

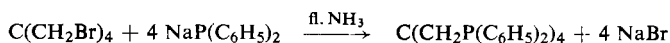
Jochen Ellermann und Karlheinz Dorn

Über das tetratertiäre Phosphin Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 31. Juli 1965)

Pentaerythrittetrabromid reagiert mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak zu Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan:



Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum der Verbindung werden beschrieben.

In der letzten Zeit wurde über die Darstellung von di-, tri- und tetratertiären Alkyl- und Arylphosphinen ($\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PR}_2$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PR}_2)_3$; R = Alkyl oder Aryl, $n = 1-5$) und ihr komplexchemisches Verhalten berichtet¹⁻⁵. Sie wirken als zwei-, drei- und vierzählige Liganden und streben allgemein danach, ihre *maximale* Koordinationsfähigkeit an nur *einem* Koordinationszentrum (Metallatom oder -ion) zu erreichen. Auf diese Weise entstehen mono-, bi- und tricyclische Ring-systeme, die über das gemeinsame Koordinationszentrum miteinander verbunden sind. Es war nun für komplexchemische Untersuchungen von besonderem Interesse, ein tetratertiäres Phosphin zu synthetisieren, das aus räumlichen Gründen seine *maximale* Koordinationsfähigkeit an *zwei* Koordinationszentren entfalten kann. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, das noch nicht beschrieben ist und dessen Darstellung im folgenden mitgeteilt wird, erweist sich auf Grund seines tetraedrisch gebauten Neopentangerüsts im allgemeinen als *zweimal zweizähliger* Ligand, der die Darstellung spirocyclischer Komplexverbindungen⁶ ermöglicht.

Zur Darstellung des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans wird zunächst Triphenylphosphin mit Natrium gespalten. Das gleichzeitig gebildete Phenylnatrium unterliegt in flüssigem Ammoniak weitgehend der Ammonolyse⁷ zu Natriumamid und Benzol. Durch Zusatz von Ammoniumbromid werden bevorzugt²⁾ nur die unerwünschten Nebenprodukte Natriumamid und Phenylnatrium zersetzt. Anschlie-

¹⁾ J. Chatt und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1961**, 773.

²⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490 und die dort zit. Lit.

³⁾ K. Issleib und D. W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).

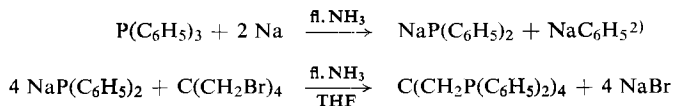
⁴⁾ J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4980.

⁵⁾ L. M. Venanzi, Angew. Chem. **76**, 621 (1964) und die dort zit. Lit.; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 453 (1964).

⁶⁾ Über das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

⁷⁾ C. B. Wooster und N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. **52**, 688 (1930).

ßend wird das im flüssigen Ammoniak weitgehend gelöste Natriumdiphenylphosphid mit in Tetrahydrofuran (THF) gelöstem Pentaerythrittetra-bromid⁸⁾ umgesetzt:



Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Reaktion in siedendem THF zu Ende geführt und das gebildete Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan aus der ätherischen Phase isoliert.

Das *IR-Spektrum* von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan wurde im Bereich von 3200 bis 2800/cm in CCl_4 -Lösung, von 3200 bis 600/cm fest in KBr und von 700 bis 200/cm fest in Nujol-Suspension aufgenommen. Durch Vergleich mit Spektren von Phosphorphenyl-⁹⁾ und Phosphoralkylverbindungen¹⁰⁾, Verbindungen mit Neopentangerüst^{11,12)} sowie nach Daten der eigenen Spektrensammlung ist für das komplizierte Schwingungsspektrum des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans eine Zuordnung (s. Tab.) einigermaßen möglich.

