

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 238 [1]

Synthese und Eigenschaften des Phosphinocyclotriphosphans (*t*-BuP)₂P–P(SnMe₃)₂

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 238 [1]

Synthesis and Properties of the Phosphinocyclotriphosphane (*t*-BuP)₂P–P(SnMe₃)₂

Marianne Baudler*, Loert de Riese-Meyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Z. Naturforsch. **51b**, 101–106 (1996); eingegangen am 16. Juni 1995

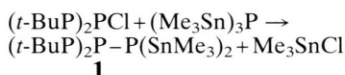
[Bis(trimethylstannyl)phosphino]-di-*tert*-butylcyclotriphosphane, Triphosphacyclopropane, Triphosphirane, Inversion of Phosphorus

The new phosphinocyclotriphosphane (*t*-BuP)₂P–P(SnMe₃)₂ (**1**) has been obtained by reaction of di-*tert*-butylchlorocyclotriphosphane with tris(trimethylstannyl)phosphane, and has been isolated in pure form. The yellow solid is stable below 0 °C under inert conditions. Compound **1** is a dynamic molecule, as the P atom of the [bis(trimethylstannyl)phosphino] group has a very low barrier to inversion due to the bulky and electropositive Me₃Sn substituents.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über neuartige Polyphosphorverbindungen mit Dreiring-Strukturelementen [2–5] interessierte als Synthon das noch unbekannte Phosphinocyclotriphosphan (*t*-BuP)₂P–P(SnMe₃)₂ (**1**). Dieses funktionalisierte Cyclotriphosphan erschien aufgrund seiner Substitution am Dreiring und in der Phosphinogruppe als Synthesebaustein besonders geeignet. Zum einen war nach den vorliegenden Erfahrungen [6] durch die *tert*-Butylgruppen eine kinetische Stabilisierung des P₃-Ringgerüsts zu erwarten. Zum anderen sollte durch die funktionalisierte Phosphinogruppe von **1** eine Verknüpfung von mehreren phosphorhaltigen Strukturelementen über ein isoliertes Phosphoratom möglich sein. Für Kondensationsreaktionen mit halogenhaltigen Verbindungen hatte sich bei früheren Untersuchungen [4, 7] der hochreaktive Trimethylstannyl-Substituent als besonders vorteilhaft erwiesen. Im folgenden wird deshalb über die Synthese und Eigenschaften von [Bis(trimethylstannyl)phosphino]-di-*tert*-butyl-cyclotriphosphan (-triphosphacyclopropan, -triphosphiran) (**1**) berichtet.

Präparative Ergebnisse

Einen Zugang zu dem Phosphinocyclotriphosphan **1** bildet die Reaktion des bekannten chlor-substituierten Cyclotriphosphans (*t*-BuP)₂PCl [7] mit Tris(trimethylstannyl)phosphan [8] unter Eliminierung von Trimethylzinnchlorid:



Wie entsprechende Untersuchungen zeigten, findet in *n*-Pentan zwischen –30 °C und +25 °C eine glatte Substitution am Dreiring unter Bildung von Verbindung **1** statt. Da das chlorierte Cyclotriphosphan thermolabil und nicht in reiner Form erhältlich ist [7], muß die umzusetzende Menge jeweils ³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Obgleich **1** auch bei nicht äquimolaren Reaktandenverhältnissen als einziges Produkt entsteht (siehe unten), bereitet die Entfernung überschüssiger Edukte Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung. Nach Abtrennung des gebildeten Trimethylzinnchlorids durch Tieftemperaturkristallisation und Entfernen des Solvens im Hochvakuum kann **1** NMR-spektroskopisch rein in 72-proz. Ausbeute isoliert werden (Einzelheiten siehe „Experimentelles“).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

Eigenschaften, Spektren und Struktur von $(t\text{-BuP})_2\text{P} - \text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**)

[Bis(trimethylstannyl)phosphino]-di-*tert*-butylcyclotriphosphan (**1**) ist ein gelber Feststoff, der unter Schutzgas bei Temperaturen unterhalb von 0 °C beständig ist. Er löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei Raumtemperatur findet innerhalb von wenigen Tagen eine vollständige Zersetzung unter Bildung von P-reicheren Phosphanen statt. Verbindung **1** ist oxydations- und hydrolyseempfindlich. Mit dem chlorierten Cyclotriphosphan $(t\text{-BuP})_2\text{PCl}$ erfolgt keine weitere Reaktion unter Bildung von $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_2\text{PSnMe}_3$ oder $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_3$, wofür wahrscheinlich sterische Gründe maßgeblich sind.

