

In situ-Erzeugung von [PX] und Insertion in $(t\text{BuP})_3$, (X = Cl, Br) Synthese der funktionalisierten Cyclophosphane $(t\text{BuP})_3\text{PX}$, $[1-(t\text{Bu})(\text{X})\text{P}-2,3,4-(t\text{Bu})_3]\text{P}_4$ und Strukturbestimmung von $(t\text{BuP})_3\text{PCl}$

B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann und H. Binder*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

E. Fluck

Frankfurt a. M., Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1995.

Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das Redoxsystem PX_3/SnX_2 (X = Cl, Br) kann als Quelle zur in situ-Bildung von Halogenphosphandiyl [PX] verwendet werden. In Gegenwart von Tri-*t*-butylcyclotriphosphan $(t\text{BuP})_3$ wird intermediär auftretendes [PX] zuerst an ein Ring-P-Atom addiert, dann unter Ringexpansion inseriert, wobei Monohalogenocyclotetraphosphane $(t\text{BuP})_3\text{PX}$ (X = Cl, Br; 1, 2) gebildet werden. Überschüssiges [PX] führt nicht zu einer weiteren Ringexpansion; vielmehr entstehen in einem kom-

plexen Reaktionsverlauf die funktionalisierten Cyclotetraphosphane $[1-(t\text{Bu})(\text{X})\text{P}-2,3,4-(t\text{Bu})_3]\text{P}_4$, 3 (X = Br); 7 (X = Cl). 1, 2 und 3 konnten in reiner Form isoliert und NMR- sowie massenspektroskopisch, 7 ^{31}P -NMR-spektroskopisch, charakterisiert werden. Bei 1 und 7 konnten ^{31}P — $^{35,37}\text{Cl}$ -Isotopieverschiebungen nachgewiesen werden. Von 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

In situ Generation of [PX] and Insertion into $(t\text{BuP})_3$, (X = Cl, Br). Synthesis of the Functionalized Cyclophosphanes $(t\text{BuP})_3\text{PX}$, $[1-(t\text{Bu})(\text{X})\text{P}-2,3,4-(t\text{Bu})_3]\text{P}_4$ and Structure Analysis of $(t\text{BuP})_3\text{PCl}$

Abstract. The redox system PX_3/SnX_2 (X = Cl, Br) can be used as a source for the in situ generation of halogenphosphandiyl [PX]. In the presence of tri-*t*-butylcyclotriphosphan $(t\text{BuP})_3$, the intermediately formed [PX] is added to a ring P atom followed by an insertion reaction, which leads to a ring expansion, whereby monohalogenocyclotetraphosphanes $(t\text{BuP})_3\text{PX}$ (X = Cl, Br; 1, 2) are formed. Excess [PX] does not lead to further ring expansion but through a complex reaction course to the functionalized cyclotetraphosphanes $[1-(t\text{Bu})(\text{X})\text{P}-2,3,4-$

$(t\text{Bu})_3]\text{P}_4$, 3 (X = Br); 7 (X = Cl). 1, 2 and 3 could be obtained in a pure form and NMR and mass spectroscopically, 7 ^{31}P -NMR spectroscopically, characterized. For 1 and 7 ^{31}P — $^{35,37}\text{Cl}$ -isotopic shifts could be identified. 1 was further characterized by an X-ray structure analysis.

Keywords: Phosphandiyl; Halogenocyclotetraphosphanes; NMR Crystal Structure

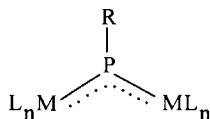
Einleitung

Carbene $[\text{CR}_2]$ und die mit ihnen isolobalen Phosphandiyle $[\text{PR}]$ stellen interessante Struktureinheiten dar, die zum Aufbau von metallorganischen π -Systemen dienen können. In der metallorganischen Chemie konnte vor kurzem durch Reduktion von Alkyl- bzw. Arylphosphor(III)-dihalogeniden das frei nicht existente Alkyl-

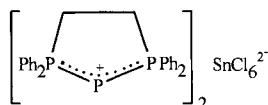
bzw. Arylphosphandiyl $[\text{PR}]$, eine Sextettspezies, durch zwei koordinativ ungesättigte metallorganische Fragmente L_nM stabilisiert werden [1]. Das P-Atom ist infolge einer π -Wechselwirkung zwischen besetzten Metall-d-Orbitalen und einem leeren p-Orbital des Zentralatoms trigonal planar koordiniert.

Ein Halogenphosphandiyl $[\text{PX}]$ konnte dagegen bisher nicht mit einem L_nM -Fragment stabilisiert werden. Über-

raschenderweise gelingt dies aber mit Ethylenbis(diphenylphosphan), (diphos).



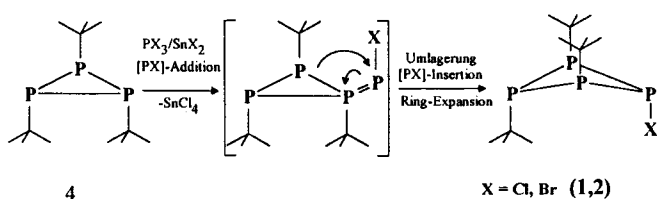
Das in dem Redox-System $\text{PCl}_3/\text{SnCl}_2$ intermediär auftretende $[\text{PCl}]$ reagiert mit (diphos), zu dem resonanzstabilisierten diphos-Komplex von P^+ , der in Form des Salzes



isoliert werden konnte [2]. Das bei der Reaktion gebildete SnCl_4 wirkt gleichzeitig als Cl^- -Acceptor. Über diese bequeme Halogenphosphandiyl-Quelle wurde seitdem in der Literatur nicht mehr berichtet. Wir beschreiben nachfolgend das Reaktionsverhalten von $[\text{PX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), das auf diesem Wege erzeugt werden konnte, gegenüber dem Cyclotriphosphan (${}^t\text{BuP}_3$).

