Beiträge zur Chemie des Phosphors, 139 [1]

Triethyl-cyclotriphosphan, Trimethyl-cyclotriphosphan; Gleichgewichte zwischen Cyclophosphanen $(PR)_n$ bei erhöhten Temperaturen

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 139 [1]

Triethylcyclotriphosphane, Trimethylcyclotriphosphane; Equilibria between Cyclophosphanes $(PR)_n$ at Elevated Temperatures

Marianne Baudler*, Josef Hahn und Erwin Clef

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **39b**, 438–444 (1984); eingegangen am 31. Oktober 1983

Triethylcyclotriphosphane, Trimethylcyclotriphosphane, Tetramethylcyclotetraphosphane, Equilibria between Cyclophosphanes, Strain Energies of Cyclophosphanes

Triethylcyclotriphosphane, $(PEt)_3$ (**1**), has been generated by thermolysis of tetraethylcyclotetraphosphane, $(PEt)_4$. **1** can be obtained as a 43% solution in 1,2,3-triethyl-1,2,3-triphosphole, $(PEt)_3C_2H_2$ (**3**), by fractional distillation of the product mixture formed in the reaction of $K_2(PEt)_4$ with $ClHC=CHCl$. **3** has been isolated and fully characterized. Furthermore **1** as well as $(PMe)_3$ (**2**) and $(PPh)_3$ exist besides $(PR)_3$ ($R = Et, Me, Ph$) in thermodynamic equilibrium with $(PR)_5$ at elevated temperatures; for $R = Ph$ $(PPh)_6$ is also formed. The thermodynamic data of the reactions $3/5 (PMe)_5 \rightleftharpoons (PMe)_3$ and $4/5 (PMe)_5 \rightleftharpoons (PMe)_4$ have been calculated from the equilibrium constants between 60 and 160 °C. The ring strain of **2** is much smaller than that of cyclopropane but increases with increasing size and bulk of the substituents R at the phosphorus three-membered ring.

In den letzten Jahren haben wir eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Triorgano-cyclotriphosphane herstellen und eingehend charakterisieren können [2–7]. Dabei zeigte sich, daß sperrige Substituenten das P_3 -Ringerüst erheblich stabilisieren. Die entsprechenden Cyclotriphosphane sind daher in reiner Form und mit guten Ausbeuten zugänglich [3–6]. Bei abnehmender Raumerfüllung der Substituenten findet hingegen unter den Bedingungen der Dreiringsynthese durch Enthalogenisierung von $RPCl_2$ mit Magnesium oder durch [2+1]-Cyclokondensation von $M^I(R)P-P(R)M^I$ bzw. $Me_3Si(R)P-P(R)SiMe_3$ mit $RPCl_2$ in zunehmendem Maße Oligomerisierung statt.

Im Gegensatz zu den erwähnten Befunden entsteht Triethyl-cyclotriphosphan, $(PEt)_3$ (**1**), wie bereits früher mitgeteilt wurde [2a], aus $(PEt)_4$ bei erhöhter Temperatur. Zum Verständnis dieses Ergebnisses, das im Widerspruch zu der erwarteten thermischen Labilität des ethylsubstituierten Dreiringes stand, haben wir die Bildung von **1** durch Thermolyseaktionen näher untersucht. Darüber hinaus erschien es aussichtsreich, auf ähnlichem Wege auch

Trimethyl-cyclotriphosphan, $(PMe)_3$ (**2**), erstmals zu generieren.

Darstellung von $(PEt)_3$ (**1**)