Die formelmäßige Zusammensetzung von **1** ist durch massenspektrometrische Molmassebestimmung belegt. Im Elektronenstoßionisationsspektrum (12 eV, Proben temperatur 30 °C) entspricht die Signalgruppe bei höchsten Massenzahlen (Hauptpeak m/z 566, I_{rel} 11) dem Molekülion $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Sn}_2^+$. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe (509, 100) sowie in untergeordnetem Maße von drei Methylgruppen (521, 29); außerdem treten intensitätsschwache Signale für die Ionen $(\text{M} - 2\text{C}_4\text{H}_9)^+$ (452), $(\text{M} - \text{SnMe}_3)^+$ (401), $(\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{SnMe}_3)^+$ (344), $\text{P}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$ (238) und $\text{P}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$ (207) auf.

Eindeutige Aussagen zur Struktur von **1** ergeben sich aus den Kernresonanzspektren.

Tab. I. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten^a von $(t\text{-BuP})_2\text{P} - \text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**); J in Hz.

	δ	Zuordnung	J	Zuordnung
^{31}P :	-99,4	P_A	-216,9	$^1J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
	-101,4	P_B	-191,2	$^1J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C})$
	-164,9	P_C	+90,1	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{D})$
	-246,2	P_D	-240,5	$^1J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C})$
			+10,8	$^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{D})$
			-184,2	$^1J(\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{D})$
^1H :	+1,27	P_B (<i>t</i> -Bu)	12,3	$ \text{}^3J(\text{PH}) $
	+0,94	P_A (<i>t</i> -Bu)	11,7	$ \text{}^3J(\text{PH}) $
	+0,47	SnMe_3	1,5	$ \text{}^3J(\text{PH}) $
	+0,41	SnMe_3	1,3	$ \text{}^3J(\text{PH}) $
^{13}C :	+33,5	$\text{P}_\text{B}\text{C}$	52,0	$\Sigma J(\text{PC}) $
	+32,7	$\text{P}_\text{B}\text{CC}$	13,6	$\Sigma J(\text{PC}) $
	+30,6	$\text{P}_\text{A}\text{CC}$	13,1	$\Sigma J(\text{PC}) $
	+30,0	$\text{P}_\text{A}\text{C}$	35,0	$\Sigma J(\text{PC}) $
	-5,3	SnMe_3	nicht sichtbar	
	-6,2	SnMe_3	10,2	$\Sigma J(\text{PC}) $

^a ^{31}P : *n*-Pentan, -40 °C; ^1H , ^{13}C : $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, -50 °C.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt ein ABCD-Spinsystem mit drei getrennten Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1:1. Die ermittelten ^{31}P -NMR-Daten und ihre Zuordnung sind in Tab. I angegeben.