Darstellung von $({}^t\text{BuP})_3\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; 1, 2$)

$({}^t\text{BuP})_3\text{PX}$ konnte durch eine Insertionsreaktion von in situ generiertem $[\text{PX}]$ in das P_3 -Ringsystem von $({}^t\text{BuP})_3$ 4 dargestellt werden (siehe Schema 1). Hierzu wird eine Lösung einer 1 : 1-Mischung aus $\text{PCl}_3/\text{SnCl}_2$ in THF bei -78°C zu einer Lösung von $({}^t\text{BuP})_3$ in THF zugetropft. Für den Reaktionsverlauf nehmen wir an, daß das langsam intermediär erzeugte Halogenphosphandiyl an eines der beiden P-Atome addiert wird, die die ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe in cis-Stellung tragen, wobei ein sterisch ungeschütztes und daher reaktives Diphosphen entsteht. Von dieser Stufe aus kann nun leicht die $[\text{PX}]$ -Insertion in die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung erfolgen.



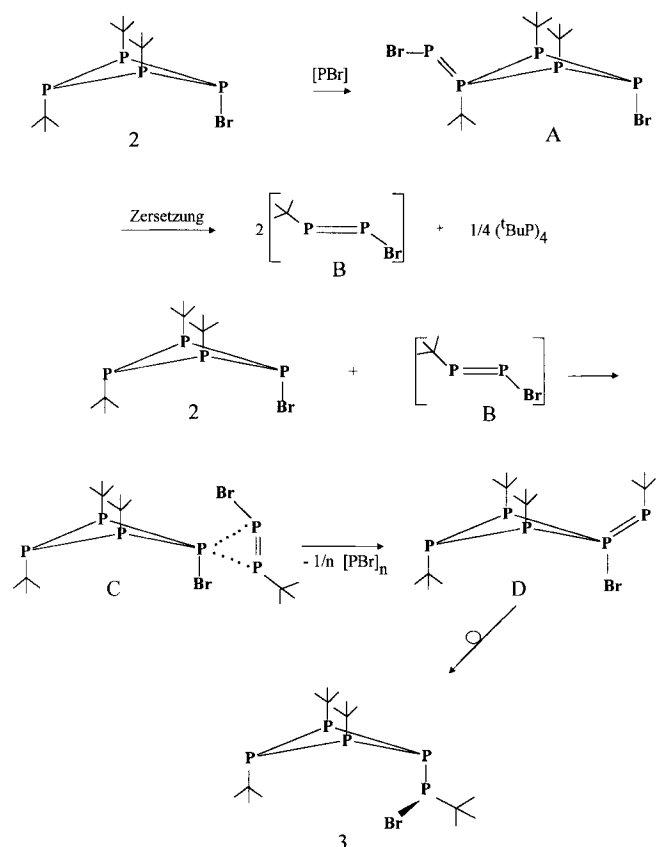
Schema 1

Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt bei Raumtemperatur ein AB_2C -Spinsystem, das von $({}^t\text{BuP})_3\text{PX}$ herrührt; daneben treten noch die Signale von $({}^t\text{BuP})_n$ ($n = 3, 4$) und ${}^t\text{BuPX}_2$ auf, (ca. 30%), die wahrscheinlich auf Zerfallsreaktionen des Diphosphens zurückzuführen sind. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt z. B. für $\text{X} = \text{Cl}$ $({}^t\text{BuP})_3\text{PCl}$ (1) in Form eines gelben Öls, das in wenig n-Hexan kristallisiert.

Im Falle der analog verlaufenden Insertion von $[\text{PBr}]$ findet man in der Reaktionslösung ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch neben $({}^t\text{BuP})_3\text{PBr}$ (2) ein weiteres Reaktionsprodukt, das als $[1-({}^t\text{Bu})(\text{Br})\text{P}-2,3,4-({}^t\text{Bu})_3\text{P}]_4$, (3) charakterisiert werden konnte. Die Entstehung von 3 ist auf eine Weiterreaktion von $({}^t\text{BuP})_3\text{PBr}$ (2) mit $[\text{PBr}]$ zurückzuführen. 2 konnte bisher nicht in kristalliner Form erhalten werden. Die Halogen-substituierten Cyclotetraphosphane 1 und 2 konnten bereits von Baudler et al. als Nebenprodukt bei der Darstellung von $({}^t\text{BuP})_2\text{PX}$ ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [3, 4].

Darstellung von 1-(t-Butylbromphosphanyl)-2,3,4-tri-t-butyl-cyclotetraphosphan (3)

${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionen, die zu 1 bzw. 2 führten, ließen erkennen, daß diese mit $[\text{PX}]$ weiterreagieren. Zur gezielten Synthese der Folgeprodukte wurden die Komponenten in einem veränderten Molverhältnis $({}^t\text{BuP})_3/[\text{PBr}] > 1 : 1,5$ aber sonst analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Ein bei -30°C aufgenommenes ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte das AB_2C -Spinsystem von 2, die Signale von ${}^t\text{BuPBr}_2$, $({}^t\text{BuP})_4$ sowie mehrere Multipletts, die zu einem ABMRX -Spinsystem gehören. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ist im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das AB_2C -Spinsystem von 2 zugunsten des ABMRX -Spinsystems verschwunden; letzteres wird von 3 verursacht (siehe



Schema 2

NMR-Teil). Im Massenspektrum (20 eV, Proben-temperatur 375 K) entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen (*m/z*, Int. %) 464(22) dem Molekülion [1-(^tBu)(Br)P-2,3,4-(*t*Bu)₃]P₄⁺; neben dem Basispeak [(C₄H₉)₂P₄H₂]⁺ (239/100) findet man noch die Fragmentationen [M—C₄H₉]⁺ (405/9), [M—C₄H₈Br]⁺ (327/8). Die Fragmentierung erfolgt analog den ^tBu-substituierten Cyclophosphanen (^tBuP)_n (n = 3, 4) unter sukzessiver Abspaltung der an Phosphor gebundenen *t*-Butylgruppen und anschließendem H-Einfang der gebildeten Ionen.

