

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 88<sup>1, 2)</sup>

## 1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)triphosphan

Marianne Baudler\*, Goswin Reuschenbach, Dieter Koch und Burkhard Carlsohn

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

Eingegangen am 2. Juli 1979

Die Reaktion von 1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyltriphosphid,  $K_2(PPh)_3$ , mit Chlortrimethylsilan ergibt in guter Ausbeute die bislang unbekannte Titelverbindung  $Me_3Si(Ph)P-P(Ph)-P(Ph)SiMe_3$  (**1**), die gegenüber Disproportionierungsreaktionen bemerkenswert beständig ist. Sie bildet in Lösung die drei Diastereomeren **1a** (*erythro/erythro*), **1b** (*erythro/threo*) und **1c** (*threo/threo*) im Verhältnis von etwa 8:3:1, die infolge pyramidalen Inversion der P-Atome in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Die Korrelation zwischen den <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch beobachteten Spinsystemen und den Diastereomeren **1a–c** ergibt sich aufgrund der signifikanten Torsionswinkelabhängigkeit der <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstanten. Die bevorzugte *trans*-Anordnung der großvolumigen SiMe<sub>3</sub>- und P(Ph)SiMe<sub>3</sub>-Reste an benachbarten P-Atomen führt bei *erythro*-Konfiguration zu einer *trans*- und bei *threo*-Konfiguration zu einer *gauche*-Konformation der freien Elektronenpaare.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 88<sup>1, 2)</sup>

## 1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)triphosphate

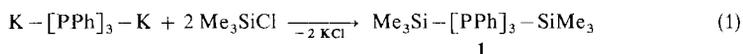
The reaction of 1,3-dipotassium 1,2,3-triphenyltriphosphide,  $K_2(PPh)_3$ , with chlorotrimethylsilane yields the hitherto unknown title compound  $Me_3Si(Ph)P-P(Ph)-P(Ph)SiMe_3$  (**1**), which is remarkably stable against disproportionation reactions. In solution it forms the three diastereomers **1a** (*erythro/erythro*), **1b** (*erythro/threo*), and **1c** (*threo/threo*) in a ratio of about 8:3:1, between which a dynamic equilibrium exists due to pyramidal inversion at the P-atoms. The correlation between the <sup>31</sup>P-NMR-spectroscopically observed spin systems and the diastereomers **1a–c** results from the significant dependence of the <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub>-coupling constants on dihedral angles. The preferred *trans* arrangement of the bulky SiMe<sub>3</sub>- and P(Ph)SiMe<sub>3</sub> groups at adjacent P-atoms leads to a *trans*-conformation of the lone electron pairs in the *erythro*- and to a *gauche*-conformation in the *threo*-configuration.

Vor einigen Jahren konnte als erstes silyliertes Diphosphanderivat 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan,  $Me_3Si(Ph)P-P(Ph)SiMe_3$ , durch Trimethylsilylierung von 1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphid dargestellt werden<sup>3)</sup>. Inzwischen haben die davon ausgehenden Synthesen von 1,2-Diphenyldiphosphan,  $H(Ph)P-P(Ph)H$ <sup>4)</sup>, und von Triphenylcyclotriphosphan,  $[PPh]_3$ <sup>5)</sup>, die allgemeine präparative Bedeutung der partiell silylierten kettenförmigen Organylphosphane gezeigt. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phenylphosphane offenkettiger und cyclischer Struktur<sup>4–7)</sup> war das noch unbekannte 1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)triphosphan (**1**) von besonde-

rem Interesse. Es sollte zum einen Wege zur gezielten Synthese von 1,2,3-Triphenyl-triphosphan,  $\text{H(Ph)P-P(Ph)-P(Ph)H}^{6)}$ , und von Tetraphenyl-cyclotetraphosphan,  $[\text{PPh}]_4^{7)}$ , eröffnen. Zum anderen war bei **1** eine beträchtliche kinetische Stabilisierung der  $\text{P}_3$ -Kette durch die großvolumigen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten zu erwarten, so daß ein näheres Studium der Konfiguration und Konformation dieses kettenförmigen Triphosphans möglich erschien. Im folgenden wird über die Darstellung und die Eigenschaften von **1** berichtet.

