

Oligophosphaalkane, VI<sup>1)</sup>

## Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung PH-funktionaler methylenverbrückter Diphosphane $R_2P-CH_2-PRH$ und $HRP-CH_2-PRH$

Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer\*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Wuppertal,  
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 9. Dezember 1983

1,3-Diphosphopropan,  $H_2P-CH_2-PH_2$  (**1**), läßt sich durch Reduktion von  $Cl_2P-CH_2-PCl_2$  mit  $LiAlH_4$  in ca. 40proz. Ausbeute darstellen. Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte  $RHP-CH_2-PH_2$  ( $R = iPr, CH_2Ph$ , **3a, b**),  $RHP-CH_2-PHR$  ( $R = iPr, CH_2Ph, tBu$ , **5a-c**),  $R_2P-CH_2-PRH$  ( $R = Me, iPr, CH_2Ph$ , **10b, 7a, b**) des Grundkörpers **1** dieser Serie sind ausgehend von  $Cl_2P-CH_2-PCl_2$  zugänglich. Eine Mehrstufensynthese auf der Basis von  $MePCl_2$  liefert das diskundäre Phosphan  $MeHP-CH_2-PMeH$  (**10d**), das im Gegensatz zu Berichten in der Literatur thermisch bis zu 100 °C stabil ist. Die  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren von **1** wurden analysiert und rechnerisch simuliert. Die Struktur der Phosphane wird anhand ihrer  $^1H$ -,  $^{31}P\{^1H\}$ -,  $^{31}P$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren diskutiert.

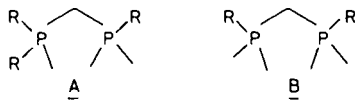
Oligophosphaalkanes, VI<sup>1)</sup>

## Syntheses and NMR Spectroscopic Characterization of PH-functional Methylene Bridged Diphosphanes $R_2P-CH_2-PRH$ and $HRP-CH_2-PRH$

1,3-Diphosphopropane,  $H_2P-CH_2-PH_2$  (**1**) was synthesized in about 40% yield by reduction of  $Cl_2P-CH_2-PCl_2$  with  $LiAlH_4$ . The mono-, di-, and tri-substituted derivatives  $RHP-CH_2-PH_2$  ( $R = iPr, CH_2Ph$ , **3a, b**)  $RHP-CH_2-PHR$  ( $R = iPr, CH_2Ph, tBu$ , **5a-c**),  $R_2P-CH_2-PRH$  ( $R = Me, iPr, CH_2Ph$ , **10b, 7a, b**) are accessible using  $Cl_2P-CH_2-PCl_2$  as a starting material. A multiple stage synthesis based on  $MePCl_2$  affords the disubstituted phosphane  $MeHP-CH_2-PMeH$  (**10d**), which in contrast to reports given in the literature is thermally stable to at least 100 °C. The  $^{31}P$  and  $^1H$  NMR spectra of **1** have been analyzed and simulated by use of computer programs. The structure of the phosphanes is discussed on the basis of their  $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^{31}P$ , and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectra.

Methylenverbrückte Diphosphane  $R_2P-CH_2-PR_2$  zeichnen sich durch eine vielfältige Koordinationschemie aus. Sie vermögen als ein- und zweizählige Liganden zu fungieren oder gespannte Chelatvierringsysteme zu bilden<sup>2)</sup>. In dimetallischen Komplexen bringen sie zwei Metalle in enge Nachbarschaft zueinander und induzieren oder verstärken die Bindung zwischen ihnen<sup>3)</sup>. Unter Einbeziehung der CH-aktiven Methylengruppe sind sie zur Ausbildung von Metall-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiringsystemen in der Lage<sup>4)</sup>.