Die Synthese von **3** ist in Schema 2 dargestellt. Für den Reaktionsverlauf nehmen wir an, daß primär eine Addition von [PX] an das vorausgegangene Reaktionsprodukt

2 erfolgt, die zu einem Halogen-Diphosphen (A) führt, das sich aber in der Folge nicht unter Insertion zu einem Cyclopentaphosphan-Derivat umlagert. Ein Fünfringsystem mit diesen sperrigen Substituenten ist offensichtlich aus sterischen Gründen nicht begünstigt (sterische Gründe sind auch die Ursache für die Nichtexistenz von (^tBuP)₅). Das Halogen-Diphosphen (A) zerfällt in das kleinere Bruchstück [^tBuP=PBr] (B), ein hochreaktives Diphosphen-Intermediat, und (^tBuP)₄. Ersteres vermag nun das kinetisch inerte **2** anzugreifen (C), wobei unter Abspaltung von [PX]_n erneut eine Diphosphen-Zwischenstufe (D) durchlaufen wird, die sich zu **3** umlagert.

Tabelle 1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von **1**^{a)}

Summenformel	C ₁₂ H ₂₇ ClP ₄
Formelmasse	330,69 g mol ⁻¹
Kristallgröße	0,52 × 0,40 × 0,40 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62), Z = 4
Gitterkonstanten	a = 10,530(2) Å b = 11,455(5) Å c = 15,137(3) Å
Zellvolumen	1825,8(9) Å ³
d ₁₀₀	1,203 g · cm ⁻³
lin. Absorptionskoeffizient μ(MoKα)	0,542 mm ⁻¹
F(000)	704
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoKα, Szintillationszähler
Scanart	ω-Scan
Meßtemperatur	-80°C
Meßbereich	4,46 ≤ 2θ ≤ 60°
Datenbereich	0 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 21
gem. Reflexe	3727
davon symmetrieunabhängig	2781
davon berücksichtigt	2781
Zahl der verfeinerten Parameter	140
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0,035, 0,091
R1, wR2 (alle Reflexe)	0,050, 0,095
Goof	1,040
Restelektronendichten	-0,50 e/Å ³ , 0,46 e/Å ³
Δρ _{min} , Δρ _{max}	

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{n - p}}$$

Die Kristall- und Molekülstruktur von **1**

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde ein blaßgelber Einkristall ausgewählt und auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer bei -80 °C vermessen. Die Meßtemperatur und kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgelistet.

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Rechnungen zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit den Programmpaketen NRCVAX [5] bzw. SHELXL-93 [6] unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome durchgeführt. Anhand systematischer Auslöschungen wurde die Raumgruppe Pnma (Nr. 62) ausgewählt und durch die Strukturverfeinerung bestätigt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Direkten Methoden (SOLVER [5]). Es konnten die Positionen der P-, Cl- und C-Atome ermittelt und anschließend durch least-squares-Verfahren (volle Matrix, F²) verfeinert werden. Nach Freigabe anisotroper Auslenkungsparameter für diese Atome wurden die Wasserstoffpositionen durch Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Auch diese wurden in die Verfeinerung einbezogen, die isotropen Temperaturfaktoren konnten frei verfeinert werden. Nachdem für alle Parameter das Verhältnis shift/error ≤ 0,001 war, betrug die Gütefaktoren R1 = 0,035 bzw. wR2 = 0,091 (I > 2σ(I)). Die Güte der Strukturbestimmung wurde durch die Einbeziehung eines Extinktions-Koeffizienten nicht beeinflusst.

Tabelle 2 Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [Å²] (Standardabweichungen) für **1**

Atom	x	y	z	U _{eq} ^{a)}
Cl	0,8361(1)	0,25	0,0500(1)	0,046(1)
P1	0,9886(1)	0,25	0,1391(1)	0,031(1)
P2	0,1193(1)	0,3810(1)	0,0820(1)	0,028(1)
P3	0,2723(1)	0,25	0,1014(1)	0,026(1)
C2	0,1397(1)	0,4874(1)	0,1764(1)	0,032(1)
C21	0,1545(2)	0,4314(2)	0,2672(1)	0,043(1)
C22	0,2580(2)	0,5590(2)	0,1544(1)	0,041(1)
C23	0,0215(2)	0,5657(2)	0,1735(1)	0,046(1)
C3	0,3571(2)	0,25	-0,0090(1)	0,029(1)
C31	0,2720(2)	0,25	-0,0902(2)	0,039(1)
C32	0,4397(2)	0,3596(2)	-0,0096(1)	0,052(1)

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401722, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] (Standardabweichungen) von **1**

P1—Cl	2,0971(8)	P1—P2	2,2126(7)
P2—P3	2,2213(7)	P2—C2	1,890(2)
P3—C3	1,895(2)	C3—C31	1,520(3)
C2—C21	1,526(2)	C3—C32	1,528(2)
C2—C22	1,528(2)		
C2—C23	1,535(2)		

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen) von **1**, symmetrieäquivalente Atome sind durch Apostrroph gekennzeichnet

P2—P1—P2'	85,43(4)	C31—C3—C32	109,3(1)
Cl—P1—P2	103,00(3)	C32—C3—C32'	110,5(2)
P1—P2—P3	86,62(3)	C31—C3—P3'	115,8(1)
C2'—P2—P1	102,29(5)	C32—C3—P3'	105,9(1)
C2'—P2—P3	104,67(5)		
P2'—P3—P2	85,02(4)		
C3'—P3—P2	102,99(5)		
C21—C2—C22	109,8(1)		
C21—C2—C23	110,7(1)		
C22—C2—C23	110,0(1)		
C21—C2—P2'	114,9(1)		
C22—C2—P2'	105,9(1)		
C23—C2—P2'	105,3(1)		

Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **1**

Lageparameter für alle Nichtwasserstoff-Atome und isotrope Temperaturfaktoren für **1** sind in Tab. 2 angegeben. Daraus berechnete ausgewählte Bindungslängen sowie wichtige Bindungswinkel sind in Tab. 3 und 4 aufgelistet. Die Molekülstruktur von **1** und das Numerierungsschema sind in Abb. 1a dargestellt.