### Darstellung und Charakterisierung von **1**

Zur Synthese von **1** geht man zweckmäßiger Weise von 1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyl-triphosphid<sup>8)</sup> aus, das die  $\text{P}_3$ -Kette bereits enthält<sup>9)</sup>. Aufgrund seiner hohen Reaktivität kann es schon unter milden Bedingungen gemäß Gl. (1) silyliert werden.



Wie wir fanden, sind zur Gewinnung von **1** in präparativ befriedigender Ausbeute heterogene Reaktionsbedingungen unerlässlich. Bei Umsetzung einer  $\text{K}_2[\text{PPh}]_3$ -Lösung in Tetrahydrofuran mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  entstehen unter dem Einfluß des nucleophilen Phosphids und/oder polaren Solvens auch bei  $-78^\circ\text{C}$  überwiegend die Disproportionierungsprodukte  $\text{Me}_3\text{Si(Ph)P-P(Ph)SiMe}_3$  und  $[\text{PPh}]_5^{10)}$ . Dagegen reagiert eine Suspension des Salzes in Toluol zwischen  $-25$  und  $-15^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Halogensilan praktisch quantitativ zum Triphosphan **1**.

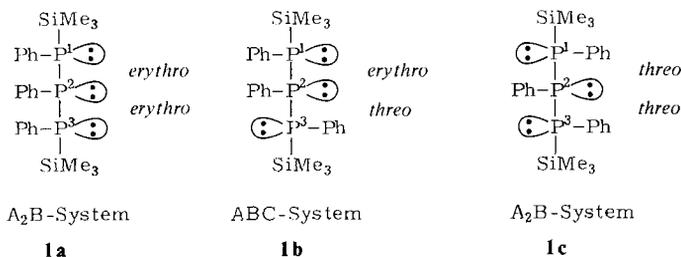
Das gelegentlich im Reaktionsgemisch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbare homologe 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4^{11)}$ , kann im wesentlichen nicht durch Disproportionierung entstehen, da dann auch eine äquimolare Menge  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_2$  auftreten müßte, was nicht der Fall ist. Vielmehr bildet sich  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$  vorwiegend aus  $\text{K}_2[\text{PPh}]_4$ , das häufig als geringfügige Verunreinigung im eingesetzten Triphosphid vorliegt.

**1** wird in 82proz. Ausbeute erhalten und bildet farblose Nadeln von unangenehmem Geruch, die unter Inertgas bei Raumtemperatur wochenlang beständig sind. In Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  disproportioniert **1** innerhalb von 10 Monaten zu etwa 50% in  $\text{Me}_3\text{Si(Ph)P-P(Ph)SiMe}_3$  sowie  $\text{Me}_3\text{Si} - [\text{PPh}]_n - \text{SiMe}_3$  ( $n = 4, 5, \dots$ ) und  $[\text{PPh}]_5$ . Einstündiges Tempern der Schmelze bei  $120^\circ\text{C}$  führt zu einer vergleichbaren Zersetzung. **1** ist extrem oxidationsempfindlich, so daß bei Kontakt mit Zellstoff Selbstentzündung eintritt und Lösungen bei Luftzutritt augenblicklich gelb werden. Mit Alkoholen oder Wasser findet bei Raumtemperatur Solvolyse zu  $\text{H} - [\text{PPh}]_3 - \text{H}$  statt, das anschließend zu einem Gemisch kettenförmiger und cyclischer Phenylphosphane disproportioniert<sup>12)</sup>.

