

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 73<sup>1,2)</sup>

## 1,2-Diphenyldiphosphan

Marianne Baudler\*, Burkhard Carlsohn, Dieter Koch und Pankay K. Medda

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 21. April 1977

1,2-Diphenyldiphosphan (**1**) wird – entgegen Literaturangaben – bei der Reaktion von KHPPh mit 1,2-Dibromethan gebildet. Reines **1** ist durch Hydrolyse oder Alkohololyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  unter Lichtausschluß erhältlich und bei  $-30^\circ\text{C}$  beständig. Es disproportioniert bei Raumtemperatur in  $\text{PhPH}_2$ , höhere Homologe der Reihe  $\text{H}_2[\text{PPh}]_n$  – insbesondere  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$  – und cyclische Phenylphosphane  $[\text{PPh}]_n$  – vor allem  $[\text{PPh}]_5$ . Diese Umlagerungen werden durch Licht, Phosphide sowie starke Säuren und Basen beschleunigt. Mit  $\text{K}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{K}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  oder  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  reagiert **1** zu den unsymmetrischen Diphosphanen  $\text{K}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ . Die NMR-, IR- und Raman-Spektren von **1** werden diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 73<sup>1,2)</sup>

### 1,2-Diphenyldiphosphane

1,2-Diphenyldiphosphane (**1**) is formed, contrary to results given in the literature, by the reaction of KHPPh with 1,2-dibromoethane. Pure **1** is obtained by hydrolysis or alcoholysis of  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  in the dark. It is stable at  $-30^\circ\text{C}$ . **1** disproportionates at room temperature to give  $\text{PhPH}_2$ , higher homologues of the series  $\text{H}_2[\text{PPh}]_n$ , especially  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$ , and cyclic phenylphosphanes  $[\text{PPh}]_n$ , mainly  $[\text{PPh}]_5$ . These rearrangements are accelerated by light, phosphides, and strong acids and bases. With  $\text{K}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{K}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ , and  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  **1** reacts to give the asymmetric diphosphanes  $\text{K}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ , and  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ , respectively. The NMR, IR, and Raman spectra are discussed.

Im Jahre 1966 war aufgrund von Versuchen über die Hydrolyse von  $\text{K}_2[\text{PPh}]_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) und Alkaliderivaten entsprechender aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Verbindungen gefolgert worden, daß „P–H-funktionelle Verbindungen des Typs  $\text{HRP}-[\text{PR}]_n-\text{PRH}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) generell nicht beständig sind“<sup>3)</sup>. Gleichzeitig waren frühere Angaben zur Darstellung von 1,2-Diphenyldiphosphan,  $\text{H}_2[\text{PPh}]_2$  (**1**), aus KHPPh und  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ <sup>4)</sup> zurückgenommen worden<sup>3)</sup>. Andererseits ist in der Literatur die Ver-

<sup>1)</sup> 72. Mittel.: M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf dem 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag 1974 [vgl. E. Fluck, Chemiker-Ztg. **99**, 81 (1975)], und der GDCh-Hauptversammlung, Köln 1975.

<sup>3)</sup> K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).

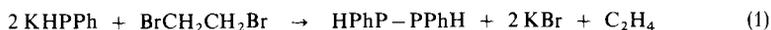
<sup>4)</sup> K. Issleib und D. Jakob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961).

bindung  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$  mit Schmelzpunkt  $+113.5^\circ\text{C}$  beschrieben, ohne daß Angaben über die Zersetzung mitgeteilt wurden<sup>5)</sup>.

Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese von Cyclotriphosphanen  $[\text{PR}]_3$  durch (2 + 1)-Ringkondensation seit längerem mit dem Existenznachweis und der Darstellung von **1** beschäftigt. Zwischenzeitlich konnten *Albrand* und *Gagnaire*<sup>6)</sup> die Bildung von **1** bei der Komproportionierung von  $[\text{PPh}]_5$  und  $\text{PhPH}_2$  im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen NMR-spektroskopisch nachweisen; eine Isolierung gelang jedoch nicht. Im folgenden wird über die Reindarstellung und die Eigenschaften von **1** berichtet.

