

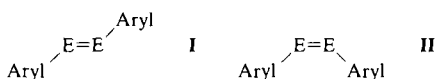
# Synthese, Struktur und Isomerisierung der (E)- und (Z)-Isomere eines Diphosphens\*\*

Von Edgar Niecke\*, Oliver Altmeyer und Martin Nieger

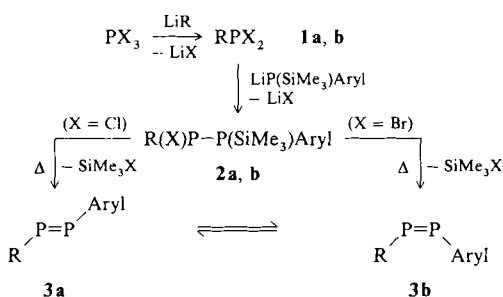
Professor Leopold Horner zum 80. Geburtstag gewidmet

Arylsubstituierte (E)-Diazene (E = N) **I** lassen sich photochemisch in die (Z)-Form **II** überführen, die ihrerseits thermisch in die (E)-Form umgewandelt werden kann<sup>[1]</sup>. Da die Isomerisierung **II** → **I** in der Regel unter Energieabgabe verläuft, haben arylsubstituierte Diazene als mögliche Speichersysteme für Solarenergie nachhaltiges Interesse gefunden<sup>[2]</sup>.

Über (E/Z)-Isomerisierungen der homologen Diphosphene (E = P) weiß man nur wenig<sup>[3]</sup>, ein Isomerenpaar, von dem beide Formen isoliert werden konnten, ist bislang unbekannt<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines derartigen Isomerenpaares, seine gegenseitige Umwandlung sowie über eine Folgereaktion des (Z)-Isomers.



Die Umsetzung der durch Reaktion von Phosphor(III)-chlorid oder -bromid und Lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid zugänglichen Hydrazinodihalogenphosphane **1a** bzw. **1b** mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(trimethylsilyl)phosphid führt zu den thermolabilen Diphosphanen **2a** bzw. **2b**. Diese spalten oberhalb von  $-10^{\circ}\text{C}$  Halogensilan ab und bilden die P-P-Doppelbindungssysteme **3a** bzw. **3b** (Schema 1). Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß sich aus den nur in einer diastereomeren Form anfallenden Edukten im Falle des Chlorderivats **2a** selektiv das (E)-Isomer **3a**, im Falle des Bromderivats **2b** hingegen selektiv das (Z)-Isomer **3b** bildet.



Schema 1. **1a**, **2a**: X = Cl; **1b**, **2b**: X = Br; R = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>SiN; Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

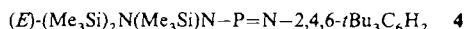
Unter der Annahme, daß die thermisch induzierte Halogensilan-Abspaltung aus den Diphosphanen **2a**, **b** über eine *syn*-Eliminierung erfolgt und das Rotamerengleichgewicht durch sterische Effekte kontrolliert wird, muß die Eliminierung aus jeweils unterschiedlichen diastereomeren Enantiomerenpaaren erfolgen. Aufgrund der sehr ähnlichen <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Edukte ( $\delta = 181$ ,  $-41$ ,  $J_{\text{PP}} = 293$  Hz

(**2a**);  $182$ ,  $-42$ ,  $J_{\text{PP}} = 275$  Hz (**2b**)) sollte hierbei das (E)-Isomer **3a** aus der *S,R*-(*R,S*)-Form mit *trans*-Anordnung der Aryl- und Hydrazinosubstituenten (*g*<sup>1</sup>-Rotamer) hervorgehen, während das (Z)-Isomer **3b** aus der *S,S*-(*R,R*)-Form mit *trans*-Anordnung der Aryl- und Bromsubstituenten (*g*<sup>2</sup>-Rotamer) entstanden sein sollte.

Das Phosphoratom in  $\beta$ -Stellung zum Hydrazinosubstituenten ist in den beiden Isomeren **3a**, **b** stärker abgeschirmt: ( $\delta(^{31}\text{P}) = 311(\text{PC})$  vs.  $481(\text{PN})$  (**3a**);  $190(\text{PC})$  vs.  $358(\text{PN})$  (**3b**)), was in Einklang mit der Struktur im Kristall (siehe unten) durch die Bildung eines 4e-3z-NPP- $\pi$ -Systems interpretiert werden kann. Die relativen Verschiebungsunterschiede zwischen der (E)- und (Z)-Form  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  sind für entsprechend substituierte Phosphoratome von vergleichbarer Größe ( $\Delta\delta = 123(\text{PN})$ ,  $121(\text{PC})$ ) und entsprechen denen des (E/Z)-Isomerenpaares Aryl-P=P-Aryl ( $\Delta\delta = 124$ , Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>). Das UV-VIS-Spektrum zeigt außerhalb des Bereichs der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des Arylsubstituenten über 300 nm zwei Absorptionsmaxima, die aufgrund ihrer Intensitäten dem symmetrieverbotenen  $n$ - $\pi^*$ -( $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 318$  (**3a**),  $319$  (**3b**)) bzw.  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des NPP-Bindungssystems ( $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 355$  (**3a**),  $365$  (**3b**)) angehören sollten.