Erste Hinweise auf die Existenz von Triethyl-cyclotriphosphan (**1**) wurden bei der destillativen Aufarbeitung unterschiedlich zusammengesetzter Produktgemische von Cyclocarbaphosphanen der allgemeinen Zusammensetzung $(PEt)_nX$ ($n = 3$, $X = -CH=CH-$, $-CH_2-CH_2-$; $n = 4$, $X = \text{>C=CH}_2$, >CH_2 ; $n = 6$, $X = \text{>CH-CH<}$) [8] erhalten. Derartige Substanzgemische entstehen durch Reaktion der Phosphide $K_2(PEt)_3$ oder $K_2(PEt)_4$ mit 1,2- bzw. 1,1-Dichlorethylen und enthalten noch beträchtliche Mengen an $(PEt)_5$ (bis zu 80 Mol-%) sowie $(PEt)_4$, jedoch *kein* $(PEt)_3$. Letzteres bildet sich erst während der Destillation und wurde in den niedrig siedenden Fraktionen (Sdp. 71–110 °C/0,01 Torr) ^{31}P -NMR-spektroskopisch anhand des für Triorgano-cyclotriphosphane charakteristischen A_2B -Spinsystems bei hohem Feld (–143 bis –157 ppm) identifiziert. Als Begleitsubstanzen treten stets die Cyclocarbaphosphane $(PEt)_3X$ ($X = -CH=CH-$, $-CH_2-CH_2-$) sowie $(PEt)_4$ und geringe Mengen $(PEt)_5$ auf; die höher siedenden Fraktionen enthalten vor allem $(PEt)_5$ und $(PEt)_4X$ ($X = \text{>CH}_2$, >C=CH_2).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.
0340–5087/84/0400–438/\$ 01.00/0

Versuche zur Optimierung der (PEt)₃-Ausbeute brachten folgende Ergebnisse:

1. Der (PEt)₃-Gehalt des Destillates hängt von der Zusammensetzung der Rohprodukte ab; günstig ist eine hohe Konzentration an (PEt)₄ und den niedrig siedenden Cyclocarbaphosphanen (PEt)₃X (X = C₂H₂, C₂H₄).
2. Je tiefer der Siedebereich der entsprechenden Destillationsfraktion ist, desto höher ist der Gehalt an (PEt)₃.

Besonders geeignet ist demnach das Rohprodukt der Umsetzung von K₂(PEt)₃ oder K₂(PEt)₄ mit 1,2-Dichlorethylen, weil das dabei bevorzugt gebildete 1,2,3-Triethyl-1,2,3-triphosphol, (PEt)₃C₂H₂ (**3**), im Vergleich zu den anderen Cyclocarbaphosphanen den niedrigsten Siedepunkt aufweist. Durch Variation von Lösungsmittel (THF, Benzol, Pentan) und Temperatur konnten die Reaktionsbedingungen so optimiert werden, daß von den entstehenden Nebenprodukten ((PEt)_nX, n = 3, X = -CH₂-CH₂-; n = 6, X = >CH-HC< und (PEt)_n, n = 4,5) die Bildung des Cyclotetraphosphans (PEt)₄ begünstigt, diejenige der höher siedenden Heterocyclen dagegen unterdrückt wird. Führt man die Umsetzung bei 5 °C in Benzol durch, so bildet sich ein Produktgemisch, in dem ³¹P-NMR-spektroskopisch nur (PEt)₃C₂H₂ (**3**), (PEt)₄ und (PEt)₅ (Molverhältnis ca. 1:2:10) nachweisbar sind. Das bei der Destillation daraus entstehende **1** reichert sich in der ersten Fraktion (Sdp. 71–80 °C/0,01 Torr) bis auf 40 Mol-% gemeinsam mit **3** (ca. 46%) an; daneben vorliegendes (PEt)₄ (ca. 3%) und (PEt)₅ (ca. 11%) dürften im wesentlichen auf partielle Oligomerisierung von **1** zurückzuführen sein (siehe unten).

Da der (PEt)₃-Gehalt im Destillat entscheidend von den Konzentrationen an (PEt)₄ und **3** im Rohprodukt abhängt (siehe oben), wird **1** bei der Destillation offenbar nach Gl. (1) und/oder Gl. (2) gebildet:

Die Reaktion nach Gl. (2) erscheint aufgrund der Acetylen-Abspaltung zunächst besonders günstig; sie ist jedoch wegen der höheren Bindungsenergie der P–C-Bindung im Vergleich zur P–P-Bindung weniger wahrscheinlich. Tatsächlich kann das Cyclocarbaphosphan **3** in einem zweiten Destillations-

schritt ohne nennenswerte Zersetzung in reiner Form gewonnen werden (siehe „Experimentelles“). Eine Spaltung der P–C-Bindung tritt bei **3** erst ab 200 °C – dann jedoch unter Bildung von (PEt)₅ – ein. Dagegen konnte in Proben von (PEt)₄, die als Verunreinigung lediglich (PEt)₅ enthielten, nach Erhitzen auf 200 °C anschließend bei Raumtemperatur das Vorliegen von **1** nachgewiesen werden. Die Entstehung von **1** während der Destillation des Rohproduktes erfolgt demnach eindeutig aus (PEt)₄ gemäß Gl. (1).