Die P—C-Valenz- und P—C-Deformationsschwingungen^{9,13–15)} liegen im Bereich unter 700/cm. Wie *Goubeau* und Mitarbb.¹⁰⁾ speziell an Methylchlorphosphinen zeigen konnten, spalten in diesen „gemischten“ Halogenalkyl-phosphinen die asymmetrischen ν - und δ -PC-Schwingungen auf. In dem hier untersuchten gemischten Alkyl-aryl-phosphin konnte zwar ein analoges Verhalten festgestellt werden, jedoch sind eindeutige Aussagen nicht möglich, da sich bei Aufnahmen von Nujol-Suspensionen Kristalleffekte nicht ausschließen lassen. Die C—H-Deformationsschwingungen der Phenylgruppen¹⁶⁾ (γ_{1-5} („out-of-plane“-Schwingungen) und δ_{1-5} („in-plane“-Schwingungen)) finden sich zwischen 700 und 1300/cm, während die der CH_2 -Gruppen zwischen 800 und 1400/cm liegen. Erwartungsgemäß erhält man zwischen 1000 und 2000/cm die C—C-Valenzschwingungen (ν_{1-6}) und die vier charakteristischen Banden¹⁷⁾ der monosubstituierten Benzolkerne. Im Gebiet der aliphatischen C—H-Valenzschwingungen (2850—3000/cm) treten mehrere Absorptionen auf, die den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen zugeordnet werden. Wie auch schon von anderen Autoren¹⁸⁾ beobachtet, spalten diese auf, wenn die CH_2 -Gruppen an verschiedene in der Masse unterschiedliche Elemente (Phosphor und Kohlenstoff) gebunden sind. Die fünf aromatischen C—H-Valenzschwingungen werden erwartungsgemäß zwischen 3000 und 3100/cm gefunden.

⁸⁾ H. B. Schurink, W. H. Carothers und W. L. McEwen, *Org. Syntheses Coll.* Vol. 2, 476 (1948).

⁹⁾ J. Goubeau und G. Wenzel, *Z. physik. Chem.* NF 45, 31 (1965).

¹⁰⁾ J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* 337, 174 (1965).

¹¹⁾ E. R. Shull, T. S. Oakwood und D. H. Rank, *J. chem. Physics* 21, 2024 (1953).

¹²⁾ R. G. Snyder und J. H. Schachtschneider, *Spectrochimica Acta* 21, 169 (1965).

¹³⁾ E. Steger und K. Stopperka, *Chem. Ber.* 94, 3029 (1961).

¹⁴⁾ E. Steger und K. Stopperka, *Chem. Ber.* 94, 3023 (1961).

¹⁵⁾ vgl. auch K. Dorn, *Diplomarb.*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1965.

¹⁶⁾ H. T. Baechle und H. J. Becher, *Spectrochimica Acta* 21, 579 (1965) und die dort zit. Lit.

¹⁷⁾ L. J. Bellamy, *Infra-red Spectra of Complex-Molecules*, Methuen & Co., London 1962.

¹⁸⁾ N. N. Greenwood und J. C. Wright, *J. chem. Soc. [London]* 1965, 448.

IR-Absorptionsfrequenzen (cm⁻¹) von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan

fest in KBr	fest in Nujol	gelöst in CCl ₄	Zuordnung
	210 sch*)		
	228 m		δ _{as} PC ₂ ? -P(C ₆ H ₅) ₂
	231 m		
	247 s-m		} δ _s PC ₂ und -P(C ₆ H ₅) ₂
	253 s-m		
	281 s-m		
	288 s		δ _{as} PC ₂ -P(C ₆ H ₅) ₂
	302 m		
	322 s-m		
	326 s-m		δCP -CH ₂ -P<
	333 s-m		
	349 m-st		δCP -CH ₂ -P<
	352 m-st		} δCC ₄ ? bzw. C(CH ₂ -) ₄
	356 m		
	392 m		ν ₃ PC ₂ -P(C ₆ H ₅) ₂
	399 sch		
	411 m		γ-Ring („out-of-plane“)
	437 s-m		ν ₃ P-C ₆ H ₅
	446 m		
	464 m-st		δCC ₄ ? C(CH ₂ -) ₄
	474 m		γP-C ₆ H ₅
	480 sch		und
	505 sch		
	512 sst		ν _{as} PC ₂ -P(C ₆ H ₅) ₂
	522 sch		
	541 st		
	561 s-m		
	613 s		δ-Ring („in-plane“)
	667 st		νCP -CH ₂ -P<
697 sst	693 sst		} ν ₂ P-C ₆ H ₅ und } γ-Ring („out-of-plane“)
721 s			
730 sch			} γ ₁ CH C ₆ H ₅
738 st			
748 st			} νC-C/CH ₂ -rock C(CH ₂ -) ₄
823 st			
833 sch			
841 sch			
848 sch			γ ₂ CH C ₆ H ₅
862 sch			CH ₂ -rock C(CH ₂ -) ₄
901 ss			
913 m			γ ₃ CH
969 s			γ ₄ CH
999 sst			} γ ₅ CH und } ν ₁ C-C (Ring-Pulsat.)
1026 st			δ ₁ CH C ₆ H ₅
1050 m			CH ₂ -rock? C(CH ₂ -) ₄
1068 st			δ ₂ CH C ₆ H ₅

*) ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter, b = breit.