Werden anstelle der Alkyl- oder Arylsubstituenten Wasserstoffatome eingeführt, so erweitert die Reaktivität der PH-Bindung die Koordinationschemie dieses Ligandentyps um einen neuen Aspekt: In ähnlicher Weise wie primäre oder sekundäre Phosphane sind diese Liganden nun in der Lage, Phosphidokomplexe zu bilden. Sie können fünf (**A**) oder sechs Elektronen (**B**) an einen Metallatomverband abgeben und sind damit in der Lage, die Bildung von Clustern mit stabilisierenden P–C–P-Brücken zu induzieren.



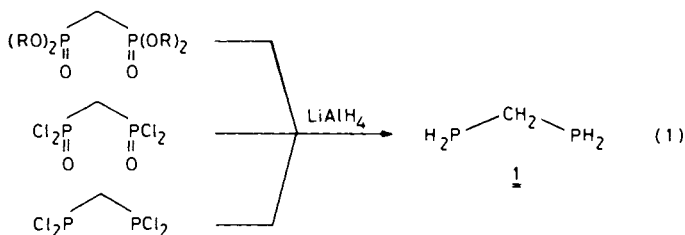
In diesem Zusammenhang ist die Erweiterung des synthetischen Zugangs zu dieser Klasse von Liganden von besonderem Interesse.

In der Literatur findet man nur wenige Berichte über methylenverbrückte PH-funktionelle Diphosphane<sup>5,6</sup>. Der Grundkörper, Methylenbis(phosphan) (1,3-Diphosphopropan),  $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$  (**1**), war bislang nur in sehr geringen Ausbeuten zugänglich<sup>7,8</sup>.

Neben der Synthese einiger neuer Liganden dieses Typs sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die synthetische Zugänglichkeit bereits bekannter Vertreter verbessert werden.

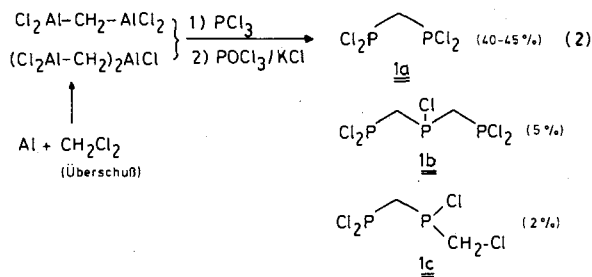
### Der Grundkörper $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ (**1**)

1,3-Diphosphopropan (**1**) ist in geringen Ausbeuten (1–6%) durch Reduktion der Diphosphonate  $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_2$ <sup>7</sup> bzw. des Diphosphonyltetrachlorids  $\text{CH}_2-[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ <sup>8</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid zugänglich. Ausgehend von  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  konnte **1** jedoch in Ausbeuten bis ca. 40% dargestellt werden.



Methylenbis(dichlorphosphan) (**1a**) wurde nach der von *Novikova, Prishchenko* und *Lutsenko*<sup>9</sup>) beschriebenen Methode dargestellt. Durch Abwandlung des stöchiometrischen Verhältnisses von  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$  sowie der Aufarbeitungsmethode konnte **1a** in reproduzierbaren Ausbeuten von 40–45% erhalten werden. Als Nebenprodukte lassen sich das Triphosphan **1b** sowie das Diphosphan **1c** isolieren. Die Bildung dieser Produkte wurde von den russischen Autoren nicht beobachtet.

Eine Spaltung der P–C–P-Kette bei Reduktion von **1a** mit  $\text{LiAlH}_4$  wird nicht beobachtet. Auch lassen sich weder  $\text{PH}_3$  noch  $\text{MePH}_2$ , die möglichen Produkte des Zerfalls von **1**,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch auffinden.



**1** ist noch bis 100 °C stabil und unterscheidet sich darin wohl nicht wesentlich von geminalen Diphosphinoalkanen  $\text{R}_2\text{C}(\text{PH}_2)_2$ <sup>8)</sup>. Im Kontakt mit Luft entzündet sich **1** spontan.