Versuche, den in (PEt)₄-Proben thermolytisch erzeugten Dreiring destillativ abzutrennen, waren bislang ohne Erfolg. Es wurden lediglich Fraktionen mit maximal 5% **1** erhalten. Die Ursache hierfür ist in der raschen Oligomerisierung von **1** gemäß

sowie in der damit verbundenen Störung des Temperaturgleichgewichtes in der Destillationskolonne zu sehen. Auch eine Anreicherung von **1** durch Kristallisation war nicht möglich, da die Zersetzung nach Gl. (3) selbst bei tiefer Temperatur noch relativ schnell fortschreitet. Die günstigste Methode zur Gewinnung von **1** stellt somit die Thermolyse von (PEt)₄ in Gegenwart von (PEt)₃C₂H₂ (**3**) als Schlepper dar, bei der – wie oben beschrieben – **1** von den höheren Homologen weitestgehend abgetrennt und als ca. 43-proz. Lösung in **3** erhalten werden kann (Einzelheiten siehe „Experimentelles“).

Nachweis von (PEt)₃ (**1**), (PMe)₃ (**2**), (PPh)₃ sowie (PMe)₄ (**4**) in den entsprechenden Organo-cyclopentaphosphanen bei erhöhter Temperatur.

Das Auftreten von ca. 4 Mol-% **1** in einer (PEt)₄-Probe nach Erhitzen auf 200 °C (siehe oben) läßt erkennen, daß der (PR)₃-Ring gegenüber dem (PR)₄-Ring für R = Et nicht wesentlich destabilisiert sein kann. Für R = Bu' konnten wir dagegen bei dieser Temperatur eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Vierring-Verbindung beobachten. Dies spricht im Gegensatz zu der bekannten kinetischen Stabilisierung des P₃-Ringes durch sperrige Substituenten [3–7] für eine thermodynamische Stabilisierung dieses Ringgerüsts durch Substituenten geringer Raumerfüllung.

Bei Cyclophosphanen mit wenig sperrigen Organgruppen R weist das entsprechende Cyclopentaphosphan (PR)₅ stets die vergleichsweise größte thermodynamische Stabilität auf. So lagern sich bei

Raumtemperatur (PEt)₃ sehr rasch und (PEt)₄ mit einer Halbwertszeit von 3 Monaten praktisch quantitativ in (PEt)₅ um. Es genügt jedoch bereits eine Temperaturerhöhung auf 130 °C, um das Gleichgewicht 4/5 (PEt)₅ ⇌ (PEt)₄ so weit zugunsten des Cyclotetraphosphans zu verschieben, daß dieses ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann [2a]. Aufgrund des obigen Stabilitätsvergleiches sollte unter diesen Bedingungen aber gleichzeitig auch die Dreiringverbindung **1** beobachtbar sein.

Wir haben daher (PEt)₅ sowie als weitere Cyclopentaphosphane mit wenig sperrigen Substituenten (PMe)₅ und (PPh)₅ bei 160 °C ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht und in allen drei Fällen neben den Cyclotetraphosphanen (PR)₄ die entsprechenden Cyclotriphosphane (PR)₃ nachweisen können (siehe Tab. I). Die Identifizierung der bisher unbekannten

Tab. I. Gleichgewichtskonzentrationen [mol-%] der Organo-cyclophosphane (PR)_n (*n* = 3–6) in den entsprechenden Cyclopentaphosphanen (PR)₅ bei 160 °C.

R	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6
CH ₃	0,32	0,20	99,48	—
C ₂ H ₅	0,27	1,92	97,81	—
C ₆ H ₅	1,03	6,90	90,98	1,09

Methylcyclophosphane (PMe)₃ (**2**) und (PMe)₄ (**4**) gelang aufgrund ihrer ³¹P-Resonanzsignale im charakteristischen Bereich für P₃- bzw. P₄-Ringe [2a, 7, 9, 10] sowie der beobachteten Spinsysteme (A₂B bzw. A₄).

