

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 56¹⁾

1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan

Marianne Baudler*, Mohammed Hallab, Athanasios Zarkadas und Elmar Tolls

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln-1, Zulpicher Straße 47

Eingegangen am 10. August 1973

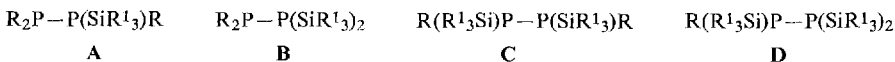
Bei der Umsetzung von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid (**2**) mit der halbmolaren Menge Jod bzw. Brom in Benzol entstehen Pentaphenylpentaphospholan (**5**) und das bisher nicht bekannte Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (**4**). In Tetrahydrofuran wird ein komplexes Substanzgemisch, in dem auch 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (**1**) vorliegt, erhalten. **2** reagiert mit 1,2-Dibromäthan gleichfalls zu **5** und **4**, während aus Phenyl(trimethylsilyl)phosphin (**6**) und Di-*tert*-butylquecksilber Hexamethyldisilan und **5** gebildet werden. **1** wurde als erstes silyliertes Diphosphan durch Trimethylsilylierung von 1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphid (**8**) in 93proz. Ausbeute dargestellt. Die thermisch beständige, aber extrem oxidations- und hydrolyseempfindliche Verbindung liegt nach spektroskopischen Befunden ausschließlich in der *meso*-Form (*trans*-Konformation) vor.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 56¹⁾

1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane

The reaction of potassium phenyl(trimethylsilyl)phosphide (**2**) with the semi-molar amount of iodine or bromine in benzene yields phenylbis(trimethylsilyl)phosphine (**4**), not described before, and pentaphenylpentaphospholane (**5**). In tetrahydrofuran, a more complex mixture of compounds is formed, among them 1,2-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane (**1**). **2** reacts with 1,2-dibromoethane to give **4** and **5**, whilst phenyl(trimethylsilyl)phosphine (**6**) and di-*tert*-butylmercury form hexamethyldisilane and **5**. **1**, the first silylated diphosphane, was prepared in 93% yield by trimethylsilylation of 1,2-dipotassium-1,2-diphenyldiphosphide (**8**). **1** is thermally stable, but extremely sensible to oxidation and hydrolysis. As spectroscopic data indicate, it exists only in the *meso* form (*trans* conformation).

Derivate des Diphosphans mit Silyl- oder Triorganysilyl-Gruppen als Substituenten am Phosphor der allgemeinen Zusammensetzung $R_{4-n}(SiX_3)_nP_2$ ($n = 1-4$; $X = H, R^1$) sind bisher nicht bekannt. Im Anschluß an unsere Untersuchungen über das Phenyl(trimethylsilyl)phosphin, $C_6H_5[(CH_3)_3Si]PH^2)$, interessierte die Frage, ob auch entsprechende gemischt-substituierte Organyl(trialkylsilyl)diphosphane existent sind. Von den vier in Frage stehenden Verbindungsreihen



1: $R = C_6H_5, R^1 = CH_3$

¹⁾ 55. Mittel.: M. Baudler und D. Niemann, Naturwiss. 60, 389 (1973).

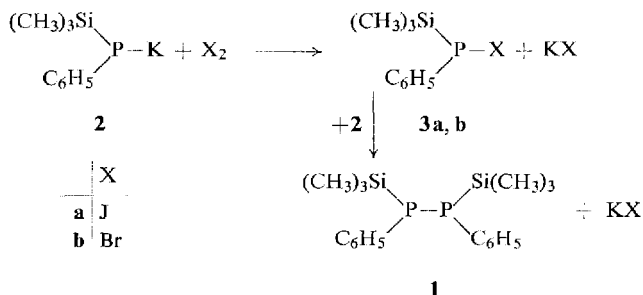
²⁾ M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. 104, 3519 (1971).

läßt sich für die bis-silylierten symmetrischen Diphosphane **1** eine bevorzugte Stabilität erwarten. Die Synthese derartiger Verbindungen erscheint grundsätzlich auf zwei Wegen möglich, nämlich ausgehend vom Phenyl(trimethylsilyl)phosphin durch Knüpfung der Phosphor-Phosphor-Bindung sowie aus beständigen Derivaten des 1,2-Diphenyldiphosphans³⁾ durch Umsetzung mit Trialkylsilyl-Verbindungen. Wir haben beide Reaktionswege untersucht und konnten das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (**1**) als erstes partiell silyliertes Diphosphan synthetisieren.