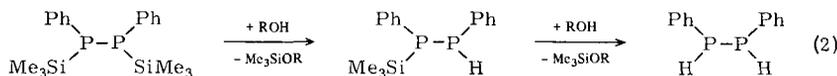
## Darstellung und Eigenschaften von **1**

Wir fanden im Unterschied zu Lit.<sup>3)</sup>, daß **1** bei der Reaktion von  $\text{KHPPh}$  mit  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  gemäß (1) gebildet wird, wenn eine Lösung des Salzes in Tetrahydrofuran (THF) langsam zu  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben wurde. Neben **1** waren NMR-spektroskopisch noch  $\text{PhPH}_2$  und wenig  $[\text{PPh}]_5$  nachweisbar. Bei der Reaktion ist unseres Erachtens ein „Metall-Halogen-Austausch“<sup>3)</sup> weniger wahrscheinlich als ein nucleophiler Angriff von  $\text{KHPPh}$  auf das P-Atom des Zwischenproduktes  $\text{HPhPCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  unter Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{KBr}$ <sup>7)</sup>.



**1**

Die Reindarstellung von **1** gelang durch Hydrolyse bzw. Methanolyse des 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphans<sup>8)</sup> in organischen Solventien bei etwa  $0^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß (Gl. 2).



**1**

(R = H, Organyl)

Als Zwischenprodukt wird das 1,2-Diphenyl-1-(trimethylsilyl)diphosphan<sup>9)</sup> gebildet, das aus  $\text{KH}[\text{PPh}]_2$ <sup>10)</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  nahezu rein erhalten werden kann. Die Reaktion mit Methanol hat gegenüber der mit Wasser den Vorteil, daß  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  leichter destillativ abtrennbar ist als  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ . **1** fällt in quantitativer Ausbeute zunächst als viskoses Öl an, das in farblosen Nadeln kristallisiert. Die Verbindung ist praktisch frei von  $\text{PhPH}_2$ ,  $[\text{PPh}]_5$  und anderen Zerfallsprodukten, wie das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in Abb. 1 zeigt.

**1** ist bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Inertgas und Lichtausschluß wochenlang beständig. Bei Raumtemperatur erfolgt Disproportionierung, die durch Temperaturerhöhung und Licht stark beschleunigt wird. Der Schmp.  $36^\circ\text{C}$  (geschl. Rohr) ist daher nicht reversibel. **1** ist oxida-

<sup>5)</sup> E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, *Angew. Chem.* **75**, 814 (1963).

<sup>6)</sup> J. P. Albrand und D. Gagnaire, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8630 (1972).

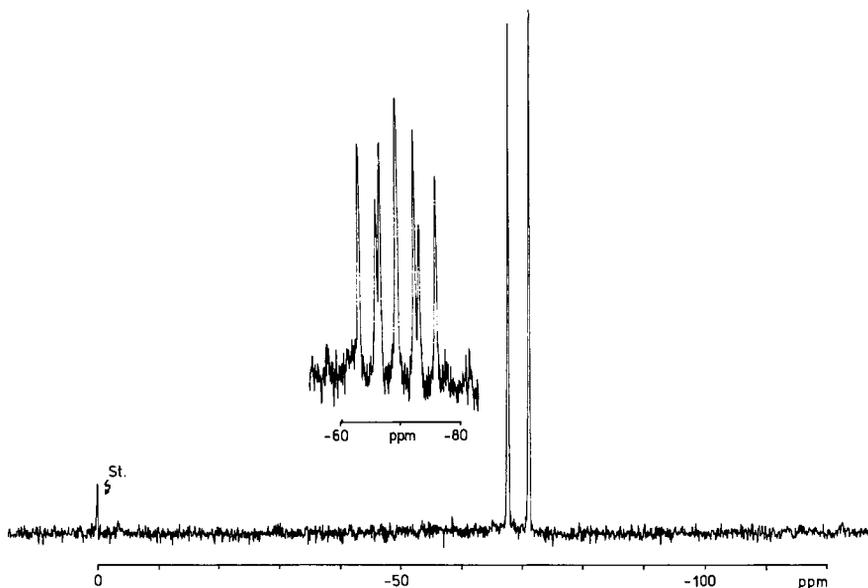
<sup>7)</sup> Vgl. S. G. Warren, *Angew. Chem.* **80**, 649 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 606 (1968).