Aus den Konzentrationsangaben in Tab. I ist ersichtlich, daß die im Vergleich zur Ethylgruppe weniger sperrige Methylgruppe den Dreiring stabilisiert, den Vierring dagegen destabilisiert. Der Phenylsubstituent nimmt eine Sonderstellung ein, da er aufgrund der ³¹P-chemischen Verschiebungen eine größere Sperrigkeit als die Ethylgruppe besitzt, den Dreiring jedoch noch besser stabilisiert als die Methylgruppe (vgl. S. 441); außerdem ist in diesem Fall auch die P₆-Ringverbindung beobachtbar.

Ringspannung von (PMe)₃ (**2**) und (PMe)₄ (**4**)

Die relativ hohen Gleichgewichtskonzentrationen von (PPh)₃ und (PMe)₃ in den jeweiligen Fünfringproben bei 160 °C ließen eine temperaturabhängige Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes 3/5 (PR)₅ ⇌ (PR)₃ zur Ermittlung der thermodynamischen

Daten aussichtsreich erscheinen. Den Werten der methylsubstituierten Verbindungen kommt dabei wegen der Sonderstellung der Phenylgruppe (siehe oben) die allgemeinere Bedeutung zu.

Experimentell zeigte sich, daß zwischen 60 und 160 °C neben der relativen Konzentration (Molenbruch) von (PMe)₃ (**2**) auch die von (PMe)₄ (**4**) durch Integration der ³¹P-NMR-Signale mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann (unterhalb von 60 °C sind die Signale von **2** und **4** für eine Integration zu intensitätsschwach, oberhalb von 160 °C tritt irreversible Zersetzung von (PMe)₅ auf). Die in Tab. II angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen

Tab. II. Gleichgewichtskonzentrationen *c_n* der Methylcyclophosphane (PMe)_n (*n* = 3, 4, 5) in Abhängigkeit von der Temperatur.

<i>t</i> [°C]	<i>c</i> ₃ · 10 ³ [mol/l]	<i>c</i> ₄ · 10 ³ [mol/l]	<i>c</i> ₅ [mol/l]
60	0,99	1,23	4,930
80	1,59	—	4,860
90	2,53	2,41	4,811
100	3,47	2,99	4,790
110	4,16	3,74	4,754
120	5,43	4,34	4,719
130	6,56	5,68	4,684
140	8,02	7,32	4,649
150	11,19	8,19	4,614
160	14,65	9,10	4,579

nen von (PMe)₃ (**2**), (PMe)₄ (**4**) und (PMe)₅ in mol/l ergeben sich aus den relativen Konzentrationen und der in Abhängigkeit von der Temperatur (°C) bestimmten Dichte *ρ* von (PMe)₅ (*ρ*(*t*) = 1,182 – 8,1 · 10^{–4} *t*).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K(4) = *c*₃/*c*₅^{3/5} und K(5) = *c*₄/*c*₅^{4/5} werden folgende Reaktionsenthalpien erhalten:

3/5 (PMe)₅ ⇌ (PMe)₃; Δ*H*° = 7,8 ± 0,2 kcal/mol (4)

4/5 (PMe)₅ ⇌ (PMe)₄; Δ*H*° = 6,0 ± 0,3 kcal/mol (5)

Die zugehörigen Reaktionsentropien betragen Δ*S*° = 7,6 ± 0,6 bzw. 2,1 ± 0,7 cal/grad mol. Unter der Annahme eines nicht gespannten P₅-Ringes und vernachlässigbar geringer sterischer Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen sind die Reaktionsenthalpien von Gl. (4) und (5) identisch mit der Spannungsenergie des P₃- bzw. P₄-Ringes.

NMR-Parameter

Die ³¹P-NMR-Parameter der alkylsubstituierten Cyclotriphosphane (PR)₃ (R = Me, Et, Prⁱ [6], Buⁱ [3a]) sowie von (PPh)₃ sind in Tab. III angegeben. In der Reihe der alkylsubstituierten Verbindungen

Tab. III. ^{31}P -NMR-Parameter^a der Triorgano-cyclotriphosphate $(\text{PR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Ph}$).