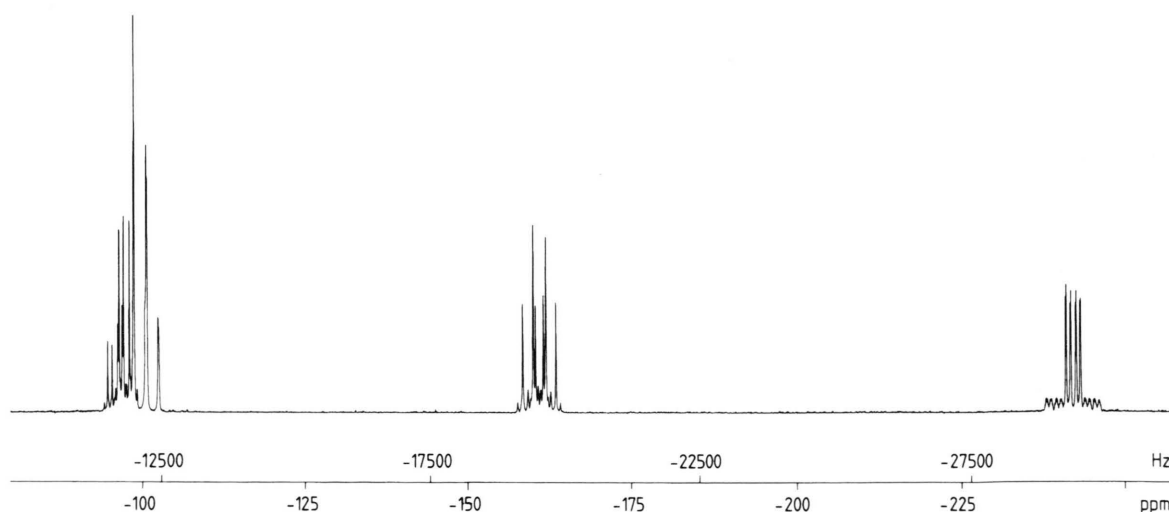
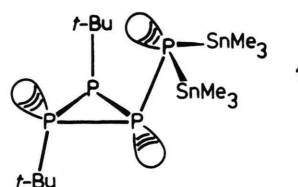


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(t\text{-BuP})_2\text{P} - \text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei -80 °C (121,497 MHz).

Besonders die Linien der Signalgruppe D weisen charakteristische Sn-Satellitensignale auf. Aus der Integration in Verbindung mit der Häufigkeit der NMR-aktiven Sn-Isotope ergibt sich ein P:Sn-Verhältnis von 1:2, so daß das Atom P_D offensichtlich durch zwei Me_3Sn -Gruppen substituiert ist und einer exocyclischen Phosphinogruppe entspricht. Die Hochfeldlage der Signale von P_A , P_B und P_C belegt zweifelsfrei, daß bei der Reaktion des chlorierten Cyclotriphosphans mit Tris(trimethylstannyl)phosphan keine Änderung des P_3 -Ringgerüsts [6] erfolgt. Die abgeleitete Konstitution wird durch vier dem Betrag nach große Kopplungskonstanten, die aufgrund des negativen Vorzeichens nur als $^1J(PP)$ -Kopplungen zu interpretieren sind, bestätigt. In Einklang mit entsprechenden Erfahrungen bei anderen phosphino-substituierten *tert*-Butylcyclotriphosphanen [7] wird die Hochfeldverschiebung des nur mit Phosphor verknüpften Ringatoms P_C durch eine Verkleinerung der exocyclischen Bindungswinkel [9] bei Ersatz einer *tert*-Butylgruppe in $(t\text{-BuP})_3$ [10] durch eine P-Seitenkette verursacht. Die chemische Verschiebung des Atoms P_D liegt erwartungsgemäß zwischen derjenigen der einfach-stannylierten P-Atome in $(t\text{-BuPSnMe}_3)_2$ ($\delta = -53,4$ [7]) und der des dreifach-stannylierten Atoms in $(Me_3Sn)_3P$ ($\delta = -323,5$ [8]). Hinsichtlich der Konfiguration folgt aus dem beobachteten Spinsystem, daß die *tert*-Butylgruppen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Die Stellung der Phosphinogruppe an P_C ergibt sich aus der großen, positiven $^2J(PP)$ -Kopplung zwischen den Kernen P_A und P_D , die nach den vorliegenden Erfahrungen [11–14] ein Indiz für signifikante Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den betreffenden P-Atomen ist. Demnach müssen die Substituenten an P_B und P_C *cis*-ständig und die Me_3Sn -Gruppen auf der dem Dreiring abgewandten Seite von P_D angeordnet sein. Der kleinere Wert der $^2J(P_AP_D)$ -Kopplung im Vergleich zu den entsprechenden Kopplungen in den Verbindungen $(t\text{-BuP})_2P-P(R)Cl$ ($R = Me$ [3], *t*-Bu [7]) läßt auf ein „Wegdrehen“ der Phosphinogruppe und damit eine Entfernung der Elektronenpaare an P_A und P_D als Folge sterischer Wechselwirkungen zwischen den voluminösen Substituenten an P_B und P_D schließen. Verbindung **1** besitzt daher folgende Molekülgestalt:



In Einklang mit den Ergebnissen aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei einer Meßtemperatur von $-50^\circ C$ das Vorliegen von zwei nicht-äquivalenten *tert*-Butylgruppen und von diastereotopen Me_3Sn -Gruppen. Überraschenderweise ist der Habitus beider Spektren temperaturabhängig. In Abb. 2 ist dieses Verhalten für das 1H -NMR-Spektrum von **1** dokumentiert. Bei tiefer Temperatur erscheinen im ^{31}P -entkoppelten Spektrum (Abb. 2a) vier intensitätsgleiche Singulets bei $\delta = 1,27, 0,94, 0,47$ und $0,41$, von denen die beiden Hochfeldsignale – auch aufgrund der charakteristischen Sn-Satelliten – den Protonen der Me_3Sn -Gruppen zuzuordnen sind. Bei Nichtentkopplung der ^{31}P -Kerne (Abb. 2b) werden alle Signale „dublettiert“ (Kopplungen höherer Ordnung). Oberhalb von $-50^\circ C$ (Abb. 2c, 2d) setzt eine zunehmende Linienverbreiterung der Hochfeld-„Dubletts“ ein, bis bei $+20^\circ C$ (Abb. 2e) ein einziges Signal mit Feinaufspaltung (1,4 Hz) bei $\delta = 0,44$ resultiert; gleichzeitig spalten die „Dubletts“ der *tert*-Butylgruppen zu „Pseudo-Triplets“ auf. Beim Abkühlen bildet sich das Tieftemperatur-Spektrum wieder zurück. Diese Erscheinungen sind auf einen dynamischen Prozeß zurückzuführen. Durch schnelle Inversion an P_D in Verbindung mit einer Rotation der Phosphinogruppe werden die beiden Trimethylstannylgruppen bei $+20^\circ C$ äquivalent. In Einklang mit allgemeinen Erfahrungen [15] wird die Inversionsbarriere an P_D offensichtlich durch die sperrigen und elektropositiven Me_3Sn -Substituenten signifikant erniedrigt. Eine weitere Folge der Inversion an P_D ist wahrscheinlich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der $\delta(^{31}P)$ -Werte von P_A und P_B , die dazu führt, daß bei $20^\circ C$ beide Werte gleich sind. Neben der Bedingung $|^1J(P_AP_B)| \gg |^3J(PH) + ^4J(PH)|$ ist dies die Voraussetzung dafür, daß die Signale der entsprechenden *t*-Bu-Substituenten im 1H -NMR-Spektrum bei dieser Meßtemperatur als „Pseudo-Triplett“ erscheinen [16,17]. Nach den Erfahrungen an den Verbindungen $(t\text{-BuP})_2P-P(t\text{-BuP})_2$ [2]