<sup>8)</sup> M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, *Chem. Ber.* **106**, 3962 (1973).

<sup>9)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn und W. Böhm, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn und D. Koch, Veröffentlichung in Vorbereitung.

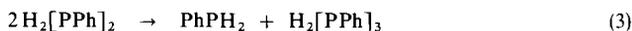
tionsempfindlich, aber nicht selbstentzündlich. Es löst sich gut in Benzol, Tetrahydrofuran und n-Pentan. Im Massenspektrum (18 eV, ohne Zusatzheizung) treten als einzige intensive Signale die Molekülionen von **1** ( $m/e$  218) und von  $\text{PhPH}_2$  (110) auf; die relative Intensität des Signals für **1** nimmt im Verlauf der Messung ab.



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  (**1**) in  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\approx 50\text{proz.}$ ) bei  $23^\circ\text{C}$ ; Offset: ohne  $^1\text{H}$ -Entkopplung

### Zur Disproportionierung von **1**

Die Disproportionierung von **1** in Reinsubstanz, in Lösung und in Gegenwart von Säuren und Basen wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich, daß **1** nicht – wie angenommen<sup>3,6)</sup> – unmittelbar in  $\text{PhPH}_2$  und  $[\text{PPh}]_5$  zerfällt. Vielmehr entstehen neben  $\text{PhPH}_2$  zunächst insbesondere  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$ <sup>11, 12)</sup> sowie höhere Glieder der Reihe



$\text{H}_2[\text{PPh}]_n$ , jedoch keine nachweisbaren Mengen von  $[\text{PPh}]_5$ . Die drei Diastereomeren von  $\text{H}[\text{PPh}]_3\text{H}$  ergeben im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Gruppe relativ scharfer Signale zwischen etwa  $-30$  und  $-75$  ppm<sup>13)</sup>, während die länger-kettigen  $\alpha,\omega$ -H-substituierten Phenylphosphane  $\text{H}[\text{PPh}]_n\text{H}$  unscharfe, teilweise nur als angehobene Grundlinie erkennbare weitere Signale im gleichen Bereich hervorrufen. Bei Raumtemperatur

<sup>11)</sup> M. Baudler, D. Koch und B. Carlsohn, Chem. Ber. **111**, 1217 (1978), nachstehend.

<sup>12)</sup> Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde uns bekannt, daß  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$  auch in Reaktionsgemischen aus  $\text{PhPH}_2$ ,  $[\text{PPh}]_5$  und **1** beobachtet wurde (J. P. Albrand, Dissertation Grenoble, 1974).

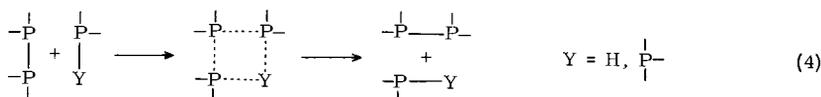
<sup>13)</sup> Chemische Verschiebungen gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , negatives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung.