R	t [°C]	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{B})$	$J(\text{AB})$	Lit.
CH_3	160 ^b	-171,0	-157,3	-170,8	
CH_2CH_3	160 ^b	-153,4	-143,1	-179,7	
	33 ^c	-157,3	-145,0	-178,5	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30 ^d	-132,3	-128,6	-184,8	[6]
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	33 ^d	-71,0	-109,6	-201,1	[3a]
C_6H_5	160 ^b	-126,1	-141,7	-188,1	
	23 ^e	-131,7	-147,2	-186,9	[2b]

^a δ -Werte gegen 85-proz. H_3PO_4 (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung), Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen [11]); ^b Gleichgewichtskonzentration, siehe Tab. I; ^c ca. 43-proz. in $(\text{PEt})_3\text{C}_2\text{H}_5$; ^d ca. 50-proz. in Benzol; ^e ca. 10-proz. in THF.

zeigen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten eine deutliche Abhängigkeit von der Substituentensperrigkeit. Die größte Hochfeldverschiebung liegt beim $(\text{PMe})_3$ (**2**) vor, das ebenfalls die stärkste relative Hochfeldverschiebung der *cis*-substituierten P-Atome aufweist: $\delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}} = -13,7$. Wegen der geringen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen dürfte dieser Wert ein Maß für den maximalen „*cis*-Effekt“ ($\delta_{\text{cis}} < \delta_{\text{trans}}$) in Cyclotriphosphanen darstellen; er wurde daher in Verbindung mit den NMR- und Röntgen-Daten von $(\text{P}^i\text{Bu})_3$ zur Ableitung einer Relation zwischen den ^{31}P -chemischen Verschiebungen und den P–P–C-Bindungswinkeln in Cyclotriphosphanen benutzt [10].

Mit fortschreitender Substitution der CH_3 -Protonen von **2** durch Me-Gruppen resultiert eine Tieffeldverschiebung, die beim *trans*-substituierten P-Atom (P_B) im wesentlichen auf den β -Effekt [11] zurückzuführen ist. Die erhöhte Tieffeldverschiebung der *cis*-substituierten P-Atome (P_A) beruht dagegen auf einer sterisch bedingten P–P–C-Bindungswinkelaufweitung [10]. Mit der Tieffeldverschiebung von P_A ist eine Erhöhung des Betrages von $^1J(\text{AB})$ gemäß

$$J(\text{AB}) = -222,1 - 0,289 \delta(\text{A})$$

verbunden. Diese Proportionalität der Größen $\delta(\text{A})$ und $J(\text{AB})$ ist eine Folge der Abhängigkeit beider

Parameter vom s-Charakter der Bindungorbitale an P_A . Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die bereits an anderer Stelle [10] getroffene Feststellung, daß zunehmender s-Charakter der Bindungorbitale (zunehmender *p*-Charakter des freien Elektronenpaares) Tieffeldverschiebung und negativere $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen verursacht.

Im $(\text{PPh})_3$ weist die relative Resonanzlage – P_A tieffeld von P_B – auf eine scheinbar beträchtliche sterische Wechselwirkung zwischen den *cis*-ständigen Phenylgruppen hin. Das Vorliegen stark aufgeweiteter exocyclischer P–P–C-Bindungswinkel ist aber wegen der Möglichkeit der Phenylgruppen zu einer sterisch günstigen coplanaren Ausrichtung sowie wegen der bereits oben erwähnten thermodynamischen Stabilität von $(\text{PPh})_3$ wenig wahrscheinlich. Die Tieffeldverschiebung wie auch die Stabilitätserrhöhung von $(\text{PPh})_3$ dürften daher im wesentlichen auf konjugative Effekte zurückzuführen sein.

Diskussion der Ergebnisse

Mit $(\text{PEt})_3$ (**1**) und $(\text{PMe})_3$ (**2**) ist die Gewinnung bzw. der NMR-spektroskopische Existenznachweis von zwei Cyclotriphosphanen gelungen, deren Organosubstituenten eine vergleichsweise geringe Raumerfüllung besitzen. Die unzureichende sterische Abschirmung des P_3 -Ringgerüsts ist die Ursache für die hohe Reaktivität dieser Verbindungen, die sich insbesondere in ihrer ausgeprägten Tendenz zur Oligomerisierung äußert. Andererseits erniedrigt der geringe Raumbedarf der Substituenten infolge fehlender sterischer Wechselwirkungen die insgesamt auftretende Spannungsenergie, so daß **1** und **2** im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem jeweiligen Fünfring existenzfähig sind. Die bekannte Stabilisierung des P_3 -Ringgerüsts durch sperrige Substituenten ist ausschließlich kinetischer Natur, und die entsprechenden Verbindungen sind bei Raumtemperatur nur metastabil.

