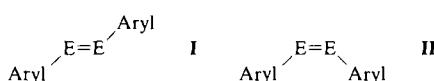


Synthese, Struktur und Isomerisierung der (E)- und (Z)-Isomere eines Diphosphens**

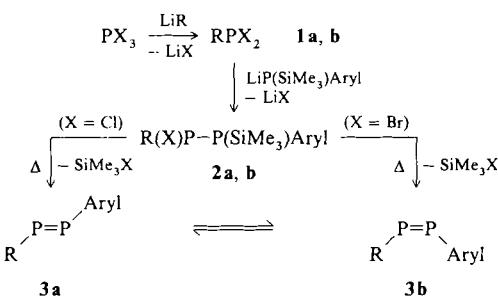
Von Edgar Niecke*, Oliver Altmeyer und Martin Nieger
Professor Leopold Horner zum 80. Geburtstag gewidmet

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

Über (E/Z)-Isomerisierungen der homologen Diphosphene ($E = P$) weiß man nur wenig^[3], ein Isomerenaar, von dem beide Formen isoliert werden konnten, ist bislang unbekannt^[4]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines derartigen Isomerenaars, 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 $\sim 10^\circ\text{C}$ 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**: $X = Br$; $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_3\text{SiN}$; Aryl = 2,4,6-tBu₃C₆H₂.

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 Enantiomerpaaren erfolgen. Aufgrund der sehr ähnlichen ³¹P-NMR-Daten der Edukte ($\delta = 181, -41, J_{PP} = 293$ Hz

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

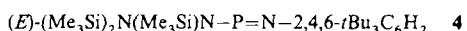
Das Phosphoratom in β -Stellung zum Hydrazinosubstituenten ist in den beiden Isomeren **3a, b** stärker abgeschirmt: ($\delta^{31}\text{P}$) = 311(PC) vs. 481(PN) (**3a**); 190(PC) vs. 358(PN) (**3b**), was in Einklang mit der Struktur im Kristall (siehe unten) durch die Bildung eines 4e-3z-NPP- π -Systems 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)-Isomerenaars Aryl-P = P-Aryl ($\Delta\delta = 124$, Aryl = 2,4,6-tBu₃C₆H₂^[3]). 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 $n_+ - \pi^*$ ($\lambda_{\max}[\text{nm}] = 318$ (**3a**), 319 (**3b**))) bzw. $\pi_2 - \pi^*$ -Übergang des NPP-Bindungssystems ($\lambda_{\max}[\text{nm}] = 355$ (**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 ($\Delta\Delta G < 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die spektroskopische Analyse der reversiblen Umwandlung **3a** ⇌ **3b** ($k_{(293)Z/E} = 5.5(5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $k_{(293)E/Z} = 6.7(5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ergibt die freien Aktivierungsenthalpien, $\Delta G_{(293)E/Z}^{\ddagger} = 25.5(5)$ und $\Delta G_{(293)Z/E}^{\ddagger} = 25.4(5) \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese sind deutlich niedriger als die berechnete Rotationsbarriere für die Stammverbindung HP=PH (34.0 kcal mol^{-1} ^[5]), was möglicherweise auf die Stabilisierung des radikalischen Übergangszustandes^[6] 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 ($\Delta G_{(273)Z/E}^{\ddagger} = 20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, Aryl = 2,4,6-tBu₃C₆H₂ dessen (Z)-Form daher nicht isoliert werden konnte).

Abbildung 1 zeigt die Struktur der Diphosphene **3a, b** im Kristall^[7]. Wie in den bislang strukturell charakterisierten arylsubstituierten Diphosphenen^[9] ist der Arylsubstituent nahezu orthogonal zum zentralen π -Bindungssystem angeordnet (**3a**: 79; **3b**: 89°). Die planar koordinierten N-Atome des Hydrazinosubstituenten und die P-Atome des Doppelbindungssystems liegen dagegen in einer Ebene, was die Bildung eines 4e-3z- π -Systems ermöglicht. Damit verbunden ist ein größerer Valenzwinkel an P1 in Vergleich zu P2 sowohl in der (E)- (106 vs. 98°) als auch in der (Z)-Form (126 vs. 121°). 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 Phosphorbündungen 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**^[10]

* 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.



