosphoranen⁵ beobachtete Propellerstruktur tritt bei diesem Molekül an beiden Phosphoratomen auf, so daß es sich bei dieser Verbindung aufgrund der beiden Chiralitätszentren bei zentrosymmetrischer Anordnung um die Meso-Verbindung handelt. Der (C=P=C)-Winkel ist auf 131° aufgeweitet, die (PC)-Doppelbindungs-abstände betragen 164 und 165 pm, die (PN)-Bindung hat mit 165 pm Doppelbindungsanteil (P—N: 176 pm, P=N: 152 pm). Das Stickstoff-atom ist fast vollständig einplanarisiert, es liegt nur 5° außerhalb der PNC₂-Ebene.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. ³¹P-NMR: Varian CFT 20-Spektrometer, 85 proz. H₃PO₄ extern. ¹H NMR: Varian EM 360. ¹³C-NMR: Varian FT 80 A Spektrometer, TMS int. Einheitlich gelten für Tieffeld-verschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. Alle NMR-Spektren wurden protonen-entkoppelt aufgenommen. Massenspektren: LKB 9000 S-Spektrometer. Mikroanalyse; Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher. Bonn.

Synthese von Verbindung 4 und 5. Zu einer Lösung von 7,6 g (20 mmol) 3 in 20 ml THF wurden unter Rühren bei RT 10 mmol 1 (2) hinzugegeben. Nach 1 d (8 h) Rühren bei RT wird der entstandene Niederschlag (hellgelbe Kristalle) abfiltriert, mit 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-N,N'-piperazinbisphosphoran (**4**): Ausb. 7 g (90%), Zers. 333°C. ^{31}P -NMR (C_6D_6) $\delta = 168$ ppm (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{P}_2\text{Si}_8\text{N}_2$ (779) Ber. C 49,30% H 10,34% P 7,95% N 3,59%; Gef. C 48,97% H 10,31% P 7,89% N 3,51%; Molmasse 777 (MS).

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-N,N'-diamino-äthylen-bisphosphoran (**5**): Ausb. 7 g (94%), Zers. 195°C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 158$ ppm (d, $^2J(\text{PH}) = 6,7$ Hz). ^{13}C -NMR (d-THF): $\delta = 46,6$ ppm (d, $d^2J = 6,6$ Hz, $^3J = 2,9$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{P}$), 3,6 ppm (d, $^3J = 5,1$ Hz-Tms).

$\text{C}_{30}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{Si}_8\text{N}_2$ (753) Ber. C 47,81% H 10,43% P 8,22%; Gef. C 47,74% H 10,55% P 8,20%.

P,P,P',P'-Tetrakis [bis(trimethylsilyl)methylen]-N,N'-diiminoäthylen-bisphosphat-ion (**6**): 7,53 g (10 mmol) der Verbindung **5** werden in 40 ml THF gelöst und auf -10°C gekühlt. Dann werden 12,5 ml einer 1,6 m Lösung von *n*-Buli in *n*-Hexan langsam zugetropft. Die vorher gelbliche Lösung wird langsam rötlich. Entfernt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, so bleibt ein gelber Feststoff zurück, der bisher aus keinem Lösungsmittel auskristallisierte. Der gelbe Feststoff wurde durch NMR-Spektren identifiziert. ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 186$ ppm (s). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,3$ ppm, 0,4 ppm, 0,5 ppm (s-Tms). ^{13}C -NMR (d-THF) $\delta = 54,7$ ppm (d, $d^2J = 16,8$ Hz, $^3J = 10,2$ Hz, $\text{P}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{P}$), 4,8 ppm (d, $^3J = 2,9$ Hz-Tms).

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-N,N'-bis(trimethylsilyl)-diaminoäthylen-bisphosphoran (**7**): 10 mmol der Verbindung **6** werden in THF gelöst und bei RT 2,17 g Trimethylsilylchlorid zugegeben. Nach etwa 5 min. Rühren fällt das Produkt als gelber Niederschlag aus. Man rührt noch 2 h nach und kann dann das schwerlösliche Produkt abfiltrieren. Ausb. 6,4 g (71%). Schmp. 225°C . ^{31}P -NMR (d-Toluol): $\delta = 164$ ppm (s).

$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{P}_2\text{Si}_{10}\text{N}_2$ (898) Ber. C 48,15% H 10,55% P 6,90% N 3,12%; Gef. C 48,36% H 10,57% P 6,86% N 3,16%; Molmasse 897 (MS).