unter Lichtausschluß bildet sich innerhalb einiger Stunden ein Zustand heraus, in dem etwa die Hälfte des Phosphors als  $H_2[PPh]_{n>2}$ , ein Drittel als **1** und ein Sechstel als  $PhPH_2$  vorliegt. Dieser Zustand ändert sich im weiteren Verlauf nur sehr langsam. Allmählich treten auch  $[PPh]_4$  (Singulett bei  $-49$  ppm<sup>14)</sup> und zunehmende Mengen  $[PPh]_5$  (Multiplett bei  $\approx -5$  ppm) auf. Selbst nach mehr als 10 Tagen ist **1** unter den angegebenen Bedingungen nicht vollständig in  $PhPH_2$  und  $[PPh]_5$  zerfallen; daneben liegen als Disproportionierungsprodukte vor allem  $H_2[PPh]_3$  und  $H_2[PPh]_{n>3}$  vor. Bei Lichteinwirkung oder Temperaturerhöhung auf  $150^\circ C$  werden schon innerhalb weniger Stunden beträchtliche Mengen  $[PPh]_n$  gebildet, doch wird **1** auch unter diesen Bedingungen nicht vollständig zersetzt sondern bildet ein Gleichgewicht mit sämtlichen Disproportionierungsprodukten aus.

Die bei der Darstellung von **1** vorliegenden Substanzen MeOH und  $Me_3SiOMe$  bzw.  $H_2O$  üben bei Raumtemperatur keinen nachweisbaren Einfluß auf die Disproportionierung aus. Säuren und Basen wirken, je nach Art der einzelnen Verbindungen, stark unterschiedlich. Konz. Salzsäure, Ätzkali, Kalilauge,  $K_2[PPh]_2$  bzw.  $KH[PPh]_2$ <sup>10)</sup> führen zu sehr rascher Disproportionierung, während Eisessig, wäbr. Essigsäure bzw. Pyridin die Umwandlung von **1** kaum merklich beschleunigen; mit Salzsäure bzw. Kalilauge wird außerdem irreversibel  $PhP(O)(H)OH$  bzw.  $PhP(O)(H)OK$  gebildet. Die Empfindlichkeit von **1** gegenüber Phosphiden bzw. KOH ist der Grund dafür, daß die Reindarstellung aus  $KHPPH$  und  $BrCH_2CH_2Br$  (s. S. 1213) oder durch Hydrolyse von  $K_2[PPh]_2$  nicht möglich ist. Trotzdem konnte nach Zugabe von überschüssigem Wasser zu einer Suspension von  $K_2[PPh]_2$  in Benzol die Bildung von **1** im Unterschied zu Lit.<sup>3)</sup> NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>15)</sup>. Vermindert man den Baseneinfluß durch Umsetzung des Salzes mit Eisessig, so entstehen beträchtliche Mengen **1**.

Die rasche Disproportionierung von **1** durch bestimmte Säuren oder Basen sowie durch Lichteinwirkung verläuft wahrscheinlich über intermediäre Bildung von Phosphoniumionen bzw.  $S_N2$ - oder Radikalreaktionen.

Für die langsamere Disproportionierung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß ist in Anbetracht der milden Bedingungen ein intramolekularer Ablauf über freies Phenylphosphiniden  $\langle P-Ph \rangle$  weitgehend auszuschließen. Die Bildung von  $PhPH_2$ ,  $H_2[PPh]_{n>2}$  und  $[PPh]_n$  dürfte vielmehr intermolekular unter Beteiligung von  $\rangle \dot{P} - \dot{P} \langle$ - und  $\rangle \dot{P} - H$ -Gruppen über einen Vierzentren-Mechanismus oder eventuell auch über dreigliedrige cyclische Übergangszustände mit jeweils einem 5-bindigen P-Atom (Phosphoran-Mechanismus) erfolgen.