Fortsetzung der Tabelle

fest in KBr	fest in Nujol	gelöst in CCl ₄	Zuordnung
1093 st			$\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$
1112 sch			
1158 m			$\delta_3\text{CH}$ C_6H_5
1173 s			$\text{CH}_2\text{-twist}$ $\text{C}(\text{CH}_2\text{-})_4$
1184 m			$\delta_4\text{CH}$ C_6H_5
1198 s			$\text{CH}_2\text{-twist}$ $\text{C}(\text{CH}_2\text{-})_4$
1272 m			$\text{CH}_2\text{-wag}$ $\text{C}(\text{CH}_2\text{-})_4$
1282 m			
1293 sch			$\delta_5\text{CH}$ C_6H_5
1304 m			
1331 m			$\nu_2\text{C}-\text{C}$ C_6H_5
1385 s			$\text{CH}_2\text{-scissor}$ $\text{C}(\text{CH}_2\text{-})_4$
1403 st			
1412 m			
1433 sst			$\nu_3\text{C}-\text{C}$ C_6H_5
1481 sst			$\nu_4\text{C}-\text{C}$ C_6H_5
1545 ss			Kombinationston
1570 m			$\nu_5\text{C}-\text{C}$ C_6H_5
1585 m			$\nu_6\text{C}-\text{C}$ C_6H_5
1618 } 1636 } 1647 } s, b 1649 } 1664 }			
1759 s			
1774 sch			
1812 s-m			} vier charakteristische Banden des monosubsti- tuierten Benzolringes
1826 sch			
1879 s-m			
1900 sch			
1953 m			} Kombinations- und Obertöne
1970 sch			
2012 } 2050 } 2100 } 2130 } 2185 } 2315 } 2345 } 2370 } 2405 } 2545 } s-ss 2575 } 2585 } 2605 } 2675 } 2785 } 2805 }			

Fortsetzung der Tabelle

fest in KBr	fest in Nujol	gelöst in CCl ₄		Zuordnung
2850 s		2858 ss	v _s CH ₂	$\text{>C-CH}_2\text{-}$ ¹⁸⁾
2870 s		2860 ss		Oberton
2898 m		2896 s 2898 s	v _s CH ₂	$\text{>P-CH}_2\text{-}$
2927 m		2930 s 2934 s	v _{as} CH ₂	$\text{>C-CH}_2\text{-}$
2950 s		2950 s	v _{as} CH ₂	$\text{>P-CH}_2\text{-}$
3005 m		3003 m	5 vC-H	C ₆ H ₅
3018 m		3018 m		
3033 m		3026 ss		
3060 st		3058 st		
3075 st		3074 st		
3145 ss		3145 ss		Oberton

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens sind wir für großzügige Förderung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Weiterhin gebührt unser Dank Herrn Prof. Dr. K. Brodersen für zahlreiche Diskussionen und Herrn Dr. K. Geibel für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der optischen Geräte.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung von *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan* muß in Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. 4.6 g (200 mg-Atom) Natrium werden in 500 ccm flüssigem Ammoniak gelöst und langsam mit 26.2 g (100 mMol) *Triphenylphosphin* zu *Natriumdiphenylphosphid* umgesetzt. Das gleichzeitig gebildete Phenylnatrium und Natriumamid zersetzt man anschließend mit 9.8 g (100 mMol) Ammoniumbromid. Zur orangefarbenen Lösung des Natriumdiphenylphosphids tropft man sodann 9.7 g (25 mMol) *Pentaerythritetetrabromid* in 50 ccm Tetrahydrofuran. Nach Abdampfen des Ammoniaks erhitzt man das Reaktionsgemisch zur vollständigen Umsetzung mit weiteren 250 ccm Tetrahydrofuran 8 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird die gelbe Lösung mit 250 ccm Wasser und 100 ccm Äther versetzt, die äther. Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das oft gummiartig anfallende Rohprodukt wird aus absol. Äthanol umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Die so erhaltenen farblosen Nadeln sind in aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen gut, in Alkoholen mäßig, in Aceton schlecht und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich. Die Verbindung ist im kristallinen Zustand kaum luftempfindlich und schmilzt zwischen 176 und 178°. Ausb. ca. 45%.

C₅₃H₄₈P₄ (809.4) Ber. C 78.60 H 6.06 P 15.34

Gef. C 78.08 H 6.31 P 15.64 Mol.-Gew. 799.6¹⁹⁾ (osmometr. in Benzol)

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektrophotometer mit NaCl-Vorzerlegungsprisma ausgeführt. Für den langwelligen IR-Bereich (unter 700/cm) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

¹⁹⁾ Für die Messungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. G. Bittner.