Das IR-Spektrum von **1** ähnelt weitgehend dem von  $\text{Me}_3\text{Si(Ph)P-P(Ph)SiMe}_3^{3)}$ . Die intensive Bande bei  $469 \text{ cm}^{-1}$  ist der  $\text{P-Si}$ -Valenzschwingung zuzuordnen, während die mittelstarken Absorptionen bei  $433$  und  $397 \text{ cm}^{-1}$  den  $\text{P-P}$ -Valenzschwingungen entsprechen dürften. Das Ramanspektrum weist im gleichen Bereich drei mittelstarke Banden bei  $471, 441$  und  $432 \text{ cm}^{-1}$  auf.

### NMR-Spektren und Struktur von **1**

Ebenso wie  $\text{H(Ph)P-P(Ph)-P(Ph)H}^{6)}$  entsteht **1** in den drei möglichen, NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomeren **1a-c**.



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt bei  $-60^\circ\text{C}$  die für zwei  $\text{A}_2\text{B}$ -Systeme und ein ABC-System zu erwartende Gesamtzahl von 28 Signalen (siehe Abb. 1). Bei der Spektrenanalyse, die bezüglich des ABC-Systems durch Spin-Tickling-Untersuchungen bestätigt wurde, erhielten wir die in Tab. 1 zusammengestellten Parameter, wobei die Zuordnung der aufgefundenen Spinsysteme zu den einzelnen Diastereomeren im folgenden noch näher begründet wird. Die mit diesen Daten unter Berücksichtigung der beobachteten relativen Isomerenhäufigkeit (**1a**:**1b**:**1c**  $\approx$  8:3:1; statistisch: 1:2:1) simulierten Einzelspektren und das daraus durch Superposition gewonnene Gesamtspektrum sind dem beobachteten Spektrum in Abb. 1 gegenübergestellt.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter<sup>a)</sup> von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  (**1**), Gemisch der Isomeren **1a-c**, in Toluol (10%) bei 213 K

Isomeres	$\delta(\text{P}^1)$	$\delta(\text{P}^2)$	$\delta(\text{P}^3)$	$J_{12}$	$J_{13}$	$J_{23}$
<b>1a</b> ( $\text{A}_2\text{B}$ )	-77.8	-41.3	-77.8	-147.4	-	-147.4
<b>1b</b> (ABC)	-95.1	-48.9	-82.5	-154.0	+140.0	-211.1
<b>1c</b> ( $\text{A}_2\text{B}$ )	-94.9	-58.2	-94.9	-211.9	-	-211.9

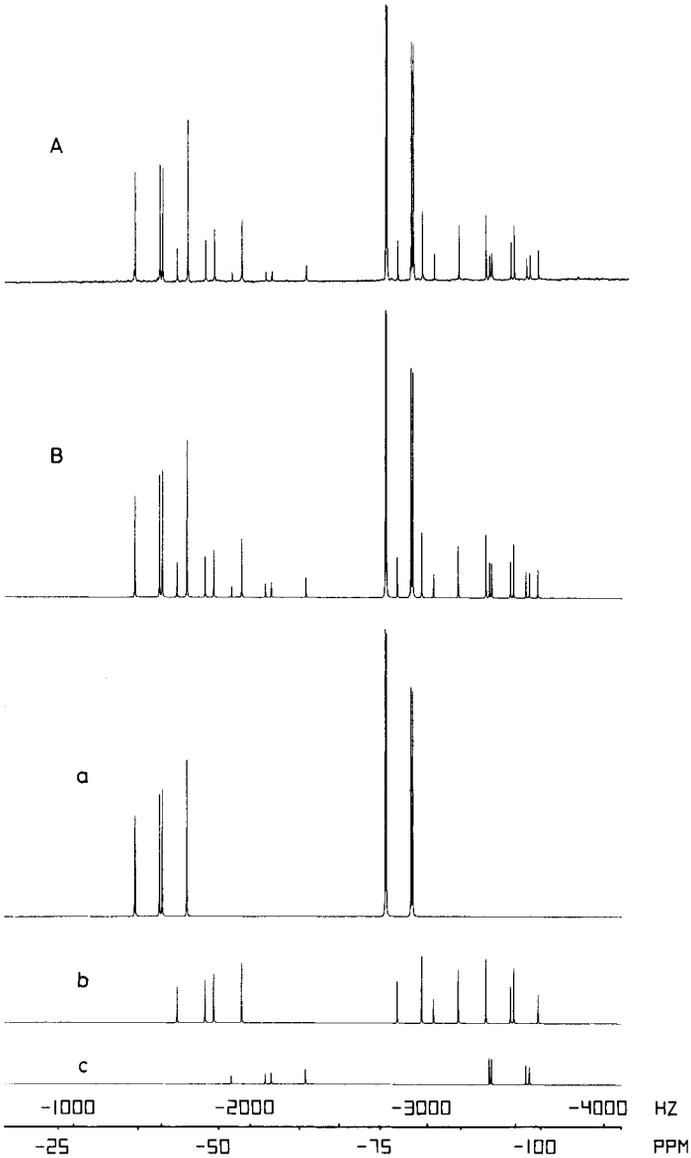
<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1J_{\text{P}(\text{III})\text{P}(\text{III})}$ -Kopplungen<sup>13)</sup>).

