

Di-*tert*-butylthia- und -selenadiphosphiran^[**]

Von Marianne Baudler, Horst Suchomel,
Gabriele Fürstenberg und Ulrike Schings^[*]

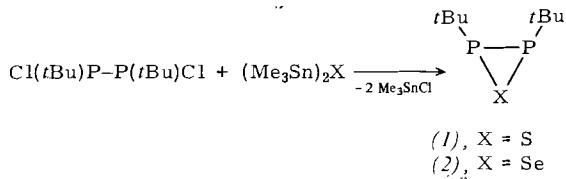
Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren sind cyclische Verbindungen mit P_2X -Gerüst ($X = C^{[1a]}, Si^{[1b]}, B^{[1c]}, As^{[1d]}, Ge^{[1e]}$ und $Sn^{[1f]}$) präparativ zugänglich geworden. In allen Fällen wurde durch sperrige Substituenten an den drei Ringatomen eine beträchtliche kinetische Stabilisierung des P_2X -Gerüstes erreicht. Wir prüften nun, ob auch Analoga mit unsubstituierten Ringgliedern, wie Schwefel oder Selen, existenzfähig und isolierbar sind.

Kleine Anteile von 2,3-Di-*tert*-butyl-1,2,3-thiadiphosphiran (1) (etwa 1 Mol-%) konnten erstmals bei der Reaktion von Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan^[2] mit Schwefel (1:3, siedendes Tetrahydrofuran (THF)) ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert werden; eine Anreicherung gegenüber den Hauptprodukten (*t*BuPS)^[3a] und [*t*BuP(S)S]₂^[3b] durch Variation der Umsetzungsparameter gelang jedoch nicht. Um so überraschender war der Befund, daß (1) nach Entfernen des Lösungsmittels und Thermolyse des Produktgemisches bei 130 °C durch Hochvakuumdestillation in 36% Ausbeute erhältlich ist (Reinheit 99%). Die Bildung erfolgt offensichtlich durch Ringkontraktion von höhergliedrigen Phosphor-Schwefel-Heterocyclen.

Größere Anteile von (1) konnten bei der Reaktion von Schwefeldichlorid mit 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphoran^[4] (1:1, siedendes Toluol) oder mit dem Diphosphasiliran (*t*BuP)₂SiPh₂^[1b] (1:1.1, siedendes Dioxan) ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Ein präparativ besonders günstiger Zugang ist die [2+1]-Cyclo kondensation von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiphosphoran^[5] mit Bis(trimethylstannyl)sulfid (1:1,



siedendes THF). Mit Bis(trimethylstannyl)selenid^[7] wird 2,3-Di-*tert*-butyl-1,2,3-selenadiphosphiran (2) erhalten. Als Nebenprodukte entstehen die Vierringverbindungen (*t*BuP)₄ und (*t*BuP)₂X sowie der fünfgliedrige Heterocyclus mit einem exocyclischen Chalkogenatom (*t*BuPX)₃; neben (2) wird außerdem der Fünfring (*t*BuP)₄Se gebildet. Die Produktverteilung hängt von der Konzentration der Reaktanden, der Reaktionszeit und der Ansatzgröße ab; unter günstigen Bedingungen liegt der Anteil an (1) oder (2) bei etwa 60 Mol-%. Die Verbindungen können durch Hochvakuumdestillation, bei (2) mit nachfolgender Tieftemperaturkristallisation, isoliert werden.

