

Jochen Ellermann und Detlef Schirmacher

Über Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellurderivate des tertiären Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 21. Januar 1967)

Die Tetraoxide, -sulfide und -selenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans, $C[CH_2P(X)(C_6H_5)_2]_4$ ($X = O, S, Se$) sind durch direkte Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit elementarem Sauerstoff, Schwefel und Selen nicht oder nur schwer zugänglich, wohl aber mit H_2O_2 , $SbCl_3$ bzw. $KSeCN$. Sämtliche Versuche, $C[CH_2P(Te)(C_6H_5)_2]_4$ zu synthetisieren, schlugen fehl. Im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung sind auf Grund der IR-Spektren und Molekulargewichtsbestimmungen die S- und Se-Verbindungen intramolekular spiroheterocyclisch assoziiert.

Mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ (**1**)²⁾, stellten wir kürzlich ein tetratertiäres Phosphin dar, das als zweimal zweizähniger Ligand die Synthese spiroheterocyclischer Komplexverbindungen ermöglicht³⁻⁶⁾. Ein analoges komplexchemisches Verhalten sollten, zumindest teilweise, die von **1** ableitbaren Organotetraphosphortetraoxide, -sulfide, -selenide und -telluride, $C[CH_2P(X)(C_6H_5)_2]_4$ (**2**) ($X = O, S, Se$ und Te), zeigen. Deren Darstellung erschien uns daher interessant, zumal von den bisher beschriebenen, ebenfalls C-verknüpften, tetratertiären Organophosphinen^{7,8)} keinerlei Chalkogenide bekannt wurden.

I. Darstellung der Chalkogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans (**1**)

Gegenüber elementarem Sauerstoff ist **1** praktisch resistent²⁾. Will man die vier tertiären Phosphingruppierungen in die entsprechenden Phosphinoxidgruppierungen überführen, so bedarf es hierzu stärkerer Oxydationsmittel. Setzt man nach der von *Issleib et al.*⁹⁾ beschriebenen Methode **1** langsam mit $KMnO_4$ in Aceton um, so wird zwar gemäß Gl. (1) das Tetroxid **2a** gebildet (IR-spektroskopischer Nachweis), jedoch

1) 7. Mitteil. über spiroheterocyclische Verbindungen. — 6. Mitteil.: *J. Ellermann* und *F. Poersch*, *Angew. Chem.* **79**, 380 (1967).

2) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, *Chem. Ber.* **99**, 653 (1966).

3) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, *Z. Naturforsch.* **20b**, 920 (1965).

4) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, *J. organometal. Chem.* **6**, 157 (1966).

5) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, *Angew. Chem.* **78**, 547 (1966).

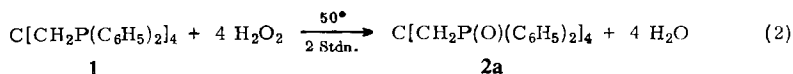
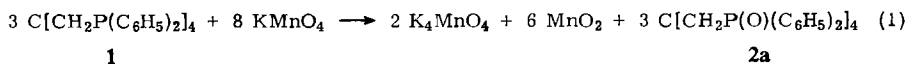
6) *J. Ellermann* und *W. H. Gruber*, *Z. Naturforsch.* **22b** (1967), im Druck.

7) *J. G. Hartley*, *L. M. Venanzi* und *D. C. Goodall*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 3930.

8) *L. Maier*, *Helv. chim. Acta* **48**, 1034 (1965).

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

setzt es sich — wie Blindversuche mit auf anderem Wege dargestelltem **2a** ergeben haben — mit überschüssigem KMnO_4 in einer noch nicht näher untersuchten Reaktion weiter um und war daher nicht frei von Nebenprodukten zu isolieren. Besser und rein ist **2a** hingegen durch Umsetzung von **1** mit 10-proz. Wasserstoffperoxid in Aceton¹⁰⁾ bei ca. 50° erhältlich (Gl. (2)).



Durch Fällen mit Petroläther läßt sich **2a** aus der Aceton-Lösung in ca. 80-proz. Ausbeute isolieren. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angegebene Zusammensetzung. Mit Methyljodid sind erwartungsgemäß keine nicht-oxydierten tertiären Phosphingruppen mehr nachweisbar.