Als Folge der  $\text{SiMe}_3$ -Substitution sind im Vergleich zu  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ <sup>6)</sup> die Signale der endständigen P-Atome deutlich zu höherem Feld verschoben. Bemerkenswert ist außerdem die von der statistischen Verteilung stark abweichende Population der drei Diastereomeren sowie der signifikante Zusammenhang zwischen  $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante und Konfiguration.

Die Zuordnung des ABC-Spinsystems zum Isomeren **1b** ist eindeutig. Offen bleibt jedoch zunächst, welche der beiden unterschiedlichen  $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstanten der *erythro*- und welche der *threo*-Anordnung entspricht. Ebenso bestehen für die Zuordnung der  $\text{A}_2\text{B}$ -Systeme fürs erste zwei Möglichkeiten.

Eine eindeutige Korrelation zwischen den NMR-Parametern und den jeweils vorliegenden Konfigurationen ergibt sich aufgrund der bekannten Abhängigkeit der  $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante vom Torsionswinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome<sup>14-17)</sup>. Eine betragsmäßig kleine  $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplung entspricht demnach einer *trans*- und eine betragsmäßig große Kopplung einer *gauche*-Stellung der freien Elektronenpaare. Die alternative Interpretation für einen betragsmäßig großen  $^1J_{\text{P-P}}$ -Wert, nämlich eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor<sup>18,19)</sup>, scheidet bei **1** aus, da dann die

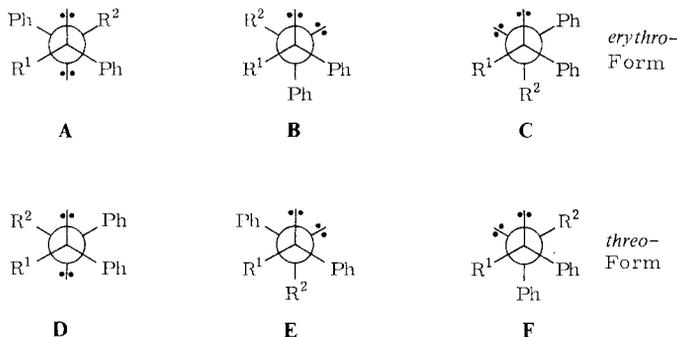
betreffenden P-Atome gleichzeitig eine Signal-Tieffeldverschiebung aufweisen müßten<sup>20)</sup>, was nicht der Fall ist.