Die im festen Zustand unter Inertgas nahezu unbegrenzt haltbaren Diphosphene äquilibrieren in Lösung unter Bildung der Isomere, wobei die Gleichgewichtseinstellung mit **3a**:**3b** = 11:6 (293 K) auf eine ähnliche thermodynamische Stabilität beider Isomere hindeutet ( $\Delta G < 1$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die spektroskopische Analyse der reversiblen Umwandlung **3a**  $\rightleftharpoons$  **3b** ( $k_{(293)\text{Z/E}} = 5.5(5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{(293)\text{E/Z}} = 6.7(5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) ergibt die freien Aktivierungsenthalpien,  $\Delta G_{(293)\text{E/Z}}^{\ddagger} = 25.5(5)$  und  $\Delta G_{(293)\text{Z/E}}^{\ddagger} = 25.4(5)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Diese sind deutlich niedriger als die berechnete Rotationsbarriere für die Stammverbindung HP=PH ( $34.0$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[5]</sup>), was möglicherweise auf die Stabilisierung des radikalischen Übergangszustandes<sup>[6]</sup> durch den Arylsubstituenten zurückgeführt werden kann. Die freie Aktivierungsenthalpie für die (Z/E)-Isomerisierung ist jedoch deutlich höher als für das Diphosphen Aryl-P=P-Aryl ( $\Delta G_{(273)\text{Z/E}}^{\ddagger} = 20.3$  kcal mol<sup>-1</sup>, Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> dessen (Z)-Form daher nicht isoliert werden konnte.

Abbildung 1 zeigt die Struktur der Diphosphene **3a**, **b** im Kristall<sup>[7]</sup>. Wie in den bislang strukturell charakterisierten arylsubstituierten Diphosphenen<sup>[9]</sup> ist der Arylsubstituent nahezu orthogonal zum zentralen  $\pi$ -Bindungssystem angeordnet (**3a**:  $79^{\circ}$ ; **3b**:  $89^{\circ}$ ). Die planar koordinierten N-Atome des Hydrazinosubstituenten und die P-Atome des Doppelbindungssystems liegen dagegen in einer Ebene, was die Bildung eines 4e-3z- $\pi$ -Systems ermöglicht. Damit verbunden ist ein größerer Valenzwinkel an P1 in Vergleich zu P2 sowohl in der (E)- ( $106$  vs.  $98^{\circ}$ ) als auch in der (Z)-Form ( $126$  vs.  $121^{\circ}$ ). In letzterer ist auch der P-P-Abstand kürzer ( $202.7(2)$  vs.  $203.7(3)$  pm für die (E)-Form), was durch die erheblich größeren Winkel an den Phosphoratomen und dem damit einhergehenden größeren s-Anteil in den Phosphorbindungen erklärt werden kann. Diese Interpretation wäre ebenfalls in Übereinstimmung mit der größeren P-P-Kopplungskonstanten für das (Z)-Isomer ( $554$  gegenüber  $516$  Hz für die (E)-Form). Ein Vergleich der Strukturdaten von **3a** mit denen des entsprechend substituierten Iminophosphans **4**<sup>[10]</sup>



– (E/Z)-Isomere im Iminophosphansystem sind als Folge der energetisch begünstigten Stickstoffinversion bislang nicht beobachtet worden<sup>[11]</sup> – zeigt, daß der stereoelektronische

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. O. Altmeyer, Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Auszugsweise vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallinn, USSR, Sept. 1989: E. Niecke, O. Altmeyer, D. Barion, R. Detsch, C. Gärtner, J. Hein, M. Nieger, F. Reichert, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 321.

