Beiträge zur Chemie des Phosphors, 85 [1, 2]

Synthese und Eigenschaften der Diphosphirane $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ und $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 85 [1, 2]

Synthesis and Properties of the Diphosphiranes $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ and $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$

Marianne Baudler und Franz Saykowski

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **33b**, 1208–1213 (1978); eingegangen am 24. Juli 1978

Diphosphiranes, Diphosphacyclopropanes, P_2C -Heterocycles, Cyclocarbaphosphanes, Heterocyclophosphanes

The first three-membered P_2C heterocycles, 1,2-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-diphosphirane, $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ (**1**), and 1,2-di-*tert*-butyl-diphosphirane, $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$ (**2**), were synthesized by [2 + 1] cyclocondensation reactions of $\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ with 2,2-dichloropropane and dichloromethane, respectively. Both compounds could be isolated in a pure state by vacuum distillation. Whereas **1** is surprisingly stable under inert conditions, **2** dimerizes already at room temperature to form the six-membered cyclocarbaphosphane 1,2,4,5-tetra-*tert*-butyl-cyclo-3,6-dicarba-1,2,4,5-tetraphosphane, $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2$ (**3**). The diphosphiranes **1** and **2** were characterized by elemental analysis, osmometric molecular mass determination, mass, NMR, and IR spectra. The *t*-butyl groups are situated on opposite sides of the P_2C ring, whereas the dimeric compound **3** possesses an "all-*trans*" configuration of the organyl substituents.

Nachdem wir kürzlich über den spektroskopischen Nachweis eines Diphosphirans (Diphosphacyclopropan), nämlich von $(\text{PPh})_2\text{CMe}_2$, berichten konnten [3], interessierte die Frage, ob Verbindungen mit P_2C -Ringgerüst auch in Substanz isolierbar sind.

Cyclopropan Phosphiran Diphosphiran Cyclotriphosphan

Die Diphosphirane waren in der Reihe der Dreiring-Verbindungen als einzige bislang präparativ noch nicht zugänglich; Phosphirane [4, 5] und Cyclotriphosphane [6–8] konnten bereits synthetisiert und eingehender untersucht werden. Im folgenden wird über die ersten in Substanz darstellbaren Verbindungen mit P_2C -Ringgerüst, das 1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-diphosphiran, $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ (**1**), und das 1,2-Di-*tert*-butyl-diphosphiran, $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$ (**2**), berichtet.

Präparative Ergebnisse

Die Diphosphirane gehören zur Klasse der Cyclocarbaphosphane $(\text{PR})_{n-x}(\text{CR}'_2)_x$ [1, 9–14]. Sie sollten

daher nach dem allgemeinen Darstellungsverfahren für diese Verbindungen [1, 9–11, 13, 14] durch Reaktion von Dialkali-diorganyl-diphosphiden, $\text{M}^1(\text{R})\text{P}-\text{P}(\text{R})\text{M}^1$, mit geminalen Dihalogalkanen zugänglich sein. Entsprechende Umsetzungen von $\text{K}_2(\text{PR})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) mit Methylenchlorid in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel hatten jedoch ergeben, daß im wesentlichen die beständigen Fünfring-Monocarbaphosphane $(\text{PR})_4\text{CH}_2$ gebildet werden [13, 15]. Die erwarteten Diphosphirane lagern sich demnach in Gegenwart der nucleophilen Phosphide $\text{K}_2(\text{PR})_2$ und/oder des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran rasch in die thermodynamisch und kinetisch stabilen Fünfring-Verbindungen um. Dagegen konnte nach der Reaktion von $\text{K}_2(\text{PPh})_2$ mit 2,2-Dichlorpropan in *n*-Pentan (-30°C) die Bildung des Diphosphirans $(\text{PPh})_2\text{CMe}_2$ spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden [3]. Durch das unpolare Lösungsmittel *n*-Pentan, in dem das eingesetzte Phosphid überdies nahezu unlöslich ist, wird die Umlagerungsgeschwindigkeit des gebildeten Diphosphirans demnach merklich verlangsamt. Eine weitere Erhöhung der kinetischen Stabilität des P_2C -Ringgerüsts war aufgrund unserer Erfahrungen bei den Cyclotriphosphanen [6–8] aber vor allem auch von der Einführung großvolumiger Substituenten – insbesondere am Phosphor – zu erwarten.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

Zur Gewinnung von relativ beständigen Diphosphiranen erschien daher die [2+1]-Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-diphosphid [16] mit geminalen Dichloralkanen in unpolaren Solventien besonders aussichtsreich.