C 231/79.1

Abb. 1. Beobachtetes (A) und berechnetes (B)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  (**1**) in Toluol (10%) bei 213 K (36.434 MHz)  
a, b, c: getrennte Simulation der einzelnen Isomeren (**1a**, **1b**, **1c**)

Betrachtet man das Triphosphan **1** als Diphosphanderivat  $R^1(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})R^2$  ( $R^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $R^2 = \text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ), so sind für die *erythro*- bzw. die *threo*-Form die Konformationen **A**–**F** möglich.



Da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den großvolumigen Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  in **A** und **F** am geringsten sind, sollten diese Konformationen im zeitlichen Mittel eine erhöhte Population aufweisen. Hieraus ergibt sich im vorliegenden Fall  $|^1J_{\text{PP}}(\text{erythro})| < |^1J_{\text{PP}}(\text{threo})|$ . Dementsprechend ist bei Verbindung **1** das  $A_2B$ -Spinsystem mit der betragslich kleinen  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante dem *erythro/erythro*-Isomeren **1a** und das mit der betragslich großen Kopplung dem *threo/threo*-Isomeren **1c** zuzuordnen. Im Isomeren **1b** ist der Molekülteil mit dem kleineren Absolutwert für  $^1J_{\text{PP}}$  *erythro*- und derjenige mit dem größeren Wert *threo*-konfiguriert<sup>21)</sup>.

Auch die beobachtete Häufigkeitsverteilung der drei Diastereomeren folgt unmittelbar aus den jeweiligen sterischen Wechselwirkungen: In den begünstigten Konformationen **A** und **F** sind im Fall von **A** zwei *gauche*-Beziehungen zwischen den Substituenten, bei **F** jedoch drei vorhanden, woraus sich die Konzentrationsabstufung *erythro/erythro* > *erythro/threo* > *threo/threo* zwanglos erklärt.

Der Habitus des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **1** ist temperaturabhängig. Oberhalb von etwa  $-30^\circ\text{C}$  setzt eine zunehmende Linienverbreiterung ein, bis bei  $+33^\circ\text{C}$  nur noch zwei breite Signalberge erkennbar sind. Weitere Temperatursteigerung ergibt bei  $90^\circ\text{C}$  als Durchschnittsspektrum ein  $A_2B$ -System, dessen Parameter in Tab. 2 angegeben sind.

Tab. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter<sup>a)</sup> von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  (**1**) in Toluol (15%) bei 363 K

$\delta_{A_2}$	$\delta_B$	$J_{AB}$
-80.1	-43.5	-186.3

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote in Tab. 1.

Die betreffenden Austauschvorgänge beruhen auf einer Inversion der P-Atome – bevorzugt an den Enden der  $\text{P}_3$ -Kette – wodurch die drei Diastereomeren **1a**–**c** ineinander überführt werden: **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b**  $\rightleftharpoons$  **1c**.

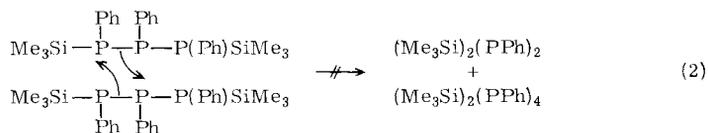
Die freien Aktivierungsenthalpien für diesen Prozeß dürften aufgrund des Temperaturbereichs, in dem die Linienverbreiterung auftritt, zwischen 10 und 15 kcal/mol betragen.

Die im Vergleich zu  $\text{H}_2[\text{PPh}]_3$  <sup>6)</sup> deutlich erniedrigten Inversionsbarrieren sind auf die elektropositiven und sperrigen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten zurückzuführen <sup>22)</sup>. Zur Interpretation der experimentellen Befunde ist die Konfigurationsumkehr an den endständigen P-Atomen notwendig und hinreichend; wahrscheinlich findet jedoch infolge der Häufung von P–P-Bindungen <sup>22)</sup> auch eine Inversion des zentralen P-Atoms – vor allem bei erhöhter Temperatur – statt.

