

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 9¹⁾

Pericyclische Reaktionen an Phospha-1,5-hexadien-Derivaten

Rolf Appel*, Volker Barth und Mechthild Halstenberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 7. September 1981

Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**1**) reagiert mit Phenylisocyaniddichlorid (**2a**) zu zwei diastereomeren Tetraphosphahexadienen **4a** (*rac*- und *meso*-Form). Mit Hilfe temperaturabhängiger ³¹P-NMR-Spektren wurde bei der *rac*-Form eine entartete [1,3,1',3']-Tetraphospha-Cope-Umlagerung beobachtet. Die Molekülstruktur der reinen *meso*-Form wurde röntgenographisch bestimmt. Die Reaktion von **1** mit Succinyldichlorid (**6**) liefert das Diphospha-1,5-hexadien **9**, das einer spontanen [3,3']-Diphospha-Cope-Umlagerung zum Divinyldiphosphan **10** unterliegt.

Low-Coordinated Phosphorus Compounds, 9¹⁾

Pericyclic Reactions of Phospha-1,5-hexadiene Derivatives

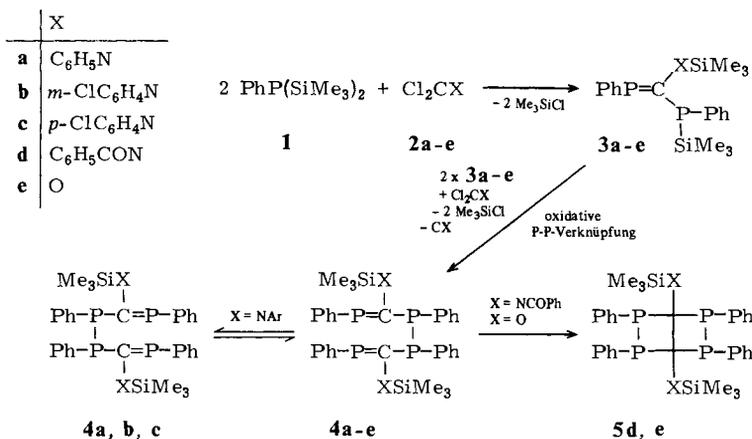
Reaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphane (**1**) with phenyl isocyanide dichloride (**2a**) yields two diastereomeric tetraphosphahexadienes **4a** (*rac*- and *meso*-form). ³¹P NMR temperature-run shows identically [1,3,1',3']-tetraphospha Cope rearrangement of the *rac*-form. The *meso*-form was isolated (X-ray datas). **1** reacts with succinyl dichloride to yield the diphospha-1,5-hexadiene **9**, which undergoes spontaneously [3,3']-diphospha Cope rearrangement to the divinyldiphosphane **10**.

Tetraphospha-1,5-hexadiene

Bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**1**) mit Phosgen (**2e**) und Isocyaniddichloriden **2a**–**d** entstehen 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadiene **4^{2–4)}**. Von diesen sind **4e** und **d⁵⁾** mit dem Siloxy- bzw. dem Benzoylaminorest an den C-Atomen allerdings nicht stabil und cyclisieren – wie eine Röntgenstrukturanalyse im Falle des Siloxyderivates²⁾ ergab – an der PC-Doppelbindung zum 2,3,5,6-Tetraphospha-bicyclo[2.2.0]hexan **5**.