### Derivate von $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ mit sperrigen Alkylsubstituenten R

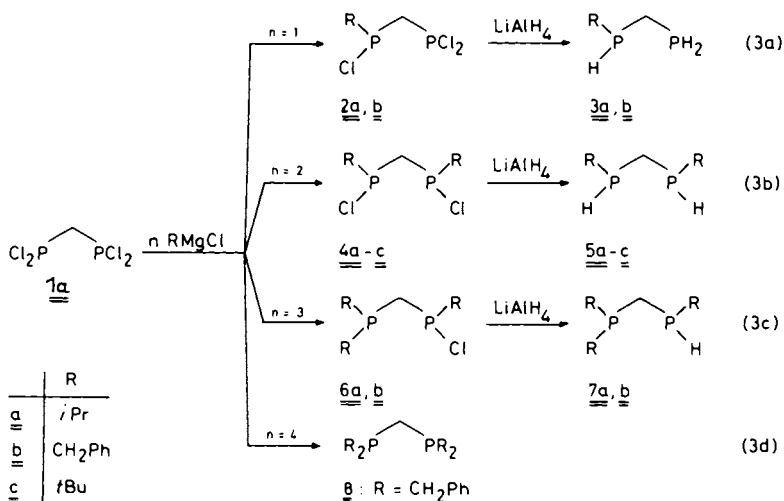
Für die Synthese der Derivate des 1,3-Diphosphopropan wurde das Chlorphosphan  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  als Ausgangsmaterial eingesetzt. Es ist nach der von *Novikova*, *Prishchenko* und *Lutsenko* beschriebenen Methode<sup>9)</sup> auf einfache Weise zugänglich<sup>1)</sup> und stellt eine Ausgangssubstanz großer Anwendungsbreite dar<sup>10-13)</sup>. Der Austausch von Chlor gegen Alkyl- oder Arylsubstituenten R mit Grignardreagenzien  $\text{RMgX}$  oder Organolithiumverbindungen  $\text{RLi}$  und nachfolgende Reduktion der dabei gebildeten Chlorphosphane mit  $\text{LiAlH}_4$  liefert die gewünschten Produkte. Die gezielte Synthese teilsubstituierter Derivate gelingt jedoch nur dann in befriedigender Weise, wenn die neu eingeführten Substituenten sperrig sind. So konnten die *i*Pr- und *t*Bu-substituierten Derivate **5a**, **7a** und **5c** in guten Ausbeuten erhalten werden, während die Einführung der Benzylgruppe, unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen stets zu Gemischen (**3b**, **5b**, **7b**, **8**) führte. Die Isolierung analytisch reiner Substanzen stößt hier auf große Schwierigkeiten.

Bei der Einhaltung der Stöchiometrie 1:2 ( $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2/\text{RMgX}$ ) erhält man die Chlorphosphane **4a** und **c** ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten. Das im Vergleich zu *t*BuMgCl stärker nucleophile *t*BuLi reagiert mit  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:(1-4) nach Angaben von *Karsch*<sup>13)</sup> jedoch unter Bildung von Gemischen. Das 1,1-disubstituierte Derivat (*t*Bu)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-PCl<sub>2</sub> wurde dabei nicht beobachtet.

Wird *i*PrMgCl mit  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 umgesetzt, so erhält man selbst bei niedrigen Temperaturen neben dem gewünschten Monosubstitutionsprodukt **2a** das Disubstitutionsprodukt **4a** zusammen mit dem Ausgangsmaterial. Die Reduktion dieses Reaktionsgemisches mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte **3a**, **1** und **5a** im Verhältnis 2:1:4.7. **3a** konnte durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes in reiner Form erhalten werden.

