

NOTIZEN

Das 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphetium-Kation

The 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphetium Cation
Ekkehard Fluck^{a,*}, Gernot Heckmann^b und Karsten Lange^b

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt am Main

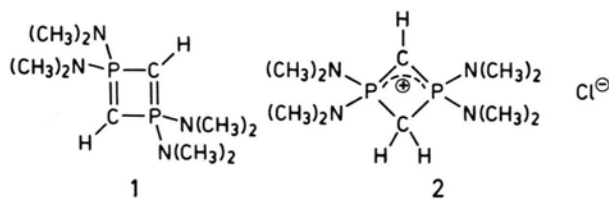
^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. **48b**, 1149–1150 (1993); eingegangen am 26. Februar 1993

λ^5 -1,3-Diphosphetium Cation, NMR Spectra, X-Ray

Preparation and properties of the λ^5 -1,3-diphosphetium cation are described. The NMR data and some results of the X-ray structural analysis are discussed.

Es ist von uns schon früher darauf hingewiesen worden, daß sich das chemische Verhalten des 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphets **1** am besten als Doppel-Ylid mit zwei Carbanionen beschreiben läßt [1–4]. Mit Säuren tritt Protonierung zum entsprechenden Diphosphetium-Kation ein. Setzt man mit der äquivalenten Menge HCl in Benzol um, so bildet sich 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphetiumchlorid **2**, eine farblose kristalline Substanz, die bei 116–118 °C schmilzt. Das entsprechende Bromid **3** wurde bei der Umsetzung von **1** mit ω -Bromstyrol isoliert [5]; HCN ist dagegen kein ausreichender Protonendonor mehr [6].



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/93/0800-1149/\$ 01.00/0

NMR-Spektren von 2

Die $^1J(\text{PC})$ -Triplettaufspaltungen der Signale der beiden Kohlenstoffatome C¹ und C² (Numerierung der Atome s. Tab. I) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegen die Ringstruktur der Titelverbindung **2**. Aus DEPT-Messungen folgt, daß an C¹ und C² ein bzw. zwei Wasserstoffatome direkt gebunden sind. Dies erklärt die extrem unterschiedlichen Beträge der geminalen Kopplungskonstanten $^2J(\text{PH}^a)$ und $^2J(\text{PH}^b)$, von denen letztere und die entsprechende PH-Kopplung des Edukts **1** (0,37 Hz [8]) vergleichbar groß sind (s. Tab. I). Der im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum gefundene relativ große $^4J(\text{H}^a\text{H}^b)$ -Betrag ist ebenfalls mit einem Vierring vereinbar, da die beiden möglichen Inter-ring-Kopplungswege zwischen dem Methin- und den Methylenwasserstoffatomen zu einer Vergrößerung dieser long range-Kopplung führen sollten. Verglichen mit den entsprechenden Daten von **1** ist $\delta^{31}\text{P}$ von **2** um 12 ppm nach höheren Feldstärken verschoben, während $\delta^{13}\text{C}^1$ und $\delta^1\text{H}^a$ bei einem um ca. 22 ppm bzw. 1 ppm tieferen Feld zu finden sind. Dieser Befund bedeutet eine – für das Ion **2** zu erwartende – Abnahme des carbanionischen Charakters von C¹, wobei negative Ladung auf die beiden Phosphoratome des Heterocyclus verlagert wird. Auffallend ist der Unterschied von 50 Hz bei $^1J(\text{PC}^i)$, $i = 1, 2$, der durch den geringeren s-Anteil in den P–C²-Bindungsoberitalen entsteht.

Tab. I. NMR-Parameter der Titelverbindung **2** bei 300 K, Lösungsmittel THF- d_6 , Konzentration 20 Gew.-%.

| δ/ppm^a | $^nJ/\text{Hz}$, $n = 1-4$ | | | |
|-----------------------|-----------------------------|------|-----------|--|
| | | | | |
| ^{31}P : | | 36,9 | $n = 1$: | PC ¹ 117,4 PC ² 67,4 |
| ^{13}C : | C ¹ | 30,0 | $n = 2$: | PH ^a <0,2 PH ^b 16,4 |
| | C ² | 29,2 | | |
| | C ³ | 36,9 | | |
| ^1H : | H ^a | 1,74 | $n = 4$: | H ^a H ^b 1,7 ^b |
| | H ^b | 3,41 | | |
| | H ^c | 2,71 | | |

^a Meßfrequenzen ^{31}P : 81,015 MHz; ^{13}C : 50,323 MHz; ^1H : 200,133 MHz. Digitale Auflösung: 0,1 Hz/pkt; ^b aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