Die arylaminosubstituierten Derivate **4a**–**c** neigen hingegen nicht zur Cyclisierung, sie zeigen interessante, durch ³¹P-NMR-Spektroskopie beobachtbare dynamische Phänomene, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Bei Raumtemperatur zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum von **4a** die charakteristische Feinstruktur eines Vierspinsystems vom Typ AA'XX'. Die Verschiebung der linken Signalgruppe ist mit $\delta = +258$ typisch für die Phosphoratome der Koordinationszahl 2⁶⁾, die der rechten mit $\delta = -12.3$ entspricht den dreifach koordinierten Phosphoratomen. Dazwischen liegt bei $\delta = +115.7$ noch ein breiter Austauschberg, der bei Abkühlung auf -70°C zu zwei Signalgruppen mit AA'XX'-Charakteristik aufspaltet. Wie-



derum ist die linke Gruppe ($\delta = +234.6$) den zweifach koordinierten Phosphoratomen, die rechte ($\delta = -3.2$) den dreifach koordinierten zuzuordnen. Beim Wiederaufwärmen auf Raumtemperatur koaleszieren nur die beiden inneren Signalgruppen erneut zum Berg bei $\delta = +115.7$.

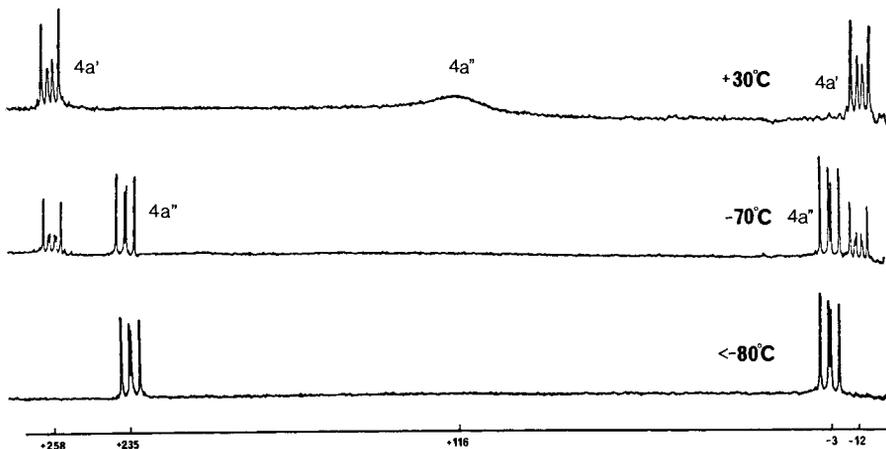


Abb. 1. Temperaturabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a**

Wird die Probe auf unterhalb -80°C abgekühlt, so verschwinden die beiden äußeren Signalgruppen vollständig, da die zugehörige Substanz nicht mehr löslich ist und auskristallisiert.

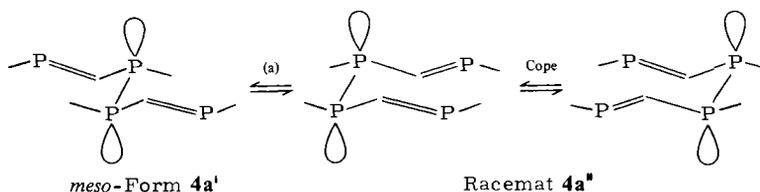
Werden diese Kristalle bei tiefer Temperatur abfiltriert und erneut gelöst, so läßt sich unterhalb -70°C nur das Spektrum von **4a'** und erst beim Aufwärmen das der anderen Form **4a''** beobachten. Bei $+30^\circ\text{C}$ ist das Spektrum mit dem ursprünglich bei dieser Temperatur registrierten identisch.

Diese Befunde lassen sich folgendermaßen deuten:

Da die Substanz **4a** nach Molekülmasse und Elementaranalyse einheitlich ist, muß sich unter dem Signalberg bei $\delta = +115.7$ eine isomere Verbindung verbergen. Die Aufspaltung des Signalberges bei -70°C zu einem weiteren AA'XX'-System bedeutet ferner, daß es sich bei dieser Spezies um ein diastereomeres Tetraphosphahexadien handelt, da in seinem Spektrum die charakteristischen Signalgruppen der Phosphoratome mit der Koordinationszahl 2 und 3 auftreten.