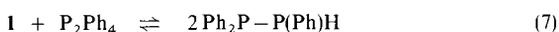
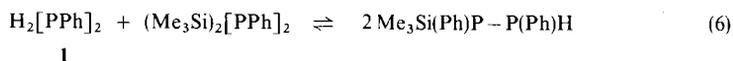
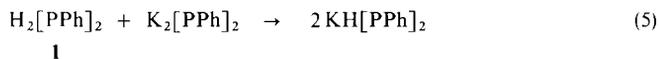
## Reaktionen von **1**

**1** reagiert bei Zusatz zu  $K_2[PPh]_2 \cdot 2 THF$  (1:1) unter rascher und nahezu quantitativer Bildung von  $KH[PPh]_2$ <sup>10)</sup> (**5**). Offensichtlich besitzt **1** zwei deutlich unterschiedliche

<sup>14)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch. B 31, 558 (1976).

<sup>15)</sup> M. Baudler und M. Hallab, unveröffentlichte Versuche.

Dissoziationsstufen. Da  $\text{KH}[\text{PPh}]_2$  einen ähnlichen  $\text{p}K_s$ -Wert wie Dimethylformamid (29.4<sup>16)</sup>) aufweist<sup>10)</sup>, dürfte der  $\text{p}K_{s1}$ -Wert von **1** um einige Einheiten kleiner sein.



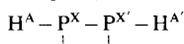
Mit den symmetrischen Diphosphanen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_2$  bzw.  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  erfolgt schon bei Raumtemperatur teilweise Umsetzung zu den unsymmetrischen Diphosphanen  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ <sup>9)</sup> bzw.  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ <sup>17)</sup> (6) bzw. (7).

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung hängt ab von der Polarität des Solvens (THF > n-Pentan); im Fall der Reaktion (6) ist die Gleichgewichtskonzentration der unsymmetrischen Verbindung ( $\approx 70$  Mol-%) z. B. in konzentrierter THF-Lösung innerhalb eines Tages erreicht. Beide Umsetzungen dürften über die Bildung cyclischer Übergangszustände – analog zur Disproportionierung von **1** – verlaufen.

### Spektren und Konformation von **1**

Die NMR-Spektren (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) von reinem **1** und die daraus ermittelten NMR-Parameter (Tab.) stimmen mit den von Albrand et al.<sup>6, 18)</sup> an Gemischen mit  $\text{PhPH}_2$  und  $[\text{PPh}]_5$  erhaltenen Ergebnissen weitgehend überein; die Zuordnung der beiden Parametersätze zu den einzelnen Diastereomeren erfolgte nach Lit.<sup>18)</sup>.

Tab.: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  (**1**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ca. 30proz.) bei 36°C<sup>a)</sup>



Isomeres	$\delta(\text{P})$	$\delta(\text{H})$	<sup>1</sup> J <sub>PP</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PH</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PH</sub>	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub>
<i>meso</i>	-67.4	4.30	193.5	$\pm 205.8$	$\pm 11.8$	3.8
	(-67.6)	(4.37)	(191.5)	(+206.0)	(+12.6)	(4.8)
<i>d,l</i>	-70.9	4.24	187.7	$\pm 207.4$	$\pm 10.3$	10.0
	(-71.2)	(4.35)	(190.8)	(+208.2)	(+10.0)	(11.7)

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte in ppm gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (P-Atome) bzw. gegen TMS (H-Atome), negatives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung; Kopplungskonstanten in Hz. In Klammern: Werte nach Lit.<sup>18)</sup>.

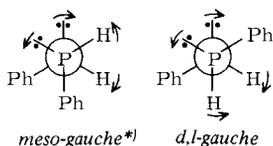
Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungen besitzen das *meso*- und das *d,l*-Isomere die gleiche Konformation bezüglich der Anordnung der freien Elektronenpaare<sup>18)</sup>. Aus dem Unterschied der <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Konstanten ergibt sich, daß analog zum  $\text{P}_2\text{H}_4$ <sup>19)</sup> folgende *gauche*-Konformere vorliegen.

<sup>16)</sup> L. N. Bykova und S. I. Petrov, Zh. Anal. Khim. **27**, 1076 (1972) [C. A. **77**, 93626 m (1972)].