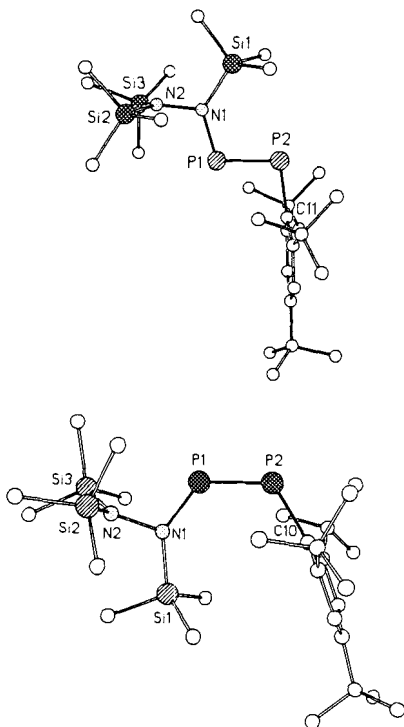
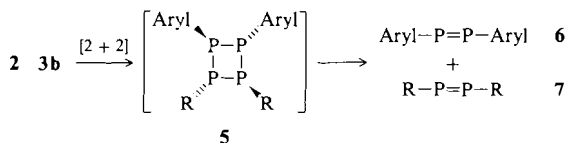


Abb. 1. Struktur des (*E*)-Diphosphens **3a** im Kristall (oben) und Struktur des (*Z*)-Diphosphens **3b** im Kristall (unten). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3a** und **3b** (in eckigen Klammern): P-P 203.7(2) [202.7(3)], P-N 170.0(3) [168.6(7)], P-C 186.4(4) [187.8(9)], N-N 147.4(4) [150.6(8)], P-P-N 106.1(1) [126.3(3)], P-P-C 97.6(1) [121.4(3)], P-N-N 112.5(2) [107.5(5)], P-N-Si 129.3(2) [136.4(4)], N-N-Si 118.1(2) [114.4(5)], N-P-P-C 179.4(2) [1.5(6)].

Einfluß des silylierten Hydrazinosubstituenten in beiden Bindungssystemen von vergleichbarer Größe ist.

Ähnlich den bekannten isolierbaren *E*-Diphosphenen<sup>[12]</sup> wandelt sich auch **3b** in Lösung bei Raumtemperatur langsam<sup>[13]</sup> in die beiden symmetrisch substituierten Diphosphene **6** und **7** um, die nach einigen Tagen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden können<sup>[14]</sup>. Für deren Bildung ist das kinetisch hochlabile Cyclotetraphosphan **5**, ein Kopf/Kopf-Dimer von **3b**, als Intermediat anzunehmen<sup>[12]</sup>.



## Experimentelles

**1a [1b]:** Eine Lösung von 22 mmol  $\text{PCl}_2[\text{PBr}_3]$  in 50 mL Ether wird bei  $-40^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]$  gelöst in 100 mL Ether, versetzt. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt 12 h nach und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen,  $\text{LiCl}[\text{LiBr}]$  durch Filtration abgetrennt und das beim Einengen des Filtrats erhaltene Rohprodukt aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 94%,  $\text{Fp} = 115-116^\circ\text{C}$  [90%, 85–88°C].  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 165$  [168];  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.23$  [0.30] (s,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 0.40 [0.37] (s,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ).

**3a [3b]:** Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 5.0 mmol **1a [1b]** in 20 mL Ether wird tropfenweise mit der äquimolaren Menge an  $\text{LiMes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) versetzt. Die Lösung mit dem hierbei gebildeten, NMR-spektroskopisch charakterisierten Phosphan **2a [2b]** wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Dabei entsteht unter Halogensilan-Abspaltung und Farbvertiefung das Diphosphene **3a [3b]**. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und  $\text{LiCl}[\text{LiBr}]$  durch Filtration abgetrennt. Das beim Einengen des Filtrats erhaltene Rohprodukt wird aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 2.1 g (79%),  $\text{Fp} = 158-$

$160^\circ\text{C}$  [1.00 g (40%), 110–112°C].  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 481$ , 311 ( $J(\text{P,P}) = 554$  Hz) [358, 190 ( $J(\text{P,P}) = 516$  Hz)];  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.43$  [7.4] (t,  $J(\text{H,P}) = 1.24$  Hz, [ $<0.2$  Hz], 2 H (Aryl)), 1.55 [1.74] (d,  $J < 0.2$  Hz [1.4 Hz], 18 H, *o*-tBu), 1.36 [1.30] (s, 9 H, *p*-tBu), 0.37 [0.25] (t, 9 H,  $J(\text{H,P}) = 0.55$  Hz [0.4 Hz],  $\text{PNSiMe}_3$ ), 0.29 [0.06] (d, 18 H,  $J(\text{H,P}) = 0.2$  Hz [ $<0.2$  Hz],  $\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ ); MS (70 eV): **3a**:  $m/z$  554 ( $M^+$ , 13%), 497 ( $M^+ - \text{tBu}$ , 2), 309 ( $M^+ - \text{Mes}^*$ , 14), 278 ( $(\text{SiMe}_3)_3\text{N}_2\text{P}^+$ , 48), 276 ( $\text{Mes}^*\text{P}^+$ , 5), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 100); **3b**:  $m/z$  554 ( $M^+$ , 15%), 497 ( $M^+ - \text{tBu}$ , 4), 309 ( $M^+ - \text{Mes}^*$ , 25), 276 ( $\text{Mes}^*\text{P}^+$ , 3), 263 ( $(\text{SiMe}_3)_3\text{N}_2\text{P}^+ - \text{Me}$ , 51), 245 ( $\text{Mes}^*$ , 2.5), 205 ( $(\text{SiMe}_3)_2\text{NNP}^+$ , 41), 160 ( $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}^+$ , 1), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 100), 57 ( $\text{tBu}^+$ , 81).