Das Auftreten zweier ineinander umwandelbarer Diastereomere ist darauf zurückzuführen, daß es sich beim Tetraphosphahexadien **4a** um ein symmetrisch ungleich substituiertes Diphosphan handelt, das in den beiden Phosphoratomen der Koordinationszahl 3 zwei benachbarte Chiralitätszentren besitzt und daher bei der Synthese – ähnlich wie Weinsäure – als Mischung aus *meso*-Form und Racemat anfällt. Die reversible Koaleszenz der Diphosphan(A)- und Methylene phosphan(X)-Signalgruppierungen von **4a''** genau in der Mitte zeigt eine gleichzeitig ablaufende Umwandlung $A \rightarrow X$ und $X \rightarrow A$ an, von der die Form **4a'** nicht betroffen ist. Mit den experimentellen Befunden in Einklang steht nur die Annahme, daß die Koaleszenz der ^{31}P -NMR-Signale auf eine pericyclische Reaktion zurückzuführen ist, wie sie auch vom 1,5-Hexadien als Cope-Umlagerung bekannt ist. Durch [3,3]-sigmatrope Verschiebung öffnet sich die P–P-Bindung von **4a''**, gleichzeitig werden die P–C-Doppelbindungen verschoben, und die P–P-Bindung zwischen den ursprünglich zweifach koordinierten Phosphoratomen wird erneut geknüpft. Andere zur Koaleszenz führende Phänomene, z. B. Rotationsisomere, würden sich durch einen grundsätzlich anderen Spektrenhabitus äußern.

Da es sich um eine entartete Umlagerung handelt und die Bindungswechsel bei Raumtemperatur im Zeitmaß der NMR-Zeitskala erfolgen, kommt es zur zentrosymmetrischen Koaleszenz der ursprünglichen Signale der Phosphoratome mit den Koordinationszahlen 2 und 3.



Daß nur bei einem Diastereomeren Koaleszenz beobachtet wird, läßt sich damit erklären, daß nur eine der beiden Konfigurationen in einer Konformation vorliegt, die die stereochemischen Voraussetzungen der Cope-Umlagerung erfüllt, und das ist – wie sich am Modell zeigen läßt – das Racemat.

Die im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen rasche Einstellung des Konfigurationsgleichgewichtes (a) zwischen *meso*-Form und Racemat ist für Verbindungen mit benachbarten chiralen Phosphoratomen nicht ungewöhnlich und wurde bei Diphosphanen mehrfach beobachtet⁷⁾. Eine Erniedrigung der Inversionsschwelle ist insbesondere dann zu erwarten, wenn wie in **4a** eine ($\text{C}_{2p}\text{-P}_{3p}$) π -Wechselwirkung vorliegt^{7a)}.

Röntgenstrukturanalyse von **4a'***)

Mit den oben entwickelten Vorstellungen stimmt das Ergebnis einer Röntgenstrukturbestimmung der unterhalb -80°C abgeschiedenen Substanz **4a'** überein. Eine geeignete Kristallfraktion, die nach Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Analyse nur **4a'** enthält, wurde durch langsames Einengen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des Diastereomerengemisches in Dichlormethan im Argonstrom bei 0°C gewonnen, wobei nur **4a'** auskristallisierte. Die Kristalle enthielten pro Molekül **4a'** zwei Moleküle Dichlormethan. In kristalliner Form ist **4a'** bei Raumtemperatur stabil und steht nicht im Konfigurationsgleichgewicht mit **4a''**.