<sup>17)</sup> M. Baudler, P. K. Medda, B. Carlsohn, D. Koch, J. Hahn und W. Böhm, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>18)</sup> J. P. Albrand und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 876.

<sup>19)</sup> M. Baudler, M. Vogel-Raudschus und J. Dobbers, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.



Da im  $\text{P}_2\text{H}_4$  der Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren  $74^\circ$  beträgt<sup>20)</sup>, sollten bei **1** die HPPH-Torsionswinkel im *meso*-Isomeren größer, im *d,l*-Isomeren dagegen kleiner als  $60^\circ$  sein (durch Pfeile an den Projektionsformeln gekennzeichnet). Dies bedingt bei Übertragung der Erfahrungen hinsichtlich der Torsionswinkelabhängigkeit vicinaler  $J_{\text{HCHH}}$ -Kopplungen (bei  $0$  bzw.  $180^\circ$  große und bei  $90^\circ$  kleine Werte) auf  $J_{\text{HPPH}}$ -Kopplungen im *d,l*-Isomeren eine größere  $^3J_{\text{HH}}$ -Konstante als im *meso*-Isomeren.

Demgegenüber wird nach Lit.<sup>18)</sup> für das *d,l*-Isomere die andere mögliche *gauche*-Form mit *trans*-Stellung der H-Atome angenommen. Obgleich die beobachtete  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante auch mit einem Torsionswinkel von etwa  $180^\circ$  vereinbar ist, dürfte dieses Rotamere aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich sein. Der CPPC-Torsionswinkel ist nämlich als Folge des aufgeweiteten Winkels zwischen den freien Elektronenpaaren (siehe oben) und des im allgemeinen zwischen  $92$  und  $100^\circ$  liegenden Bindungswinkels am Phosphor erheblich kleiner als  $60^\circ$ , so daß die gegenseitige Behinderung der Phenylgruppen beträchtlich ist.

Daß beide Diastereomere *gauche*-konformiert sind, steht im Einklang mit dem IR- und Raman-Spektrum von **1**, die bezüglich der Frequenzlagen weitgehend übereinstimmen (siehe experimenteller Teil). Die intensive Raman-Bande bei  $437\text{ cm}^{-1}$  entspricht der P–P-Valenzschwingung; sie ist praktisch frequenzgleich mit derjenigen in  $\text{P}_2\text{H}_4$ <sup>19)</sup>. Im P–H-Valenzschwingungsbereich zeigt das Raman-Spektrum von festem **1** ( $-140^\circ\text{C}$ ) zwei deutlich getrennte, scharfe Banden bei  $2278$  und  $2283\text{ cm}^{-1}$ , während flüssiges **1** ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ) im IR- und Raman-Spektrum jeweils nur eine entsprechende, etwas verbreiterte Bande bei  $2295$  bzw.  $2287\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Sämtliche Raman-Banden scheinen polarisiert zu sein; doch ist die Intensitätsschwächung im Polarisationspektrum auch auf fortschreitende Disproportionierung von **1** in  $\text{PhPH}_2$  und  $\text{H}_2[\text{PPh}]_{n>2}$  zurückzuführen.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. *M. Vogel-Raudschus* danken wir für die Untersuchung des Raman-Spektrums.

<sup>20)</sup> J. R. Durig, L. A. Carreira und J. D. Odom, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2688 (1974).

<sup>\*)</sup> Völlig gleichberechtigt ist die entsprechende enantiomere Konformation.

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter weitgehendem Lichtausschluß in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol-Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL (mit Zusatzgerät JNM-SD-HC zur heteronuclearen Spin-Entkopplung), Meßfrequenz 24,3 bzw. 60 MHz, und Universal-Kerninduktionsspektrometer KIS 2 der Firma Spectrospin AG., Frequenzsweep,  $\text{P}_4\text{O}_6$  (ext.) bei 36,4 MHz bzw. TMS bei 90 MHz; IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitter-Spektrometer 457; Raman-Spektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrophotometer; Massenspektren: Gerät CH 4 der Fa. Varian MAT.