Bei der Reduktion des reinen Chlorphosphans **4a** mit  $\text{LiAlH}_4$  entstehen mehrere Nebenprodukte, die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten: 1) 1,2,4,5-Tetraisopropyl-1,2,4,5-tetraphosphacyclohexan<sup>11)</sup> (10%), 2) *i*PrPH<sub>2</sub><sup>8)</sup> (ca. 3%), 3) *i*PrMePH<sup>14)</sup> (ca. 2%) und 4) *i*PrHP-CH<sub>2</sub>-PH<sub>2</sub> (**3a**) (ca. 8%). Das unter 1) aufge-

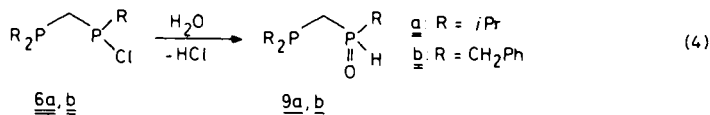
fürte Produkt erhielten *Novikova, Prishchenko* und *Lutsenko*<sup>15)</sup> als Hauptprodukt bei der Reaktion von **4a** mit  $\text{Et}_3\text{SnH}$ . Seine Bildung ist ausgehend vom intermediär gebildeten  $i\text{PrPH}-\text{CH}_2-\text{P}i\text{PrCl}$  plausibel. Die Phosphane  $i\text{PrPH}_2$  und  $i\text{PrMePH}$  sind das Ergebnis einer reduktiven Spaltung<sup>8)</sup> des P-C-P-Skeletts in **4a** oder **5a** durch  $\text{H}^-$  (aus  $\text{LiAlH}_4$ ), während die Bildung von **3a** wohl auf die Eliminierung von Propen aus **5a** zurückzuführen ist.



Die Ausbeuten bei der Reduktion von **4c** mit  $\text{LiAlH}_4$  liegen deutlich höher als im Falle von **4a**. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts läßt nur geringfügige Verunreinigungen erkennen. Reduktive Spaltungsreaktionen spielen hier offensichtlich keine Rolle.

Das Chlorphosphan **6a** ließ sich nicht in Substanz isolieren, da es von dem bei der Reaktion gebildeten Magnesiumchlorid nicht abgetrennt werden konnte. Zur Überführung in das Phosphan **7a** wurde daher nach Beendigung der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  mit  $i\text{PrMgCl}$  die zur Reduktion von **6a** benötigte Menge  $\text{LiAlH}_4$  direkt zum Reaktionsgemisch gegeben.

Durch Hydrolyse der Chlorphosphane **6a** und **b** sind die sekundären Phosphanoxide **9a, b** mit  $\alpha$ -ständigen Phosphinogruppen  $\text{R}_2\text{P}$  zugänglich.



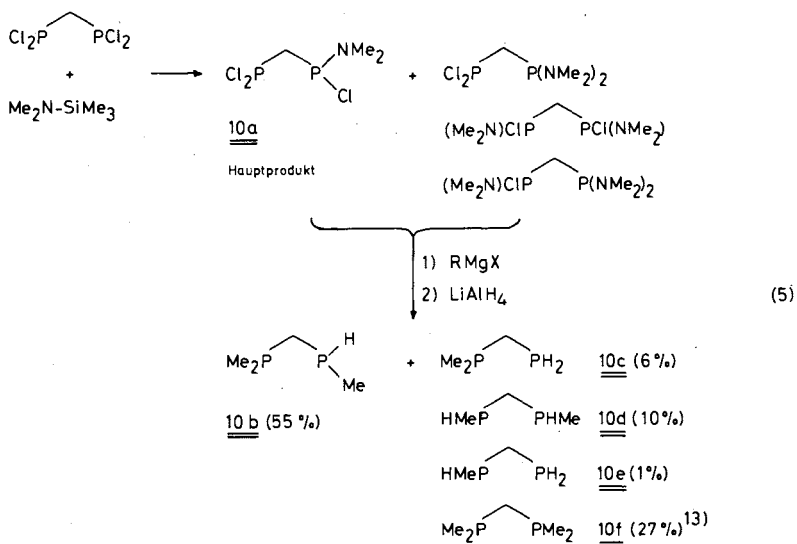
Das Studium der Koordinationschemie dieser neuartigen Hybridliganden ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Die bei der Umsetzung von  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  mit  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  gebildeten Chlorphosphane **2b** und **4b** wurden durch Filtrieren vom Magnesiumchlorid getrennt. Die Phosphane **6b** und **8** verblieben jedoch nahezu vollständig im Rückstand. Durch Aufarbeitung mit Wasser wurde **6b** in das Phosphanoxid **9b** gemäß Gl. (4) übergeführt und