Wir fanden, daß bei der Cyclisierungsreaktion von $K_2(t\text{-BuP})_2$ mit 2,2-Dichlorpropan bzw. Dichlormethan in *n*-Pentan oder Toluol im Temperaturbereich von -100 bis $+25$ °C die Diphosphirane $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ (**1**) bzw. $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$ (**2**) in guten Ausbeuten gebildet werden:

Die Reaktion läßt sich bei Zugabe des Dichloralkans zur Suspension des Diphosphids an einer Farbänderung des Reaktionsgemischs von gelb über grün nach grünlich-weiß verfolgen. Die Diphosphirane **1** und **2** sind $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch durch Singuletts bei $-91,7$ bzw. $-168,8$ ppm [17] nachweisbar (siehe weiter unten). Daneben entstehen in beiden Fällen größere Mengen von Tetra-*tert*-butyl-cyclotetraphosphan, $(t\text{-BuP})_4$ [18]. Während dieses Homocyclophosphan bei der Synthese von **1** praktisch als einziges Nebenprodukt (≈ 20 Mol% bei -78 °C) auftritt, liegt bei der Synthese von **2** ein relativ komplexes Reaktionsgemisch vor: Außer **2** und $(t\text{-BuP})_4$ (Molverhältnis etwa 2:1 bei -78 °C) sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch noch merkliche Mengen der beiden Fünfring-Carbaphosphane $(t\text{-BuP})_4\text{CH}_2$ [13] und $(t\text{-BuP})_3(\text{CH}_2)_2$ (mit zwei isolierten Methylengruppen) [19] sowie etwas $(t\text{-BuP})_3$ [6] nachweisbar. In polaren Solventien (Tetrahydrofuran) ist der Anteil an $(t\text{-BuP})_4$ in beiden Fällen deutlich größer.

Zur präparativen Gewinnung der Diphosphirane **1** und **2** wird zweckmäßigerweise das in *n*-Pentan suspendierte Diphosphid mit einem Überschuß des im gleichen Solvens gelösten Dichloralkans bei 0 – 20 °C vollständig umgesetzt (Einzelheiten siehe „Experimentelles“). Nach rascher Abtrennung von Kaliumchlorid und Abziehen des Solvens können die Diphosphirane **1** und **2** durch Hochvakuumdestillation rein erhalten werden (Ausbeute 33 bzw. 11%).

Eigenschaften, Spektren und Struktur von $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ (**1**) und $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$ (**2**)

1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-diphosphiran (**1**) (Sdp. 33 – 34 °C/ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) und 1,2-Di-*tert*-butyl-diphosphiran (**2**) (Sdp. $26,5$ °C/ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Während **1** unter Inertgas bei Raumtemperatur monatelang beständig ist und ohne erkennbare Zersetzung kurzzeitig sogar auf 200 °C erhitzt werden kann, dimerisiert **2** bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden weitgehend zu der Sechsring-Verbindung 1,2,4,5-Tetra-*tert*-butyl-cyclo-3,6-dicarba-1,2,4,5-tetraphosphan, $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2$ (**3**). Dieser Vorgang ist nicht reversibel; er kann durch Verdünnung mit Pentan bzw. Benzol verlangsamt oder durch Abkühlung von **2** auf -78 °C gestoppt werden. **1** und **2** werden durch Luftsauerstoff rasch oxydiert, sind aber nicht selbstentzündlich. Sie mischen sich in jedem Verhältnis mit *n*-Pentan, Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran. Beide Diphosphirane wurden durch Elementaranalyse (bei **2** als Dimeres), osmometrische Molmasse-Bestimmung, Massenspektrum, Molekülschwingungsspektren und Kernresonanzspektren eindeutig als Verbindungen mit P_2C -Ringgerüst charakterisiert.

