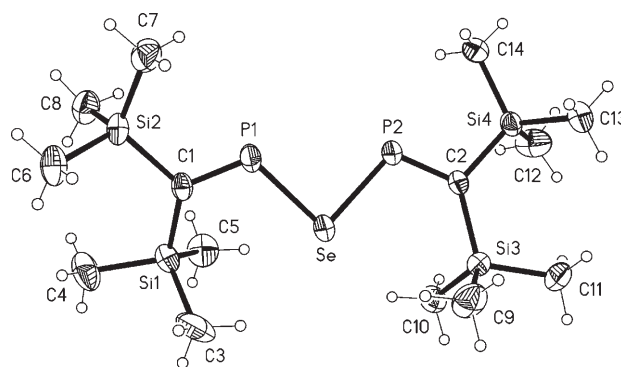
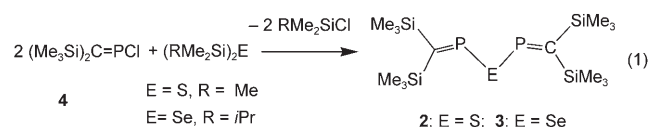


# Von 2,4-Diphospha-3-thia- und -3-selenapentadienen $[(Me_3Si)_2C=P]_2E$ zu Heteronorbornan-Käfigen\*\*

Wolf-W. du Mont,\* Thorsten Gust, Jens Mahnke, Roxana M. Birzoi, Lisa Barra, Delia Bugnariu, Frank Ruthe, Cathleen Wismach, Peter G. Jones, Konstantin Karaghiosoff, László Nyulászi und Zoltán Benkő

Mehrfach ungesättigte Organophosphorverbindungen sind energiereiche Verbindungen und neigen dazu, sich in stabilere Ringe, Käfige und Polymere umzuwandeln. Nieckes 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion  $[(Me_3Si)_2C=P]_2P^-$  (**1**),<sup>[1]</sup> das einzige bekannte Bisphosphaalken-Anion mit einem  $\pi$ -Donor-Heteroatom als Brücke, ermöglicht eine elektronische Wechselwirkung zwischen den benachbarten  $P=C$ -Bindungen. Von **1** sind zwar thermische Eliminierungs-/Readditionsreaktionen zu  $P_3C_2$ -Heterocyclen bekannt,<sup>[1]</sup> aber das Synthesepotenzial von **1** blieb unausgeschöpft. Das ungeladene isoelektronische Sulfid  $[(Me_3Si)_2C=P]_2S$  (**2**) hingegen könnte ein vielversprechendes Startmaterial sein. Wir nahmen Untersuchungen an **2** und dem verwandten Selenid **3** auf, um zu klären, ob und wie S- und Se-vermittelte  $\pi$ -Wechselwirkungen die Reaktivität difunktioneller Phosphaalkene beeinflussen.

Die 2,4-Diphospha-3-thia- und 2,4-Diphospha-3-selenapentadiene **2** und **3** sind durch Umsetzung von  $(Me_3Si)_2C=PCl$  (**4**)<sup>[2]</sup> mit Disilylchalkogeniden zugänglich [Gl. (1)]. Rotbraunes **3** kristallisiert monomer, und das W-förmige CPSePC-Gerüst von **3** (Abbildung 1) zeigt eine enge Analo-



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å]: P1-C1 1.664(3), P2-C2 1.668(3), Se-P1 2.2842(10), Se-P2 2.2704(9). Ausgewählte Winkel [°]: P1-Se-P2 90.71(3), C1-P1-Se 109.75(11), C2-P2-Se 109.64(10).

gie zum Niecke-Anion **1**.<sup>[1]</sup> Der zentrale PSeP-Winkel in **3** beträgt 90.7°, während im isoelektronischen Arsenid-Anion  $[(Me_3Si)_2C=P]_2As^-$  (**5**) der PAsP-Winkel auf 85.8° schrumpft.<sup>[3]</sup> Die  $P=C$ -Abstände in **3** (1.664 und 1.668 Å) sind ein wenig kleiner als in **1** (1.687 Å), und die  $P-Se$ -Abstände sprechen für normale Einfachbindungen.