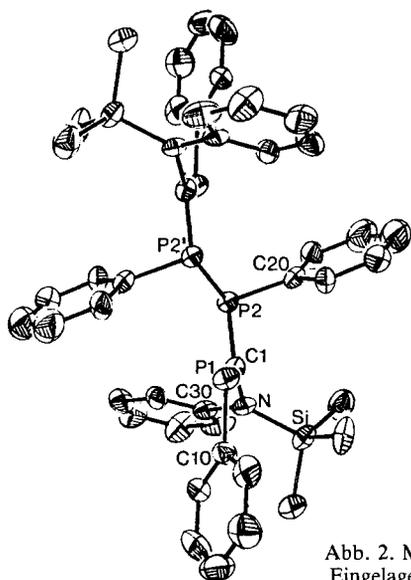


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a'** ohne H-Atome. Eingelagertes Dichlormethan ist nicht abgebildet

Tab. 1. Signifikante Abstände und Winkel in **4a'** für eine Molekülhälfte. Die Werte für die andere Molekülhälfte sind mit den angegebenen Werten identisch. Standardabweichungen in Klammern

Abstände				Winkel			
pm		pm		°		°	
P1-C1	169 (1)	N-C30	146 (1)	C10P1C1	108.1 (3)	C1NC30	115.5 (4)
P1-C10	182 (1)	P2-C1	184 (1)	P1C1P2	120.0 (4)	SiNC30	123.3 (4)
N-C1	145 (1)	P2-C20	186 (1)	P1C1N	228.8 (4)	C1P2P2'	100.5 (3)
N-Si	177 (1)	P2-P2'	223 (1)	P2C1N	111.1 (5)	C1P2C20	101.3 (3)
				C1NSi	120.7 (4)	P2'P2C20	99.8 (3)

Wie das Molekülbild zeigt, liegt **4a'** tatsächlich in der *meso*-Form mit *trans*-Anordnung an der P-P-Bindung vor. Die P-C-Doppelbindungen sind *E,E*-konfiguriert.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50120, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von 4a'

	x	y	z	U		x	y	z	U
P I	.26947	.42594	.06775		C 14	.65325	.32500	.18313	.05725
P 2	.98503	.46489	.05247		C 15	.50931	.35633	.11157	.04969
Si I	.16610	.29594	.19635		C 20	.83524	.08463	.42326	.02621
N I	.18798	.37745	.21530		C 21	.69980	.09351	.41053	.04816
Cl 1	.08277	.10325	.20450		C 22	.58002	.13110	.30893	.07207
Cl 2	.32011	.00848	.32743		C 23	.59250	.15556	.22596	.06960
C 1	.16153	.41772	.11830	.02626	C 24	.73140	.14753	.24164	.05852
C 2	.17092	.27032	.06926	.05128	C 25	.85029	.11149	.34035	.04173
C 3	.32668	.25861	.34444	.06052	C 30	.21709	.40942	.32052	.03274
C 4	.97193	.27228	.15427	.06238	C 31	.27824	.46860	.34831	.03599
C 5	.12090	.02539	.24047	.06524	C 32	.30534	.50016	.45000	.04497
C 1C	.44720	.38237	.16827	.03410	C 33	.27040	.02801	.02446	.06295
C 1I	.53617	.37910	.29777	.04363	C 34	.21416	.08478	.00160	.07347
C 12	.67793	.34741	.36591	.06459	C 35	.18060	.37903	.39115	.06993
C 13	.73736	.32256	.30942	.06924					

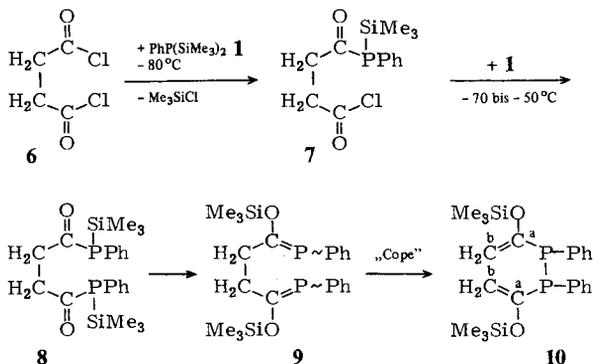
ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P I	.03259	.03389	.03901	.00744	.02573	.00596
P 2	.02744	.02778	.03056	.00318	.02051	.00162
Si I	.03978	.02400	.05299	.00333	.03281	.00352
N I	.03548	.02784	.02217	.00643	.01699	.00483
Cl 1	.12082	.06294	.11954	.02560	.09661	.03240
Cl 2	.09165	.12789	.09326	.04933	.07025	.02565