Die Bestimmung der Molmassen von **1** und **2** (osmometrisch in Benzol bei 25 °C) ergab die Werte 216 (theor. für **1**: 218,3) bzw. 196 (theor. für **2**: 190,2). In Übereinstimmung damit entspricht im Massenspektrum von **1** (15 eV, ohne Zusatzheizung, Substanz mit A-Kohle vermischt) die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen und zugleich dem Basispeak des Spektrums (m/e 218, I_{rel} 100) dem Molekülion $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2^+$. Die Fragmentierung verläuft analog zum $(t\text{-BuP})_3$ [6] bevorzugt unter sukzessiver Abspaltung der *tert*-Butylgruppen und Wasserstoffeffang der gebildeten Ionen [Signale für $t\text{-BuP}_2\text{CMe}_2\text{H}^+$ (162, 59) und $\text{P}_2\text{CMe}_2\text{H}_2^+$ (106, 60)]. Außerdem erscheint ein intensiverer Peak für das Ion C_4H_9^+ (57, 58). Das Feldionisations-Massenspektrum von **2** (ohne Probenheizung, Substanz mit A-Kohle vermischt) zeigt nahezu ausschließlich die Signalgruppe für das Molekülion $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2^+$ (Hauptpeak m/e 190, I_{rel} 100). Daneben ist nur noch das Fragmention C_4H_9^+ (57, 24) mit merklicher Intensität beobachtbar. Hinweise auf das Dimere $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2^+$ (380) konnten nicht gefunden werden, auch nicht bei Anregung durch Elektronenstoßionisation (15 eV); im letzteren Fall dominiert das

durch Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe und Wasserstoffeinfang gebildete Ion $t\text{-BuP}_2\text{CH}_2\text{H}^+$ (134, 100).

Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen erwartungsgemäß weitgehende Ähnlichkeit mit dem von $(t\text{-BuP})_3$ [6]. Im langwelligen Bereich treten jedoch zusätzliche schwache Banden bei 487 cm^{-1} (**1**) bzw. 495 und 408 cm^{-1} (**2**) auf, während die mittelstarken Absorptionen von $(t\text{-BuP})_3$ bei 393 und 322 cm^{-1} fehlen. Im Spektrum von **2** sind außerdem vier mittelstarke Banden bei 875 , 867 , 792 und 780 cm^{-1} für die $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Gruppierung [20, 13] vorhanden. Sie werden mit fortschreitender Dimerisierung von **2** zunehmend schwächer und verschwinden schließlich vollständig, während gleichzeitig zwei intensive Absorptionen und eine mittelstarke Bande bei 766 und 717 bzw. 628 cm^{-1} für **3** (siehe weiter unten) in Erscheinung treten. Ähnliche charakteristische Veränderungen bei der Umwandlung von **2** in **3** sind auch im Raman-Spektrum feststellbar, so daß die Molekülschwingungsspektren – neben dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum – eine einfache Identifizierung von **3** neben **2** ermöglichen.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Diphosphirane weisen jeweils ein Singulett in dem für Cyclotriphosphane [6–8] charakteristischen Hochfeldbereich auf. Die chemischen Verschiebungen betragen:

- 1:** $\delta(^{31}\text{P}) = -91,7\text{ ppm}$ (7-proz. in C_6H_6);
2: $\delta(^{31}\text{P}) = -168,8\text{ ppm}$ (4-proz. in C_6H_6).