Die auf dem B3LYP/6-31 + G\*-Niveau berechneten Energien der isodesmischen Reaktionen von  $[(H_3Si)_2C=P]_2S$  mit  $H_2S$  [zu  $2 (H_3Si)_2C=PSH$ ; + 0.1 kcal mol<sup>-1</sup>] und mit  $PH_3$  [zu  $(H_3Si)_2C=PH$  und  $(H_2P)_2S$ ; + 17.6 kcal mol<sup>-1</sup>]<sup>[4]</sup> lassen den Schluss zu, dass jede der  $C=P-S$ -Einheiten um etwa 9 kcal mol<sup>-1</sup>  $\pi$ -stabilisiert wird, dass aber das Anfügen einer zweiten  $P=C$ -Einheit an Schwefel keinen weiteren Energiegewinn bringt.

**2** und **3** addieren zwei Äquivalente Schwefel bzw. Selen in einer überraschenden Weise.<sup>[5]</sup> Es entstehen dem  $P_2Se_3$  verwandte<sup>[6]</sup> Norbornan-artige Käfigmoleküle  $[(Me_3Si)_2CP]_2E_3$  (E = S, Se). Bisphosphirane (Schema 1, Typ **III**) oder (thermodynamisch etwas weniger stabile) Bis- $\sigma^3, \lambda^5$ -phosphorane (Typ **V**) lassen sich nicht beobachten.

Zu Beginn der Umsetzung von **2** mit Schwefel (siehe Experimentelles) beobachtet man <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ein schwaches AX-Muster ( $\delta(^{31}P) = +353.3, -25.0$  ppm;  $J = 276.3$  Hz), das auf ein *P*-(Phosphaalkenylthio)thiaphosphiran (**6**, Typ **I**) schließen lässt.<sup>[7]</sup> Das Hauptprodukt ist  $C_2$ -symmetrisches  $[(Me_3Si)_2C]_2P_2S_3$  (**7**;  $P^{III}, P^{III}$ ) [Gl. (2)], neben dem noch teiloxydiertes  $[(Me_3Si)_2C]_2P_2S_4$  (**8**;  $P^{III}, P^V$ ) [AB-Muster,  $J(^{31}P, ^{31}P) = \pm 17.0$  Hz] und  $C_2$ -symmetrisches  $[(Me_3Si)_2C]_2P_2S_5$  (**9**,  $P^V, P^V$ ) vorliegen. Von **9** wurden Einkris-

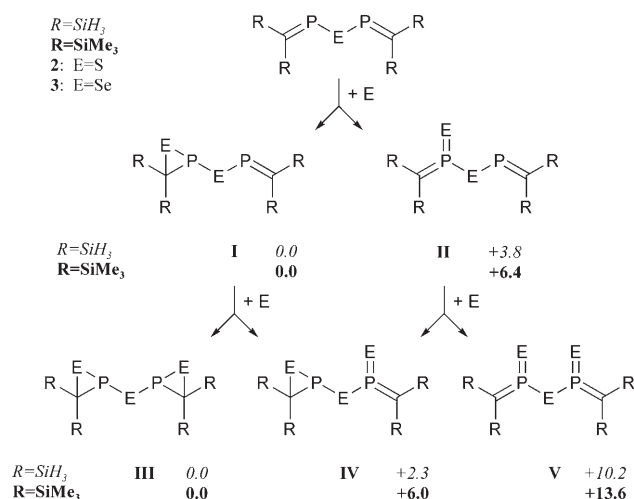
[\*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dr. T. Gust, Dr. J. Mahnke, R. M. Birzoi, L. Barra, D. Bugnariu, Dr. F. Ruthe, Dr. C. Wismach, Prof. Dr. P. G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5387  
E-Mail: w.du-mont@tu-bs.de

Prof. Dr. L. Nyulászi, Z. Benkő  
Department of Inorganic and Analytical Chemistry  
Budapest University of Technology and Economics  
Szt Gellért tér 4, 1521 Budapest (Ungarn)