Mit elementarem Schwefel setzt sich **1** in Toluol bei 50 – 60° zum Tetrasulfid $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (**2b**) um. Jedoch läßt es sich bei dieser Art der Umsetzung — speziell wenn man sie in Benzol vornimmt — nicht gänzlich vermeiden, daß die S_8 -Moleküle nur teilweise abgebaut werden und so in Nebenreaktionen auch Polysulfidderivate von **1**, z. B. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ¹¹⁾, entstehen. Frei von Nebenprodukten kann hingegen **2b** durch Erhitzen von **1** mit SPCl_3 ^{12,13)} unter Rückfluß dargestellt werden. SPCl_3 überträgt dabei den Schwefel quasi atomar an den C-gebundenen Phosphor, so daß keine Polysulfidderivate gebildet werden. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird **2b** mit Petroläther ausgefällt. Es weist erwartungsgemäß keine methylierbaren tertiären Phosphingruppen mehr auf. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Zusammensetzung.

Die wenigen bisher bekannt gewordenen tertiären Organophosphinselenide wurden im allgemeinen aus den jeweiligen Phosphinen und elementarem, rotem Selen dargestellt, indem man die Reaktionspartner in einem inerten Lösungsmittel unter Rückfluß erhitzte^{14,15)}. Setzt man in Analogie dazu **1** mit 4 Moläquiv. rotem Selen in siedendem Benzol um, so erhält man nicht das zu erwartende Tetraselenid $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (**2c**), sondern nur Produkte mit niedrigerem Selengehalt. Ein nicht unerheblicher Teil des eingesetzten roten Selens wird nämlich unter diesen Reaktionsbedingungen innerhalb von 1–2 Std. in die graue, nicht reaktionsfähige, metallische Modifikation umgewandelt. Filtriert man die Reaktionslösung vom grauen Selen ab und versetzt sie erneut mit überschüssigem rotem Selen, so wird auch dieses

¹⁰⁾ C. Stuebe, W. M. LeSuer und G. R. Norman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3526 (1955).

¹¹⁾ D. Schirmacher, Diplomarb., Univ. Erlangen-Nürnberg 1966.

¹²⁾ A. M. Aguiar, J. Beisler und A. Mills, J. org. Chemistry **27**, 1001 (1962).

¹³⁾ A. M. Aguiar, J. Giacini und A. Mills, J. org. Chemistry **27**, 674 (1962).

¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 174, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 und die dort zit. Lit.

¹⁵⁾ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 98, Verlag John Wiley and Sons Inc., London 1950 und die dort zit. Lit.

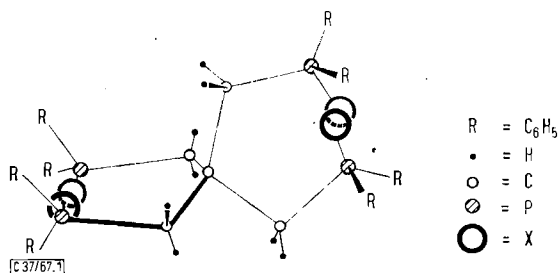
bei der Siedetemperatur des Benzols innerhalb weniger Minuten in die graue Modifikation übergeführt. Ein Fortschreiten der Reaktion im Sinne quantitativer Bildung von **2c** war nicht zu beobachten. Das nach erneutem Abfiltrieren des grauen Selen isolierte Reaktionsprodukt besteht auf Grund der Analysen *vorwiegend* aus dem Di- und Triselenid von **1**. Daher ist **2c** auf diesem Wege, zumindest rein, nicht zugänglich. Einfach und in guten Ausbeuten erhält man **2c** dagegen nach der kürzlich von *Nicpon* und *Meek*¹⁶⁾ zur Synthese von mono- und ditertiären Arylphosphinseleniden beschriebenen Methode. Hierzu setzt man **1** mit KSeCN ¹⁷⁾ im Molverhältnis 1 : 4 in siedendem Acetonitril unter Rühren um. Aus der Reaktionslösung scheidet sich alsbald ein aus KCN und $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (**2c**) bestehendes kristallines Gemisch aus, das nach beendeter Reaktion abfiltriert und zur Herauslösung des KCN mit Wasser gewaschen wird. Die Zusammensetzung von **2c** wird durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Während Tellur mit monotertiären Alkyl-, Alkylaryl- und Arylphosphinen, wenn auch teilweise nur in geringen Ausbeuten, die entsprechenden Organophosphintelluride¹⁸⁾ bildet, reagiert es mit dem tetrateritiären Phosphin **1** weder in siedendem Toluol noch in geschmolzenem Zustand in nennenswertem Umfang. Da Tellurocyanate bisher nicht synthetisiert werden konnten¹⁹⁾, scheidet eine Darstellung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Te})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ analog der Se-Verbindung aus.