Während der Wert für **1** fast genau in der Mitte zwischen den chemischen Verschiebungen der P_A - und P_B -Kerne von $(t\text{-BuP})_3$ ($-71,0$ bzw. $-109,6\text{ ppm}$ [6]) liegt, ist das Signal der H-substituierten Verbindung **2** um 77 ppm zu höherem Feld verschoben; es liegt damit im gleichen Bereich wie das Singulett der P_2B -Dreiringverbindung $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ ($-159,2\text{ ppm}$ [21]). Eine signifikante Abhängigkeit der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von den Substituenten am Dreiring wurde bereits bei den Monophosphiranen [5] und – in abgeschwächter Form – auch bei den Cyclotriphosphanen [6–8] beobachtet. Sie ist ein Indiz für eine zunehmende Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel (im vorliegenden Fall der CPC-Winkel) am Phosphor (Entschirmung der P-Kerne) bei wachsender sterischer Behinderung des an Phosphor gebundenen Substituenten durch *cis*-ständige Organylgruppen. Hinzu kommt, daß bei **1** die geminalen Methylgruppen eine Verkleinerung des endo-

cyclischen PCP-Winkels und damit eine Vergrößerung der entsprechenden CPP-Winkel im Vergleich zu **2** verursachen.

Die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen jeweils ein Singulett für die *tert*-Butylgruppen (**1**: $1,30\text{ ppm}$; **2**: $1,04\text{ ppm}$) und ein weiteres Singulett für die Substituenten am Ringkohlenstoff (**1**: $1,81\text{ ppm}$; **2**: $1,18\text{ ppm}$). Daraus ergibt sich, daß die *tert*-Butylgruppen in **1** und **2** – ebenso wie bei $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ [21] – auf unterschiedlichen Seiten der Dreiringebene liegen.

Diese Anordnung wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tab. I) bestätigt. Bei gleichzeitiger Entkopplung der ^1H - und ^{31}P -Kerne beobachtet man für **1** vier und für **2** drei Singuletts. Die Zuordnung der Signale gemäß Tab. I ergibt sich aufgrund der relativen Intensitäten, der chemischen Verschiebungen und der Aufspaltungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch C–P-Kopplung bzw. bei „off resonance“-Entkopplung der Protonen. Bemerkenswert ist bei **1** die Tieffeldverschiebung des Signals für das Ringkohlenstoffatom gegenüber **2**. Sie ist etwa doppelt so groß wie die entsprechende Verschiebung im 1.1-Dimethylcyclopropan [22]. Dies dürfte im wesentlichen auf die sterische Wechselwirkung der Methylgruppen von **1** mit den sperrigen *cis*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten zurückzuführen sein. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung der Methylenprotonen in **2** ist etwa gleich groß wie im Cyclopropan ($160,45\text{ Hz}$ [23]). Es ist daher anzunehmen, daß die betreffenden C–H-Bindungen einen ähnlich hohen s-Anteil wie im Homocyclohexen [24] aufweisen.

Tab. I. ^{13}C -NMR-Parameter^a von $(t\text{-BuP})_2\text{CMe}_2$ (**1**), $(t\text{-BuP})_2\text{CH}_2$ (**2**) und $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2$ (**3**) in C_6D_6 (**1**: ≈ 70 -proz., **2**: ≈ 50 -proz., **3**: ≈ 10 -proz.) bei 302 K .

	1	2	3
$\delta\left(\begin{array}{c} \text{:P} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{:P} \end{array}\right)$	36,2	6,2	8,7
$\delta(\text{:PC}(\text{CH}_3)_3)$	31,9	29,7	29,4
$\delta(\text{:PC}(\text{CH}_3)_3)$	29,4	25,9	29,8
$\delta(\text{:C}(\text{CH}_3)_2)$	27,7	—	—
$^1J_{\text{CP}}\left(\begin{array}{c} \text{:P} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{:P} \end{array}\right)$	55,9	53,0	45,6 ^b
$^1J_{\text{CH}}(\text{:CH}_2)$	—	157,8	129,4

^a δ -Werte in ppm gegen TMS; Kopplungskonstanten in Hz; ^b $^1J_{\text{CP}} + ^2J_{\text{CPP}}$.