Wichtigstes Merkmal von (t-BuP)₃PCl ist das nicht planare Ringsystem, das im Feststoff eine Spiegelebene durch die Atome C31, C3, P3, P1 und Cl aufweist (siehe Abb. 1b). Wie in (CF₃P)₄ [7] und in (t-BuP)₄ [8] liegt für die Phosphorsubstituenten eine „all-trans“-Konfiguration vor, der Torsionswinkel P1—P2—P3—P2' liegt 29,82(3)° zwischen dem für (t-BuP)₄, 24,51(2)°, und (CF₃P)₄, 34,0(1)°. Der Winkel P2—P1—P2' beträgt 85,43(4)° und zeigt keine größere Abweichung zu den anderen endocyclischen Ringwinkeln an den P-Atomen (85,02(4)° an P3 bzw. 86,62(3)° an P2). Auch diese Werte liegen zwischen denen von (CF₃P)₄, 87,3° [7], und (t-BuP)₄, 87,3° [8]. Die hier beobachteten Winkel P—P—P und Abstände d_{P—P} werden beim Ersatz einer t-Butylgruppe durch Chlor nur geringfügig beeinflusst. Die Verringerung des Winkels P2—P1—P2' am Chlor-substituierten Phosphoratom P1 von 87,3° in (t-BuP)₄ auf 85,43° ist für eine effektive sterische Entschirmung der PCl-Gruppe zu klein. Der geringe Einfluß dieser Substitution auf das Phosphorgerüst zeigt sich auch in den nur geringfügig unterschiedlichen Bindungslängen von d_{P1—P2} = 2,213(1) Å und d_{P2—P3} = 2,221(1) Å, die im Bereich ty-

pischer P—P-Einfachbindungen liegen. Die Bindungslänge d_{P—Cl} = 2,0971(8) Å zeigt keine signifikante Abweichung vom typischen Einfachbindungsabstand dieser Elemente (vgl. PCl₃: d_{P—Cl} = 2,043 Å [23]).

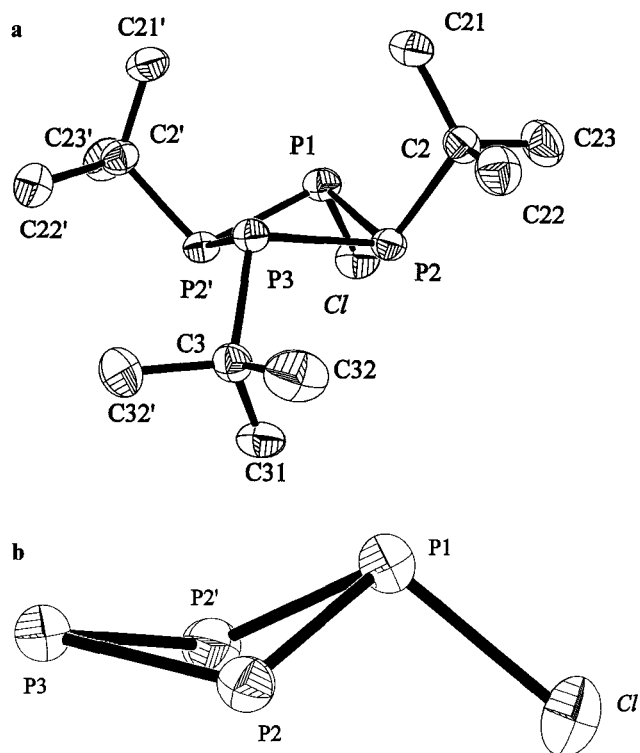


Abb. 1a Darstellung der Molekülstruktur von **1** und Numerierungsschema. Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (H-Atome sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

1b Die Cl—P1—P2—P2'—P3-Gruppierung zeigt die Faltung des Vierringsgerüsts sowie eine Pyramidalisierung am P1-Atom. Das Phosphoratom P1 ist um 107,4 pm aus der von seinen direkten Nachbarn Cl, P2 und P2' beschriebenen Ebenen ausgelekt.

NMR-Spektren von **1**, **2** und **3**

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des viergliedrigen Heterocyclus **1** zeigt ein AB₂C-Spinsystem [3], dem das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten ²J(P_AP_C) entnommen werden kann (Kennzeichnung der Atome siehe Tab. 7). δ³¹P_A liegt im Bereich der substituierten Cyclotetraphosphane [9, 10] und der vergleichsweise geringe Betrag von ¹J(P_AP_B) belegt die „trans“-Stellung der t-Butylgruppen direkt benachbarter Phosphoratom (vgl. l. c. [11]). Um +84,09 ppm sind zwei deutlich getrennte Liniengruppen im Verhältnis 3:1 zu erkennen, die dem chloresubstituierten Phosphoratom P_C des ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Isotopomeren **1a** bzw. **1b** zugeordnet werden können (natürliche Häufigkeit ³⁵Cl; ³⁷Cl: 75,53%; 24,47% [12]), wobei die weniger intensiven ³¹P_C-Signale des schwereren Isotopomers **1b** um 0,042 ppm nach höherem Feld verschoben sind (siehe Abbildung 2).