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

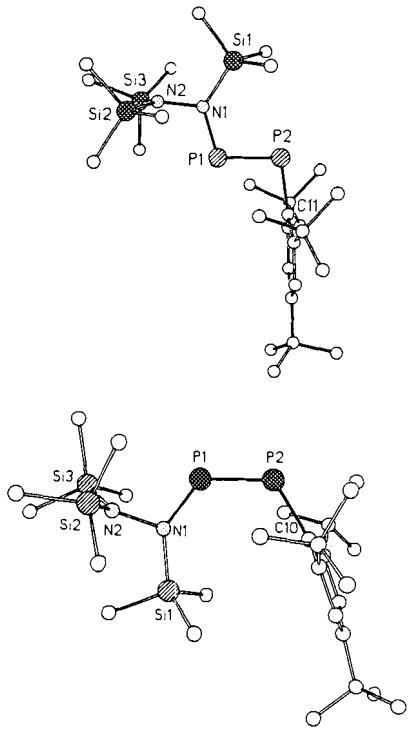
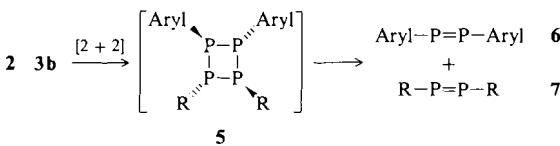


Abb. 1. Struktur des (*E*)-Diphosphens **3a** im Kristall (oben) und Struktur des (*Z*)-Diphosphens **3b** im Kristall (unten). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **3a** und **3b** (in eckigen Klammern): P-P 203.7(2) [202.7(3)], P-N 170.0(3) [168.6(7)], P-C 186.4(4) [187.8(9)], N-N 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) [15.6].

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

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



Experimentelles

1a [**1b**]: Eine Lösung von 22 mmol PCl_3 [PBr_3] in 50 mL Ether wird bei -40°C mit der äquimolaren Menge $\text{Li}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$, gelöst in 100 mL Ether, versetzt. Man erwärmt auf Raumtemperatur, röhrt 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%, $F_p = 115-116^\circ\text{C}$ [90%, 85-88°C]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 165$ [168]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.23$ [0.30] (s , NSiMe_3) 0.40 [0.37] (s , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

3a [**3b**]: Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 5.0 mmol **1a** [**1b**] in 20 mL Ether wird tropfenweise mit der äquimolaren Menge an $\text{LiMes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) 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 Diphosphen **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%), $F_p = 158-$

160°C [1.00 g (40%), 110-112°C]. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 481, 311$ ($J(\text{P},\text{P}) = 554$ Hz) [358, 190 ($J(\text{P},\text{P}) = 516$ Hz)]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.43$ [7.4] (t , $J(\text{H},\text{P}) = 1.24$ Hz, [<0.2 Hz], 2 H (Aryl)), 1.55 [1.74] (d , $J < 0.2$ Hz [1.4 Hz], 18 H, $o-t\text{Bu}$), 1.36 [1.30] (s , 9 H, $p-t\text{Bu}$) 0.37 [0.25] (t , 9 H, $J(\text{H},\text{P}) = 0.55$ Hz [0.4 Hz], PNSiMe_3), - MS (70 eV): **3a**: m/z 554 (M^+ , 13%), 497 ($M^+ - t\text{Bu}$, 2), 309 ($M^+ - \text{Mes}^*$, 14), 278 (($\text{SiMe}_3)_3\text{N}_2\text{P}^+$, 48), 276 (Mes^*P^+ , 5), 73 (SiMe_3^+ , 100); **3b**: m/z : 554 (M^+ , 15%), 497 ($M^+ - t\text{Bu}$, 4), 309 ($M^+ - \text{Mes}^*$, 25), 276 (Mes^*P^+ , 3), 263 (($\text{SiMe}_3)_3\text{N}_2\text{P}^+ - \text{Me}$, 51), 245 (Mes^* , 2.5), 205 (($\text{SiMe}_3)_2\text{NNP}^+$, 41), 160 (($\text{SiMe}_3)_2\text{N}^+$, 1), 73 (SiMe_3^+ , 100), 57 ($t\text{Bu}^+$, 81).

Ein 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; $\text{Li}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$, 22846-03-3; $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)(2,4,6-t\text{BuC}_6\text{H}_2)$, 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. Piermattei, 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**] ($\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ [$\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$]): 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)], $b = 3551.9(9)$ [1592.8(8)], $c = 1014.3(2)$ [2456.7(8)] pm, $\beta = 97.52(2)$ [$100.16(3)$], $V = 3.539$ [3.600] nm 3 , $Z = 4$ [4], $\varrho_{\text{ber.}} = 1.04$ [1.02] g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.24$ [0.23] mm $^{-1}$; 6210 [5021] symmetrieeunabhängige 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]), $w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$, $g = 0.0003$ [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 DIIFABS [8] durchgeführt. Siehe auch [10b].
- [8] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39** (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 [$^\circ$] 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**: $\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$, gelbe Kristalle, Kristalldimensionen $0.25 \times 0.5 \times 0.5$ mm; $M_r = 538.0$; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 991.3(3)$, $b = 3426.0(19)$, $c = 1010.7(4)$ pm, $\beta = 99.33(3)$, $V = 3.423$ nm 3 , $Z = 4$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.04$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.20$ mm $^{-1}$; 4472 symmetrieeunabhängige 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; $R = 0.058$ ($R_w = 0.055$), $w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$, $g = 0.0005$). 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 Aryl-P=P-Aryl ($\delta = 492$ [15]) bzw. 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.