Aus der ermittelten Ringspannung von **1** (7,8 kcal/mol gegenüber $(\text{PMe})_5$ als stabilstem $(\text{PMe})_n$ -Cyclus) und der geschätzten Ringspannung von Cyclopropan (26,8 kcal/mol gegenüber Cyclohexan [13]) folgt, daß Bindungswinkeldeformationen am dreibindigen Phosphor eine wesentlich geringere Spannungsenergie zur Folge haben als am Kohlenstoff. Dementsprechend bilden sich P_3 -Ringe bei ganz unterschiedlichen Reaktionen und treten auch als Strukturelement in polycyclischen Phosphangerüsten auf [7].

Die geringe Spannungsenergie für Bindungswinkeldeformationen am dreibindigen Phosphor wird durch das Stabilitätsverhältnis Dreiring zu Vierring bestätigt, das offensichtlich nicht durch die Bindungswinkeldifferenz von *ca.* 30°, sondern vor allem durch die Raumerfüllung der Substituenten bestimmt wird. So ist für R = Me bei 160 °C die Konzentration des Dreiringes größer als die des Vierringes. Bei R = Et verschiebt sich das Konzentrationsverhältnis deutlich zugunsten des Vierringes, der bei weiterer Zunahme der Sperrigkeit des Substituenten auch gegenüber dem Fünfring eindeutig die thermodynamisch stabilere Verbindung darstellt.

Die Erhöhung der Spannungsenergie mit zunehmender Substituentensperrigkeit ist beim P₃-Ring auf die zwangsweise auftretende *cis*-Beziehung zwischen zwei der Substituenten zurückzuführen. Im P₄-Ring sind die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten aufgrund ihrer „*all-trans*-Anordnung“ dagegen minimal. Daher ist bei sperrigen Substituenten der Vierring trotz der ungünstigeren endocyclischen Bindungswinkel auch gegenüber dem Fünfring, in dem ebenfalls eine *cis*-Beziehung auftreten muß, eindeutig begünstigt. Auch bei (P*t*Bu')₂X-Heterocyclen mit X = S bzw. Se entfällt wegen der *trans*-Stellung der Substituenten am Phosphor eine entsprechende sterische Wechselwirkung, so daß die betreffenden Verbindungen eine bemerkenswerte thermische Stabilität aufweisen [14]. Der stabilisierende Einfluß *gauche*-ständiger freier Elektronenpaare (*gauche*-Effekt) [15], der das Isomerengleichgewicht offenkettiger Phosphane beeinflussen kann [16, 17] wird bei cyclischen Phosphanen offensichtlich durch Substituenteneffekte überkompensiert.

Da sich die Spannungsenergie in Triorgano-cyclotriphosphanen mit abnehmender Substituentensperrigkeit verringert, hat der Austausch der Organo-Gruppen durch Wasserstoffatome zwangsläufig eine thermodynamische Stabilisierung des P₃-Ringes zur Folge. Das bereits früher massenspektroskopisch nachgewiesene Phosphorhydrid P₃H₃ [18] sollte daher als Stammkörper der Verbindungsklasse (PR)₃ die vergleichsweise größte thermodynamische Stabilität aufweisen.

Aus der oberhalb von 50 °C einsetzenden Linienverbreiterung in den ³¹P-NMR-Spektren der Cyclopentaphosphane (PR)₅ mit einer Koaleszenztemperatur von *ca.* 150 °C läßt sich die Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Austauschprozesses, d. i. die pyramidale Inversion der P-Atome, auf *ca.*

25 kcal/mol abschätzen. Da dieser Prozeß in den Cyclotriphosphanen (PR)₃ auch bei 160 °C noch vollkommen eingefroren ist, muß hier die Inversionsbarriere wesentlich höher liegen. Dies ist in Analogie zur Erhöhung der Inversionsschwelle des Stickstoffs im Aziridin auf die kleinen endocyclischen Bindungswinkel im Phosphor-Dreiring zurückzuführen.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

Die NMR-Spektren wurden an den Kernresonanzspektrometern HX 90 E und WM 300 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH unter Verwendung der Temperiereinheiten B-ST 100/700 bzw. BVT 1000 aufgenommen. Um eine genaue Temperaturanzeige zu gewährleisten, wurden Eichmessungen gegen die Temperatur-Fixpunkte Eis/Wasser und CO₂(fest)/CO₂(gasf.) [19] durchgeführt.