Die Gesamtheit der analytischen und spektroskopischen Befunde bestätigt das Vorliegen der Diphosphirane **1** und **2**. Beide Verbindungen müssen aufgrund der *trans*-Stellung der Substituenten am Phosphor jeweils in zwei Enantiomeren auftreten, die jedoch spektroskopisch nicht unterscheidbar sind.

Eigenschaften, Spektren und Struktur von $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2$ (**3**)

Das aus dem Diphosphiran **2** bei Raumtemperatur in quantitativer Reaktion entstehende 1.2.4.5-Tetra-*tert*-butyl-cyclo-3.6-dicarba-1.2.4.5-tetraphosphan (**3**) bildet farblose, nadelförmige Kristalle (Schmp. 141–143 °C, geschl. Rohr), die unter Inertgas beständig sind. Sie lösen sich in *n*-Pentan, Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran. Durch Luft-sauerstoff erfolgt Oxydation, in Lösung rascher als im festen Zustand.

Die Molmasse (theor. für $(t\text{-BuP})_4(\text{CH}_2)_2$: 380,4) ergab sich aus dem Massenspektrum (12 eV, ohne Zusatzheizung), in dem die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen (Hauptpeak m/e 380, I_{rel} 27) dem Molekülion entspricht. Als Basispeak tritt das Fragmentation $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ (323, 100) auf; außerdem erscheinen noch etwas intensivere Signale für die Ionen $(t\text{-BuP})_3\text{CH}_2^+$ (278, 13), $\text{M}^+ - 3\text{C}_4\text{H}_9$ (209, 14) und $\text{CH}_3\text{P}_4(\text{CH}_2)_2^+$ (167, 15). Eine symmetrische Spaltung von **3** unter Bildung des Ions von **2** (190) konnte auch bei höherer Ionisierungsenergie (20 eV) nicht beobachtet werden.

Die für **3** typischen IR-Banden im Bereich zwischen 800 und 600 cm^{-1} sind bereits im Zusammenhang mit der IR-spektroskopischen Differenzierung von **2** und **3** weiter oben angegeben; außerdem tritt eine charakteristische Bande mittlerer Intensität bei 1085 cm^{-1} auf.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** beobachtet man ein scharfes Singulett bei $\delta = -26,2$ ppm, das in dem für Sechsringverbindungen charakteristischen Bereich [25, 26] liegt und praktisch lagegleich mit dem ^{31}P -NMR-Signal von 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclo-3.6-dicarba-1.2.4.5-tetraphosphan [11] ist. Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die *tert*-Butylgruppen (1,37 ppm) und ein weiteres für die Methylenprotonen (2,02 ppm), während im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum drei Singulets mit den in Tab. I angegebenen chemischen Verschiebungen auftreten. Diese Befunde sind nur mit der symmetrischen Konstitution

vereinbar. Aus den beiden Singulets im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum für die CH_2 -Protonen geht hervor, daß jeweils die beiden, einer CH_2 -Gruppe benachbarten *t*-Butylsubstituenten *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Die dann noch verbleibenden zwei Konfigurationsisomeren, bei denen die *t*-Butylgruppen unmittelbar benachbarter P-Atome entweder auf der gleichen Seite oder auf unterschiedlichen Seiten des PCPPCP-Ringes liegen, sind NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar; doch liegt wahrscheinlich das „*all-trans*“-Isomer vor, das aus sterischen Gründen bevorzugt sein sollte. Bei dieser Konfiguration kann **3** in Lösung entweder in der symmetrischen Twist-Konformation mit äquatorialer Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten vorliegen oder aber in der Sesselkonformation, wobei die Methylenprotonen durch schnelle Ringinversion äquivalent werden; letzteres dürfte aus sterischen Gründen und im Hinblick auf die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare wahrscheinlicher sein.