Halogenierung von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid

Wie wir zeigen konnten²⁾, führt die Umsetzung von Phenyl(trimethylsilyl)phosphin mit äquimolaren Mengen Brom bzw. *N*-Bromsuccinimid nicht zu dem silylierten Halogenphosphin $C_6H_5[(CH_3)_3Si]PBr$. Statt dessen werden unter quantitativer Spaltung der Phosphor-Silicium-Bindung „Phenylphosphor“ unterschiedlicher Molekülgröße und Trimethylbromsilan gebildet. Wahrscheinlich führt die Reaktion über das erwartete Bromid als Intermediärprodukt, das rasch weiter in die isolierten Endprodukte zerfällt²⁾.

Es war nun die Frage, ob bei der Reaktion von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid (**2**) mit Halogenen im Molverhältnis 2:1 das intermediär auftretende silylierte Halogenphosphin **3a, b** durch überschüssiges **2** unter Bildung des symmetrisch-silylierten Diphosphans **1** abgefangen werden kann:

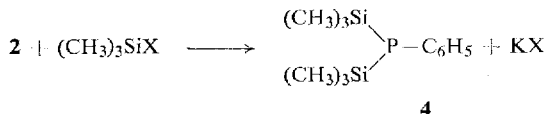


Wir stellten fest, daß **2** mit der halbmolaren Menge Jod bzw. Brom in Benzol bei +5°C glatt unter KX -Abscheidung zu dem bislang unbekanntem Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (**4**)⁴⁾ und „Phenylphosphor“, $(C_6H_5P)_n$, reagiert. Letzterer besteht nach Schmelzpunkt (157 bzw. 162°C) und IR-Spektrum überwiegend aus Pentaphenylpentaphospholan (**5**) mit einem geringen Anteil an höhermolekularen Oligomeren. Da das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (≈ 60% in C_6H_6 , 25°C, gegen 85proz. H_3PO_4 ext.) für die Singulets von **4** ($\delta = +137$ ppm) und **5** (+4 ppm) annähernd gleiche Intensität aufweist, liegen die beiden Verbindungen im Molverhältnis 5:1 vor. Analog verläuft die Jodierung von **2** bei -78°C in *n*-Pentan; doch enthält **5** (Schmp. 168–170°C) in diesem Fall noch einen etwas größeren Anteil an höhermolekularen Oligomeren.

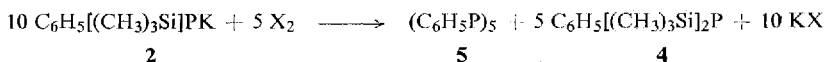
³⁾ J. P. Albrand und D. Gagnaire, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8630 (1972); M. Baudler und P. K. Medda, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁴⁾ M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **106**, 3970 (1973), nachstehend.

Offensichtlich erfolgt der Zerfall des primär gebildeten Halogenids **3a, b** in Phenylphosphen (Phenylphosphiniden) und Trimethylhalogensilan rascher als die Weiterreaktion mit überschüssigem **2** zu dem partiell silylierten Diphosphan **1**. Entscheidend dafür dürfte die Instabilität der Phosphor-Silicium-Bindung in Nachbarstellung zu einer Phosphor-Halogen-Verknüpfung bzw. die thermodynamisch bevorzugte Ausbildung einer Silicium-Halogen-Bindung sein. Während das Phenylphosphen zu „Phenylphosphor“ — überwiegend **5** — oligomerisiert, reagiert das Trimethylhalogensilan weiter mit **2** zu dem bis-silylierten tertiären Phosphin **4**:



Die Halogenierung von **2** in unpolaren Solventien verläuft damit insgesamt nach:



Wesentlich komplexer ist der Reaktionsablauf in Tetrahydrofuran (d. h. in homogener Phase). Bei der Umsetzung von **2** mit der halbmolaren Menge Jod erfolgt bei -78°C primär eine Addition des Halogens, während die Abscheidung von Kaliumjodid erst oberhalb -45°C einsetzt. Wird die Reaktion unmittelbar bei -45°C durchgeführt, so tritt eine spontane Substitution des Metalls durch das Jod ein. Die Aufarbeitung liefert in beiden Fällen ein ähnlich zusammengesetztes Substanzgemisch, in dem neben dem symmetrisch-silylierten Diphosphan **1** noch **4**, **5**, Phenyl(trimethylsilyl)phosphin (**6**), Phenylphosphin und weitere unbekannte Substanzen, die ^{31}P -NMR-Signale bei $+133$ (s), $+97$ (s), $+90$, $+83$, $+50$ (m) [bzw. $+38$ ppm (-45°C)] aufweisen, vorliegen. Die Bildung von **1** ist offenbar darauf zurückzuführen, daß das polare Solvens die Weiterreaktion des Halogenids **3a** gegenüber dessen Zerfall merklich begünstigt, so daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen vergleichbar werden. Die Isolierung von **1** aus dem komplexen Substanzgemisch dürfte jedoch präparativ kaum von Interesse sein.

Reaktion von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid (**2**) mit 1,2-Dibromäthan

Dialkyl- und Dicycloalkylphosphide reagieren mit 1,2-Dibromäthan (Molverhältnis 2:1) unter Abspaltung von Äthylen und Bildung der entsprechenden Diphosphate, während aus Diarylphosphiden die erwarteten 1,2-Bis(diarylphosphino)äthane entstehen⁵⁾. Es war von Interesse, das Verhalten von **2** bei dieser Reaktion im Hinblick auf die Synthese des silylierten Diphosphans **1** zu untersuchen.

Bei der Umsetzung von **2** mit der halbmolaren Menge 1,2-Dibromäthan in Tetrahydrofuran bei -78°C erhielten wir als Hauptprodukte **5** und **4**, das mit etwas Phenyl(trimethylsilyl)phosphin verunreinigt war. Die Bildung des Diphosphans **1** konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Offenbar zerfällt das nach den

⁵⁾ K. Issleib und D. W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).

vorgeschlagenen Mechanismen^{5,6)} primär zu erwartende Halogenid **3b** bzw. $C_6H_5[(CH_3)_3Si]PCH_2CH_2Br$ schon so rasch, daß eine Weiterreaktion mit **2** zu dem Diphosphan **1** nicht mehr in merklichem Umfang stattfinden kann.

Reaktion von Phenyl(trimethylsilyl)phosphin mit Di-*tert*-butylquecksilber

Die glatte Synthese von Tetraorganyldiphosphanen aus sekundären Phosphinen und Di-*tert*-butylquecksilber über die entsprechenden Quecksilber-bis(diorganylphosphide)⁷⁾ ließ diese Reaktion als präparativen Zugang für das silylierte Diphosphan **1** besonders geeignet erscheinen.

Wir fanden, daß Phenyl(trimethylsilyl)phosphin (**6**) mit Di-*tert*-butylquecksilber (Molverhältnis 2:1) in Benzol oder Tetrahydrofuran schon bei Raumtemperatur unter beginnender Quecksilber-Abscheidung reagiert. Die Umsetzungslösung hat beim Absitzen des Metalls eine schwach gelbgrüne Farbe, die beim Erwärmen auf 65°C allmählich wieder verschwindet. Diese Farberscheinung weist auf die intermediäre Bildung von Quecksilber-bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphid] (**7**) hin⁷⁾:

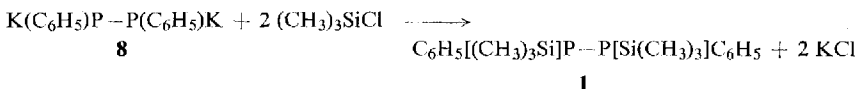


Im Unterschied zu den bisher bekannten Quecksilber-bis(diorganylphosphiden)⁷⁾ zerfällt **7** jedoch nicht in Quecksilber und das Diphosphan **1**, sondern neben dem Metall werden 76% **5** und Hexamethyldisilan erhalten. Die primär gebildete radikalische Spezies $\{\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}$ unterliegt demnach einer spontanen weiteren Spaltung in ein Trimethylsilyl-Radikal und Phenylphosphen, die sich anschließend durch Dimerisierung bzw. Oligomerisierung stabilisieren, so daß folgende Gesamtreaktion abläuft:



Darstellung und Eigenschaften von **1**

Während die bekannten Verfahren zur Synthese von Tetraorganyldiphosphanen aus sekundären Phosphinen bzw. deren Derivaten keinen Zugang zu dem partiell silylierten Diphosphan **1** eröffnen, sondern in allen untersuchten Fällen zu einer Spaltung der Phosphor-Silicium-Bindung führen, gelingt die Synthese von **1**, ausgehend von einem Derivat des Diphenyldiphosphans, durch Knüpfung der Phosphor-Silicium-Bindungen. Bei der Reaktion von 1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphid (**8**) mit Trimethylchlorsilan unter milden Bedingungen wird **1** in 93proz. Ausb. erhalten:



⁶⁾ S. G. Warren, Angew. Chem. **80**, 649 (1968); P. K. Medda, Dissertation Univ. Köln, in Vorbereitung.

⁷⁾ M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **105**, 3844 (1972).

1 bildet farblose Kristalle (Schmp. 99°C, geschl. Rohr) von eigentümlichem, unangenehmem Geruch, die extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, so daß z.B. bei Kontakt mit Zellstoff Selbstentzündung eintritt. Sie sind gut löslich in Benzol und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in n-Pentan. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen findet Zersetzung statt, während Schwefelkohlenstoff ein blau-violettes Reaktionsprodukt bildet. Die Charakterisierung von **1** erfolgte durch Analysen und Spektren.

Das ¹H-NMR-Spektrum (60proz. Lösung in THF) zeigt für **1** zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 5:9, die den aromatischen bzw. aliphatischen Protonen zuzuordnen sind. Die Methylprotonen erscheinen als Pseudotriplett bei $\delta = -0.06$ ppm. Die Aufspaltung kommt durch „long range“-Kopplung mit den beiden Phosphoratomen zustande. Da die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H-C-Si-}^{31}\text{P}_\alpha)$ und $J(^1\text{H-C-Si-}^{31}\text{P}_\alpha\text{-}^{31}\text{P}_\beta)$ nur geringfügig voneinander verschieden sind (beide ~ 3.0 Hz), ergibt die zweifache Dublettierung durch die P_α - und P_β -Kerne das beobachtete Linienmuster. Ein Indiz für diese Interpretation ist die Tatsache, daß die beiden äußeren Linien des Pseudotriplets deutliche wiggles zeigen, die mittlere breitere Linie dagegen nicht. Bei Entkopplung der ³¹P-Kerne entartet die Gruppe zu einem scharfen Singulett, so daß zweifellos Äquivalenz aller Trimethylsilyl-Protonen vorliegt.