II. Infrarotspektren, Struktur- und Bindungsfragen

Die IR-Spektren von **2a** – **c** wurden im Bereich von 4000 bis 200/cm aufgenommen, und zwar zwischen 4000 und 400/cm als KBr-Preßlinge, zwischen 700 und 200/cm als Nujolsuspensionen. Da jedoch bei diesen Aufnahmetechniken Bandenaufspaltungen infolge von Kristallfeldeffekten nicht auszuschließen sind, wurden die Substanzen, soweit möglich gelöst in CH_2Cl_2 bzw. CS_2 , ausschnittsweise registriert.

Nach der Methode der lokalen Symmetrie²⁰⁾ ist für eine Verbindung vom Typ $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (Abbild. 1) ein IR-Spektrum zu erwarten, das eine Überlagerung



Abbild. 1. Strukturvorschlag für Verbindungen des Typs $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{X})(\text{R})_2]_4$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

16) *P. Nicpon* und *D. W. Meek*, *Inorg. Chem.* **5**, 1297 (1966).

17) *G. R. Waitkins* und *R. Shutt*, *Inorg. Syntheses*, Vol. 2, S. 186, Verlag McGraw-Hill, New York, London 1946.

18) *R. A. Zingaro*, *B. H. Steeves* und *K. Irgolic*, *J. organometal. Chem.* **4**, 320 (1965).

19) *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 938, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955 und die dort zit. Lit.

20) *B. L. Crawford jr.* und *E. B. Wilson jr.*, *J. chem. Physics* **9**, 323 (1941).

der Teilspektren des Neopentanskeletts, CC_4 (lokale Symmetrie T_d), der $C-CH_2-P$ -Gruppe (lokale Symmetrie C_s) und der $C_{aliph.}-P(X)(C_6H_5)_2$ -Gruppe (lokale Symmetrie C_s) darstellt.

Das Kohlenstoffskelett der Neopentylgruppierung, CC_4 , sollte daher Anlaß zu je einer IR-aktiven Valenz- (νCC_4) und Deformationsschwingung (δCC_4) geben²¹. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist diese Erwartung nur für das Phosphinoxid-Derivat **2a** streng erfüllt. Das Phosphinsulfid- und -selenid-Derivat **2b** und **2c** zeigen dagegen Frequenzaufspaltungen.

Tab. 1. IR-Absorptionen des Neopentangerüsts in cm^{-1}

Zuordnung	2a	2b	2c
νCC_4 (F_2)	1055 m	1060 s 1048 s	1062 s 1051 s
δCC_4 (F_2)	360 m	358 s 343 s	330 s-m 318 s

Abkürzungen: m = mittel, s = schwach

Die Schwingungen der CH_2 -Gruppe sind in Tab. 2 zusammengestellt. Für ihre Zuordnung kann auf frühere Arbeiten Bezug genommen werden^{2,4,21}.

Tab. 2. IR-Absorptionen der CH_2 -Gruppe in cm^{-1}

Zuordnung	2a	2b	2c
$\nu_s CH_2$	2930 s-m	2930 s-m	2927 s-m
$\nu_{as} CH_2$	2900 m	2900 m	2895 m
δCH_2	1398 m	1397 m	1397 m
γ od. τCH_2	1208 s-m	1207 s-m	1212 s-m
ρCH_2	824 m-st	835 m-st	834 m-st

Abkürzungen: s = schwach, m = mittel, st = stark, δ = scissoring, γ = wagging, τ = twisting, ρ = rocking

Von den beiden für die $C-H$ -Valenzschwingungen in Frage kommenden Absorptionen wird die intensitätsstärkere Bande bei 2900/cm der antisymmetrischen Schwingung zugesprochen. Vereinzelt, im Bereich von 1260 bis 1340/cm auftretende, sehr schwache Absorptionen, die entweder Wagging- bzw. Twistingschwingungen der CH_2 -Gruppe oder aber Aufspaltungen der in diesem Gebiet auftretenden $C-C$ -Valenz- und $C-H$ -Deformationsschwingungen der C_6H_5 -Gruppe darstellen, wurden nicht in Tab. 2 mitaufgenommen.