Synthesen von 10a,b,c. In einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 40 ml Pentan, 40 ml Ether und 400 ml THF, werden 41,2 g (180 mmol) Bis(trimethylsilyl)-dichlormethan gelöst und auf -100°C gekühlt. Unter Rühren werden 112,5 ml einer Lösung von *n*-Buli in *n*-Hexan zugetropft. Anschließend wird zur vollständigen Lithiierung weitere 3 h bei -100°C gerührt. Dann wird eine Lösung von 30 mmol **8a** (**8b**, **8c**) in 20 ml THF innerhalb von 10 min. bei -100°C zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum wird der Rückstand mit 200 ml Pentan versetzt, erwärmt und in der Hitze filtriert. Nach dem Einengen der Pentanlösung fällt das Produkt aus.

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-*p*-phenylen-bis-phosphoran (**10a**): Ausb. 9,7 g (42%). Schmp. 192°C . ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 170$ ppm (s). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7,6$ ppm (m-Ph), 0,15 ppm (s-Tms). ^{13}C -NMR (C_6D_6 bei $+60^\circ\text{C}$): $\delta = 3,91$ ppm, 3,78 ppm, 3,63 ppm (s-Tms), 135,88 ppm, 135,32 ppm, 134,75 ppm (-Ph).

$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Si}_8$ (771,6) Ber. C 52,92% H 9,93% P 8,03%; Gef. C 52,73% H 9,96% P 7,92%; Molmasse 771 (MS).

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-1,4-dioxyphenylen-bisphosphoran (**10b**): Ausb. 13,9 g (58%). Schmp. 211°C . ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 165$ ppm (s). ^1H -NMR (d-THF): $\delta = 7,1$ ppm (m-Ph), 0,1 ppm (s-Tms). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 121,55$ ppm (d, $^2J = 6,9$ Hz-C-O-), 120,04 ppm (d, $^3J = 3,95$ Hz-Ph), 2,7 ppm (d, $^3J = 6,35$ Hz-Tms).

$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Si}_8\text{O}_2$ (803,6) Ber. C 50,82% H 9,53% P 7,71%; Gef. C 50,63% H 9,67% P 7,68%.

P,P,P',P'-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methylen]-1,4-dioxi-cyclohexylen-bisphosphoran (**10c**): Ausb. 16,7 g (69%). Schmp. 205°C . ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 167$ ppm (s). ^1H -NMR (d-THF): $\delta = 4,1$ ppm (m-cyclohexan- CH_2-O), 2,8 ppm und 1,3 ppm (m-cyclohexan), 0,1 ppm (s-Tms). ^{13}C -NMR (d-THF): $\delta = 76,53$ ppm (d, $^2J = 8,63$ Hz-cyclohexan- CH_2-O), 55,25 ppm (d, $^1J = 66,09$ Hz-P=C), 14,65 ppm (d, $^3J = 4,83$ Hz-cyclohexan), 3,71 ppm (d, $^3J = 5,98$ Hz-Tms).

$\text{C}_{34}\text{H}_{82}\text{P}_2\text{Si}_8\text{O}_2$ (809,6) Ber. C 50,44% H 10,21% P 7,65%; Gef. C 50,58% H 10,29% P 7,48%.

Röntgenstrukturanalyse:⁹ Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3 m), Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, Scan mit $2,0-29,3^\circ/\text{min}$, Reflexbreite $1,2^\circ$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppe verfeinert. Isotrope Wasserstoffatome Wichtung der letzten Verfeinerung (R_w) mit $1/\sigma^2$. Röntgenstrukturdaten von **4**: Quader, aus THF gewonnen, Einkristall mit den Maßen: $0,5 \times 0,3 \times 0,2$ mm. Winkelbereich $3^\circ < 2\theta < 44^\circ$, 3689 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 2987 Reflexe, davon 2424 mit $F \geq 4\sigma(F)$ "beobachtet". Monokline Symmetrie, $a = 1181,2(3)$ pm $b = 1584,0(3)$ pm $c = 1368,0(4)$ pm, $\beta = 107,97^\circ(2)$, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. $V = 2434,7(12)$. 10^6 pm^3 , $d = 1,06 \text{ g/cm}^3$ ($Z = 2$). $R = 0,038$, $R_w = 0,035$, 241 verfeinerte Parameter.

LITERATUR

1. 61. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen.
60. Mitteilung: R. Appel, C. Behnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
2. R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94**, 76 (1982).
3. R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Letters* **23**, 2017 (1982).
4. R. Appel, K.-H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24**, 384 (1984).
5. R. Appel, E. Gaitzsch, K. H. Dunker und F. Knoch, *Chem. Ber.* **119**, 535–542 (1986).
6. R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch und G. Lenz, *Chem. Ber.* **119**, 1977–1985 (1986).
7. E. M. Evleth, Le Vern D. Freeman, R. I. Wagner, *J. of org. Chem.* **27**, 2192.
8. W. Knauer, *Chem. Ber.* **27**, 2565 (1894).
9. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52485, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.