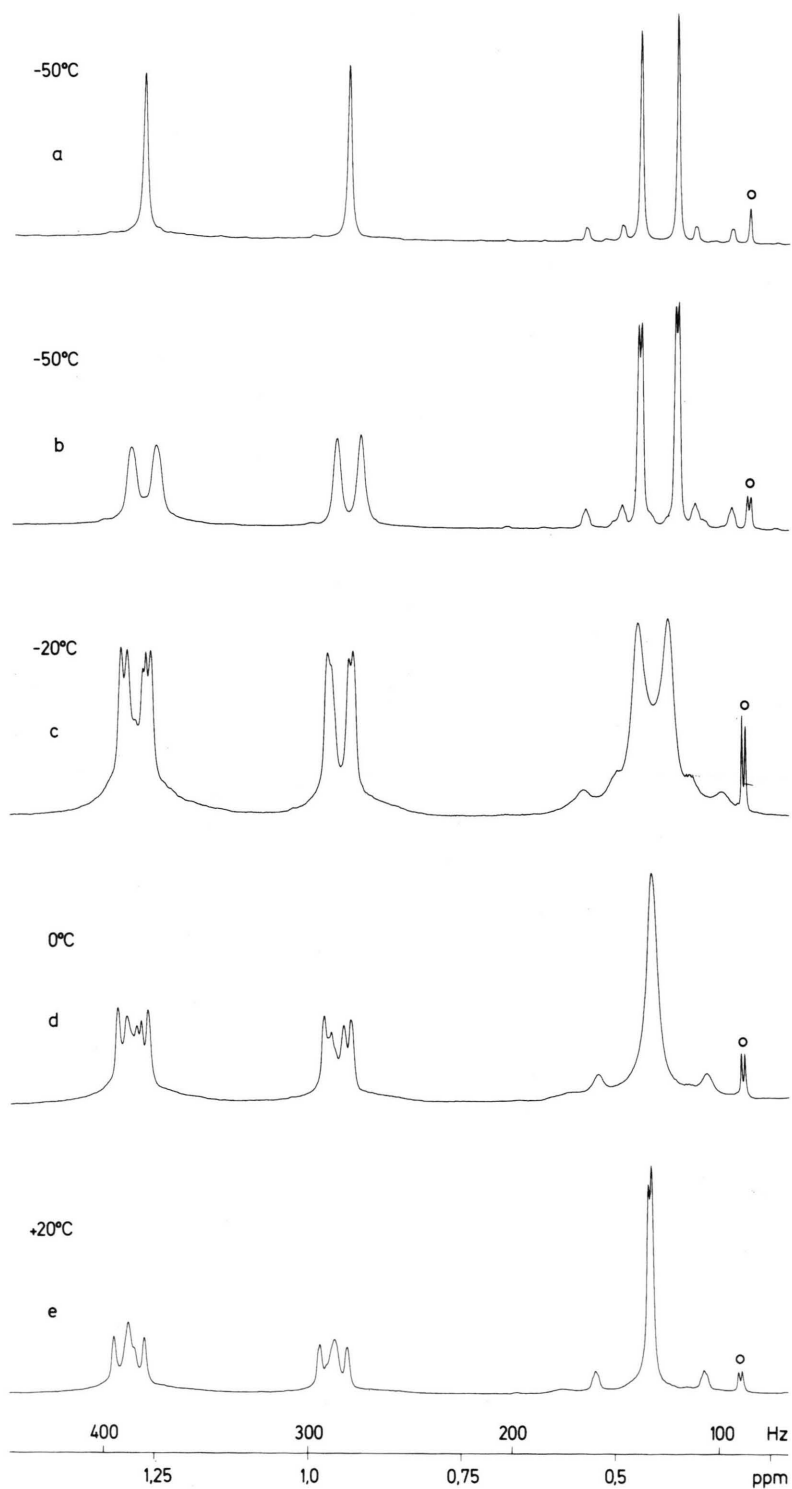


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektren von $(t\text{-BuP})_2\text{P}-\text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ bei unterschiedlichen Temperaturen (300,133 MHz); a: ^{31}P -entkoppelt; b, c, d, e: ^{31}P -unentkoppelt; $\sigma \triangle$ Tris(trimethylstannyl)-phosphan.

und $(t\text{-BuP})_2\text{P}–\text{P}(\text{Me})–\text{P}(t\text{-BuP})_2$ [3] sind die ^1H -Signale bei $\delta = 1,27$ und $0,94$ aufgrund ihrer relativen Resonanzlagen in Verbindung mit der räumlichen Orientierung der Substituenten (siehe oben) den $t\text{-Bu}$ -Gruppen an den Atomen P_B bzw. P_A zuzuordnen. Eine Differenzierung der Me_3Sn -Substituenten ist mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums (siehe Tab. I) möglich. Die stark hochfeldverschobenen Singulets im $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -5,3$ und $-6,2$, die zweifellos den beiden Me_3Sn -Gruppen entsprechen, spalten bei Nichtentkopplung der ^{31}P -Kerne unterschiedlich stark auf. Während das Signal bei $\delta = -6,2$ eine triplettartige Feinaufspaltung mit $\Sigma|J(\text{PC})| = 10,2$ Hz erfährt, zeigt das bei tieferem Feld lediglich eine Linienverbreiterung. Die größere $J(\text{PC})$ -Aufspaltung des Signals bei $\delta = -6,2$ weist darauf hin, daß dieses der Me_3Sn -Gruppe entspricht, die sich infolge „Wegdrehens“ der Phosphinogruppe (siehe oben) näher am freien Elektronenpaar von P_A befindet, so daß eine direkte $^{31}\text{P}–^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Wechselwirkung – vermittelt durch das freie Elektronenpaar an P_A – resultiert.