Pentaorgano-cyclopentaphosphane

Die Darstellung von (PMe)₅ und (PEt)₅ erfolgte nach Baudler und Hammerström [20], die von (PPh)₅ nach Horner, Hoffmann und Beck [21].

Triethyl-cyclotriphosphan (1)

23,3 g (77,6 mmol) Pentaethyl-cyclopentaphosphan werden in 150 ml THF mit 7,7 g (197 mmol, 2% Überschuß) Kalium unter Rühren und Rückfluß bis zum vollständigen Abreagieren des Kaliums (*ca.* 5 h) erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt und das zurückbleibende Phosphid K₂(PEt)₄ in 1 l Benzol aufgerührt. In diese Suspension tropft man innerhalb von 4 h bei +5 °C 9,4 g (97 mmol) *cis*-1,2-Dichlorethylen in 750 ml Benzol, wobei sich das Reaktionsgemisch zunehmend ockerbraun färbt. Zur vollständigen Umsetzung wird 2 h nachgerührt. Filtration des Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels ergibt eine braune, ölige Flüssigkeit, die dem ³¹P-NMR-Spektrum zufolge aus (PEt)₃C₂H₂ (3), (PEt)₄ und (PEt)₅ (Molverhältnis *ca.* 1:2:10) besteht.

Dieses Produktgemisch wurde mit dem einer zweiten, analog durchgeführten Umsetzung vereinigt und über eine Mikrodrehbandkolonne in eine eisgekühlte Vorlage destilliert (Heizbad-Temperatur 130–150 °C). Als erste Fraktion (2,3 g, Siedetemperatur 71–80 °C/0,01 Torr) geht ein Gemisch aus *ca.* 40 Mol-% (PEt)₃ (1), *ca.* 3% (PEt)₄, *ca.* 11% (PEt)₅

und $\approx 46\%$ $(\text{PEt})_3\text{C}_2\text{H}_2$ (**3**) über. In den höhersiedenden Fraktionen nimmt der Gehalt an **1** deutlich ab.

^{31}P -NMR von **1**: siehe Tab. III.

1,2,3-Triethyl-1,2,3-triphosphol (**3**)

Verbindung **3** tritt bei der Destillation zur Gewinnung von $(\text{PEt})_3$ (**1**) als Hauptbestandteil der 1. und 2. Fraktion auf. Zur Charakterisierung der 1. Fraktion siehe oben; die 2. Fraktion (3,4 g, Siedetemperatur $80\text{--}84^\circ\text{C}/0,01$ Torr) stellt ein Gemisch aus $(\text{PEt})_3\text{C}_2\text{H}_2$ (**3**) (79 Mol-%), **1** (19%), $(\text{PEt})_4$ (1%) und $(\text{PEt})_5$ (1%) dar. Die vereinigten Fraktionen werden auf 150°C erhitzt, bis ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum kein **1** und höchstens 3 Mol-% $(\text{PEt})_4$ zeigt. Destillation des nunmehr weitestgehend aus **3** und $(\text{PEt})_5$ bestehenden Gemisches über eine Drehbandkolonne ergibt 1,8 g reines **3** (Sdp. $82^\circ\text{C}/0,01$ Torr) als farblose, stark luftempfindliche, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit.

Molmasse 206 (massenspektrometr.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A_2B -System, Reinsubstanz, 23°C): $\delta(\text{A}) = 24,9$, $\delta(\text{B}) = -48,2$, $J(\text{AB}) = -249,3$ Hz. – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (Benzol, 95-proz., 23°C): $\delta = 6,8$ (s, 2 H, C_2H_2), $\delta \approx 1,6$ (m, 6 H, 2 $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ überlagert), $\delta \approx 1,2$ (m, 9 H, 2 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ überlagert). – IR (100%): $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1535\text{ cm}^{-1}$.