$C_{44}H_{48}N_2P_4Si_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1075.5(4)$ pm, $b = 2147.6(19)$ pm, $c = 1357.9(14)$ pm und $\beta = 127.09(6)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $2501.9 \cdot 10^6$ pm³ und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 2$. Daraus berechnet sich eine Dichte von 1.27 g/cm³. 27 Reflexe dienten zur Festlegung der Dimension der Elementarzelle. Im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ wurden 2104 unabhängige Reflexe vermessen (Enraf-Nonius, Cad 4; $T = 173$ K, kein Intensitätsabfall). Die Lösung erfolgte mit konventionellen Methoden (MULTAN 78, X-RAY 76). Die Verfeinerung führte zu $R = 0.078$ (147 freigegebene Parameter, nur ein Teil der Atome anisotrop verfeinert).

[3,3']-Diphospha-Cope-Umlagerung

Eine weitere Stütze für den ausgeprägten (p-p) π -Charakter der Phospha-alken-Doppelbindung und damit für die weitgehende Analogie zu Kohlenstoff-Element-

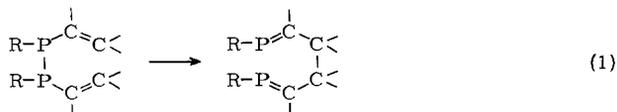


Doppelbindungen der ersten Achterperiode, sehen wir in dem ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktionsverlauf der Umsetzung von Succinyldichlorid (**6**) mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**1**) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Nach Vermischen stöchiometrischer Mengen der Reaktionspartner bei -120°C erscheint nur das Singulett des Ausgangsphosphans **1** bei $\delta = -139.3$. Bei -80°C bildet sich dann bei gleichzeitiger Abnahme des ersten Signals ein weiteres Singulett bei $\delta = -24.2$, das wir dem Monophosphid **7** zuordnen. Zwischen -70 und -50°C erscheinen zwei weitere Singulett bei $\delta = -22.1$ und -21.3 , die den beiden Diastereomeren des Diphosphids **8** zugehörig sind (zwei chirale P-Atome). Dieser Zustand des Spektrums ist bis -10°C stabil. Zwischen -10 und -8°C lassen sich zwei gleichzeitig ablaufende Vorgänge beobachten. Auf Kosten des Diphosphids **8** wird durch (*P* → *O*)-Silatropie das 1,5-Diphosphahexadien **9** gebildet, das an seinem charakteristischen tiefelfeldverschobenen Singulett bei $\delta = +133.6$ zu erkennen ist. Es ist jedoch nicht stabil und geht unter [3,3]-sigmatroper Verschiebung in das Diphosphan **10** über, das durch das Signal bei $\delta = -16.2$ abgebildet wird. Allerdings ist hier die sigmatrope Verschiebung nicht reversibel, da es sich nicht um eine entartete Umlagerung handelt. Aus dem Auftreten nur eines ^{31}P -NMR-Signals für das Diphosphahexadien **9** läßt sich schließen, daß von den möglichen Stereoisomeren (*seq cis*, *trans*-Anordnung bezüglich der P – C-Doppelbindung) nur eines gebildet wird. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen bei der Umsetzung von Säurechloriden mit Bis(trimethylsilyl)phosphanen⁶. Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum entsteht zunächst auch nur ein Diastereomeres von **10**. Das andere bildet sich erst bei Raumtemperatur, vermutlich über einen der für Diphosphane diskutierten Isomerisierungsmechanismen⁷. Diese Stereospezifität zeigt die Analogie zur Cope-Umlagerung im Kohlenwasserstoffsystem und anderen Hetero-Cope-Umlagerungen⁸.