Von den Schwingungen der $C_{aliph.}-P(X)(C_6H_5)_2$ -Gruppe ($X = O, S, Se$) finden sich in Tab. 3 nur die für Struktur- und Bindungsfragen wesentlichen Valenz- und Deformationsschwingungen zusammengestellt. Die inneren Schwingungen²² der C_6H_5 -Gruppen ($\nu_{1-5}CH$, $\nu_{1-6}CC$, $\delta_{1-5}CH$, $\gamma_{1-5}CH$, $\gamma_{1,2}R$ und δR)^{2,4}, die in allen monosubstituierten Benzolderivaten²³ innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant auftreten, wurden demgemäß weggelassen.

²¹ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **100**, 1230 (1967).

²² H. T. Baechele und H. J. Becher, Spectrochim. Acta **21**, 579 (1965).

²³ D. H. Wiffen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

Tab. 3. IR-Absorptionen der P(X)(C_{aliph.})(C_{aromat.})₂-Gruppe
 (2a: X = O; 2b: X = S; 2c: X = Se) in cm⁻¹

Zuordnung	2a	2b	2c
$\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	1115 m—st 1105 m	1099 st	1096 st
$\nu_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	714 m 695 Sch	708 sst	704 st
$\nu\text{P}-\text{X}$	1187 m—st *)	625 st **) 613 sst **)	558 m—st **) 540 st **)
$\nu\text{P}-\text{C}_{\text{aliph.}}$	590 st	560 st 537 s	528 st 516 Sch
$\nu\text{P}(\text{C}_{\text{aromat.}})_2$ ($\equiv \nu_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$)	484 m 470 s—m	460 s—m 450 s—m 430 s 422 s	444 s—m 439 s—m 421 s—m 416 s—m
$\gamma\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	548 sst 540 st Sch 516 m 506 m	521 sst 506 Sch 494 m 483 m 475 m	506 st 497 Sch 489 m 475 m 460 m
$\delta\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	324 s 310 s 292 s 284 s	328 s 318 s 307 s 304 s 293 s 284 s 277 s 271 ss	308 s, b 292 s 284 s 270 s

Abkürzungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit, Sch = Schulter.

*) in CH₂Cl₂, **) in CS₂.

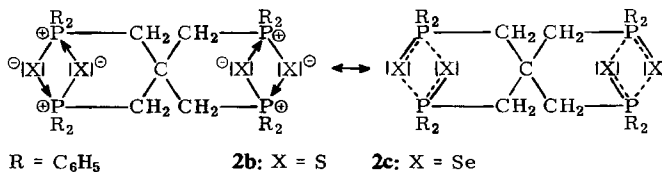
Da die Valenzschwingung $\nu\text{P}-\text{C}_{\text{aromat.}}$ in Abhängigkeit von den Massen- und Kraftkonstantenverhältnissen mit zwei Ringschwingungen²²⁾ des C₆-Ringes koppelt, besitzt jede der drei Schwingungen nicht mehr ganz ihren ursprünglichen Charakter. Man bezeichnet sie daher vielfach auch als $\nu_{1-3}\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ ^{24, 25)}. Allerdings besitzt ν_3 vorwiegend PC-Charakter, so daß bei der Bindung zweier Phenylgruppen an ein P-Atom diese in eine Takt- und Gegentaktschwingung aufspaltet. Bei ν_1 und ν_2 werden diese Frequenzaufspaltungen, besonders wenn noch zusätzlich schwere Elemente (2b, 2c) oder Elementgruppen am Phosphor gebunden sind, nicht oder kaum beobachtet. In Übereinstimmung mit den Erwartungen findet man für 2a—c neben den zwei $\nu\text{P}-\text{C}_{\text{aromat.}}$ noch die Valenzschwingungen $\nu\text{P}-\text{C}_{\text{aliph.}}$ und $\nu\text{P}-\text{X}$. Auffallend ist die relativ niedrige Lage und große Intensität der $\nu\text{P}-\text{C}_{\text{aliph.}}$, was darauf hindeutet, daß die Schwingung von den Massen X stark abhängig ist und in gewissem Umfang auch den Charakter einer Deformationsschwingung²⁶⁾ ($\delta\text{H}-\text{C}-\text{P}$) besitzt. Das Auftreten von vier Valenzschwingungen und die Aufspaltung der massenabhängigen Deformationsschwingungen $\gamma\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ ^{2, 4)} (eigentlich $\gamma(\text{C}_{\text{aromat.}})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{X})\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$) und $\delta\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ ^{2, 4)} (eigentlich $\delta(\text{C}_{\text{aromat.}})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{X})\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$)

24) J. Goubeau und G. Wenzel, Z. physik. Chem. N. F. **45**, 31 (1965).

