Tetraphospholan-Bildung *via* Phosphaalken durch LiSnPh_3 -katalysierte PhP-Übertragung

Formation of a Tetraphospholane *via* Phosphaalkene by LiSnPh_3 -Catalyzed Transfer of PhP Units

Karl-Heinz Zirzow und Alfred Schmidpeter*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1475–1477 (1988); eingegangen am 14. Juli 1988

Silyl- and Stannylphosphides, Phosphaalkenes, Reversible Nucleophilic Degradation, Phosphorus Heterocycles

Lithium triphenylsilyl-phenylphosphide (**3**), $\text{X} = \text{SiPh}_3$, reacts with ketones to give tetraphenylphospholanes (**6**). In an initial step a phosphaalkene **5** is formed, which then adds three more phenylphosphinidene units. This second step can be performed independently, and the PhP units can be furnished by pentaphenylcyclopentaphosphane (**1**) if the reaction is catalyzed by lithium triphenylstannide (**2**), $\text{X} = \text{SnPh}_3$.

Pentaphenylcyclopentaphosphan (**1**) ist eine zwar wohlfeile, jedoch reaktionsträge Quelle für Phenylphosphiniden-Einheiten PhP. Damit daraus Phenylphosphiniden-Einheiten auf einen Reaktionspartner wie ein Alkin oder 1,3-Dien übertragen werden, muß **1** damit mehrere Stunden wenigstens auf 160 °C erhitzt werden [1, 2]. Es zeigt sich nun, daß eine solche Übertragung katalysiert werden kann, und daß auf diese Weise z. B. ein thermisch nicht belastbares Phosphaalken durch Einfügen von drei Phosphinideneinheiten in ein Tetraphospholan übergeführt werden kann. Diese Katalyse gründet sich auf den nucleophilen Abbau von **1**. Von einer Vielfalt anionischer Nucleophile wird **1** nämlich leicht angegriffen und im Rahmen von mobilen Gleichgewichten vorwiegend zu Mono- und Diphosphiden abgebaut [3, 4]. Umgekehrt bildet sich aus diesen das Cyclophosphan **1** z. T. auch wieder leicht zurück.

Der nucleophile Abbau von Pentaphenylcyclopentaphosphan (**1**) mit Lithium-triphenylsilyl- und -stannid (**2**) liefert das Lithium-(triphenylsilyl)- bzw. -(triphenylstannyl)phenylphosphid (**3**), $\text{X} = \text{SiPh}_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -152$), SnPh_3 [5] ($\delta^{31}\text{P} = -151$). Lithium-(trimethylsilyl)phenylphosphid (**3**), $\text{X} = \text{SiMe}_3$, das auf andere Weise dargestellt wurde, ist als besonders wirksames Reagens für den Austausch von Sauerstoff z. B. in Carbonylverbindungen gegen die PhP-

Gruppe bekannt; so setzt es sich mit Benzophenon (**4b**) bei -60°C glatt zum Triphenylphosphaethen (**5b**) um [6]. Auch die Lithium-phenylphosphide (**3**), $\text{X} = \text{SiPh}_3$, SnPh_3 , setzen sich mit Carbonylverbindungen um, führen jedoch zu abweichenden Ergebnissen: **3**, $\text{X} = \text{SiPh}_3$, liefert mit Aceton **4a** oder Benzophenon **4b** die Tetraphospholane **6a, b** [7]; mit Dimethylformamid entsteht das Phosphaethen **5**, $\text{R}, \text{R} = \text{H}, \text{NMe}_2$ [6, 8]; mit Tetramethylharnstoff tritt keine Reaktion ein; mit Acet- und Benzaldehyd wird **1** zurückgebildet. **3**, $\text{X} = \text{SnPh}_3$, reagiert auch schon mit den Ketonen **4a, b** unter Rückbildung von **1**.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen **3** Phenylphosphiniden in unterschiedlicher Form in die Reaktion einbringen können, nämlich reduziert als

	$\delta P-1$	$\delta P-2$	J_{12}	J_{23}	J_{13}	J_{14}	$\delta C-5$	$J_{15} + J_{25}$
6a	38,8	-32,1	-216,3	-231,5	20,0	-17,1	42,4	65,3
6b	30,0	-43,0	-183,1	-189,0	36,2	-8,9	43,4	

Tab. I. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten (in THF) der Tetraphospholan-Ringglieder; Kopplungskonstanten J in Hz.

Phenylphosphid (PhP^{2-}) zur Substitution des Carbonylsauerstoffs, sowie als solches (PhP) zur Addition und Fünfringbildung. Bei der Entstehung von **5** kommt nur das eine, bei der Entstehung von **1** nur das andere, bei der Entstehung von **6** kommt schließlich beides zum Tragen. In der Reihenfolge $X = SiMe_3$, $SiPh_3$, $SnPh_3$ nimmt erwartungsgemäß der (PhP^{2-})-Charakter von **3** ab und der (PhP)-Charakter zu. Dementsprechend bleibt die Umsetzung von **4b** mit **3**, $X = SiMe_3$, bei **5b** stehen, führt dagegen mit **3**, $X = SiPh_3$, über **5b** hinweg zu **6b**. Mit **3**, $X = SnPh_3$, entsteht kein **6b**, offenbar weil es nicht mehr in der Lage ist, **4b** zu **5b** umzusetzen, das für die Weiterreaktion nötig wäre. Statt dessen bewirkt **4b**, indem es das Bildungsgleichgewicht von **3** stört, die Rückbildung von **1**. Ebenso sollte **3**, $X = SnPh_3$, aber auch in der Lage sein, ein unabhängig dargestelltes **5** in **6** überzuführen.