(1) und (2) sind blaß- bzw. hellgelbe, viskose, übelriechende Flüssigkeiten, die unter Luft- und Lichtausschluß bei -30 °C wochenlang beständig sind. Sie lösen sich gut in organischen Solventien, doch sind die Lösungen – vor

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. H. Suchomel, G. Fürstenberg,
Dipl.-Chem. U. Schings
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 108. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 107. Mitteilung: M. Baudler, Y. Aktay, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, Angew. Chem. 93, 1020 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 967 (1981).

allem von (2) – unbeständiger. Die Zusammensetzung von (1) und (2) wird durch korrekte Elementaranalysen (C, H, P, S bzw. Se) sowie Massenspektren mit hoher relativer Intensität der M^+ -Ionen [(1): $m/z = 208$ (100%); (2): 256 (88%)] bestätigt. Die Konstitution ergibt sich aus den $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektren, die jeweils ein Singulett in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^[8] zeigen [(1): $\delta = -91.5$ (THF, 301 K); (2): $\delta = -76.9$, $J(P^{77}Se) = 135.2$ Hz (Pentan, 213 K)]. Die Tiefeldverschiebung von (2) im Vergleich zu (1) ist auf die größere P—Se-Bindungslänge und die resultierende Aufweitung der Winkel P—P—Se zurückzuführen. Auch in den $^1H(^3P)$ -NMR-Spektren ist die Hochfeldlage der jeweiligen Singulets typisch für Substituenten am Dreiring [(1): $\delta = 0.94$ (Benzol, 298 K); (2): 0.97 (Benzol, 300 K)]. Die Konfiguration läßt sich aus den NMR-Spektren nicht ableiten, doch sollten die *tert*-Butylgruppen wie in anderen P_2X -Verbindungen *trans*-ständig^[1b,c,e,9] angeordnet sein.

(2) und vor allem (1) sind im Vergleich zu analogen Phosphor-Dreiringverbindungen^[11] sowohl thermisch als auch gegenüber polaren Solventien wie THF erstaunlich beständig. Diese hohe kinetische Stabilität ist neben der sterischen Abschirmung durch die *tert*-Butylsubstituenten offensichtlich auf die freien Elektronenpaare an den Heteroatomen zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

(1): 14.1 g (57.1 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiphosphoran und 20.6 g (57.3 mmol) Bis(trimethylstannyl)sulfid werden in 300 mL THF unter Röhren in der Siedehitze vollständig umgesetzt (etwa 187 h, ^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird Trimethylzinnchlorid bei 0.45 Torr und maximal 35 °C Badtemperatur über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne mit luftgekühlter Brücke in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert. Destillation des Rückstandes über eine Zincke-Apparatur bei 0.15 Torr und 70–75 °C Badtemperatur ergibt 5.1 g (43%), $K_p = 45\text{--}46$ °C/0.15 Torr, das bei -78 °C zu einem farblosen Feststoff erstarrt; Reinheit >99% (^{31}P -NMR).

(2): 6.4 g (25.9 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiphosphoran und 10.47 g (25.8 mmol) Bis(trimethylstannyl)selenid werden in 120 mL THF etwa 36 h unter Rückfluß erhitzt. Da der Anteil von (2) ein Maximum durchläuft, ist häufigere ^{31}P -NMR-Kontrolle erforderlich. Nach Entfernen von Lösungsmittel und Trimethylzinnchlorid wie bei (1) wird der orangefarbene, flüssige Rückstand bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr und 110 °C Badtemperatur über eine Zincke-Apparatur, die durch ein Aufsatzstück um 5 cm verlängert ist, in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage destilliert; Ausbeute 2.85 g (43%), $K_p = 57\text{--}58$ °C/ $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, Reinheit 97% (Rest (*t*BuP)₂S, ^{31}P -NMR). Lösen in 5 mL *n*-Pentan und Kühlen auf -78 °C ergibt nach 3 d 2.19 g (33%) fast farblose Kristalle, die nach Entfernen der Mutterlauge mit 2 mL kaltem Pentan gewaschen werden; Reinheit 100%.