25) J. Goubeau und D. Langhardt, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 163 (1965), und die dort zit. Lit.

26) E. I. Matrosoy, Zhur. strukt. Khim. **6**, 832 (1965), zit. nach C. A. **64**, 9550f (1966).

in vier Komponenten zeigen an, daß die $P(X)(C_{\text{aliph.}})(C_{\text{aromat.}})_2$ -Gruppen in **2a–c** praktisch keine Symmetrieelemente mehr aufweisen. Diese Symmetrierniedrigung von C_s nach C_1 dürfte auf die schon beim Triphenylphosphin beobachtete Verdrehung der Phenylkerne gegeneinander zurückzuführen sein^{24, 27}). Sämtliche in Tab. 3 aufgeführten Frequenzen zeigen beim Übergang von **2a** nach **2c** die erwartete Massenabhängigkeit. Überraschend ist jedoch, daß die Valenzschwingungen ($\nu P-X$, $\nu P-C_{\text{aliph.}}$, $\nu P(C_{\text{aromat.}})_2$) und teilweise auch die Deformationsschwingungen ($\gamma P-C_6H_5$, $\delta P-C_6H_5$) der $P(X)(C_{\text{aliph.}})(C_{\text{aromat.}})_2$ -Gruppe bei **2b** und **2c** noch weiter aufspalten. Da die für **2a** gefundenen Schwingungen des Molekülgerüsts (vgl. auch Tab. 1) nicht aufspalten, ist als Ursache für die Frequenzaufspaltungen bei **2b** und **2c** eine Kopplung zwischen den einzelnen $-P(X)(C_6H_5)_2$ -Gruppen über das Neopentangerüst auszuschließen, zumal sie gerade mit zunehmender Masse von X ausbleiben sollten. Derartige Kopplungen über das Neopentangerüst konnten auch in anderem Zusammenhang nicht beobachtet werden^{3–5}). Verschiedene Autoren^{28–31}) konnten jedoch zeigen, daß Frequenzaufspaltungen und langwellige Verschiebungen, besonders von $P-O$ -, $P-S$ - bzw. $P-Se$ -Valenzschwingungen, in ursächlichem Zusammenhang mit *intermolekularen* Assoziationen dieser $P-O$ -, $P-S$ - bzw. $P-Se$ -Gruppen stehen. Da die hier untersuchten Verbindungen **2a–c** auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen monomer zu formulieren sind, können die bei **2b** und **2c** sowohl im Festzustand als auch in Lösung gefundenen Frequenzaufspaltungen nur mit *intramolekularen* Assoziationen erklärt werden. Daher sind **2b** und **2c** spiroheterocyclisch strukturiert zu formulieren (Abbild. 2). Die nach Siebert³²) aus den Valenzfrequenzen ($\nu P-X$) für die $P-X$ -Bindungen in **2a–c** abgeschätzten Bindungsgrade ($N_{PO} = 1.9$; $N_{PS} = 1.3$; $N_{PSe} = 1.6$)



Abbild. 2. Spiroheterocyclische Anordnungen von **2b** und **2c**

stehen im Einklang mit obigen Bindungsvorstellungen. Somit sind die bei **2b** und **2c** beobachteten Frequenzaufspaltungen auf Kopplungen zwischen $P(X)(C_{\text{aliph.}})(C_{\text{aromat.}})_2$ -Gruppen über die Chalkogene X zurückzuführen. Da die Kopplung über Schwefel in **2b** stärker ist als über Selen in **2c**, sind bei **2b** Frequenzaufspaltungen auch noch bei den intensitätsschwachen $\delta P-C_6H_5$ beobachtbar. Bei den intensitätsstarken aber breiten $\gamma P-C_6H_5$ können sie dagegen nicht vollständig gefunden werden.