Da die Prozesse **8** → **9** und **9** → **10** thermisch nicht zu trennen sind, konnte die Aktivierungsenergie der Gerüstisomerisierung **9** → **10** nicht bestimmt werden. Sie muß jedoch aufgrund der milden Umlagerungsbedingungen deutlich unter den Werten für andere (Hetero)-Cope-Umlagerungen liegen.

Die eindeutige Gleichgewichtslage der [3,3]-sigmatropen Verschiebung macht deutlich, daß unsere Bemühungen, Phosphaalkene durch Hetero-Cope-Umlagerung, etwa nach Gl. (1), zu synthetisieren, bisher erfolglos waren⁹.



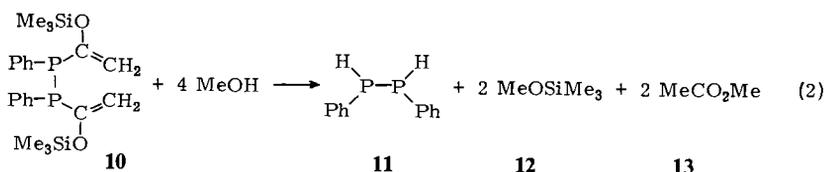
Eigenschaften und Struktur des Divinyldiphosphans **10**

Das Diphosphan **10** ist ein stark hydrolyse- und oxidationsempfindliches, fast farbloses Öl. Aufgrund seiner Thermolabilität kann es selbst bei 10^{-5} Torr unter Kurzwegbedingungen nicht unzersetzt destilliert werden. Bei -80°C kann es aus *n*-Pentan umkristallisiert werden, doch verläuft der Feststoff beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder zu einem Öl. **10** ist in allen gängigen nicht protonenaktiven Lösungsmitteln löslich. Mit perhalogenierten Kohlenwasserstoffen tritt Zersetzung ein.

Bei Raumtemperatur liegt **10** als Gemisch der beiden Diastereomeren – Racemat und *meso*-Form – vor, die für Diphosphane des allgemeinen Substitutionsmusters (XYP)₂ typisch sind. Alle NMR-Signale treten daher doppelt auf.

Charakteristisch für die Struktur sind im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum die Pseudotriplets für die beiden sp²-hybridisierten Vinyl-C-Atome bei 104.3 bzw. 104.4 ppm für C^a und 159.9 bzw. 160.0 ppm für C^b. Durch Unterdrückung der ³¹P-Kopplung vereinfachen sich diese Signale zu Singulets. Die Zuordnung der C-Atome erfolgte mit Hilfe der ¹H-¹³C-Kopplung, durch die die beiden Pseudotriplets bei 104.3 und 104.4 ppm verdreifacht werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die vinylicischen Protonen zwei überlagerte AB-Halbspektren vom ABXX'-Typ zwischen 4.3 und 5.3 ppm. Durch Eliminierung der ³¹P-Kopplung vereinfachen sie sich zu zwei AB-Systemen mit J_{HCH} = 1.4 Hz. Kopplungskonstanten dieser Größenordnung sind typisch für geminale Protonenkopplungen an Vinylsystemen.

Neben den NMR-spektroskopischen Befunden haben wir zum Strukturbeweis von **10** als klassische Abbaureaktion noch die Methanolyse herangezogen. Sie wurde unter Lichtausschluß durchgeführt, um die Disproportionierung von **11** zu unterdrücken. Als Resultat wurden anstelle der C₄-Einheit der Ausgangsbernsteinsäure neben dem Diphenyldiphosphan **11** und Methyl(trimethylsilyl)ether (**12**) zwei C₂-Einheiten in Gestalt von Essigsäure-methylester (**13**) erhalten [Gl. (2)].