Das ³¹P-NMR-Spektrum weist bei Protonenentkopplung ein scharfes Singulett bei $\delta = +108.9$ ppm (gegen 85proz. H_3PO_4) auf, dessen chemische Verschiebung größenordnungsmäßig mit derjenigen von **6** (+123 ppm⁸⁾) übereinstimmt. Während die nur durch Trimethylsilyl-Gruppen substituierten Phosphine $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{PH}_{3-n}$ ($n = 1-3$) bei wesentlich höherem Feld auftreten ($+237 < \delta < +251$ ppm⁹⁾), bewirkt die Einführung zusätzlicher Phenylsubstituenten offensichtlich eine deutliche Entschirmung des Phosphors. Bemerkenswert ist der Befund, daß das ³¹P-NMR-Signal auch bei Protonenentkopplung nicht aufgespalten ist. Das bedeutet, daß **1** im Unterschied zu anderen 1,2-gemischt-substituierten Diphosphanen¹⁰⁾, jedoch in Übereinstimmung mit dem 1,2-Diäthyl-1,2-di-n-butyldiphosphan¹¹⁾, nur in einer der möglichen stereoisomeren Formen vorliegt. Dabei dürfte es sich im Hinblick auf die Raumerfüllung der Trimethylsilyl-Gruppen um die *meso*-Form in der *trans*-Konformation handeln, bei der die Substituenten-Wechselwirkung am geringsten ist. Da die Ausgangsverbindung **8** ein Gemisch von Racemat und *meso*-Form ist¹²⁾, muß bei der Reaktion mit Trimethylchlorsilan partiell eine Inversion an einem der beiden Phosphoratome eintreten. Eine derartige Konfigurationsänderung dürfte bei den Reaktionsbedingungen (-78°C) sicherlich nicht über einen planaren Übergangszustand oder eine Spaltung der P-P-Bindung verlaufen. Vielmehr ist zu vermuten, daß sie durch die teilweise polare Struktur des Salzes **8** ermöglicht wird. Infolge der kurzzeitig stattfindenden Abdissoziation eines Kaliumions wird das Asymmetriezentrum am zugehörigen Phosphoratom vorübergehend aufgehoben. Bei Rekombination kann das Kation auch mit dem ursprünglich freien Elektronen-

⁸⁾ M. Baudler und A. Zarkadas, unveröffentlicht.

⁹⁾ E. Fluck, H. Bürger und U. Goetze, Z. Naturforsch. **22b**, 912 (1967).

¹⁰⁾ L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 275 (1962).

¹¹⁾ K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).

¹²⁾ M. Baudler und P. K. Medda, Veröffentlichung in Vorbereitung.

paar des Phosphors in Bindungsbeziehung treten und anschließend aus sterischen Gründen bevorzugt von dieser Position aus abreagieren. Die detaillierte Aufklärung dieser interessanten Vorgänge bedarf weiterer Untersuchungen.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt im Bereich zwischen 480 und 390 cm^{-1} , in dem neben den Deformationsschwingungen der Phenylringe die P—Si-Valenzfrequenzen auftreten, weitgehende Ähnlichkeit mit demjenigen von **6**²⁾. Daß **1** in diesem Gebiet keine größere Bandenzahl als **6** aufweist, ist ein weiteres Indiz für das Vorliegen der *trans*-Konformation. Die zusätzliche schwache Schulter bei 398 cm^{-1} dürfte wahrscheinlich einer Molekelschwingung entsprechen, bei der bevorzugt die zentrale P—P-Bindung beansprucht wird. Im kürzerwelligen Bereich sind die intensiven Banden bei 841 und 1240 cm^{-1} den Schwingungen der Trimethylsilyl-Gruppen zuzuordnen.

Im Massenspektrum von **1** (20 eV, keine zusätzliche Heizung) entspricht die stärkste Signalgruppe bei *m/e* 362—364 dem Molekülion in der berechneten Isotopenverteilung. Daneben treten noch die Fragment-Ionen $\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (289), $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ (285), $\text{M}^+ - [\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (216), $\text{M}^+ - [\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{C}_6\text{H}_5$ (212) und $\text{M}^+ - \text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_5$ (108) auf. Außerdem sind schwache Signale für die Umwandlungsprodukte $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{P}^+$ (196), $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PH}^+$ (184) und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2^+$ (146) vorhanden. Bemerkenswert ist, daß bei den angewendeten Untersuchungsbedingungen keine erkennbare Fragmentierung in zwei symmetrische Molekelbruchstücke stattfindet. Dies weist auf eine beträchtliche Stabilität der zentralen P—P-Bindung in **1** hin.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen — Landesamt für Forschung* — sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer Gitter-Spektrometern 457 und 225, Raman-Spektren mit dem Cary 82 Laser-Raman-Spektrophotometer, NMR-Spektren mit dem Jeol JNM-C-60 HL Kernresonanz-Spektrometer und Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Fa. Varian MAT aufgenommen.

Phenyl(trimethylsilyl)phosphin (**6**) wurde nach *Baudler und Zarkadas*²⁾ dargestellt.

Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid (**2**) wurde durch Metallierung von **6** erhalten²⁾.

1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphid (**8**)¹³⁾ wurde in Anlehnung an *Issleib und Krech*¹⁴⁾ durch Umsetzung von 12.90 g (24 mmol) Pentaphenylpentaphospholan (**5**) mit 4.68 g (120 mmol) Kalium in Tetrahydrofuran dargestellt, wobei zur Vervollständigung der Reaktion zum schwachen Sieden erhitzt wurde. **8** fiel bereits während der Umsetzung als gelber Niederschlag aus, der nach Waschen mit 20 ml *n*-Pentan und Trocknen (1 h i. Wasserstrahlvak.) die Zusammensetzung **8**·2 THF aufwies; Ausb. 24.8 g (95%).

¹³⁾ Mitbearbeitet von *B. Carlsohn*, Dissertation Univ. Köln, in Vorbereitung, und *P. K. Medda*, Dissertation Univ. Köln, in Vorbereitung.

¹⁴⁾ *K. Issleib* und *K. Krech*, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).

Halogenierung von 2

a) *Jodierung bei 5°C in Benzol*: Zu einer Suspension von 4.46 g (20.2 mmol) **2** in 50 ml Benzol wurde bei 5°C unter starkem Rühren eine Lösung von 2.57 g (10.1 mmol) Jod in 30 ml Benzol innerhalb von 3 h getropft. Dabei entfärbte sich die Jod-Lösung spontan, und die anfänglich rotbraune Suspension wurde durch ausfallendes Kaliumjodid allmählich hellgelb. Nach Filtration bei Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein schwach gelbliches Öl (2.9 g), aus dem durch Zugabe von 10 ml n-Pentan 0.4 g „Phenylphosphor“ (Schmp. 157°C) gefällt wurden. Das vom Pentan befreite Filtrat zeigte im ³¹P-NMR-Spektrum (~70% in THF, 85proz. H₃PO₄ ext., 25°C) zwei Singulets bei $\delta = +137$ ppm für **4** und +4 ppm für **5** im Intensitätsverhältnis 2:1. Durch Hochvakuumdestillation wurden 2.0 g **4**, das geringfügig mit **6** verunreinigt war, vom Sdp. 58–70°C/10⁻² Torr (Lit.⁴) 67°C/10⁻² Torr) erhalten. Aus den isolierten Substanzmengen und dem spektroskopisch ermittelten Produktverhältnis ergaben sich insgesamt ca. 0.8 g **5** und 2.0 g **4**, entsprechend Ausbeuten von 73 bzw. 77%, bezogen auf die Gesamtreaktionsgleichung, S. 3964.

b) *Bromierung bei 5°C in Benzol*: 4.90 g (22.2 mmol) **2** wurden mit 1.77 g (11.1 mmol) Brom wie bei a) umgesetzt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der eingengten Reaktionslösung zeigte ein Molverhältnis **4**:**5** von 5:1. Aus der nach Abziehen des Benzols verbliebenen Substanzmenge (3.2 g) ergaben sich damit 0.88 g (73%) **5**, aus denen durch Zugabe von 20 ml n-Pentan 0.28 g (Schmp. 162°C) gefällt wurden, und 2.3 g (82%) **4**.

c) *Jodierung bei -78°C in n-Pentan*: 3.20 g (14.5 mmol) **2** in 40 ml n-Pentan wurden bei -78°C innerhalb von 5 h mit 1.84 g (7.25 mmol) Jod in 250 ml n-Pentan zur Reaktion gebracht. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurden 1.4 g (76%) **4** erhalten. Der größte Teil des „Phenylphosphors“ lag im Kaliumjodid-Niederschlag vor, aus dem durch Extraktion mit 20 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. 0.42 g (54%) isoliert wurden; Schmp. (nach Digerieren mit Petroläther) 168–170°C.

d) *Jodierung bei -78°C in Tetrahydrofuran*: 3.70 g (16.8 mmol) **2** in 50 ml Tetrahydrofuran wurden mit 2.13 g (8.4 mmol) Jod in 50 ml Tetrahydrofuran bei -78°C innerhalb von 3 h umgesetzt, wobei keine Farbaufhellung oder Niederschlags-Bildung erfolgte. Bei -45°C setzte nach 10 min die Abscheidung von Kaliumjodid ein, die nach 45 min beendet war, während das Reaktionsgemisch gleichzeitig blaßgelb wurde. Der nach Filtration bei Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels verbliebene flüssige Rückstand (2.3 g) wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch als Gemisch von **1**, **4**, **5**, **6**, Phenylphosphin und weiteren unbekannt Substanzen charakterisiert.