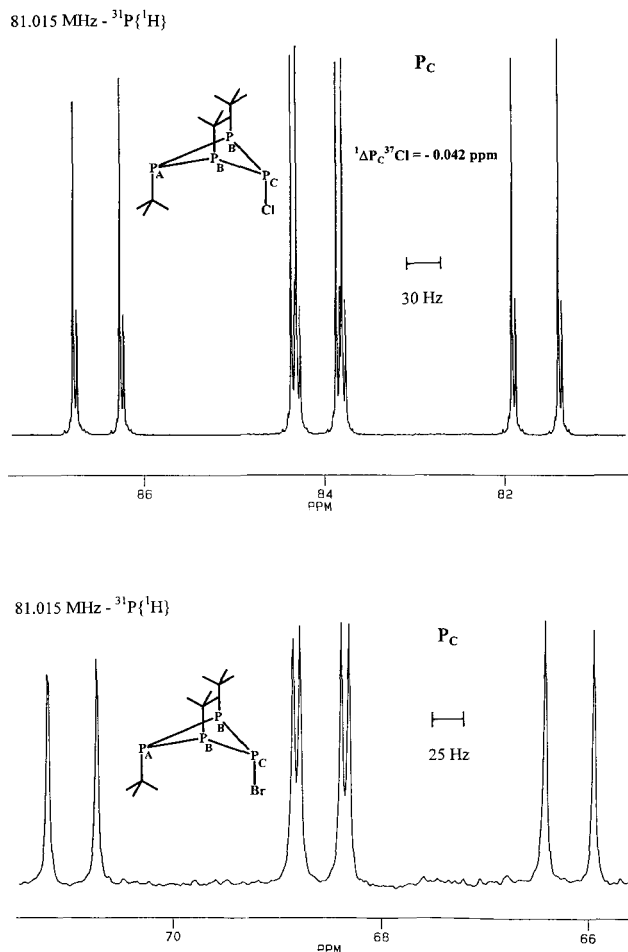
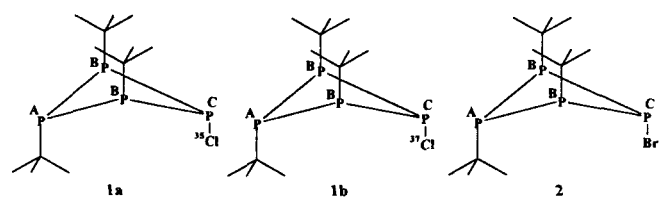


Abb. 2 81,015 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des C-Teils des AB_2C -Spinsystems von **1a**, **1b** (oben) und **2** (unten). Im oberen Teilspektrum sind die jeweils bei höherem Feld liegenden Signale geringerer Intensität dem ^{37}Cl -Isotopomeren **1b** von $(^t\text{BuP})_3\text{PCl}$ zuzuordnen.

Diese Isotopieverschiebung $^1\Delta\text{P}_\text{C}^{37}\text{Cl}$ ist etwa doppelt so groß wie jene, die im ^{31}P -NMR-Spektrum von PCl_3 bei einer Meßtemperatur von 173 K gefunden wurde ($-0,019$ ppm [13]; vgl. Tab. 5). Am $\text{P}_\text{A}\text{B}$ -Heterocyclus (*i*-Pr) $_2\text{N}-\text{B}(^t\text{BuP})_4$ konnten bei Zimmertemperatur durch ^{10}B - und ^{11}B -Kerne verursachte ^{31}P -Isotopieeffekte nachgewiesen werden [11]. Die P—P-Kopplungskonstanten von **1a** und **1b** unterscheiden sich nicht.

Wie bei **1** findet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** ein AB_2C -Spinsystem, das mit **1** vergleichbare ^{31}P -NMR-Parameter aufweist, die ebenfalls durch Simulation bestätigt wurden (siehe Tab. 5, vgl. l. c. [4]). Damit ist auch beim Cyclotetraphosphan-Derivat **2** von einer „all-trans“-Konfiguration auszugehen. Die gegenüber **1** ca. 15 ppm höhere Abschirmung des Phosphoratoms P_C weist dennoch wie bei **1** auf eine Substitution durch ein Halogenatom (Brom) hin. Bei den Cyclotriphosphanen $(^t\text{BuP})_2\text{PX}$, X = Cl, **4**, X = Br, **5**, wird von einer vergleichbaren Hochfeldverschiebung von **5** gegenüber **4** berichtet (ca. 17 ppm, [3]). ^{31}P -Isotopieverschiebungen der beiden

Tabelle 5 ^{31}P -NMR-Parameter des ^{35}Cl -Isotopomers **1a** und des ^{37}Cl -Isotopomers **1b** von $(^t\text{BuP})_3\text{PCl}$ **1** sowie des $(^t\text{BuP})_3\text{PBr}$ in C_6D_6 bei 300 K. $^1\Delta\text{P}_\text{C}^{37}\text{Cl}$ ist die Isotopieverschiebung des $^{31}\text{P}_\text{C}$ -Kerns von **1b** über eine Bindung relativ zu **1a**



	$\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}^a)$			$^n\text{J}(\text{PP})/\text{Hz}; n = 1 - 3$	
	1a	1b	2	1^{b)}	2
P_A :	-67,721		-60,0	$n = 1: \text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$	-154,1 -154,3
P_B :	-11,831		-13,2	$\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}$	-198,5 -195,2
P_C :	+84,090	+84,132	+68,6	$n = 2: \text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}$	+41,9 +38,5
$^1\Delta\text{P}_\text{C}^{37}\text{Cl}$:	-0,042			$n = 3: \text{P}_\text{A}\text{H}$	13,9 -

^{a)} $^2\Delta\text{P}_\text{B}^{37}\text{Cl}$ - und $^3\Delta\text{P}_\text{A}^{37}\text{Cl}$ -Werte wurden nicht beobachtet ($< 0,002$ ppm).