27) J. J. Daly, Z. Kristallogr. **118**, 332 (1963); J. chem. Soc. [London] **1964**, 3799.

28) J. Goubeau und W. Berger, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 147 (1960).

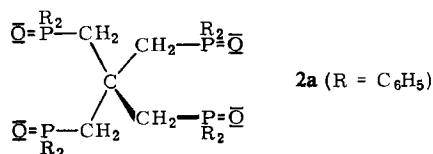
29) R. A. Zingaro, Inorg. Chem. **2**, 192 (1963).

30) F. N. Hooge und P. J. Christen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 911 (1958).

31) F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2199.

32) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 33, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

Entsprechend einem Bindungsgrad von $N_{PO} \sim 2$, zeigen die P—O-Gruppen in **2a** keine Neigung zu intramolekularen Assoziationen. Die Bindungsverhältnisse werden daher am besten durch die nachfolgende Formel **2a** wiedergegeben.



Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens möchten wir an dieser Stelle herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten danken. Weiterhin gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des IR-Gerätes.

Beschreibung der Versuche

1. *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid (2a)*: Zu 800 mg (1 mMol) *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (1)* in 30 ccm Aceton gibt man unter Erwärmen auf ca. 50° und Rühren tropfenweise 1.5 ccm 10-proz. *Wasserstoffperoxid* (4.4 mMol). Anschließend wird noch 2 Stdn. bei 50° weitergerührt. Aus der farblosen Reaktionslösung fällt nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe von 50 ccm Petroläther farblores, kristallines **2a** aus, das abfiltriert, mit etwa 5 ccm Benzol und 30 ccm Petroläther gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und aus Aceton/Petroläther umgefällt wird. **2a** ist in Aceton, Chloroform, Dichlormethan, Acetonitril und Äthanol gut löslich, in Benzol wenig und in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff nahezu unlöslich. Schmp. 258—260°. Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_4$ (872.9) Ber. C 72.93 H 5.54 P 14.19

Gef. C 72.96 H 6.16 P 13.93

Mol.-Gew. 880 (osmometr. in Acetonitril)

Erhitzt man eine Lösung von 400 mg (0.5 mMol) **1** in ca. 50 ccm Aceton unter Rückfluß und versetzt sie tropfenweise mit einer acetonischen Lösung von 210 mg (1.33 mMol) KMnO_4 , so fällt unter Entfärbung der Lösung ein Gemisch von MnO_2 und K_4MnO_4 aus. Da auch nach langsamer Zugabe eines etwa 20fachen Überschusses an KMnO_4 immer noch, wenn auch nicht mehr so schnell, Entfärbung der Lösung eintritt, wird die Reaktionslösung schließlich abfiltriert (G 3) und bis auf etwa 20 ccm eingengt. Bei Zugabe von 30 ccm Benzol fallen farblose Kristalle aus, die abfiltriert (G 3), mit 10 ccm Benzol sowie 30 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Nach dem IR-Spektrum stellt das entstandene Produkt vorwiegend **2a** dar.

2. *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid (2b)*

a) *Durch Umsetzung von 1 mit Schwefel*: 800 mg (1 mMol) **1** und 130 mg (0.5 mMol) *Schwefel* werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 30 ccm Toluol gelöst und unter Rühren etwa 2 Stdn. auf 50—60° erhitzt. Nach Abkühlen engt man die Reaktionslösung i. Vak. ein, filtriert die dabei ausfallenden farblosen Kristalle ab (G 3), wäscht mit jeweils 20 ccm Petroläther dreimal, trocknet i. Hochvak. und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Ausb. ca. 60—70% **2b**.

b) *Durch Umsetzung von 1 mit Thiophosphorylchlorid*: 800 mg (1 mMol) **1** werden in etwa 100 ccm (ca. 100 mMol) SPCl_3 unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 30 ccm Petroläther, filtriert das sofort ausfallende farblose, kristallisierte Produkt (G 3), wäscht mit 20 ccm Petroläther und trocknet i. Hochvak. Die Substanz wird in 10 ccm Benzol gelöst und mit 30 ccm Petroläther erneut

gefällt. Die luftbeständige Verbindung ist in Benzol, Chloroform, Dichlormethan, Schwefelkohlenstoff und Aceton sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther und Äthanol praktisch unlöslich. Schmp. 298–300°. Ausb. ca. 80% **2b**.