*Reaktion von KHPPh mit  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ :* Zu 2,85 g (15,2 mmol)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , gelöst in 20 ml THF und 10 ml  $n_2\text{Hexan}$ , wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 4,50 g (30,4 mmol) KHPPh<sup>4)</sup> in 40 ml THF unter starkem Rühren innerhalb von 4 h so zuge tropft, daß vor weiterer Zugabe jeweils die Entfärbung der orangefarbenen Phosphidlösung abgewartet wurde. Zum Schluß blieb eine schwache Gelbfärbung 15 min bestehen. Während der Umsetzung war an einem mit Paraffinöl gefüllten Blasen zähler Gasentwicklung festzustellen. Es wurde  $1/2$  h nachgerührt, KBr bei  $\approx -30^\circ\text{C}$  abgesaugt und das Filtrat nach Einengen bei  $-20^\circ\text{C}$  i. Vak.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht; Ergebnisse siehe S. 1211.

*1,2-Diphenyldiphosphan (1):* 3,62 g (10 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_2$ <sup>8, 21)</sup> in 8 ml Benzol wurden unter Eiskühlung mit 1,28 g (40 mmol) MeOH versetzt und 15 min bei etwa  $+15^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. wurden 2,16 g **1** (99%) als farbloses, nach einiger Zeit kristallisierendes Öl erhalten; Schmp.  $36^\circ\text{C}$  (geschl. Rohr, Zers.). Die Reinheitsprüfung erfolgte durch  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Molmasse 218 (MS).

IR (100%, CsBr): 3075 m, 3055 m, 3020 schw, 3005 Sch, 2295 st, 1965 sschw, 1950 sschw, 1880 sschw, 1810 sschw, 1725 sschw, 1584 m, 1570 schw, 1482 st, 1435 sst, 1380 sschw, 1330 schw, 1304 schw, 1263 schw, 1240 Sch, 1187 sschw, 1159 sschw, 1130 sschw, 1104 schw, 1071 m, 1028 m, 1002 m, 970 sschw, 910 sschw, 855 st, 825 Sch, 742 sst, 725 sst, 694 sst, 491 m, 480 Sch, 474 m, 447 schw,  $392\text{ cm}^{-1}$  m.

Raman (fest,  $-140^\circ\text{C}$ ): 44 (4), 65 (0), 98 (34), 110 (52), 205 (10), 250 (1), 398 (1), 402 (1), 438 (53), 503 (3), 512 (3), 618 (1), 665 (0), 692 (3), 740 (0), 788 (0), 822 (2), 860 (0), 910 (0), 980 (2) Sch, 999 (65), 1027 (15), 1078 (4), 1103 (39), 1123 (3), 1157 (10), 1182 (3), 1275 (00), 1330 (00), 1385 (00), 1434 (1), 1480 (1), 1568 (4) Sch, 1583 (75), 2278 (27), 2283 (19), 3024 (17), 3052 (100), 3136 (4), 3163 (3)  $\text{cm}^{-1}$ . — Raman (flüssig,  $\approx 30^\circ\text{C}$ ): 95 Sch, 170 (1), 205 (1), 250 (0), 372 (1), 393 (1), 437 (10), 470–510 (1), 618 (1), 691 (1), 720–730 (00), 830 (0), 850 (0), 910 (0), 988 Sch, 999 (39), 1027 (5), 1085 (3) Sch, 1103 (4), 1158 (2), 1181 (2), 1270 (00), 1330 (00), 1382 (0), 1434 (00), 1482 (0), 1570 (00), 1582 (32), 2287 (23), 3028 (1) Sch, 3048 (100), 3135 (3), 3165 (3)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>21)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 67 (1977).