

Darstellung und Struktur von 2,3-Bis[2,4,6-trifluoromethyl]phenyl]-1,2,3-selenadiphosphiran

Preparation and Structure of

2,3-Bis[2,4,6-trifluoromethyl]phenyl]-1,2,3-selenadiphosphiran

Heike Voelker, Ursula Pieper, Herbert W. Roesky, George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Z. Naturforsch. **49b**, 255–257 (1994); eingegangen am 26. August 1993

Diphosphene, Selenadiphosphiran, X-Ray

Reaction of the diphosphene $R_fP=PR_f$ ($R_f = 2,4,6\text{-trifluoromethyl} \text{phenyl}$) with red selenium affords the selenadiphosphiran **1**. The X-ray crystal structure of **1** was investigated.

Seit der Synthese des ersten stabilen Diphosphens durch Yoshifuji *et al.* [1] besteht ein großes Interesse an der Chemie von Verbindungen, die niederkoordinierten Phosphor enthalten [2]. In unserem Arbeitskreis konnte ein Diphosphen-Derivat synthetisiert werden, das durch den sperriegen 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl-Substituenten (= R_f) stabilisiert wird [3]. Die Reaktivität des weitgehend luftstabilen $R_fP=PR_f$ ist begrenzt, so daß z.B. bei Umsetzungen mit Vanadocen oder HBF_4 keine Reaktionen erfolgen. Es ist jedoch bekannt, daß Umsetzungen von Diphosphenen mit den höheren Homologen des Sauerstoffs zur Bildung dreigliedriger Ringe führen können [4, 5]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität des $R_fP=PR_f$ setzten wir die Verbindung daher mit rotem Selen um.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel werden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet und unter N_2 destilliert.

IR-Spektrum: Bio-Rad FTS 7. Es werden nur starke und sehr starke Banden angegeben. – Massenspektrum: Finnigan MAT 8230. – NMR-Spektren: Bruker AM 250, MSL 400. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Darstellung von 2,3-Bis[2,4,6-trifluoromethyl]phenyl]-1,2,3-selenadiphosphiran (1)

1,33 g (2,13 mmol) Diphosphen werden in 50 ml Toluol suspendiert und mit 0,18 g (2,28 mmol) rotem Selen versetzt. Man erhitzt 2 h zum Sieden, wobei ein langsames Entfärben der Reaktionsmischung zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen wird von überschüssigem Selen abfiltriert und anschließend das Toluol i. Vak. abgezogen. Man erhält ein gelbliches Öl, das in 40 ml Hexan aufgenommen wird.

Aufbewahren bei $-26^\circ C$ liefert 1,28 g (1,82 mmol, 85%) **1** als blaßgelbe Kristalle. Schmp. 94 °C.

$C_{18}H_4F_{18}P_2Se$ (703,1)
Ber. C 30,75 H 0,57 P 8,80%,
Gef. C 31,1 H 0,6 P 8,3%.

IR (Nujol/KBr): 1623 st, 1289 sst, 1278 sst, 1263 sst, 1197 sst, 1169 st, 1151 sst, 1084 st, 916 st, 800 st, 685 st cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): δ 7,54 (s). – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3): δ -53,96 (dd, $^{4,5}J_{P-F} = 30,6$ Hz, Se-Satelliten $^5J_{\text{Se}-F} = 12,2$ Hz), -63,42 (s). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85% H_3PO_4): δ 97,5 ($A_6XX'A'_6$, $^4J_{P-F} = 30,6$ Hz). – $^{77}\text{Se-NMR}$ (Toluol, C_6D_6 , Me_2Se): δ 127,8 (t, $^1J_{\text{Se}-P} = 135$ Hz). – MS (EI): m/z (%) 704 (13) M, 685 (3) M-F, 224 (100) $C_8H_2F_5$.