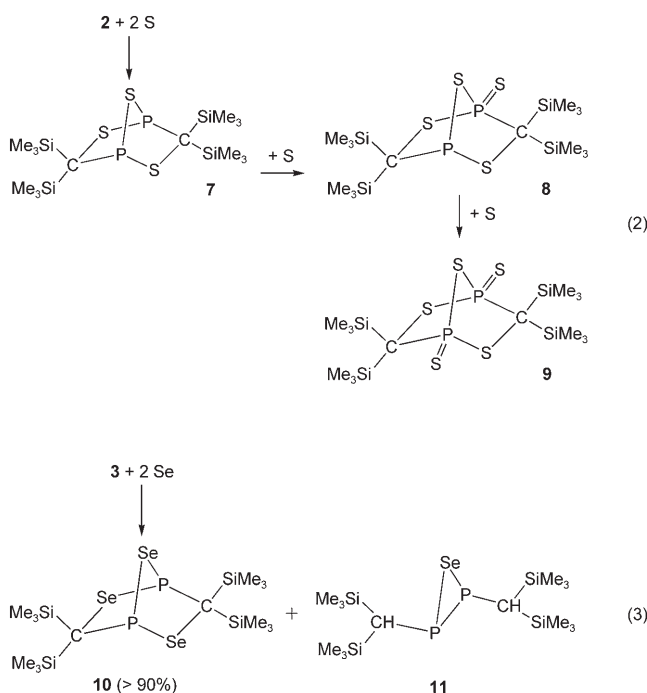
Prof. Dr. K. Karaghiosoff  
Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
80333 München (Deutschland)

[\*\*] Wir danken D. Döring und Dr. U. Papke für die Aufnahme von Massenspektren. L.N. und Z.B. danken der Ungarischen Forschungsgemeinschaft (OTKA T049258) für finanzielle Unterstützung. E = S, Se.

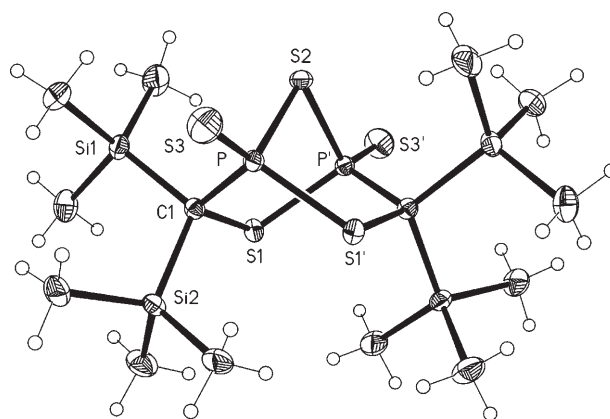


**Schema 1.** Mögliche Wege der Addition von S und Se an **2** und **3**. Relative Energien in kcal mol<sup>-1</sup> berechnet auf B3LYP/6-31 + G\*-Niveau für E = S.

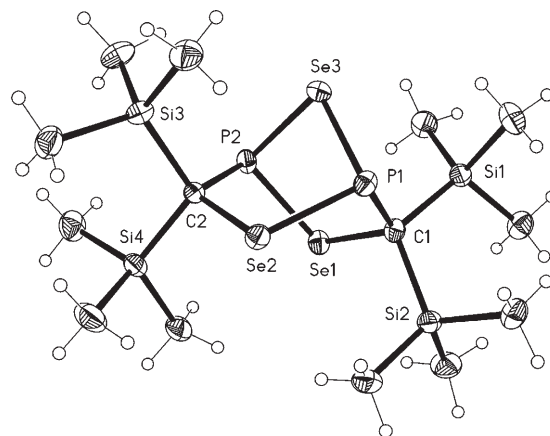
talle erhalten. In ähnlicher Weise reagiert **3** mit Selen glatt zu [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C]<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (**10**, P<sup>III</sup>, P<sup>III</sup>), das durch weiteres Selen aber nicht weiter oxidiert wird [Gl. (3)]. Rohes **10** enthält geringe Mengen des Selenadiphosphirans **11**.<sup>[8]</sup>



Festes **9** besteht aus C<sub>2</sub>-symmetrischen Molekülen mit deutlich unterschiedlichen P-S-Abständen (endocyclisch: 2.120, 2.130 Å; exocyclisch 1.904 Å). Die verzerrt Norbornan-artigen Gerüste von **9** und **10** sind sehr ähnlich (Abbildungen 2 und 3). **10** kristallisiert ohne kristallographische Symmetrie mit zwei unabhängigen Molekülen, die beide *R,R* (oder *S,S*)-konfiguriert sind. Die P-Se-Abstände (2.263–2.280 Å) in **10** sind ein wenig größer als in P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (2.234 und 2.254 Å).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **9**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å]: P-S1' 2.1296(9), P-S2 2.1197(9), P-S3 1.9043(10), P-C1 1.822(3), S1-C1 1.848(2). Ausgewählte Winkel [°]: P-S2-P' 88.66(5), S2-P-S3 118.06(4), C1-P-S3 117.44(9), S2-P-S1' 98.78(3), P-C1-S1 106.44(13), C1-S1-P' 104.32(8).



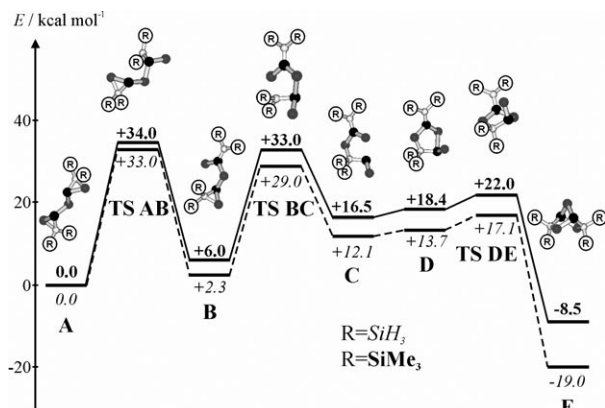
**Abbildung 3.** Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **10**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å]: P1-Se3 2.2662(9), 2.2632(8) (zweites Molekül); P2-Se3 2.2803(9), 2.2638(8); P1-Se2 2.2751(9), 2.2752(8); P2-Se1 2.2694(9), 2.2739(9). Ausgewählte Winkel [°]: P1-Se3-P2 91.63(3), 91.89(3); Se2-P1-Se3 97.21(3), 96.51(3).

der zentrale Winkel P1-Se3-P2 (91.6 bzw. 91.9°) ist kleiner als in P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (97.6°).

Um mehr über die Bildungsweise der Heteronorborene **7** und **10** zu erfahren, wurden Reaktionen der gemischten Systeme (**2** mit Se und **3** mit S) <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Anfangs beobachtet man reversiblen Chalkogenaustausch (**2** + Se ⇌ **3** + S). B3LYP/6-31 + G\*-Rechnungen<sup>[4]</sup> belegen, dass unter den möglichen „gemischten“ Intermediaten des Typs **II** (mit R = SiMe<sub>3</sub>; Schema 1)<sup>[9]</sup> das Se-verbrückte Isomer um 5.4 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als das S-verbrückte.

In der Folge entstehen **10** und C<sub>2</sub>-symmetrisches [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C]<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (**12**; δ(<sup>31</sup>P) = 136.1 ppm (s); δ(<sup>77</sup>Se) = 506.6 ppm, X-Teil eines AA'X-Musters).<sup>[10]</sup> Die Bildung der C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>E<sub>3</sub>-Heteronorborene **7**, **10** und **12** ist unerwartet, da gewöhnliche Thia- und Selenaphosphirane, die durch S- und

Se-Addition an P=C-Doppelbindungen entstehen, unter vergleichbaren Bedingungen nicht dimerisieren.<sup>[5,11–14]</sup> Unter der Annahme, dass Spezies des Typs **III** (**A**) oder **IV** (**B**) (Schema 1 und Abbildung 4) nach Schwefeladdition an das



**Abbildung 4.** Berechneter Reaktionspfad der Isomerisierung eines Bis(thiaphosphiranyl)sulfids **A** [Spezies **III** in Schema 1; E = S, R = SiH<sub>3</sub> (kursiv) und R = SiMe<sub>3</sub> (fett); schwarz P, dunkelgrau S, hellgrau C] zum entsprechenden Heteronorboren **E**.

Intermediat **I** auftreten, wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau an Modellsystemen (mit SiH<sub>3</sub>-Substituenten) und an den realen Verbindungen durchgeführt.<sup>[4]</sup>