^{b)} Unterschiede bei $^n\text{J}(\text{PP})$ von **1a** und **1b** sind nicht nachweisbar.

nahezu gleich häufigen Bromisotope ^{79}Br und ^{81}Br [12] konnten nicht aufgelöst werden. Die ^{31}P -Linienbreiten von **2** betragen ca. 3 Hz. Aufgrund der größeren Atommasse von Brom sollte ohnehin $^1\Delta\text{P}_\text{C}^{81}\text{Br} < ^1\Delta\text{P}_\text{C}^{37}\text{Cl}$ erwartet werden [13].

Die Konstitution von Verbindung **3** kann mit Hilfe ihrer NMR-Spektren eindeutig ermittelt werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** besteht aus den zu einem ABMRX -Spinsystem gehörenden Multipletts (siehe Abbildung 3).

Da bei substituierten Cyclopentaphosphanen von $|^1\text{J}(\text{PP})| \gg |^2\text{J}(\text{PP})|$ auszugehen wäre [14, 15, 16], ist für **3** wegen der Größe der in den einzelnen ^{31}P -Signalgruppen ermittelten Aufspaltungen eine Fünfringstruktur auszuschließen (Bezeichnung der Atome und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tab. 6). Die drei chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}_{\text{A,B,X}}$ liegen im Bereich bekannter substituierter Cyclotetraphosphane [9, 10]. Da wegen des chiralen Zentrums P_R des Phosphanylsubstituenten von **3** die beiden endocyclischen 2,4-ständigen Phosphoratome (P_A und P_B) diastereotop werden (diastereotope Ringatome vgl. l. c. [17]), ist das genannte 5-Spinsystem zu erwarten.

Die Tieffeldlage des Phosphoratoms P_R (+136,4 ppm) von **3** ist für eine exocyclische halogenierte Phosphanylgruppe charakteristisch [3, 18, 19] (vgl. auch $(^t\text{BuP}^1\text{Br})_3\text{P}$: $\delta^{31}\text{P}^1 = +127$ ppm [20]); das Ringphosphoratom P_M ist erwartungsgemäß relativ zu P_R gravierend (ca. 243 ppm) nach höheren Feldstärken verschoben [3, 10]. Wegen der beiden extrem großen geminalen $^2\text{J}(\text{P}_\text{A,B}\text{P}_\text{R})$ -Beträge (110,0 Hz und 185,3 Hz) ist anzunehmen, daß die freien Elektronenpaare der Kopplungspartner in der NMR-Zeitskala „cis“-ständig angeordnet sind.

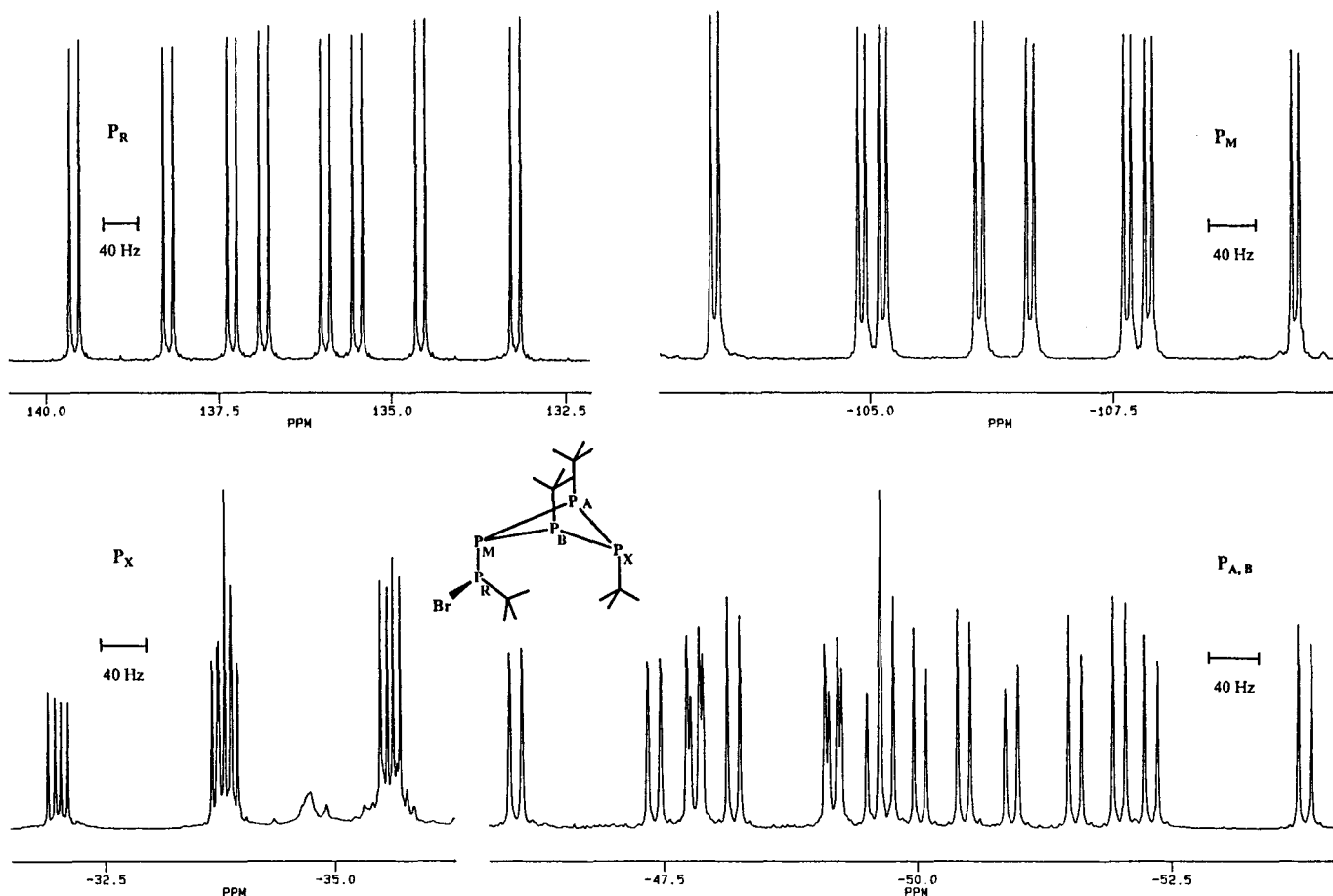
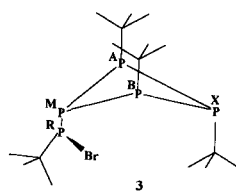


Abb. 3 81,015 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Teilspektren des ABMRX-Spinsystems von **3**.