Wie ein separater Versuch zeigt, läßt sich **6b** im Sinne dieser Erwartung zweistufig gewinnen, indem man **4b** zunächst mit **3**, $X = SiMe_3$, zu **5b** und dieses mit **3**, $X = SnPh_3$, weiter zu **6b** umsetzt. In der zweiten Stufe wird die Reaktion wahrscheinlich durch einen nucleophilen Angriff von **3** auf **5** [9] eingeleitet und läuft durch schrittweise Verlängerung der Phosphinidenkette bis zum stabilen **6** weiter. Das dabei aus **3** freigesetzte **2** kann wieder mit **1** in Reaktion treten und **3** nachliefern. Zusammengenommen ergibt sich daraus die von **2** katalysierte Umsetzung eines Phosphaalkens **5** mit einem Cyclophosphan **1** zum Tetraphospholan **6**:

Die angesprochene Reaktion wird bei **5b** in der Tat schon durch Zusatz von 0,1 Äquivalenten **2**, $X =$

$SnPh_3$, bei 0 °C innerhalb 2 h bewirkt. Die Dimerisierung von **5b** [6] wird unter diesen Bedingungen noch nicht beobachtet.

Im Verlaufe einer Reaktionsaufklärung fanden Langhans und Stelzer kürzlich [4], daß aus Methylene-bis(phenylphosphan) $CH_2(PPhH)_2$ und **1** das Tetraphenyltetraphospholan **6**, $R = H$, entsteht, wenn die Reaktion von Natriumphenylphosphid $NaPPhH$ katalysiert wird. Dieses setzt sich mit **1** zunächst zum Diphosphid $NaPPh-PPhH$ um, dem dort die gleiche Rolle eines Phenylphosphiniden-Überträgers zufällt, wie den Triphenylsilyl- und stannylphosphiden (**3**) im vorliegenden Fall.

Die erhaltenen Tetraphospholane **6a, b** sind einheitlich; wahrscheinlich liegen sie in der *all-trans*-Form vor [10]. Die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ringglieder sind vom AA'BB'-Typ bzw. stellen den X-Teil von AA'BB'X-Spektren dar (Tab. I).

Experimentelles

Darstellung von 5,5-Dimethyl-tetraphenyl- und Hexaphenyl-tetraphospholan (**6a, b**)

432 mg (0,8 mmol) $(PhP)_5$ in 5 ml wasserfreiem THF werden bei R.T. mit 4,0 mmol $LiSiPh_3$ (als etwa 1 M Lösung in THF) versetzt und 10 min gerührt. Zur tiefroten Lösung werden 1,0 mmol **4a** oder **4b** in 2 ml THF zugegeben. Nach 2 d bei R.T. wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mit 40 ml CH_3CN digeriert und das Filtrat an Al_2O_3 chromatographiert. **6a, b** sind zähflüssige gelbe Öle. Die Reaktion verläuft quantitativ, die präparative Ausbeute beträgt etwa 30%.

6a wurde bereits auf anderem Weg dargestellt [7], **6b** ist auf diesem Weg jedoch nicht zugänglich.

- [1] U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröer und H. F. Grützmacher, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968); A. Ecker und U. Schmidt, Chem. Ber. **106**, 1453 (1973).
- [2] C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, J. Org. Chem. **46**, 3 (1981); C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert und Y. Jeannin, Organometallics **5**, 623 (1986).

- [3] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, Chem. Ber. **117**, 1695 (1983); A. Schmidpeter und K.-H. Zirzow, Z. Naturforsch. **42b**, 977 (1987); K.-H. Zirzow und A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. **42b**, 1083 (1987); sowie die dort zitierte Literatur.
- [4] K. P. Langhans und O. Stelzer, Chem. Ber. **120**, 1707 (1987).

- [5] H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber. **102**, 2900 (1969).
- [6] G. Becker, W. Uhl und H.-J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 41 (1981); vgl. auch T. van der Does und F. Bickelhaupt, Phosphorus Sulfur **30**, 515 (1987).
- [7] K. Issleib, F. Krech und E. Lapp, Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **7**, 253 (1977).
- [8] H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, Tetrahedron Lett. **21**, 1141 (1980); L. N. Markovskii, V. D. Romanenko und T. I. Pidvarko, Zh. Obshch. Khim. **52**, 1925 (1982); J. Gen. Chem. USSR **52**, 1707 (1982).
- [9] Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. **23**, 2037 (1982).
- [10] 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).