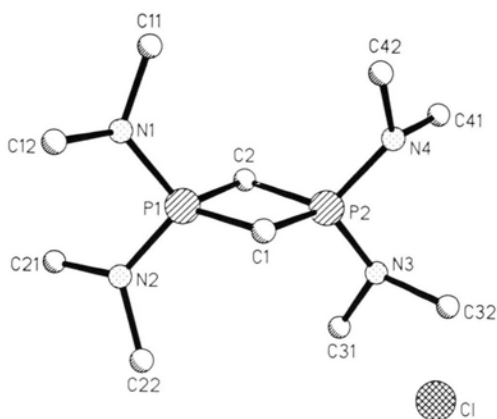


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** [10]. Die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des Vierrings: Methin-C(1)-P(1) 168,9(4); C(1)-P(2) 168,4(4); Methylen-C(2)-P(1) 181,6(3); C(2)-P(2) 181,1(3); C(1)-P(1)-C(2) 89,1(2); C(1)-P(2)-C(2) 89,4(2); P(1)-C(1)-P(2) 95,0(2); P(1)-C(2)-P(2) 86,5(1).

Im E.I.-Massenspektrum (20 eV; 470 K) von **2** findet man wegen HCl-Abspaltung die Masse von **1** als Hauptpeak; die Fragmentierung entspricht jener von **1** [7].

Der Vergleich der Molekülstrukturen von **1** [7] und von **2** [10] (s. Abb. 1) zeigt, daß der viergliedrige Ring des Diphosphetium-Kations im Gegensatz zu dem von **1** nicht mehr völlig eben ist. Der Winkel zwischen den durch die Atome P1-C1-P2 einerseits und P1-C2-P2 andererseits definierten Ebenen beträgt $1,3^{\circ}$ (Numerierung der Atome s. Abb. 1). Bemerkenswert sind die Veränderungen der Bindungslängen beim Übergang von **1** nach **2**. Die P-CH₂-Bindungslänge in **2** ist erwartungsgemäß wesentlich größer (s. Abb. 1) als die P-CH-Bindungslänge in **1** (172,5 pm; [7]). Letztere ist in **2** jedoch erheblich kleiner als in **1** (s. Abb. 1). Dies kann so interpretiert werden, daß die Bindungsordnung in **2** größer als in **1** ist, d. h.

die Bindungsverhältnisse in **2** näher an denen eines Carbodiphosphorans sind. Diese Interpretation wird durch die $^1J(\text{PC}^1)$ -Beträge von **1** und **2** bestätigt; bei **1** wurde mit 97,3 Hz [7] ein um 20,1 Hz kleinerer Wert ermittelt (s. Tab. I).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Feinvakuumanlage erlaubte, die Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem AM 200-NMR-Spektrometer mit Tripelresonanzkanal der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH Rheinstetten, aufgenommen. Für die Referenzierung der chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ wurde 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure, für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^1\text{H}$ jeweils TMS mit der üblichen Vorzeichenkonvention verwendet. Das Massenspektrum wurde mit einem MAT 711-Spektrometer der Fa. Varian registriert [9].

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumchlorid (2)

In eine Lösung von 3,5 g (13 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **1** in 50 ml Benzol wird unter Rühren HCl-Gas eingeleitet, das aus einer homogenen Schmelze von 1,2 g (21 mmol) wasserfreiem NaCl und 4,0 g (33 mmol) wasserfreiem Natriumhydrogensulfat freigesetzt wird. Nach Beendigung der Gasentwicklung entfernt man nach 1-stündigem weiteren Rühren das Lösungsmittel. Der zurückbleibende Feststoff wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und daraus mehrmals bei 0 $^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Ausbeute: 2,34 g **2**, d. s. 60% d. Th. Schmp. 116–118 $^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cl}$ (300,75)

| | | | | |
|------|--------|-------|--------|-----------|
| Ber. | C 39,9 | H 9,0 | N 18,6 | Cl 11,8%, |
| Gef. | C 40,5 | H 9,5 | N 17,6 | Cl 11,5%. |

- [1] B. Neumüller und E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur* **29**, 23 (1986).
 [2] T. Veszprémi, R. Gleiter, E. Fluck, J. Svára und B. Neumüller, *Chem. Ber.* **121**, 2071 (1988).
 [3] W. Plass, G. Heckmann und E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **55**, 19 (1991).
 [4] E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann und H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **612**, 56 (1992).
 [5] E. Fluck, G. Heckmann, M. Westerhausen, W. Schwarz und K. Lange, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, im Druck.
 [6] E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, H. Borrmann und A. Obermeyer, *Heteroatom Chem.* **2**, 593 (1991).

- [7] J. Svára, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
 [8] E. Fluck, B. Neumüller und H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **576**, 81 (1989).
 [9] Herrn Dr. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.
 [10] K. Peters, E.-M. Peters und K. Lange, *Z. Kristallogr.*, im Druck; die Darstellung von **2** wurde irrtümlich unrichtig wiedergegeben (vgl. Experimenteller Teil).