12 und **13** konnten nur durch Gaschromatographie, nicht durch Destillation getrennt werden. Das aus der Methanolyse gewonnene Gemisch hatte die gleichen Eigenschaften (Sdp., GC, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) wie eine aus authentischen Proben hergestellte 1 : 1-Mischung^{10,11}. Das Diphosphan **11** wurde ebenfalls durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert¹².

Dieser Verlauf der Methanolyse ist verständlich, wenn das Divinyldiphosphan **10** als verkapptes Acylphosphan betrachtet wird. Der erste Schritt verläuft dann analog der Alkoholyse von Vinylsilylethern.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitsoperationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss. Silylphosphan **1**¹³, Isocyaniddichlorid **2a**¹⁴ und Succinyldichlorid (**6**)¹⁵ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. – NMR-Spektren: ³¹P{¹H}-NMR: Varian FT 80 A, 32.4 MHz, H₃PO₄ ext., ¹³C{¹H}-NMR: Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int., ¹H und ¹H{³¹P}-NMR: Bruker WH 90, 90.0 MHz, TMS int., einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-bis[phenyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,4,6-tetraphospha-1,5-hexadien (4a): Zu einer Lösung von 60 g (0.236 mol) **1** in 200 ml *n*-Pentan werden unter Magnetrühren innerhalb von 6 h bei Raumtemp. 30.8 g (0.177 mol) **2a**, gelöst in 100 ml *n*-Pentan, getropft. Man läßt 4 Wochen bei Raumtemp. rühren. Dabei fällt **4a** als gelber Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren über eine geschlossene Fritte wird mit 30 ml *n*-Pentan nachgewaschen. Ausb. 22 g (47.5%), Schmp. 135 °C. – ³¹P{¹H}-NMR: **4a'** (CD₂Cl₂, +30 °C): δ = -12.3 (P-P), +258.0 (P=C) AA'XX'-Spektrum mit ¹J_{PP} = 112.5, ²J_{P=CP} = 157.4, ³J_{P=CPP} = 24.6, ⁵J_{P=CPPC=P} = 38.6 Hz. **4a''** (CD₂Cl₂, +30 °C): δ = 115.7 (Maximum des Austauschberges). (CD₂Cl₂, -70 °C): δ = -3.2 (P-P), 234.6 (P=C) AA'XX'-Spektrum mit ¹J_{PP} = 150.9, ²J_{P=CP} = 136.6, ³J_{P=CPP} = 56.4, ⁵J_{P=CPPC=P} = 0.0 Hz.

C₄₄H₄₈N₂P₄Si₂ (784.95) Ber. C 67.33 H 6.16 N 3.57 P 15.78 Si 7.16
Gef. C 66.96 H 6.05 N 3.76 P 15.62 Si 6.93

1,2-Diphenyl-1,2-bis[1-(trimethylsilyloxy)ethenyl]diphosphan (10): Zu einer Lösung von 63.5 g (0.25 mol) **1** in 400 ml *n*-Pentan wird innerhalb von 4 h unter Rühren eine Lösung von 19.4 g (0.125 mol) **6** in 150 ml *n*-Pentan und 150 ml Benzol getropft. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. (4 h) bleibt **10** analysenrein als fast farbloses Öl zurück. Umkristallisieren bei -80 °C aus *n*-Pentan ergibt keine weitere Reinigung. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -16.2 (s, P-P), -16.3 (s, P-P). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -0.13 (s, SiC), 0.23 (s, SiC), 104.3 (pt, J_{PC=C} + J_{PPC=C} = 37.4 Hz, P-C=C), 104.4 (pt, J_{PC=C} + J_{PPC=C} = 39.6 Hz, P-C=C), 126.7-137.4 (m, Aromaten-C), 159.9 (pt, J_{PC=C} und J_{PPC=C} = 13.2 Hz, =CH₂), 160.0 (pt, J_{PC=C} und J_{PPC=C} = 8.8 Hz, =CH₂). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.05 (s, 18H, SiCH₃), 0.13 (s, 18H, SiCH₃), 4.3-5.3 (m, 4H, =CH₂), 6.7-8.1 (m, 20H, Aromaten-H). – ¹H{³¹P}-NMR (C₆D₆): δ = -0.05 (s, 18H, SiCH₃), 0.13 (s, 18H, SiCH₃), 4.56 (d; J_{HCH} = 1.4 Hz; 2H, H-C-H), 4.69 (d; J_{HCH} = 1.4 Hz; 2H, H-C-H), 4.94 (d; J_{HCH} = 1.4 Hz; 2H, H-C-H), 5.19 (d; J_{HCH} = 1.4 Hz; 2H, H-C-H), 6.75-8.0 (m; 20H, Aromaten-H).