Messung der Gleichgewichtskonzentrationen von $(\text{PR})_n$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; $n = 3\text{--}6$) in den entsprechenden Cyclopentaphosphanen $(\text{PR})_5$ bei erhöhter Temperatur.

Zur Durchführung der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Hochtemperaturmessungen wurden die Cyclopentaphosphane in 10 mm-NMR-Röhrchen gefüllt, die mit einer Durchstichkappe verschlossen waren und eine innen zentrierte Kapillare mit DMSO-d_8 als Locksubstanz und indirektem Standard enthielten. Nach Einführen der Probe in die Meßsonde des Spektrometers wurde die Temperatur langsam auf 160°C erhöht (um $(\text{PPh})_5$ vollständig aufzuschmel-

zen, wurde kurzfristig auf 170°C erwärmt). Nach einer Wartezeit zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes von 1 h wurde mit der Spektrenakkumulation (PFT-Methode) begonnen. In einer Meßzeit von 1–2 h wurden 1000–2000 FIDs addiert, was bei allen Proben zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen durch Integration ausreichte (siehe Tab. I). Anschließend durchgeführte Kontrollmessungen stellten sicher, daß nach 1 h der Gleichgewichtszustand erreicht war.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von $(\text{PMe})_3$ (**2**) und $(\text{PMe})_4$ (**4**) in $(\text{PMe})_5$ zwischen 60 und 160°C wurden die Wartezeiten im unteren Temperaturbereich auf 1,5–2 h erhöht. Die größten Konzentrationen an **2** und **4** (0,014 bzw. 0,009 mol/l) stellten sich bei der höchsten Meßtemperatur (160°C) ein.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **2**: siehe Tab. III; von **4** (0,009 m in $(\text{PMe})_5$, 160°C): $\delta = -67,7$ (s, 4 P).

Dichtebestimmung von $(\text{PMe})_5$

Die Dichtebestimmung wurde in einem 3 ml Quarzkolben mit angesetzter Kapillare ($\varnothing = 2$ mm) durchgeführt. Die Kapillare war mit Eichstrichen in 1 mm-Abstand und mit einem Durchstichkappenaufsatz versehen. In diese Apparatur wurden 3,9794 g $(\text{PMe})_5$ eingewogen und die Füllhöhen in der Kapillare bei 11 unterschiedlichen Temperaturen, die mit Hilfe eines thermostatisierten Ölbad zwischen 60 und 160°C eingestellt waren, gemessen. Anschließend wurde das diesen Füllhöhen jeweils entsprechende Volumen durch Eichung mit Wasser bestimmt. Die daraus in Abhängigkeit von der Temperatur (t in $^\circ\text{C}$) ermittelte Dichte von $(\text{PMe})_5$ beträgt

$$\rho(t) = 1,182 - 8,1 \cdot 10^{-4} t.$$

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

- [1] M. Baudler und H. Tschäbunin, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] a) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch. **31b**, 558 (1976);
b) M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 67 (1977);
c) M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 146 (1976).
- [3] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. **31b**, 1305 (1976);
b) M. Baudler und Ch. Gruner, Z. Naturforsch. **31b**, 1311 (1976).

- [4] M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, Z. Naturforsch. **32b**, 1244 (1977).
- [5] M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 48 (1979).
- [6] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suhomel und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **498**, 57 (1983).
- [7] M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).
- [8] M. Baudler und E. Clef, unveröffentlicht.
- [9] L. R. Smith und J. L. Mills, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3852 (1976).

- [10] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 797 (1982).
- [11] E. G. finer und R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1971).
- [12] S. O. Grim, W. McFarlane und E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967).
- [13] P. von R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- [14] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg und U. Schings, *Angew. Chem.* **93**, 1087 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 1044 (1981).
- [15] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* **5**, 102 (1972).
- [16] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **499**, 89 (1983).
- [17] M. Baudler, J. Hellmann und G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [18] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und H. Strabel, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965); M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966); M. Baudler, H. Ständeke und M. Kemper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 125 (1972).
- [19] R. B. Scott, in: *Temperature, its Measurement and Control, in Science and Industry*, Papers presented at a Symposium held in New York City, November 1939, S. 206, Reinhold Publ. Corp., New York 1941.
- [20] M. Baudler und K. Hammerström, *Z. Naturforsch.* **20b**, 810 (1965).
- [21] L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).