Bei einer Meßtemperatur von 380 K verändern sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** (in Toluol) die Aufspaltungsmuster der Signalgruppen, insbesondere jene von P_M und P_R nur geringfügig. Dies und die beiden $^1\text{J}(\text{P}_{\text{A,B}}\text{P}_\text{X})$ -Beträge, die im Bereich der entsprechenden Kopplungen $^1\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ von **1a**, **1b** und **2** liegen, belegen – unter Berücksichtigung der vergleichbar großen Kopplungen des an drei Phosphoratome gebundenen P_M mit $\text{P}_{\text{A,B}}$ – die „all-trans“-Konfiguration von **3**.

Beim Heterocyclus **3** kann die Brom-Substitution eines Ring-Phosphoratoms, die bei **2** nachgewiesen wurde, ausgeschlossen werden. Das ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei allen Signalgruppen des ABMRX-Systems außer bei jener von P_M Aufspaltungen von ungefähr 12 Hz (siehe Tab. 6; vgl. l. c. [21]), die ihrerseits jeweils im 200 MHz- und 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **3** als verbreiterte (ca. 2,5 Hz) Dublettlinienabstände wiederzufinden sind. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Messungen erlauben, von diesen vier ineinanderliegenden Dubletts ($\delta^1\text{H}$ -Bereich: 1,04–1,28 ppm) eindeutig das zu den Methylwasserstoffatomen der an das exocyclische Phosphoratom P_R gebundenen *t*-Butylgruppe mit $\delta^1\text{H} = 1,23$ ppm zu identifizieren. Für $\delta^1\text{H}$ des Cyclo-tetraphosphanderivates (^tBuP)₄, **6**, wurde 1,180 ppm ermittelt. Die ^{31}P -Linien von P_M im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen

Tabelle 6 ^{31}P -NMR-Parameter des Cyclo-tetraphosphanderivates **3** in C_6D_6 bei 300 K



$\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}^{\text{a)}$	$^n\text{J}(\text{PP})/\text{Hz}; n = 1-3^{\text{b)}$
$\text{P}_{\text{A,B}}$ -48,5	$n = 1: \text{P}_{\text{A,B}}\text{P}_\text{M}$ -122,8
-51,0	$n = 3: \text{P}_\text{R}\text{P}_\text{X}$ 11,2
	$\text{P}_{\text{A,B}}\text{H}$ 12,5
	12,5
P_M -106,4	$\text{P}_{\text{A,B}}\text{P}_\text{X}$ -143,7
	-149,0
	$\text{P}_\text{R}\text{H}$ 11,2
	$\text{P}_\text{X}\text{H}$ 13,0
P_R +136,4	$\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{R}$ -220,6
P_X -33,8	$n = 2: \text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$ 10,1
	$\text{P}_{\text{A,B}}\text{P}_\text{R}$ 110,0
	185,3
	$\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{X}$ 6,1

^{a)} $\delta^{31}\text{P}$ -Werte des ^tBu -chlorphosphanyl-Substituenten des Cyclo-tetraphosphans **7**: -52,2; -54,6 ppm ($\text{P}_{\text{A,B}}$); -109,8 ppm (P_M); +138,7 ppm (P_R) und -30,4 ppm (P_X). $^1\Delta\text{P}_\text{R}^{37}\text{Cl} = -0,037$ ppm.

^{b)} $^4\text{J}(\text{PiH})$, $i = \text{A, B, M, R, X}$ von **3** sind jeweils $<0,1$ Hz.

Linienverbreiterungen, die ⁴J(PH)-Kopplungen <0,1 Hz abschätzen lassen.

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3** besteht aus einem ca. 25 Hz breiten, strukturierten Multiplett bei $\delta^{13}\text{C} = 28,8$ ppm, das auch die Signale der quaternären Kohlenstoffatome der *t*-Butylgruppen einschließt. Für $\delta^{13}\text{C}$ der Methylgruppen und der quaternären Kohlenstoffatome der *t*-Butylsubstituenten von **6** wurde 28,54 ppm bzw. 29,89 ppm (in Toluol) ermittelt.

Durch Zugabe von wenig Phosphortrichlorid in die Lösung von **3** in Toluol konnte das durch Halogenaustausch entstandene [1-(^tBu)(Cl)P-2,3,4-(^tBu)₃]P₄, **7**, als einzige zusätzlich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auftretende Verbindung analog **3** in Form eines ABMRX-Systems nachgewiesen werden ($\delta^{31}\text{P}$ -Werte siehe Tab. 6). Die ³¹P-Signale des exocyclischen (^tBu)P_R(Cl)-Substituenten liegen wie jene von **3** bei tieferen Feldstärken ($\delta^{31}\text{P}_R = +138,7$ ppm). Wie am Phosphoratom P_C des Monochlorcyclotetraphosphan-Derivates **1** können an allen ³¹P_R-Linien von **7** die ³⁷Cl-Satelliten (ein Drittel der Intensität der Hauptlinien) des ³⁷Cl-Isotopomeren von **7** beobachtet werden. Für ¹ΔP_R³⁷Cl ergibt sich -0,037 ppm.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Für die NMR-Spektren standen die Kernresonanzspektrometer AM 200 (¹H: 200,133 MHz) und AC 250 (¹H: 250,133 MHz) der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung. Negative $\delta^{31}\text{P}$ -Werte bedeuten eine Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum Standard, (³¹P: 85%ige wäßrige H₃PO₄). Die Spektren wurden mit Hilfe des PANIC-Programms (Bruker Software) auf einem Bruker-Aspect 3000 Rechner simuliert.