Diskussion der Ergebnisse

Mit den Diphosphiranen **1** und **2** sind die ersten Verbindungen mit P_2C -Ringgerüst synthetisiert worden. Damit stehen in der Reihe der C_3 - bis P_3 -Ringverbindungen beide heterocyclische Zwischenglieder für vergleichende Studien zur Verfügung. **1** und **2** sind – neben dem zur gleichen Zeit in unserem Arbeitskreis synthetisierten Diphosphaboriran $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ [21] – die ersten präparativ zugänglichen Dreiring-Heterocyclophosphane $(\text{PR})_2\text{ER}'_n$ ($\text{E} = \text{Heteroatom}$; $n = 0, 1, 2$). Da die [2+1]-Cyclokondensation unter Bedingungen, bei denen Ringumlagerungsreaktionen zurückgedrängt werden, ein allgemeines Syntheseverfahren für diese Verbindungsklasse ist, wird in Kürze über weitere Vertreter mit anderen Heteroatomen E berichtet werden.

Als Dreiring-Verbindungen aus Elementen der zweiten und dritten Periode sind die Diphosphirane **1** und **2** bemerkenswert beständig. Dies ist im wesentlichen auf die sperrigen *t*-Butylsubstituenten am Phosphor zurückzuführen, welche die Reaktivität der freien Elektronenpaare erheblich einschrän-

ken und damit eine kinetische Stabilisierung gegen Ringumwandlungen in höhergliedrige Cyclocarba-phosphane bewirken. Daß aber auch die Substituenten am Kohlenstoff die relative Stabilität des P_2C -Ringgerüsts maßgeblich beeinflussen, ist daraus ersichtlich, daß nur bei der H-substituierten Verbindung **2** eine Dimerisierung beobachtet werden konnte. Die besondere Stabilität von **1** beruht zweifellos auf einer sehr weitgehenden Abschirmung des Dreiringgerüsts durch sämtliche Substituenten.

Aus den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Parametern von **1** und **2** geht hervor, daß die Bindungswinkel in beiden Diphosphiranen deutlich voneinander verschieden sind; dies könnte eine weitere Ursache für die unterschiedliche Fähigkeit zur Dimerisierung sein.

Bei der Umwandlung von **2** konnten neben der Dimerisierung zu **3** keine weiteren Abbaureaktionen beobachtet werden; insbesondere findet keine Spaltung von $P-C$ -Bindungen wie beim Phosphiran [4] statt. Die Bildung von **3** dürfte intermolekular über einen Mehrzentrenmechanismus, bevorzugt vom Vierzentrentyp, unter ausschließlicher Beteiligung von $>P-P<$ -Gruppen erfolgen, wie er schon für die Ringerweiterungsreaktionen von Cyclotriphosphanen [7] und die Bildung von gemischt-substituierten Cyclopentaphosphanen [27] von uns angenommen worden ist. Dies steht mit der Erhaltung der Konfiguration an den P-Atomen beim Übergang von **2** nach **3** im Einklang.

Die nähere Untersuchung des reaktiven Verhaltens von **1** und **2** ist im Gange.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH5 der Fa. Varian MAT, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 457 und die NMR-Spektren mit den Bruker-Kernresonanzspektrometern WP 60 (^{31}P) und HX 90 E (^{13}C) bzw. einem modifizierten KIS 2-Gerät der Fa. Spectrospin (1H) aufgenommen.

1.2-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-diphosphiran (**1**)

Eine Lösung von 3,6 g (32 mmol, Überschuß) 2,2-Dichlorpropan in 15 ml *n*-Pentan wird bei 0 °C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min zu einer Suspension von 4,3 g (14,8 mmol) $K_2(t-BuP)_2 \cdot x THF$ ($x \approx 0,5$) [16] in 60 ml *n*-Pentan getropft. Dabei tritt kurz nach Reaktionsbeginn Grünfärbung auf. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 15 h unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt; anschließend ist das Reaktionsgemisch grünlich-weiß gefärbt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht 3-mal mit je 15 ml *n*-Pentan nach und zieht nach Vereinigung des Filtrats und der Waschflüssigkeit das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Die Isolierung von **1** erfolgt durch Destillation des Rückstandes über eine Mikro-Zincke-Apparatur im Hochvak.; Ausbeute 1,06 g reines $(t-BuP)_2CMe_2$ (**1**) vom Sdp. 33–34 °C/5 · 10⁻³ Torr (32,8%, bezogen auf eingesetztes Phosphid).