Eingegangen am 11. April 1991 [Z 4565]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 111437-98-0; **1b**, 135193-25-8; **2a**, 135193-22-5; **2b**, 135193-27-0; **3a**, 135193-23-6; **3b**, 135193-28-1; **4**, 135193-24-7; **6**, 83466-54-0; **7**, 135193-26-9;  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]$ , 22846-03-3;  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ , 91443-42-4.

- [1] G. S. Hartley, *Nature (London)* **140** (1937) 281; E. R. Talaty, J. C. Fargo, *Chem. Commun.* **1967**, 65.
- [2] D. P. Fisher, V. Piemattie, J. C. Dabrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 284; A. W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter, *ibid.* **100** (1978) 1298.
- [3] A.-M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Palilous, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 875; M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1735.
- [4] Von metallkomplexierten Diphosphenen sind stabile (*E*)/(*Z*)-Isomere bekannt: M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* **97** (1985) 230 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 211.
- [5] „Bonding Properties of Low Coordinated Phosphorus Compounds“, W. W. Schoeller in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990, S. 5.
- [6] Im Gegensatz zu Diazenen verläuft die (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung in Diphosphenen über eine Rotation der Doppelbindung.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **3a [3b]** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$  [ $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ ]): gelbe Kristalle, Kristalldimensionen  $0.4 \times 0.5 \times 0.6$  [ $0.2 \times 0.8 \times 0.8$ ] mm;  $M_r = 554.9$  [554.9]; Raumgruppe  $P2_1/n$  [ $P2_1/n$ ] (Nr. 14),  $a = 990.9(2)$  [934.5(3)] Å,  $b = 3551.9(9)$  [1592.8(8)] Å,  $c = 1014.3(2)$  [2456.7(8)] Å,  $\beta = 97.52(2)^\circ$  [100.16(3)°],  $V = 3.539$  [3.600] nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$  [4],  $\rho_{\text{ver.}} = 1.04$  [1.02] g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.24$  [0.23] mm<sup>-1</sup>; 6210 [5021] symmetriunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$  [50°]), davon 3813 [2778] Reflexe mit  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (307 [307] Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R = 0.062$  [0.100] ( $R_w = 0.059$  [0.088]),  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ,  $g = 0.0003$  [0.0]. Der mäßige *R*-Wert von Verbindung **3b** ist auf die ungünstige Kristallform (dünne Plättchen) und die schlechte Streukraft der untersuchten Kristalle zurückzuführen. Deshalb wurde bei **3b** eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [8] durchgeführt. Siehe auch [10b].
- [8] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* **39** (1983) 158.
- [9] „Diphosphenes“, M. Yoshifuji in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990, S. 321.
- [10] a) Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **4**: P-N 167.2(4), 155.9(4), N-N 148.6(5), N-C 144.5(5); P-N-N 111.0(3), P-N-C 115.3(3), N-P-N 107.3(2); N-P-N-C  $-177.7(3)$ . Röntgenstrukturanalyse von **4**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{PSi}_3$ , gelbe Kristalle, Kristalldimensionen  $0.25 \times 0.5 \times 0.5$  mm;  $M_r = 538.0$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 991.3(3)$ ,  $b = 3462.0(19)$ ,  $c = 1010.7(4)$  Å,  $\beta = 99.33(3)^\circ$ ,  $V = 3.423$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.04$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.20$  mm<sup>-1</sup>; 4472 symmetriunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ), davon 2792 Reflexe mit  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (307 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R = 0.058$  ( $R_w = 0.055$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ,  $g = 0.0005$ ). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55424, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **103** (1991) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 217.
- [12] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem.* **101** (1989) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 215.
- [13] Der Zerfall wird durch Lichteinwirkung beschleunigt.
- [14] Die Verbindungen **6** und **7** wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch durch Zugabe authentischer Proben von  $\text{Aryl-P=P-Aryl}$  ( $\delta = 492$  [15]) bzw.  $\text{RN-P=P-NR}$  ( $\delta = 325$  [16]), identifiziert.
- [15] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6167.
- [16] O. Altmeyer, *Dissertation*, Universität Bonn 1990.