1-Chloro-2,3,4-tri-*t*-butyl-cyclotetraphosphan (**1**)

Zu einer Lösung von 3,0 g (11,4 mmol) (^tBuP)₃ (**4**) [22] in 100 ml THF wird bei -78 °C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 2,16 g (11,4 mmol) SnCl₂ und 1,55 g (11,4 mmol) PCl₃ in 50 ml THF getropft. Danach läßt man innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man vom Niederschlag ab und wäscht dreimal mit je 5 ml THF. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und den flüchtigen Produkten im Ölpumpenvakuum verbleibt ein intensiv gelb gefärbtes Öl, aus dem nach Zugabe von 50 ml *n*-Pentan das gebildete SnCl₄·THF ausfällt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem **1** bei -20 °C in wenig *n*-Hexan in Form gelber Kristalle anfällt.

Ausbeute: 2,1 g (55%); Schmp.: 88–93 °C.
C₁₂H₂₇P₄Cl (330,69); C 43,41 (ber. 43,59); H 7,99 (8,23)%.

1-Bromo-2,3,4-tri-*t*-butyl-cyclotetraphosphan (**2**)

Zu einer Lösung von 3,0 g (11,4 mmol) (^tBuP)₃ (**4**) [22] in 100 ml THF wird bei -78 °C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 3,17 g (11,4 mmol) SnBr₂ und

3,1 g (11,4 mmol) PBr₃ in 50 ml THF getropft. Danach läßt man die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man vom Niederschlag ab und wäscht dreimal mit je 5 ml THF. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und den flüchtigen Produkten im Ölpumpenvakuum verbleibt ein intensiv gelb gefärbtes Öl, aus dem nach Zugabe von 50 ml *n*-Pentan das gebildete SnBr₄·(THF)₂ ausfällt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **2** im Rückstand als intensiv gelb gefärbtes Öl mit einer ³¹P-NMR-spektroskopischen Reinheit von 80%.

Ausbeute: 1,9 g (45%);

C₁₂H₂₇P₄Br (375,15); C 37,90 (ber. 38,42); H 6,78 (7,25)%.

1-(*t*-Butylbromphosphanyl)-2,3,4-tri-*t*-butyl-cyclotetraphosphan (**3**)

Zu einer Lösung von 3,0 g (11,4 mmol) (^tBuP)₃ (**4**) [22] in 100 ml THF wird bei -78 °C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 3,76 g (17,1 mmol) SnBr₂ und 4,65 g (17,1 mmol) PBr₃ in 50 ml THF getropft. Danach läßt man die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man vom Niederschlag ab und wäscht dreimal mit je 5 ml THF. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und den flüchtigen Produkten im Ölpumpenvakuum verbleibt ein intensiv gelb gefärbtes Öl, aus dem nach Zugabe von 50 ml *n*-Pentan das gebildete SnBr₄·(THF)₂ ausfällt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **3** im Rückstand als intensiv gelb gefärbtes Öl, das in wenig *n*-Pentan in Form gelblicher, nadelförmiger Kristalle bei -20 °C anfällt.

Ausbeute: 1,65 g (30%); Schmp.: 105–108 °C.

C₁₆H₃₆P₅Br (463,23); C 40,78 (ber. 41,49); H 6,88 (7,83)%.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Der eine von uns (B. R.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

Literatur

- [1] G. Huttner, H. Lang, Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements, Herausg. H. W. Roosky, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1989, S. 409
- [2] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **94** (1982) 72; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 63
- [3] M. Baudler, B. Makowka, Z. anorg. allg. Chem. **528** (1985) 7
- [4] M. Baudler, J. Hellmann, Z. anorg. allg. Chem. **480** (1981) 129
- [5] E. J. Gabe, Y. LePage, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen, 1993
- [7] G. J. Palenik, J. Donohoe, Acta Crystallogr. **15** (1962) 564
- [8] W. Weigand, A. W. Cordes, P. N. Swepston, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 1631
- [9] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. **99** (1966) 1320
- [10] J. P. Albrand, A. Cogne, J. B. Robert, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 2600
- [11] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 8

- [12] *C. Brevard, P. Granger*, Handbook of High Resolution Multinuclear NMR, John Wiley & Sons, New York, 1981, S. 106
- [13] *M. J. Buckingham, G. E. Hawkes, I. M. Ismail, P. J. Sadler*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1167
- [14] *J. P. Albrand, J. B. Robert*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 644
- [15] *J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert*, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 6498; Erratum: J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 1943
- [16] *J. P. Albrand, J. B. Robert*, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. **C287** (1978) 89
- [17] *K. Bieger, G. Heckmann, F. Weller, E. Fluck*, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 1714
- [18] *G. Fritz, T. Vaahs, M. Jarmer*, Z. anorg. allg. Chem. **589** (1990) 12
- [19] *M. Baudler, L. de Riese-Meyer*, Z. Naturforsch. **B41** (1986) 399
- [20] *M. Baudler, J. Hellmann*, Z. anorg. allg. Chem. **490** (1982) 11
- [21] *J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Yi-Hung Tsay*, Z. Naturforsch. **B37** (1982) 797
- [22] *M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg*, Z. Naturforsch. **B31** (1976) 1305
- [23] *P. Kisiuk, C. H. Townes*, J. Chem. Phys. **18** (1950) 1109

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Binder, Dr. B. Riegel, Dr. A. Pfitzner,
Dr. G. Heckmann, Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart