

Über Phosphazene, LIV¹⁾

Synthese und Struktur von 2,2'-Dimethyl-octaphenyl-2,2'-bi[cyclotri(phosphazen)yl]

Alfred Schmidpeter* und Johann Högel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und

Farid R. Ahmed

Division of Biological Sciences, National Research Council of Canada,
Ottawa, Canada K1A 0R6

Eingegangen am 6. Oktober 1975

Die Titelverbindung **6** wird aus dem Hydrido-cyclophosphazen **1** durch Metallisieren und Umsetzen mit dem Chlor-cyclophosphazen **4** dargestellt. Sie bildet sich auch durch Reduktion von **4** und Disproportionieren des Phosphino-cyclophosphazens **5**. **6** besitzt zentrosymmetrische Struktur (durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt), die sich bezüglich des Ringgerüsts mit $N_3P_3(C_6H_5)_6$ und bezüglich der zentralen Diphosphan-Gruppierung mit $(CH_3)_4P_2S_2$ vergleichen läßt. IR-, ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren werden diskutiert.

Phosphazenes, LIV¹⁾

Synthesis and Structure of 2,2'-Dimethyl-octaphenyl-2,2'-bi[cyclotri(phosphazen)yl]

Metallation of the hydrido-cyclophosphazene **1** and subsequent reaction with the chloro-cyclophosphazene **4** yields the title compound **6**. This is also obtained by reduction of **4** and from the disproportionation of the phosphino-cyclophosphazene **5**. **6** has a centrosymmetric structure (determined by X-ray analysis), which may be compared to that of $N_3P_3(C_6H_5)_6$ in respect to the phosphazene rings and to $(CH_3)_4P_2S_4$ as far as the central diphosphane part is concerned. I. r., ³¹P, and ¹H n. m. r. spectra are discussed.

Ausgehend von den Halogeno-cyclophosphazenen ist in den letzten 50 Jahren eine große Zahl von Cyclophosphazenen mit C-, N-, O- und S-gebundenen Substituenten dargestellt worden. Die Substituenten werden dabei naturgemäß durch eine nucleophile Substitution (1) eingeführt.

Die Hydrido-cyclophosphazene²⁾ eröffnen nun auch die Möglichkeit der elektrophilen Substitution (2) und damit auch die Möglichkeit, andere, vor allem auch weniger elektro-negative Substituenten in das Cyclophosphazen einzuführen. Wir haben sie insbesondere

¹⁾ LIII. Mitteil.: A. Schmidpeter und H. Eiletz, Phosphorus, im Druck. LII. Mitteil.: Lit.⁶⁾

²⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **80**, 197 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 209 (1968); A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary und C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 171 (1972).

barkeit des Chlors in 4 diese Partnerkombination nicht reaktiv genug ist. Die Nucleophilie des prototropen Systems $1 \rightleftharpoons 2$ reicht in Anbetracht der minimalen Beteiligung von 2 nicht aus und kann auch durch Basenkatalyse nicht genügend gesteigert werden. Erst die vollständige Deprotonierung, d. h. die Metallierung des Cyclophosphazens zu 3 bringt den nötigen Nucleophiliezuwachs. Die Metallierung gelingt mit Butyllithium oder mit metallischem Kalium.

3 ist, wie schon $1 \rightleftharpoons 2$, ein ambivalentes Nucleophil, so daß neben der PP-Verknüpfung zu 6 grundsätzlich auch eine PN-Verknüpfung zu 7 denkbar ist. Sie wird jedoch nicht beobachtet, was übrigens auch mit unserer schon früher an offenkettigen, potentiell ambivalenten Phosphor-Stickstoffverbindungen gesammelten Erfahrung in Einklang steht⁵⁾.

Da das Chlor-cyclophosphazen 4 seinerseits aus 1 durch Chlorieren mit CCl_4 leicht zugänglich ist⁶⁾, läuft die beschriebene Synthese darauf hinaus, daß zwei Moleküle 1 zu 6 zusammenoxidiert werden. Aber auch das Gegenstück, die reduktive Verknüpfung zweier Chlor-phosphazene 4 zu 6, läßt sich verwirklichen, nämlich durch Umsetzen von 4 mit Kalium in Dioxan. Zur Reindarstellung von 6 eignet sich am besten die Metallierung von 1 mit Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit 4.

Spektren

Das IR-Spektrum von 6 ist weitgehend deckungsgleich mit dem von 1. Lediglich die charakteristischen Absorptionen der PH-Gruppierung fehlen, und eine mittelstarke Bande bei 388 cm^{-1} ist hinzugetreten. Sie liegt am unteren Ende des für PP-Valenzschwingungen üblichen Bereichs⁷⁾ von 510 bis 390 cm^{-1} und ist auch hier dieser (beim symmetrischen Molekülaufbau von 6 an sich IR-inaktiven) Schwingung zuzuordnen.

Entsprechend der Molekülsymmetrie weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von 6 lediglich zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 2 bei 24.7 und 12.0 ppm feldabwärts von H_3PO_4 auf, die der 2- bzw. 4,6-Stellung zuzuordnen sind. Eine Signalaufspaltung durch PNP-Kopplung wird wie auch bei 1 aufgrund der wenig elektronegativen Substituenten am Phosphor in 2-Stellung nicht beobachtet⁸⁾.

Die Methylprotonen von 6 liefern ein symmetrisches NMR-Signal, das bei starker Dehnung 7 Linien im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 erkennen läßt (Abb. 1). Wenn sie mit allen Phosphorkernen des Moleküls koppeln, bilden sie den X-Teil eines $[\text{X}_3\text{AM}_2]_2$ -Spinsystems. Da ihre Kopplung $J_{\text{MX}'} = J_{\text{PNPPCH}}$ mit dem über 5 Bindungen entfernten peripheren Phosphor des jeweils anderen Rings sicher vernachlässigt werden darf, vereinfacht sich das Spinsystem angenähert zu $[\text{X}_3\text{A}]_2\text{M}_2$. Die Kopplung $J_{\text{MX}} = J_{\text{PNPCH}_2}$, die das $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Multiplett tripleteziert, läßt sich aus dem Spektrum direkt zu 2.0 Hz entnehmen und stimmt mit J_{PNPCH} für 1 (und auch für 4) überein^{2, 6)}. Das $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Multiplett selbst ist „deceptively simple“⁹⁾ und nahezu zum Triplett entartet, so daß sich nur $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| = |J_{\text{PCH}} + J_{\text{PPCH}}|$ daraus zu 9.5 Hz entnehmen läßt. Es weist damit auf eine hohe PP-Kopplung hin, die nicht direkt aus dem Spektrum entnommen werden kann,

⁵⁾ H. Roßknecht, W. P. Lehmann und A. Schmidpeter, *Phosphorus* 5, 195 (1975).

⁶⁾ A. Schmidpeter und H. Eiletz, *Chem. Ber.* 108, 1454 (1975).

⁷⁾ D. E. C. Corbridge, *Top. Phosphorus Chem.* 6, 303 (1969).

⁸⁾ K. Schumann und A. Schmidpeter, *Phosphorus* 3, 51 (1973).

⁹⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* 42, 2275 (1964).

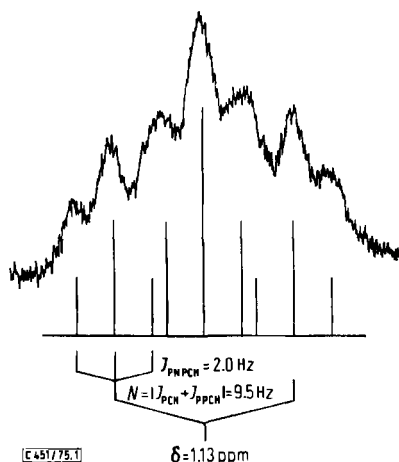


Abb. 1. ^1H -NMR-Signal der Methylprotonen in **6** (in CH_2Cl_2 , i-TMS)

da die $S_0(1)$ -Linien¹⁰⁾ nicht erkennbar sind. Setzt man für J_{PCH} versuchsweise den bei 1 dafür gefundenen Wert²⁾ von $(-)$ 15.1 Hz, so ergibt sich J_{PPCH} zu $(+)$ 5.6 Hz. Da bisher keine PPCH-Kopplungen von Methyl-diphosphan-diiminen berichtet worden sind, fehlt ein unmittelbarer Vergleich für diesen Wert. Er schließt sich aber gut an die etwas besser bekannte PPCH-Kopplung in Methyl-diphosphandisulfiden^{11, 12)} (7.2 und 7.8 Hz) und -diphosphan-iminsulfiden⁵⁾ (6.0 ... 7.4 Hz) an. Aus der angenommenen Aufgliederung von N ergibt sich $L = |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}}| = |J_{\text{PCH}} - J_{\text{PPCH}}| = 20.7$ Hz. Mit dessen Hilfe kann schließlich auch die PP-Kopplung abgeschätzt werden. Aus dem Erscheinungsbild des $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Multipletts folgt durch Vergleich mit berechneten Beispielen⁹⁾, daß $L/|J_{\text{AA}}| = L/|J_{\text{PP}}| < 0.2$ und folglich $J_{\text{PP}} > 100$ Hz.

Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die Moleküle von **6** zentrosymmetrisch aufgebaut sind, entsprechend einer *trans*-Stellung der Methylgruppen an der Diphosphan-Gruppierung. Die beiden durch die Synthese miteinander verknüpften Molekülhälften werden durch das Inversionszentrum im Mittelpunkt der $\text{P}(2) - \text{P}(2')$ -Bindung exakt ineinander übergeführt (Abb. 2). Jeder der beiden Phosphazenenringe besitzt eine schwach ausgeprägte Boot-Konformation. N(1), N(3), P(4) und P(6) sind nahezu (innerhalb ± 0.005 Å) koplanar. Aus dieser Ebene ragen N(5) ein wenig (um 0.11 Å) und P(2) erheblich mehr (um 0.29 Å) heraus, beide auf das Molekülzentrum zu. Die beste Ebene eines jeden Cyclotri(phosphazen)-Rings bildet mit dem einen zur Methylgruppe des gleichen Rings *cis*-ständigen Phenylring einen Torsionswinkel von 87.3° , mit den drei übrigen Torsionswinkel von 54.3 , 50.7 und 58.4° . Dieser Orientierungsunterschied dürfte eher dazu notwendig sein, eine dichte Molekülpackung zu ermöglichen, als daß sie die Folge intramolekularer Behinderungen wäre.

¹⁰⁾ E. G. Finer, R. K. Harris, Mol. Physics **12**, 457 (1967).

¹¹⁾ R. K. Harris und R. S. Hayter, Can. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

¹²⁾ J. Koketsu, M. Okamura und Y. Ishii, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 15 (1971).

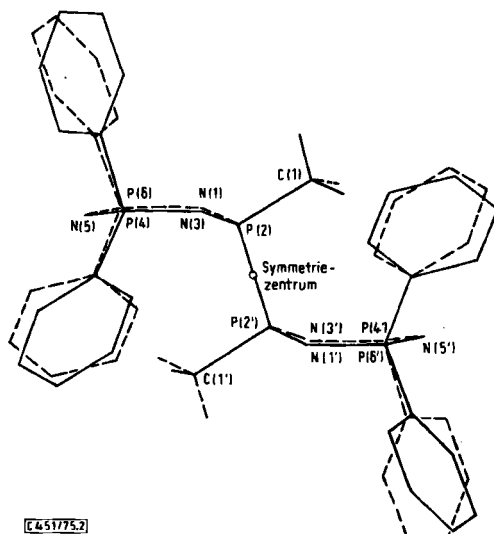


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur auf die Ebene C(1)–P(2)–P(2')–C(1')

Alle PN-Bindungen in **6** sind praktisch gleich lang, im Durchschnitt 1.599(2) Å, entsprechend 1.599 Å im Hexaphenyl-cyclotri(phosphazen)¹³⁾. Das bedeutet, daß die Elektronegativität der Substituentenpaare an allen Phosphoratomen etwa gleich ist. Eine Cyclotri(phosphazen)yl-Hälfte müßte demnach gerade soviel elektronegativer als ein Phenylrest sein, wie ein Phenylrest ($\chi = 2.49$)^{14b)} elektronegativer als ein Methylrest ($\chi = 2.27$)^{14a)} ist. Sie käme somit auf eine Gruppenelektronegativität von 2.7.

Die PP-Bindungslänge in **6** beträgt 2.210(2) Å und ist nahezu gleich der entsprechenden Bindungslänge im Octachlor-2,2'-diphenyl-2,2'-bi[cyclotri(phosphazen)yl]¹⁵⁾. Die Diphosphan-Bindung in einem Bi[cyclotri(phosphazen)yl] ist somit ebenso lang wie in Diphosphandisulfiden (2.21 Å) und länger als in Hypodiphosphaten (2.18 Å)¹⁶⁾.

Die mittleren Innenwinkel im Cyclophosphazen-Ring betragen am Stickstoff 121.0° und am Phosphor 117.3°. Am phenylsubstituierten Phosphor entspricht er wieder genau dem im Hexaphenyl-cyclotri(phosphazen)¹³⁾. Die exocyclischen CPC-Winkel sind mit 104.0(2) und 107.2(2)° deutlich voneinander verschieden, wohl als Folge der unterschiedlichen Orientierung der Phenylringe. Der PPC-Winkel beträgt 104.2(2)°. Die vollständigen Strukturdaten und Einzelheiten der Strukturanalyse werden an anderer Stelle¹⁷⁾ veröffentlicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor J. C. van de Grampel, Groningen, für einen Hinweis im Zusammenhang mit der Strukturdiskussion.

¹³⁾ N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Burnes, *Acta Crystallogr.* **21**, 375 (1966).

¹⁴⁾ J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* ^{14a)} **69**, 3284 (1965); ^{14b)} **70**, 2086 (1966).

¹⁵⁾ H. Zoer und A. J. Wagner, *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 17 (1972).

¹⁶⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 2, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam-London-New York 1974.

¹⁷⁾ F. R. Ahmed, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, im Druck.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen werden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre und in absolutierten und entgasten, mit Schutzgas gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

2,2'-Dimethyl-4,4,4',4',6,6,6'-octaphenyl-2,2'-bi[cyclotri(λ⁵-phosphazen)yl] (6)

a) *Aus 1 mit Butyllithium und 4*: In eine Lösung von 5 mmol **1** in 30 ml Toluol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren in 30 min eine mit Toluol auf 10 ml verdünnte Lösung von 5 mmol Butyllithium in Hexan und rührt noch etwa 30 min weiter. Bereits während der Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag aus und färbt sich die Lösung intensiv gelborange. Nur wenn das Reaktionsgemisch dieses Aussehen annimmt, ist es für die weitere Umsetzung brauchbar. In die so bereitete und auf -78°C gekühlte Suspension der metallierten Zwischenstufe **3** tropft man unter Rühren eine Lösung von 5 mmol **4**⁶⁾ in 20 ml Toluol. Man läßt wieder auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt anschließend 1–2 h zum Rückfluß. Nach etwa 20 min verblaßt die Lösung und wird klar, nach etwa 1 h beginnt sie sich erneut einzutrüben und einen Niederschlag von Lithiumchlorid abzusetzen. Dieser wird nach Erkalten abzentrifugiert (Auswaage angenähert 5 mmol) und die überstehende Lösung eingeeengt. **6** fällt dabei feinkristallin aus und wird aus Methylenchlorid umkristallisiert. Farblose Kristalle (20% Ausb.) vom Schmp. $251-252^{\circ}\text{C}$. **6** ist an der Luft beständig, gut löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Benzol, Toluol, Dioxan, weniger in Acetonitril, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther.

¹H-NMR (CH_2Cl_2): CH_3 $\delta = 1.13$ ppm (m). — ³¹P-NMR: P-4, -4', -6, -6' $\delta = -12.0$ ppm, P-2, -2' $= -24.7$ ppm. Intensitätsverhältnis 2:1. — IR (Nujol-Suspension): 3005, 2985, 2910 (νCH); 1404, 1289 (δCH); 1187, 1165 (νPN); 388 cm^{-1} (νPP). — MS (203 $^{\circ}\text{C}$, 70 eV), Fragment-Ionen mit einer relativen Intensität $>7\%$, ohne Isotopenpeaks: $m/e = 916$ (18%, M^{7+}), 915 (7.3, $\text{M} - \text{H}^{1+}$), 901 (10, $\text{M} - \text{CH}_3^{1+}$), 839 (29, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5^{1+}$), 519 (18), 457 (100), 443 (13, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{7+}$), 441 (13), 382 (7.3), 366 (42, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{7+}$), 321 (13, $\text{N}_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{7+}$), 290 (11), 276 (12, $\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{7+}$), 245 (16, $\text{N}_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}^{7+}$), 200 (16, $\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}^{7+}$), 198 (21, $\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{H}^{7+}$), 185 (21, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{7+}$), 183 (23, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^{7+}$), 122 (26, $\text{NPC}_6\text{H}_5^{7+}$), 82 (28), 80 (28).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6$ (916.8) Ber. C 65.52 H 5.05 N 9.16 P 20.25
Gef. C 65.4 H 5.2 N 9.2 P 19.4
Mol.-Masse 929 (osmometr. in CHCl_3)

b) *Aus 1 mit Kalium und 4*: Man bewegt etliche erbsengroße Stücke blanken Kaliums 10 h lang in einer Lösung von 5 mmol **1** in etwa 50 ml Dioxan. An der Kaliumoberfläche entwickelt sich Wasserstoff und bilden sich dunkelblaugüne Schlieren, die sich in der Reaktionsmischung auflösen und diese orangebraun färben. Bei Reaktionsende ist ein feiner weißer Niederschlag entstanden, die überstehende Lösung ist hellbraun. Die unverbrauchten Kaliumstückchen werden daraus mit der Pinzette entfernt. In die Suspension der metallierten Zwischenstufe **3** tropft man unter Rühren bei Raumtemp. in etwa 30 min eine Lösung von 5 mmol **4** in 10 ml Benzol. Die Reaktionsmischung wird dabei langsam fast farblos und klar (das entstandene Kaliumchlorid bleibt gelöst). Die NMR-Spektren einer entnommenen, eingedampften und in Methylenchlorid aufgenommenen Probe zeigen in der Hauptsache die für **6** charakteristischen Signale (s. o.).

c) *Aus 4 mit Kalium*: Man bereitet aus 5 mmol blankem Kalium in 50 ml Dioxan unter Erhitzen zum Rückfluß und heftigem Rühren eine Suspension aktiven Kaliums, in die man unter weiterem Erhitzen zum Rückfluß und Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 5 mmol **4** in 10 ml Benzol tropft. Während der Zugabe der ersten Hälfte von **4** wird die Reaktionsmischung zunehmend braun, hellt sich jedoch bei Zugabe der anderen Hälfte wieder auf. Kaliumchlorid fällt nur bei Verwendung eines

höheren Benzol/Dioxan-Verhältnisses aus. Die NMR-Spektren einer eingedampften und in Methylenchlorid aufgenommenen Probe zeigen in der Hauptsache die für **6** charakteristischen Signale (s. o.).

Strukturanalyse von 6: Die Röntgenstrukturanalyse basiert auf 3937 beobachteten Reflexen, gemessen auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung und Nb-Filter. Die Struktur wurde nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate über Matrixberechnung durch Blockdiagonalisierung zu $R = 0.038$ verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert.

Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: $a = 10.925(2) \text{ \AA}$, $b = 13.609(2) \text{ \AA}$, $c = 8.274(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.55(5)^\circ$, $\beta = 94.28(5)^\circ$, $\gamma = 106.24(5)^\circ$; $V = 1176.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; $D_{\text{ber.}} = 1.293 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{gem.}} = 1.290 \text{ g cm}^{-3}$.

[451/75]