**B** (das wahrscheinlich direkt durch Addition von Schwefel an die P=C-Einheit entsteht) ist mit dem stabileren Bis-thiaphosphiran **A** über den Open-Shell-Zustand **AB** verknüpft.<sup>[15]</sup> Die Aktivierungsbarriere (**TS AB**) ist mit der des Schwefel-Monoadditionsprodukts vom Typ **I** vergleichbar. Die zweite Phosphiranringöffnung hingegen, an die sich eine P-S- zu C-S-Bindungsverschiebung mit nachfolgender Cyclisierung durch erneute P-S-Verknüpfung (zu den Intermediaten **C** und **D**, zwei Minima) anschließt, erfordert etwas weniger Aktivierungsenergie (siehe **TS BC**). Dem Übergangszustand **DE** folgt dann die cyclisierende C-S-Verknüpfung zum stabilen Bicyclus **E**. Dem Energieprofil in Abbildung 4 nach ist die Bildung von **E** thermodynamisch und kinetisch kontrolliert. Wie in den gemischten Systemen, die zu **12** führen, erscheint das zentrale S-Atom der Ausgangsverbindung in der zentralen Position des Heteronorborens.

Aus diesen Schlussfolgerungen ergibt sich die experimentelle Herausforderung, bislang unbekannte Bis-thiaphosphirane (Typ **III**) und Thiaphosphiranylthiothiophosphorane (Typ **IV**) zu charakterisieren.

### Experimentelles

**2:** Eine Mischung von 0.8 g (4.5 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S und 2.0 g (9.0 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=PCl<sup>[2]</sup> wird in 5 mL Toluol 12 h bei 60 °C gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur bei 0.1 mbar liefert 1.74 g (95 %) **2** in Form eines gelben Öls. NMR: <sup>31</sup>P (81.0 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 359.9 ppm (s). C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>SSi<sub>4</sub> (*M* = 410.8 g mol<sup>-1</sup>), gef.: C 39.89, H 8.52, S 8.93; ber.: C 40.93, H 8.83, S 7.81.

**3:** Analog zu **2** erhält man aus 0.54 g (1.9 mmol) (iPrMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Se<sup>[16]</sup> mit 0.86 g (3.8 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=PCl in 10 mL Toluol 0.80 g (92 %) **3**

in Form eines rotbraunen Öls, das beim Lagern kristallisiert. NMR: <sup>31</sup>P (81.0 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 382.8 ppm (s, <sup>1</sup>*J*(Se,P) = 281.6 Hz). C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>SeSi<sub>4</sub> (*M* = 457.7 g mol<sup>-1</sup>), gef.: C 36.69, H 7.99; ber.: C 36.74, H 7.93.

**9:** **2** (0.51 g, 1.25 mmol) und Schwefel (0.08 g, 2.5 mmol) werden in 20 mL Toluol 3 d bei 60 °C gerührt. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Lösung: δ = 353.5, -25.0 (AX-Muster, *J* = 276.3 Hz), **6** (ca. 25 %); 129.9 (s), **7** (ca. 43 %); 145.1, 90.7 (AX-Muster, *J* = 17.0 Hz), **8** (ca. 17 %); 97.3 (s), **9** (ca. 12 %); -85.8 ppm (s), Spuren des Thiadiphosphiran-Analogen von **11**. Umkristallisation aus Pentan bei +4 °C ergab einige Einkristalle von **9**.<sup>[17]</sup> NMR: <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.15 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.21 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 97.3 ppm (s). MS (EI, 70 eV; *m/z*(%) = 474(5) [*M*-2S]<sup>+</sup>, 147(100)-[PPCSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73(40) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (*M* = 539.05 g mol<sup>-1</sup>), gef.: C 32.89, H 6.86; ber.: C 31.19, H 6.73.

**10:** **3** (0.55 g, 1.2 mmol) und graues Selenpulver (0.18 g, 2.4 mmol) werden in 10 mL Toluol 2 d bei 60 °C gerührt. Die Lösung enthält **10** und Spuren von **11** (δ(<sup>31</sup>P) = -70.5 ppm, s, *J*(Se,P) = 114 Hz).<sup>[8]</sup> Kristallisation aus Pentan ergibt 0.68 g (93 %) **10** in Form eines gelben Feststoffs; Schmp.: 106 °C. NMR: <sup>31</sup>P (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 129.0 ppm (s, <sup>2</sup>*J*(P,P) = 58.7 Hz, ber. mit Simulation des <sup>77</sup>Se-Satellitenmusters, X-Teil von AA'X). <sup>77</sup>Se (38.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 494.2 (t, <sup>1</sup>*J*(Se,P) = -229.9 Hz, <sup>2</sup>*J*(Se,Se) = 24.6 Hz, SeP<sub>2</sub>), 543.6 ppm (AA'X, <sup>1</sup>*J*(Se,P) = -298.0 Hz, <sup>2</sup>*J*(Se,P) = -10.2 Hz, CSeP). C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (*M* = 615.6 g mol<sup>-1</sup>), gef.: C 27.93, H 6.14; ber.: C 27.31, H 5.89.

Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung und -reduktion: Kristalle wurden mit Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (**10**: Siemens P4; andere: Bruker SMART 1000 CCD) gebracht. Es wurde mit monochromatisierter MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.70173 Å) gemessen. Absorptionskorrekturen für den Flächenzähler wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (Programm SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell bzw. durch starre Methylgruppen berücksichtigt. Verbindung **10** weist in der Restelektronendichte zwei große Peaks (3–4 e Å<sup>-3</sup>) auf, die vermutlich einer nicht näher identifizierbaren Verzerrung oder Unordnung zuzuordnen sind.

CCDC-623170 (**3**), CCDC-623172 (**9**) und CCDC-623171 (**10**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 5. Juli 2007

Online veröffentlicht am 2. Oktober 2007

**Stichwörter:** Chalkogene · Dichtefunktionalrechnungen · Käfigverbindungen · Phosphaalkene · Röntgenbeugung

[1] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W.-W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 354–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 313–315.

[2] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 556; R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4957–4960.

[3] A. A. Rozhenko, W. W. Schoeller, Doktorandenseminar Phosphorchemie, Bonn, **2005**, Abstract B3.

[4] a) DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian03-Programm ausgeführt: Gaussian03 (Revision C.02): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen. An den optimierten Strukturen wurden zweite Ableitungen der Energie berechnet, um zu prüfen, ob auf Minima oder Sattelpunkte der Energieoberfläche optimiert wurde. Die Stabilität des Wellenfunktion wurde ebenfalls untersucht. Wurde im Fall einer Instabilität der Geo-

metrie erneut mit dem UB3LYP-Formalismus optimiert, so resultierte eine stabilere Struktur als das Closed-Shell-System. Bei Sattelpunkten wurden IRC-Rechnungen durchgeführt, um mit dem Sattelpunkt verbundene Minima zu finden; b) die berechneten Strukturen wurden mit dem Molden-Programm abgebildet: G. Schaftenaar, J. H. Nordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123–134.

- [5] a) J. Mahnke, A. Zanin, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1447–1454; b) W.-W. du Mont, G. Dobrev, W. Grahn, S. Vollbrecht, T. Gust, J. Mahnke, *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2002**, *177*, 1753–1755 (15th Int. Conf. on Phosphorus Chemistry, Sendai, **2001**, Abstract).
- [6] R. Blachnik, P. Lönnecke, K. Boldt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 659–661.
- [7] Ein entsprechendes AX-Muster ( $\delta(^{31}\text{P}) = +358.0, -27.4$  ppm;  $J=278$  Hz) wird auch beobachtet, wenn die sperrigere Ausgangsverbindung  $[(i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{S}$  mit 1 Äquivalent Schwefel 2 Wochen bei Raumtemperatur gerührt wird.
- [8] Die Zuordnung von **11** wird gestützt durch den Vergleich der  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Daten einer Referenzprobe, die durch Selen-Addition an Di[bis(trimethylsilyl)methyl]diphosphon hergestellt wurde (nach: H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *31*, 81–87).
- [9] Schnelle 1,3-Verschiebung von  $\text{P}(\sigma^2\lambda^3)$  zwischen zwei Chalkogenatomen in einem Iminophosphanyldiselenophosphinat: E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1779–1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1713–1714.
- [10] NMR-Spinsysteme von  $(\text{CH}_2\text{P})_2\text{Se}_3$ : K. Eckstein, M. Schuster, K. Karaghiosoff, *Main Group Chem. News* **1997**, *4*(4), 10–15.
- [11] E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72–73.
- [12] R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4109–4112.
- [13] R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3419–3423.
- [14] E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, *39*, 320–322.
- [15] Die Spinkontamination der UB3LYP-Wellenfunktion beträgt  $S^2=0.50$ .
- [16] D. Sewing, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, D. Lenoir, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1363–1368.
- [17] Bei Umsetzung von **2** mit 4 Äquivalenten Schwefel entsteht **9** als Hauptprodukt.