Reaktion von 2 mit 1,2-Dibromäthan: Zu einer Lösung von 3.80 g (17.2 mmol) **2** in 40 ml Tetrahydrofuran ließ man bei -78°C unter kräftigem Rühren 1.61 g (8.6 mmol) 1,2-Dibromäthan, gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran, innerhalb von 3 h eintropfen, wobei die anfangs kirschrote Lösung von **2** unter Kaliumbromid-Abscheidung zunehmend heller, gegen Ende der Umsetzung schwach gelblich wurde. Aus dem nach Filtration bei Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen gelblichen Öl (2.1 g) wurden mit 20 ml n-Pentan 0.23 g **5** (Schmp. 153°C) gefällt. Das vom Pentan befreite Filtrat zeigte im ³¹P-NMR-Spektrum (~30% in THF) Signale für **5** ($\delta = 4$, s), **4** (137, s) und wenig **6** (123, d, $J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 200$ Hz).

Reaktion von 6 mit Di-tert-butylquecksilber: Ein Gemisch von 3.10 g (17.0 mmol) **6** und 2.67 g (8.5 mmol) Di-tert-butylquecksilber in 60 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rückfluß erhitzt, bis die (nach Absitzen des Metalls) zunächst gelbgrüne Lösung farblos geworden war. Nach dem Abdekantieren vom Quecksilber wurde das Hexamethyldisilan zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen, bei -78°C kondensiert und anschließend durch Fraktionierung vom Solvens getrennt. Der kristalline Einengrückstand ergab nach Digerieren mit n-Pentan 1.4 g (76%) **5**; Schmp. 154°C.

1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (1): Zu einer Suspension von 4.00 g (9.1 mmol) **8**·2 THF in 75 ml Tetrahydrofuran wurde bei -78°C unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 1.98 g (18.2 mmol) Trimethylchlorsilan in 25 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend rührte man die fast farblose, gallertartige Reaktionsmischung unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. noch einige Zeit nach. Nach Abtrennung des Kaliumchlorids und Einengen des Filtrats auf 20 ml wurde zur Kristallisation bei -20°C stehengelassen. Falls die Filtration des Kaliumchlorids Schwierigkeiten bereitete, wurde das Tetrahydrofuran zunächst vollständig i.Vak. abgezogen, der Rückstand mit 50 ml n-Pentan aufgenommen und das Kaliumchlorid danach abfiltriert; Einengen und Kristallisation wie aus Tetrahydrofuran. Aus den Mutterlaugen kann weiteres **1** gewonnen werden; Gesamtausb. 3.1 g (93%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Si}_2$ (362.5) Ber. C 59.64 H 7.79 P 17.09 Si 15.49

Gef. C 59.39 H 7.48 P 17.11 Si 15.22

Mol.-Masse 362 (MS, bezogen auf die Isotope ^{12}C und ^{28}Si)

IR (Nujol): 3048 m, 1578 m, 1562 schw, 1428 st, 1398 m, 1319 sschw, 1299 schw, 1249 st Sch, 1240 sst, 1181 sschw, 1169 sschw, 1152 sschw, 1132 sschw, 1114 schw, 1062 m, 1021 st, 997 m, 985 schwb, 968 schw Sch, 934 sschw, 912 schw, 841 sstb, 752 m Sch, 735 sst, 693 sst, 667 m Sch, 622 st, 573 sschw, 511 schw, 479 st, 421 m, 398 schw Sch, 391 m, 329 schw, 290 cm^{-1} schw.

[308/73]