Schlußbemerkung

Mit dem neuen funktionalisierten Phosphinocyclotriphosphan $(t\text{-BuP})_2\text{P}–\text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**), das in guter Ausbeute rein erhältlich ist, steht ein geeignetes Synthon zum Aufbau phosphorreicherer Organylphosphane mit Dreiring-Strukturelementen zur Verfügung. Das Synthesepotential geht aus den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten mit Organyl-dihalogenphosphanen $(\text{RP})_n\text{X}_2$ (R = Organyl; X = Halogen; $n = 1–4$) und R_2PX sowie anderen Nichtmetallhalogenverbindungen hervor. Verbindung **1** ist ein dynamisches Molekül, da das Phosphoratom der $[\text{Bis}(\text{trimethylstannyl})\text{phos-}$

phino]-Gruppe aufgrund der sperrigen und elektropositiven Me_3Sn -Substituenten eine sehr niedrige Inversionsbarriere besitzt.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT und NMR-Spektren mit dem Bruker-Kernresonanzspektrometer WM 300 aufgenommen.

[Bis(trimethylstannyl)phosphino]-di-tert-butyl-cyclotriphosphan (1)

Zu einer Lösung von $2,27$ g ($9,36$ mmol) Di-tert-butyl-chloro-cyclotriphosphan [7] in 70 ml n -Pentan werden bei -30°C unter Rühren innerhalb weniger Minuten $4,89$ g ($9,36$ mmol) Tris(trimethylstannyl)phosphan [8] in 15 ml n -Pentan getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 30 min in der Kälte nachgerührt. Die schwachgelbe Reaktionslösung läßt man zur Abscheidung von Trimethylzinnchlorid $1–2$ d bei -78°C stehen. Dann wird die überstehende Lösung bei der gleichen Temperatur abgehebert, bei -30°C auf 10 ml eingeeengt und zur vollständigen Entfernung von Trimethylzinnchlorid erneut 24 h bei -78°C aufbewahrt. Abhebern der Lösung in der Kälte und vollständiges Abziehen von Pentan im Hochvakuum (Badtemperatur -20°C) ergibt $3,8$ g **1** (NMR-spektroskopische Reinheit $>99\%$); Ausbeute 72% .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 237. Mitt.: M. Baudler, H. Heumüller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] M. Baudler, B. Makowka, Angew. Chem. **96**, 976 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 987 (1984).
- [3] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, Z. Naturforsch. **41b**, 399 (1986).
- [4] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, Ch. Wiaterek, Z. Naturforsch. **44b**, 375 (1989).
- [5] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, Angew. Chem. **100**, 579 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 561 (1988).
- [6] Übersichten: a) M. Baudler, Pure Appl. Chem. **52**, 755 (1980);
b) M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982);
c) M. Baudler, K. Glinka, Chem. Rev. **93**, 1623 (1993).
- [7] M. Baudler, B. Makowka, Z. Anorg. Allg. Chem. **528**, 7 (1985).
- [8] H. Schumann, P. Schwabe, O. Stelzer, Chem. Ber. **102**, 2900 (1969).
- [9] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. **37b**, 797 (1982).
- [10] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. **31b**, 1305 (1976).
- [11] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, Chem. Ber. **116**, 847 (1983).
- [12] M. Baudler, Th. Pontzen, Z. Naturforsch. **38b**, 955 (1983).
- [13] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, Angew. Chem. **93**, 1020 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 967 (1981).
- [14] M. Baudler, J. Hellmann, Th. Schmidt, Z. Naturforsch. **38b**, 537 (1983).
- [15] a) A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970);
b) R. D. Baechler, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **93**, 773 (1971).
- [16] R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- [17] E. G. Finer, R. K. Harris, Mol. Phys. **12**, 457 (1967); **13**, 65 (1967).