$C_{53}H_{48}P_4S_4$ (937.1) Ber. C 67.93 H 5.16 P 13.22 S 13.69
 Gef. C 67.02 H 5.37 P 13.46 S 13.35
 Mol.-Gew. 975 (osmometr. in Benzol)

3. *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-tetraselenid (2c)*: 850 mg (1.05 mMol) **1** in 30 ccm heißem Acetonitril werden unter Luftausschluß rasch zu einer Lösung von 600 mg (4.2 mMol) *KSeCN* in 15 ccm Acetonitril unter Rühren zugetropft. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Dabei scheiden sich zuerst langsam und dann in verstärktem Maße farblose Kristalle aus, die nach beendeter Reaktion von der heißen Lösung abfiltriert (G 3) und mit etwa 20 ccm heißem Acetonitril gewaschen werden. Zur Herauslösung des KCN wird der Rückstand mit etwa 40–50 ccm Wasser, dann mit 10 ccm absol. Äthanol und schließlich mit 15 ccm absol. Äther gewaschen. Die i. Hochvak. getrocknete, luftbeständige Verbindung **2c** ist in Chloroform, Dichlormethan, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Benzol sehr gut löslich, in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Nitrobenzol gut und in Äther, Petroläther, Acetonitril und Alkoholen nahezu unlöslich. Schmp. ab 337° (Zers.).

$C_{53}H_{48}P_4Se_4$ (1124.7) Ber. C 56.60 H 4.30 P 11.02 Se 28.08
 Gef. C 58.12* H 5.27* P 10.73 Se 27.93
 Mol.-Gew. 1115 (osmometr. in Benzol)

* Bei der C,H-Mikroelementaranalyse nach der Verbrennungsmethode gelangen geringe Mengen SeO_2 in die Absorptionsgefäße für CO_2 und H_2O , so daß zu hohe C- und H-Werte vorgetauscht werden.

Erhitzt man 600 mg (0.75 mMol) **1** mit 240 mg (3.2 mMol) *rotem*, amorphem Selen in siedendem Benzol unter Rückfluß und Rühren, so setzt sich zwar der größte Teil des roten Selen unter Aufhellung des Reaktionsgemisches mit dem Phosphin um, jedoch wird ein kleiner Teil gleichzeitig in die graue Modifikation übergeführt. Nach 2 Stdn. wird die Reaktionslösung vom nicht reagierenden grauen Selen abfiltriert (G 3) und das klare, farblose Filtrat abermals mit rotem Selen, diesmal im Überschuß, versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird das rote Selen innerhalb weniger Minuten fast ausschließlich in graues Selen übergeführt. Die wieder filtrierte Reaktionslösung wird zur Hälfte eingeeengt und zur Fällung des Reaktionsproduktes mit 10 ccm Petroläther versetzt. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert (G 3), mit 30 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$C_{53}H_{48}P_4Se_4$ (1124.7) Ber. C 56.60 P 11.02 Se 28.08
 $C_{53}H_{48}P_4Se_3$ (1045.8) Ber. C 60.87 P 11.84 Se 22.64
 $C_{53}H_{48}P_4Se_2$ (966.8) Ber. C 65.85 P 12.79 Se 16.33
 Gef. C 64.37 P 13.03 Se 23.20

4. *Über Umsetzungen von 1 mit Tellur*: 1620 mg (2 mMol) **1** und 1020 mg (8 mg-Atom) pulverförmiges Tellur werden im Bombenrohr i.Vak. bei 180° zusammengeschmolzen. Nach 18 Stdn. Reaktionsdauer läßt man abkühlen und versetzt das graue Reaktionsgemisch mit ca. 25 ccm Benzol, filtriert vom Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit 50 ccm Petroläther. Die ausfallende, farblose, kristalline Verbindung erweist sich als das Ausgangsmaterial **1**. Führt man die gleiche Reaktion unter Zugabe von 260 mg (4 mMol) KCN aus, so bildet sich intermediär kein *KTeCN*, so daß man schließlich wieder nur **1** zurück erhält.

Auch die Umsetzung von 800 mg (1 mMol) **1** mit 560 mg (4.4 mg-Atom) Tellur in siedendem Toluol führt nicht zu der gewünschten Tellurverbindung. Man erhält ebenfalls nur unumgesetztes **1** zurück. [37/67]