Kristallstrukturanalyse von **1**

$C_{18}H_4F_{18}P_2Se$: M = 703,1 g/mol, monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 950,8(1)$, $b = 903,1(1)$, $c = 2583,8(7)$ pm, $\beta = 90,41(2)^\circ$; Z = 4, $\rho_{\text{calc.}} = 2,105$ g cm^{-3} , F(000) = 1352, $\lambda = 71,073$ pm μ (graphitmonochromatisierte Mo-K α -Strahlung) = 0,253 mm $^{-1}$, T = 153 K. Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED an einem ölmühllten, schnell gekühlten $0,3 \times 0,3 \times 0,5$ mm großen Kristall [9] im $2\theta/\omega$ -scan-Modus ($4^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, Indexbereich:

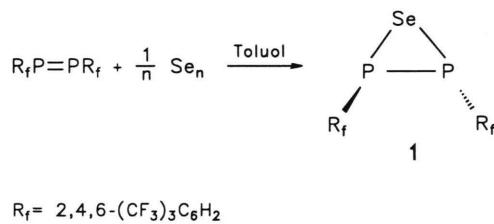
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h.c. H. W. Roesky.

$-11 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 9$, $-27 \leq l \leq 30$). Es wurden 5222 Reflexe gesammelt, von denen 3894 unabhängig ($R_{int} = 0,031$) und 3172 beobachtet sind mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) [10]. 352 Parameter wurden mit allen Daten mit Voll-Matrix Least-Squares nach F^2 verfeinert (Gewichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,029 P)^2 + 2,54 P$ mit $P = (F_o + 2 F_c^2)/3$) (SHELXL-93) [11]. Die endgültigen R -Werte betragen: $wR2 = 0,073$ (alle Daten) und $R1 = 0,032$ (mit $F > 4\sigma(F)$) [$wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$, $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$]; größtes Maximum und Minimum in der Differenz-elektronendichte: 399/-423 e/nm³.

Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt (max./min. Transmission 0,990/0,879). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell mit festen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen*.

Ergebnisse und Diskussion

Um die Reaktivität von $R_fP=PR_f$ zu untersuchen, setzten wir die Verbindung in siedendem Toluol mit rotem Selen um und erhielten einen dreigliedrigen Ring, das 2,3-Bis[2,4,6-trifluoromethyl]phenyl]-1,2,3-selenadiphosphiran **1**.



1 fällt nach dem Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form blaßgelber Kristalle an, die unter Inertgas-atmosphäre stabil sind, sich an der Luft jedoch sofort unter Abspaltung von rotem Selen zersetzen. Die Verbindung zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ 97,5 ppm elf Peaks eines Multipletts, das vereinfacht als $A_6XX'A'_6$ -Spektrum gedeutet werden

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind erhältlich beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Deponierungsnummer CSD 57956, der Autorennamen und des Literaturzitats.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	524(1)	1178(1)	8491(1)	28(1)
P(1)	2864(1)	862(1)	8401(1)	24(1)
P(2)	1388(1)	-906(1)	8134(1)	22(1)
C(1)	1067(3)	-455(3)	7432(1)	19(1)
C(2)	-321(3)	-238(3)	7253(1)	20(1)
C(3)	-589(3)	254(3)	6755(1)	22(1)
C(4)	495(3)	482(3)	6415(1)	23(1)
C(5)	1853(3)	131(3)	6561(1)	24(1)
C(6)	2134(3)	-347(3)	7058(1)	21(1)
C(7)	-1614(3)	-544(3)	7571(1)	26(1)
F(1)	-1427(2)	-1630(2)	7916(1)	40(1)
F(2)	-2690(2)	-962(2)	7269(1)	36(1)
F(3)	-2067(2)	632(2)	7831(1)	39(1)
C(8)	236(3)	1127(4)	5887(1)	29(1)
F(4)	741(2)	2502(2)	5854(1)	49(1)
F(5)	-1121(2)	1194(2)	5763(1)	48(1)
F(6)	865(2)	354(2)	5518(1)	42(1)
C(9)	3637(3)	-759(4)	7169(1)	29(1)
F(7)	4292(2)	-1206(3)	6742(1)	45(1)
F(8)	3742(2)	-1864(2)	7511(1)	35(1)
F(9)	4390(2)	375(2)	7356(1)	39(1)
C(10)	3221(3)	117(3)	9070(1)	23(1)
C(11)	2847(3)	936(4)	9514(1)	27(1)
C(12)	2855(3)	310(4)	10000(1)	31(1)
C(13)	3268(3)	-1139(4)	10070(1)	31(1)
C(14)	3804(3)	-1914(4)	9656(1)	28(1)
C(15)	3817(3)	-1285(3)	9169(1)	24(1)
C(16)	2467(4)	2554(4)	9501(1)	38(1)
F(10)	2879(2)	3269(2)	9075(1)	45(1)
F(11)	1091(2)	2793(2)	9555(1)	49(1)
F(12)	3093(2)	3266(2)	9901(1)	44(1)
C(17)	3151(4)	-1857(5)	10588(1)	41(1)
F(13)	4045(3)	-2946(4)	10653(1)	98(1)
F(14)	1899(2)	-2406(3)	10669(1)	54(1)
F(15)	3374(3)	-916(3)	10973(1)	87(1)
C(18)	4577(3)	-2138(4)	8761(1)	30(1)
F(16)	3781(2)	-3172(2)	8526(1)	40(1)
F(17)	5675(2)	-2866(3)	8967(1)	52(1)
F(18)	5102(2)	-1279(2)	8391(1)	35(1)