Eingegangen am 31. Juli 1981 [Z 943]

[1] a) M. Baudler, F. Saykowski, Z. Naturforsch. B33, 1208 (1978); b) M. Baudler, H. Jongbloed, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 9 (1979); c) M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, Z. Naturforsch. B33, 355 (1978); M. Baudler, A. Marx, Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 18 (1981); d) M. Baudler, S. Klautke, Z. Naturforsch. B36, 527 (1981); e) M. Baudler, H. Suchomel, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck; f) M. Baudler, H. Suchomel, Vortrag Int. Conf. Phosphorus Chem., Durham 1981; ACS Symp. Ser., im Druck.

[2] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietrich, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B31, 1305 (1976); b) M. Baudler, Ch. Gruner, ibid. B31, 1311 (1976); c) M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

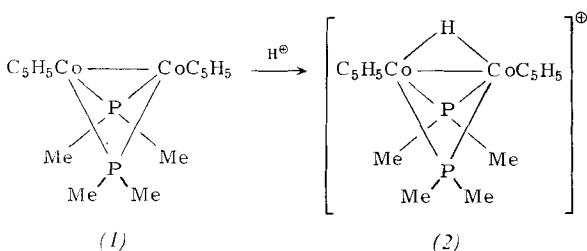
[3] a) M. Baudler, E. Därr, G. Fürstenberg, noch unveröffentlicht; b) M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 169 (1978).

- [4] M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, Chem. Ber., im Druck.
 [5] M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [6] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, Z. Chem., 3, 268 (1963).
 [7] Herstellung analog zur Synthese von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Se}$ nach M. Schmidt, H. Ruf, Chem. Ber. 96, 784 (1963).
 [8] M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980), zit. Lit.
 [9] a) K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 468, 202 (1980); b) M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, ibid. 446, 169 (1978); c) B. Freckmann, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Abstr. 5. Europ. Cryst. Meet., Copenhagen, 90-P2-5a (1979).

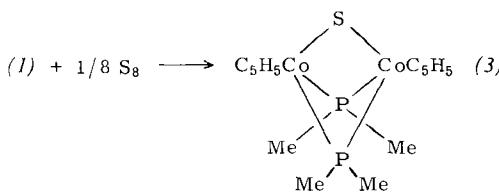
Elektrophile Addition eines Schwefel-, Selen- und Telluratoms sowie eines SO_2 -Moleküls an eine Metall-Metall-Bindung^[**]

Von Werner Hofmann und Helmut Werner^[*]

Wir haben kürzlich gezeigt^[1a], daß der Zweikernkomplex (1) nucleophil ist. Er reagiert bereits bei Raumtemperatur rasch mit CF_3COOH zum Kation (2), das eine symmetrische, gewinkelte CoHCo-Brücke enthält. Die Co-Co-Abstände in (1) und (2) (untersucht als BPh_4 -Salz) unterscheiden sich nur wenig [(1): 2.544 Å; (2): 2.517 Å]^[1b]. Dies weist darauf hin, daß durch die Protonierung die Metall-Metall-Wechselwirkung wenig beeinträchtigt wird und die Bindungsverhältnisse in der Co_2H -Einheit durch eine cyclische (3z,2e)-Bindung beschrieben werden können.

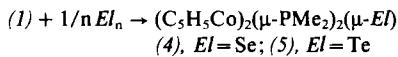


Ein Bruch der Co—Co-Bindung sollte stattfinden, wenn das an (1) addierte Elektrophil $E\ddot{\ell}$ zwei freie, zur Bindungsbildung verfügbare Elektronen hat, die mit den Elektronen der Metall-Metall-Bindung zwei kovalente M— $E\ddot{\ell}$ -Bindungen bilden können. Die Atome der 6. Hauptgruppe erfüllen diese Voraussetzung. Unter sehr ähnlichen Bedingungen wie mit CF_3COOH reagiert (1) mit Cyclooctaschwefel zum Zweikernkomplex (3). Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen die angegebene Zusammensetzung.