Das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt für die Methylprotonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen bei 55°C ein scharfes Singulett bei 0.21 ppm. Beim schrittweisen Abkühlen entwickelt sich bei etwa 0 ppm unter gleichzeitiger Linienverbreiterung des Hauptsignals ein weiteres Singulett. Unterhalb 0°C erfolgt zunächst eine zunehmende Aufspaltung in einzelne Signale, die sich dann im Bereich von –35 bis –80°C kontinuierlich verbreitern. Offensichtlich wird neben der Inversion der P-Atome noch ein anderer dynamischer Prozeß, der ohne Einfluß auf das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum ist, in zunehmendem Maße eingefroren. Dabei dürfte es sich in Analogie zu *tert*-butyl-substituierten Phosphanen <sup>23)</sup> um die Rotation der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen um die P–Si-Bindungen handeln.

### Diskussion der Ergebnisse

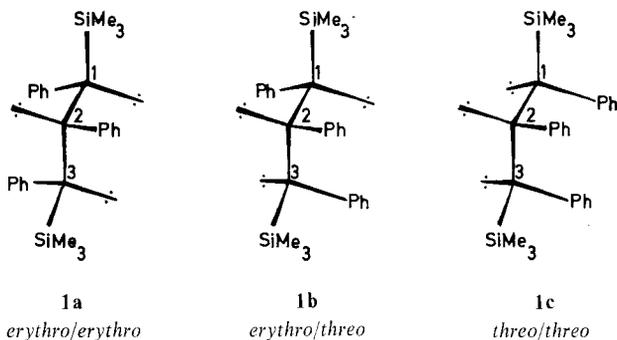
Mit **1** liegt ein bemerkenswert beständiges Derivat des kettenförmigen Triphosphans,  $\text{P}_3\text{H}_5$  <sup>24–27)</sup>, vor. Während das Hydrid, ebenso wie 1,2,3-Triphenyltriphosphan <sup>6)</sup>, bereits bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß disproportioniert, zersetzt sich **1** unter diesen Bedingungen nur außerordentlich langsam. Die erhöhte kinetische Stabilität von **1** ist auf die sperrigen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten zurückzuführen, welche die Reaktivität der freien Elektronenpaare am Phosphor einschränken. Dadurch wird die für kettenförmige Phosphane charakteristische Disproportionierung (2) über intermolekulare Vierzentrenreaktionen zwischen P–P-Bindungen <sup>6)</sup> nahezu vollständig unterbunden.



Als weitere Folge der  $\text{SiMe}_3$ -Substitution treten die drei möglichen Diastereomeren bei **1** nicht – wie im Fall von  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  <sup>6)</sup> – in der statistischen Häufigkeitsverteilung auf, sondern das *erythro/erythro*-Isomere **1a** ist mit einem Anteil von etwa 65% eindeutig bevorzugt. Die voluminösen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen streben eine räumliche Anordnung an, in der ihre Wechselwirkungen untereinander und mit den Phenylgruppen möglichst gering sind. Dies führt für jedes der drei Diastereomeren zu einer  $\text{P}_3\text{Si}_2$ -Kette mit maximalem Si...Si-Abstand.

Die Konformationen von **1a–c** werden ausschließlich durch die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten bestimmt. Die bevorzugte *trans*-Anordnung der  $\text{SiMe}_3$ - und  $\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ -Reste an benachbarten P-Atomen führt bei *erythro*-Konfiguration zu einer *trans*- und bei *threo*-Konfiguration zu einer *gauche*-Konformation der freien Elektronenpaare, so daß die abgebildeten Konformer die jeweils größte Population aufweisen.

Eine eindeutige Begünstigung der *gauche*-Stellung nachbarständiger freier Elektronenpaare („*gauche*-Effekt“ <sup>28)</sup>) ist im Fall von **1** nicht feststellbar.



Die nähere Untersuchung des reaktiven Verhaltens von **1** ist im Gange.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG ( $^3\text{P}$ , 36.434 MHz) bzw. modifiziertes KIS 2-Gerät der Fa. Spectrospin AG ( $^1\text{H}$ , 90.000 MHz). — Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457. — Ramanspektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrophotometer.

*1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyltriphosphid* wurde in Anlehnung an *Issleib* und *Krech*<sup>8)</sup> durch Spaltung von  $[\text{PPh}]_5$  mit Kalium im Verhältnis 3:10 in Tetrahydrofuran dargestellt. Um ein möglichst reines Produkt ohne  $\text{K}_2[\text{PPh}]_4$ -Anteile zu erhalten, wurde ein geringer Kalium-Überschuß (5–10%) eingesetzt und als Nebenprodukt gebildetes schwerlösliches  $\text{K}_2[\text{PPh}]_2$  vor dem Abziehen des Solvens durch Filtrieren entfernt. Nach Trocknen des Einengrückstandes bis zur Gewichtskonstanz (Ölpumpenvak.) weist das ockerfarbene Pulver die Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{PPh}]_3 \cdot \text{THF}$  auf; Ausb. 70–95%, bezogen auf  $[\text{PPh}]_5$ .

*1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)triphosphan (I)*: Zu einer Suspension von 10.8 g (22.8 mmol)  $\text{K}_2[\text{PPh}]_3 \cdot \text{THF}$  in 100 ml Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 10.0 g (92.1 mmol, Überschuß) Chlortrimethylsilan in 10 ml Toluol getropft. Man läßt die Badtemp. langsam ansteigen und rührt bei Temperaturen zwischen  $-25$  und  $-15^\circ\text{C}$  solange, bis das anfänglich rotbraune Reaktionsgemisch gelblich geworden ist. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird filtriert, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat i. Vak. bis zur Abscheidung von **I** eingengt. Man versetzt das Gemisch mit 200 ml n-Pentan und läßt zur Vervollständigung der Kristallisation 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  stehen. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit 20 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 5.4 g. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere 3.4 g **I** gewonnen werden; Gesamtausb. 82%, bezogen auf  $\text{K}_2[\text{PPh}]_3 \cdot \text{THF}$ , Schmp.  $110-118^\circ\text{C}$  (Zers.). **I** ist gut löslich in Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol, mäßig in Diethylether und ist unlöslich in Pentan und Hexan.

Bei eventueller Verunreinigung mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_4$  wird das Rohprodukt in Toluol gelöst (1 g/10 ml) und das Tetraphosphan durch fraktionierte Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  abgeschieden. Nach Filtrieren erfolgt die Isolierung von **1** wie beschrieben.

MS (12 eV,  $60^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 470$  (62%,  $\text{M}^+$ ), 398 (16,  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{PPh}]_3\text{H}^+$ ), 362 (100,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{PPh}]_2^+$ ), 290 (71,  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{PPh}]_2\text{H}^+$ ), 286 (16,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}_2\text{PhH}^+$ ), 254 (14,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PPh}^+$ ), 218 (18,  $[\text{PPh}]_2\text{H}_2^+$ ), 182 (13,  $\text{Me}_3\text{SiPPhH}^+$ ), 110 (8,  $\text{PPhH}_2^+$ ).

IR (Nujol): 3065 schw, 3050 schw, 1952 schw, 1944 schw, 1887 schw, 1875 sschw, 1580 schw, 1565 schw, 1430 st, 1333 schw, 1312 schw, 1302 schw, 1260 m Sch, 1248 st, 1244 st Sch, 1186 sschw, 1171 sschw, 1158 schw, 1118 sschw, 1093 schw, 1080 sschw, 1068 m, 1029 m, 1001 m, 971 schw, 925 sschw, 913 schw, 851 st Sch, 842 st, 755 m Sch, 738 st, 698 st, 631 st, 565 schw, 510 schw, 469 st, 433 m, 405 schw Sch, 397 m,  $293\text{ cm}^{-1}$  m. – Raman (Kristallpulver; Krypton 647.1 nm): 145 m, 178 schw, 224 st, 235 schw Sch, 267 schw Sch, 285 schw, 432 m, 441 m, 471 m, 508 m, 630 m, 695 m, 752 schw, 850 schw, 909 sschw, 1001 sst, 1028 m, 1092 m, 1158 schw, 1185 schw, 1250 schw, 1410 sschw, 1432 sschw, 1475 sschw, 1583 st, 2817 sschw, 2895 st, 2907 m Sch, 2929 schw, 2957 m, 3015 sschw,  $3047\text{ cm}^{-1}$  st.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{Si}_2$  (470.6) Ber. C 61.25 H 7.07 P 19.74 Si 11.94

Gef. C 61.05 H 6.89 P 19.54 Si 11.88

Molmasse 470 (osmometr. in Benzol bei  $45^\circ\text{C}$ )

## Literatur

- <sup>1)</sup> 87. Mittel.: *M. Baudler, W. Driehsen* und *S. Klautke*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung, Köln 1975.
- <sup>3)</sup> *M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas* und *E. Tolls*, *Chem. Ber.* **106**, 3962 (1973).
- <sup>4)</sup> *M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch* und *P. K. Medda*, *Chem. Ber.* **111**, 1210 (1978).
- <sup>5)</sup> *M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth* und *D. Koch*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 67 (1977).
- <sup>6)</sup> *M. Baudler, D. Koch* und *B. Carlsohn*, *Chem. Ber.* **111**, 1217 (1978).
- <sup>7)</sup> *M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm* und *G. Reuschenbach*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 558 (1976).
- <sup>8)</sup> *K. Issleib* und *K. Krech*, *Chem. Ber.* **99**, 1310 (1966).
- <sup>9)</sup> *M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich* und *B. Kloth*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 146 (1976).
- <sup>10)</sup> *M. Baudler, B. Carlsohn* und *G. Reuschenbach*, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>11)</sup> *M. Baudler, G. Reuschenbach* und *D. Koch*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>12)</sup> *M. Baudler* und *G. Reuschenbach*, Phosphorus Sulfur, im Druck.
- <sup>13)</sup> *E. G. Finer* und *R. K. Harris*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1971).
- <sup>14)</sup> *A. H. Cowley* und *W. D. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969).
- <sup>15)</sup> *J. P. Albrand, D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- <sup>16)</sup> *J. P. Albrand* und *J. B. Robert*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 644.
- <sup>17)</sup> *J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 521 (1976).
- <sup>18)</sup> *H. C. E. McFarlane* und *W. McFarlane*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 582.
- <sup>19)</sup> *E. G. Finer* und *R. K. Harris*, *Chem. Commun.* **1968**, 110.
- <sup>20)</sup> *S. O. Grim, W. McFarlane* und *E. F. Davidoff*, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967).
- <sup>21)</sup> Die  $\delta$ -Werte von  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^3$  legen eine umgekehrte Konfigurations-Zuordnung nahe; doch ist eine Korrelation anhand der chemischen Verschiebungen<sup>12)</sup> unsicher.
- <sup>22)</sup> *A. Rauk, L. C. Allen* und *K. Mislow*, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 400 (1970), dort auch weitere Literatur.
- <sup>23)</sup> *C. H. Bushweller* und *J. A. Brunelle*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5949 (1973).
- <sup>24)</sup> *M. Baudler* und *L. Schmidt*, *Naturwissenschaften* **46**, 577 (1959).
- <sup>25)</sup> *M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt* und *H. Strabel*, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965); *M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel* und *J. Dobbers*, ebenda **53**, 106 (1966).
- <sup>26)</sup> *M. Baudler, H. Ständeke* und *M. Kemper*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 125 (1972).
- <sup>27)</sup> *P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers* und *D. Rackwitz*, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 1451 (1972).
- <sup>28)</sup> *S. Wolfe*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 102 (1972).