C₂₂H₃₂O₂P₂Si₂ (446.6) Ber. C 59.16 H 7.22 P 13.87 Si 12.58
Gef. C 58.75 H 7.13 P 13.71 Si 11.7
Molmasse 444 (kryoskopisch in Benzol); 446 (MS)

Methanolyse von 10: Methanolyse und Aufarbeitung erfolgten unter weitgehendem Lichtausschluss. Zu 11.2 g (0.025 mol) **10** wurden unter Eiskühlung 3.2 g (0.10 mol) Methanol getropft. Bei Raumtemp. wurde 1 h gerührt, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. i. Vak. in eine Kühlfalle (-78 °C) gezogen. Der Rückstand enthielt 5.4 g (99%) *1,2-Diphenyldiphosphan (11)*¹². Da die flüchtigen Anteile durch Destillation über eine 20-cm-Spaltrohrkolonne nicht getrennt werden konnten, wurden sie im Destillat durch Vergleich mit einer authentischen 1:1-Mischung von **12**¹⁰ und **13**¹¹ identifiziert. Sdp., GC, MS, GC-MS, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten des Destillats, der authentischen Probe und einer 1:1-Mischung aus Destillat und authentischer Probe stimmten überein. Die flüchtigen Anteile, 8.7 g (97%), bestanden aus 5.1 g *Methyl(trimethylsilyl)ether (12)* und 3.6 g *Essigsäure-methylester (13)*.

- 1) 8. Mittel.: *R. Appel, J. Peters* und *A. Westerhaus*, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Druck.
- 2) *R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner* und *J. v. Seyerl*, *Angew. Chem.* **91**, 935 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 872 (1979).
- 3) *R. Appel, V. Barth, F. Knoll* und *I. Ruppert*, *Angew. Chem.* **91**, 936 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 873 (1979).
- 4) *R. Appel* und *B. Laubach*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2497.
- 5) *R. Appel* und *H. Kunze*, in Vorbereitung.
- 6) *R. Appel, F. Knoll* und *I. Ruppert*, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- 7) *I. F. Lutsenko* und *M. V. Proskurnina*, *Usp. Khim.* **47**, 1648 (1978) [*Chem. Abstr.* **90**, 6436b (1979)].
- 7a) *A. Rank, L. C. Allen* und *K. Mislow*, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970).
- 8) *F. Vögtle* und *E. Goldschmitt*, *Chem. Ber.* **109**, 1 (1976).
- 9) *R. Appel* und *V. Barth*, unveröffentlicht.
- 10) *T. Ostdick* und *P. A. McCusker*, *Inorg. Chem.* **6**, 98 (1967).
- 11) *S. Young* und *G. L. Thomas*, *J. Chem. Soc.* **63**, 1207 (1893).
- 12) *M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch* und *P. K. Medda*, *Chem. Ber.* **111**, 1210 (1978).
- 13) *R. Appel* und *K. Geisler*, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- 14) *E. Kühle, E. Anders* und *G. Zumach*, *Angew. Chem.* **79**, 663 (1967); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **6**, 649 (1967).
- 15) *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv. Chim. Acta* **25**, 1476 (1942).

[324/81]