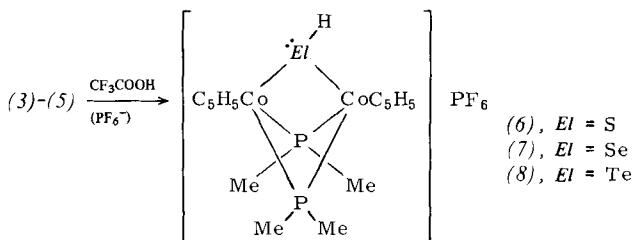


Die Selen- und Tellur-Verbindungen (4) und (5) sind analog erhältlich, bilden sich jedoch erheblich langsamer als (3), so daß gute Ausbeuten nur bei Verwendung eines größeren Überschusses an Se bzw. Te zu erzielen sind.

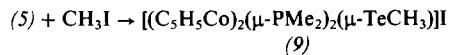
Graues Selen ist gegenüber (1) reaktiver als die schwarze Modifikation.



Die brückenbildenden Chalcogenatome in (3)–(5) sind nucleophil. Daher ergeben diese Zweikernkomplexe mit CF_3COOH bei anschließender Zugabe von NH_4PF_6 die rotbraunen, luftstabilen Salze (6)–(8), die in Nitromethan die Leitfähigkeit von 1:1-Elektrolyten aufweisen. Unseres Wissens ist erst ein Beispiel für eine zweikernige Übergangsmetallverbindung mit brückendenbildenden TeH -Liganden bekannt^[2].

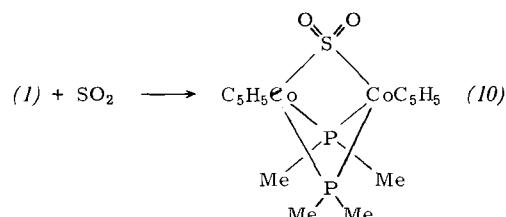


Die Addition eines Methyl-Kations an die Chalcogen-Brücke ist ebenfalls möglich. Als Beispiel wurde der Komplex (9) synthetisiert, der bereits bei Raumtemperatur aus (5) und Methyliodid in Ether entsteht.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Kationen von (8) und (9) (Tabelle 1) lassen erkennen, daß als Folge der Protonierung bzw. Methylierung die Symmetrie erniedrigt wird, d. h. das Chalcogenatom der $E\ddot{\ell}\text{H}$ - bzw. $E\ddot{\ell}\text{CH}_3$ -Brücke pyramidal und nicht trigonal-planar koordiniert ist. Anders als (7) und (8) zeigt (6) bei Raumtemperatur nur zwei NMR-Signale für die PMe_2 -Protonen, was auf eine rasche Inversion am Schwefel hinweist. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses nimmt in der Reihe $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ab und folgt damit dem Trend, der nach der Stellung dieser Elemente im Periodensystem zu erwarten ist.

Die Nucleophilie von (1) zeigt sich auch in der raschen Reaktion mit SO_2 zu (10). Die schwarzbraunen, luftstabilen Kristalle lösen sich wesentlich schlechter als (1) in unpolaren Solventien, was mit dem erwarteten stärker polaren Charakter des ($\mu-\text{SO}_2$)-Komplexes in Einklang ist.



Die Reaktivität zweikerniger Übergangsmetallkomplexe, in denen formal eine Metall-Metall-Doppelbindung vorliegt, gegenüber Elektrophilen, insbesondere gegenüber CH_2 und Carbenen, haben Herrmann et al.^[3a], Shapley et al.^[3b] und Stone et al.^[3c] in jüngster Zeit untersucht, vor allem am Rhodiumkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu-\text{CO})_2]$. Über eine Reaktion dieser Verbindung mit Schwefel, Selen, Tellur oder SO_2 ist nichts bekannt. Nach Balch et al.^[4a] und

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. W. Hofmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Basische Metalle, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. cand. chem. E. Wittmann danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 25. Mitteilung: R. Feser, H. Werner, Angew. Chem. 92, 960 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 940 (1980).