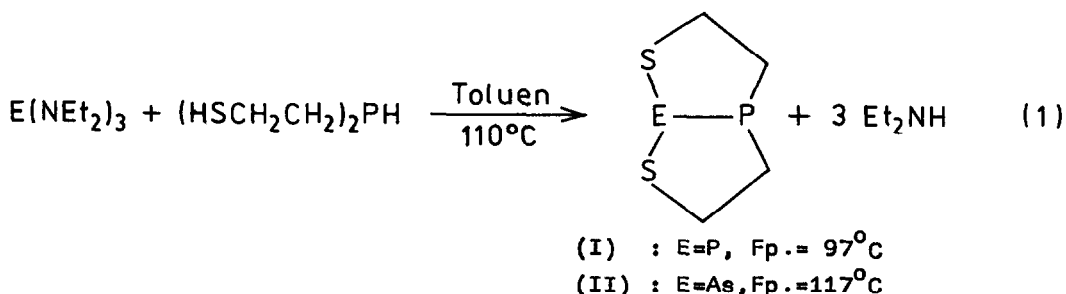


2,8-DITHIA-1,5-DIPHOSPHABICYCLO [3,3,0] OCTAN- UND 2,8-DITHIA-1-PHOSPHA-
 5-ARSABICYCLO [3,3,0] OCTAN-DERIVATE

K. Jurkschat, C. Mugge, A. Tzschach*, W. Uhlig und A. Zechunke
 Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, DDR, 4020 Halle,
 Weinbergweg 16

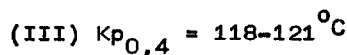
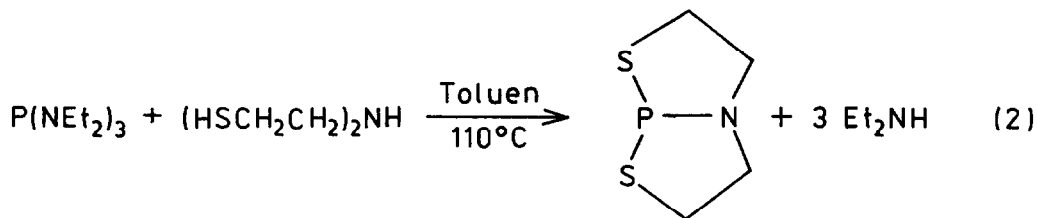
Abstract: The reaction of dimercaptoethylphosphane $\text{HP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ with tris (diethylamino)phosphane or tris(diethylamino)arsane leads in high yields to the title compounds.

Bicyclische Achtringstrukturen mit P-P- bzw. P-As-Bindungen sind bisher nur wenig untersucht bzw. nicht bekannt, ihre Darstellung gelingt oft nur in mäßigen Ausbeuten. ¹⁻⁴⁾ Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit β -funktioneller Phosphane des Typs $\text{HP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XH})_2$ ⁵⁾ mit $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{NR}, \text{PR}$ berichten wir an dieser Stelle über die Synthese von P-P- bzw. As-P-Bindung enthaltenden Bicyclooctanstrukturen. Setzt man entsprechend Gl. (1) Bis- β -mercaptoethylphosphan ⁶⁾ mit Tris(diethylamino)-phosphan bzw. -arsan in siedendem Toluol um, so werden in 70-90 prozentiger Ausbeute die Titelverbindungen erhalten.

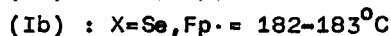
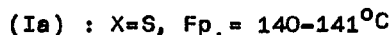
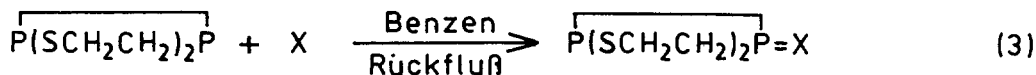


In analoger Weise reagiert auch Bis- β -mercaptoethylamin mit dem entsprechenden Aminophosphan zu Verbindung (III), die für die Interpretation der NMR-Spektren von Interesse ist (Gl. 2).

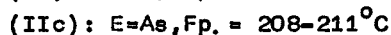
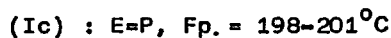
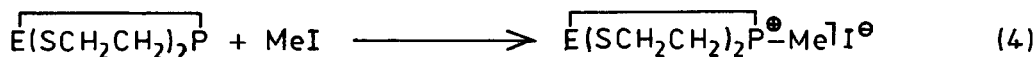
Die Verbindungen (I) und (II) stellen gut kristallisierende, luftstabile Festkörper dar, (III) ist als destillierbare Flüssigkeit isolierbar.



(I) reagiert mit Schwefel und Selen nach Gl. (3) unter Oxidation des phosphanischen Phosphors. (II) ist dieser Umsetzung überraschend nicht zugänglich.



Mit Methyljodid erfolgt nach Gl. (4) eine Quarternisierung. Wie aus NMR-Studien hervorgeht, reagiert auch hier der Phosphan-Phosphor.



Alle Verbindungen sind elementaranalytisch charakterisiert. In den Massenspektren wird jeweils der Molekülpeak beobachtet. Die Strukturen der einzelnen Verbindungen wurden durch die Aufnahme von ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren gesichert (Tab. 1). Dabei erfolgte die Zuordnung der Signale durch selektive ^{31}P -Entkopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Entsprechend der relativen Stellung der freien Elektronenpaare bzw. Substituenten am Phosphor oder Arsen können bei der Synthese zwei diastereomere Formen des P- bzw. As-Derivates entstehen, die infolge der relativ hohen Inversionsbarrieren am Phosphor und Arsen nicht schnell ineinander übergehen können.

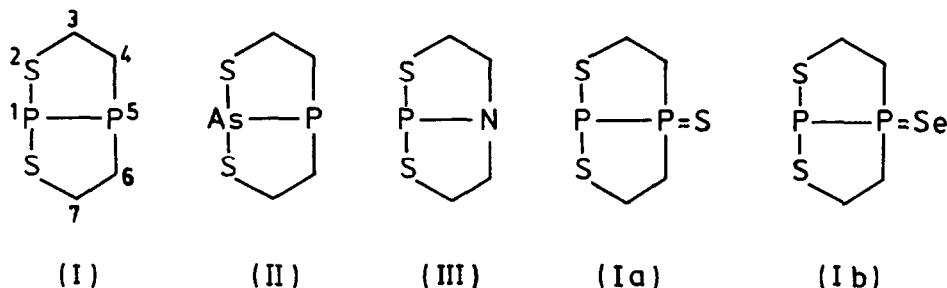


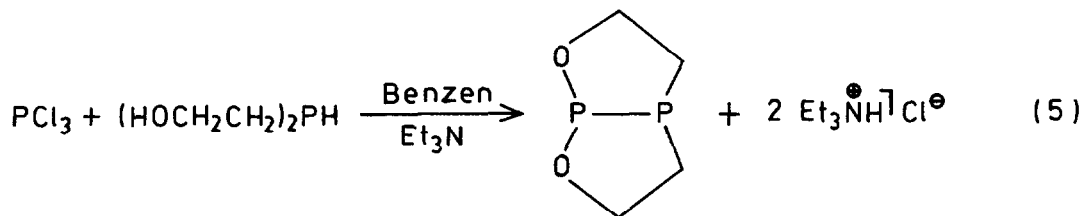
Tabelle 1: ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen (I)-(III)

Verbin- dung	Chemische Ver- schiebungen (ppm)				Kopplungskonstanten J (Hz)				
	1	3	4	5	1-3	1-4	1-5	3-5	4-5
(I)	68,1	43,6	36,3	26,3	0,2	1,7	245,6	7,3	32,2
(II)		43,3	37,3	29,3				6,8	34,2
(III)	162,3	35,0	61,8		2,0	13,8			
(Ia)	10,6	35,2	42,5	118,4	5,2	2,9	294,0	3,3	39,1
(Ib)	19,1	37,3	43,8	92,2	3,7	3,3	319,8	0,2	33,1

Spektrometer: Bruker WP-200, T=303K, Referenz: ^{31}P : 70 % H_3PO_4 , ^{13}C :TMS, Tieffeldverschiebung positiv, Lem.: C_6D_6 für (I)-(III) u. (Ia), CDCl_3 für (Ib), $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 753,2$ Hz

Die Verbindungen (I) und (II), von denen (I) die Ausgangsverbindung für (Ia) und (Ib) darstellt, entstehen jedoch als sterisch einheitliche Produkte, wahrscheinlich mit gauche-Stellung der freien Elektronenpaare. Hinweise dafür liefern die Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungskonstanten ⁷⁾ und die ^1H -NMR-Spektren. Von (III) wird bei Zimmertemperatur im NMR-Spektrum ebenfalls nur eine Form gefunden. Allerdings könnte es sich wegen der bedeutend niedrigeren Inversionsbarriere des Stickstoffs auch um ein gemittelttes Spektrum der oben genannten diastereomeren Formen handeln. Die ^1H -NMR-Spektren vom Typ ABCDXY für (I), (Ia) und (Ib) bzw. vom Typ ABCDX für (II) und (III) stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein. Eine Diskussion der Geometrie erfolgt an anderer Stelle in Verbindung mit der Analyse der ^1H -NMR-Spektren. ⁸⁾

Orientierende Untersuchungen zeigen, daß entsprechend Gl. 4 durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Bis-(β -hydroxyethyl)phosphan in Benzen/Triethylamin auch die entsprechenden sauerstoffhaltigen Bicyclen zugänglich sind.



$\delta^{31}\text{P}(\text{Phosphonit})$: + 167,0 ppm

$\delta^{31}\text{P}(\text{Phosphan})$: - 23,53 ppm

$\Delta(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$: 186,8 Hz

Literaturverzeichnis

- 1) M. BAUDLER, G. GLINKA, U. KELSCH, H. SANDMANN u. W. WELLER, *Phosphorus*, 1972, Vol. 2, 161.
- 2) K. ISSLEIB u. P. THORAUSCH, *Phosphorus and Sulfur*, 4, (1978), 137.
- 3) K. ISSLEIB, P. THORAUSCH u. H. MEYER, *Org. Magn. Res.*, 10, (1977), 172.
- 4) S. KLEEMANN, E. FLUCK u. W. SCHWARZ, *Z. Anorg.Allg.Chem.*, 475, 137 (1981).
- 5) A. TZSCHACH, W. RADKE u. W. UHLIG, *Z.Chem.*, 19, 252 (1979).
- 6) A. AREGGER, *Dissertation*, ETH Zurich, 1963.
- 7) R.K. HARRIS u. E.M. Mc VICKER, *JCS, Chem. Comm.*, 1975, 88L.
- 8) A. ZSCHUNKE, C. MÜGGE, A. TZSCHACH, K. JURKSCHAT u. W. UHLIG, *Publikation in Vorbereitung*.

(Received in Germany 7 October 1981)