$C_{11}H_{24}P_2$ (218,3)

Ber. C 60,53 H 11,08 P 28,38,

Gef. C 60,40 H 10,84 P 28,36.

Mol.-Masse 216 (osmometr. in Benzol bei 25 °C).

1.2-Di-tert-butyl-diphosphiran (**2**)

5,6 g (66 mmol, Überschuß) Dichlormethan in 20 ml *n*-Pentan werden wie bei **1** zu 13 g (44,8 mmol) $K_2(t-BuP)_2 \cdot x THF$ ($x \approx 0,5$) in 250 ml *n*-Pentan getropft; dann wird 30 min bei 0 °C und 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man filtriert das schwach grüne Reaktionsgemisch, wäscht den Niederschlag 3-mal mit je 20 ml *n*-Pentan und zieht nach Vereinigung des gelben Filtrats und der Waschflüssigkeit das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. vollständig ab. Der rote Rückstand wird im Hochvak. über eine Mikro-Zincke-Apparatur destilliert; Ausb. 0,96 g reines $(t-BuP)_2CH_2$ (**2**) vom Sdp. 26–28 °C/5 · 10⁻³ Torr (11,3%, bezogen auf eingesetztes Phosphid).

$C_9H_{20}P_2$ (190,2)

Mol.-Masse 196 (osmometr. in Benzol bei 25 °C).

Elementaranalyse als Dimeres **3**:

$C_{18}H_{40}P_4$ (380,4)

Ber. C 56,83 H 10,60 P 32,57,

Gef. C 56,93 H 10,40 P 32,43.

Mol.-Masse 380 (massenspektrometr.).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

[1] 84. Mitt.: M. Baudler und E. Tolls, Z. Naturforsch. **33b**, 691 (1978).

[2] Vorgetragen auf der ARBUSOV'S Memorial Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Kiev/UdSSR, 12.–16. 12. 1977.

[3] M. Baudler und B. Carlsohn, Z. Naturforsch. **32b**, 1490 (1977).

[4] R. I. Wagner, U.S.-Patent 3,086,056 (1963); R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1102 (1967).

- [5] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell und R. Tang, *Tetrahedron* **25**, 1097 (1969).
- [6] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1305 (1976); M. Baudler und Ch. Gruner, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1311 (1976).
- [7] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 67 (1977); M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 146 (1976).
- [8] M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1244 (1977).
- [9] M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes und H. Sandmann, *Angew. Chem.* **83**, 1019 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 940 (1971).
- [10] M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1007 (1972).
- [11] M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, *Z. Naturforsch.* **28b**, 224 (1973).
- [12] M. Baudler, J. Vesper, B. Kloth, D. Koch und H. Sandmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 39 (1977); J. Lex und M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 49 (1977).
- [13] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 21 (1977).
- [14] K. Issleib, Fr. Krech und E. Lapp, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **7**, 253 (1977).
- [15] M. Baudler, B. Carlsohn und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [16] M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [17] Chemische Verschiebungen gegen 85-proz. H_3PO_4 , *negatives* Vorzeichen für *Hochfeld*verschiebung.
- [18] K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
- [19] M. Baudler, D. Koch, E. Tolls und E. Clef, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [20] L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, S. 98, Heyden & Son Ltd., London-New York-Rheine 1974.
- [21] M. Baudler, A. Marx und J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **33b**, 355 (1978).
- [22] J. P. Monti, R. Faure und E. J. Vincent, *Org. Magn. Reson.* **7**, 637 (1975).
- [23] V. S. Watts und J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **46**, 4165 (1967).
- [24] H. P. Figeys, P. Geerlings, P. Raeymaekers, G. Van Lommen und N. Defay, *Tetrahedron* **31**, 1731 (1975).
- [25] M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.* **31b**, 558 (1976).
- [26] L. R. Smith und J. C. Mills, *Chem. Commun.* **1974**, 808; *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3852 (1976).
- [27] M. Baudler und B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **110**, 2404 (1977).