kann. Die ³¹P-¹⁹F-Kopplung beträgt $^4J_{p-F} = 30,6$ Hz. Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum findet man ein Triplet bei $\delta = 127$ ppm mit einer ⁷⁷Se-³¹P-Kopplungskonstanten von $^1J_{Se-P} = 135$ Hz, die in dieser Größenordnung (131,8 Hz) auch schon für ein anderes Selenadiphosphiran beobachtet werden konnte und das Vorliegen einer P-Se-Einfachbindung belegt [6]. **1** ist unseres Wissens das erste Selenadiphosphiran, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt das Vorliegen eines zentralen dreigliedrigen P-P-Se-Ringes,

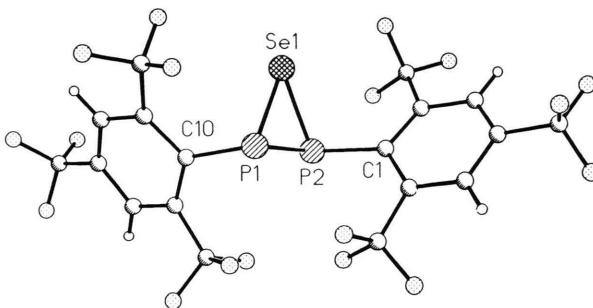


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Se1–P1 225,7(1), Se1–P2 225,3(1), P1–P2 223,1(1), P1–C10 188,4(3), P2–C1 188,2(3), P1–Se1–P2 59,30(3), P1–P2–Se1 60,44(3), P2–P1–Se1 60,26(3), Cl–P2–P1 103,9(1), C10–P1–P2 97,9(1).

der ein nahezu gleichseitiges Dreieck bildet. Die P–P- und die P–Se-Bindungslängen liegen mit 223,1(1) bzw. 225,7(1) und 225,3(1) pm im Einfachbindungsbereich [7]. Die an die Phosphoratome gebundenen R_f-Substituenten befinden sich in *trans*-Stellung zueinander. Die Phosphoratome liegen mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen der R_f-Substituenten annähernd in einer Ebene, die mittlere Abweichung beträgt 5 pm. Die besten Ebenen durch die Ringe der R_f-Substituenten stehen in Winkeln von 61,3(1) $^{\circ}$ bzw. 58,3(1) $^{\circ}$ dazu. In wesentlichen Strukturmerkmalen stimmt **1** mit einem von Yoshifuji *et al.* [8] untersuchten Thiadiphosphiran überein. Eine im Thiadiphosphiran gefundene kristallographische zweizählige Achse, die den P–S–P-Winkel teilt, liegt in **1** jedoch nicht vor.

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981).
- [2] L. Weber, Chem. Rev. **92**, 1839 (1992).
- [3] M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, J. Organomet. Chem. **366**, 73 (1989).
- [4] P. Jutzi, N. Brusdeilins, U. Meyer, S. Opiela, Phosphorus Sulfur, Silicon Relat. Elemen. **76**, 53 (1993).
- [5] M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima, N. Inamoto, Phosphorus Sulfur **18**, 11 (1983).
- [6] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, Chem. Lett. **1984**, 603.
- [7] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 214, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1964).
- [8] M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, Angew. Chem. **95**, 416 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 416 (1983).
- [9] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993).
- [10] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A **46**, 467 (1990).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen (1993).