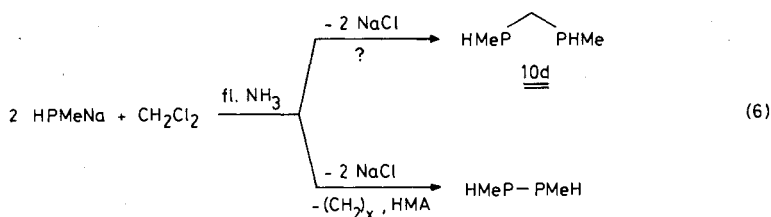
durch Extraktion mit Ether von **8** getrennt. Die Reduktion von **9b** mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte **7b** in mäßiger Ausbeute.

### Methylsubstituierte Derivate $\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}\text{HMe}$ (**10b**) und $\text{MeHP}-\text{CH}_2-\text{P}\text{HMe}$ (**10d**)

Die Darstellung teilsubstituierter Derivate des 1,3-Diphosphapropans (**1**) ist nach dem in Gl. (3) skizzierten Weg nur für raumerfüllende Gruppen R möglich. Soll **10b** mit der wenig raumbeanspruchenden Methylgruppe ausgehend von  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  dargestellt werden, so bedarf es einer Schutzgruppe, um die Substitution aller vier Chloratome bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid zu verhindern. Dies gelang in gewissem Umfang durch die Einführung einer  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe.



Die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ <sup>16</sup> mit  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  lieferte **10a** als Hauptprodukt zusammen mit höher substituierten Derivaten [z. B.  $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ] und nicht umgesetztem  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ . Eine Reindarstellung von **10a** gelang nicht. Die Umsetzung des Reaktionsgemisches mit  $\text{MeMgCl}$  und nachfolgende Reduktion der gebildeten methyl-dimethylamino-substituierten Derivate führte zum gewünschten tertiär-sekundären Phosphan **10b** neben **10c**, **d**, **e** und **10f**<sup>13</sup> entsprechend den in Gl. (5) angegebenen relativen Ausbeuten. **10b** konnte durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes in reiner Form erhalten werden.





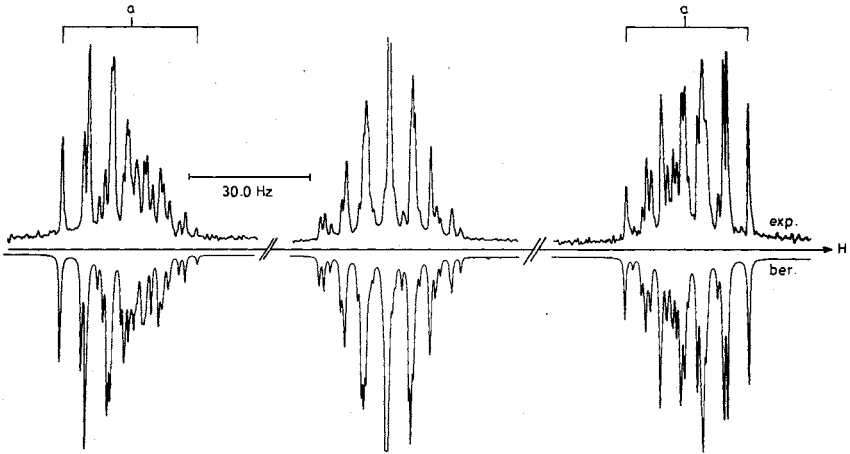


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1**, a = Linienintensität verdoppelt, Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$

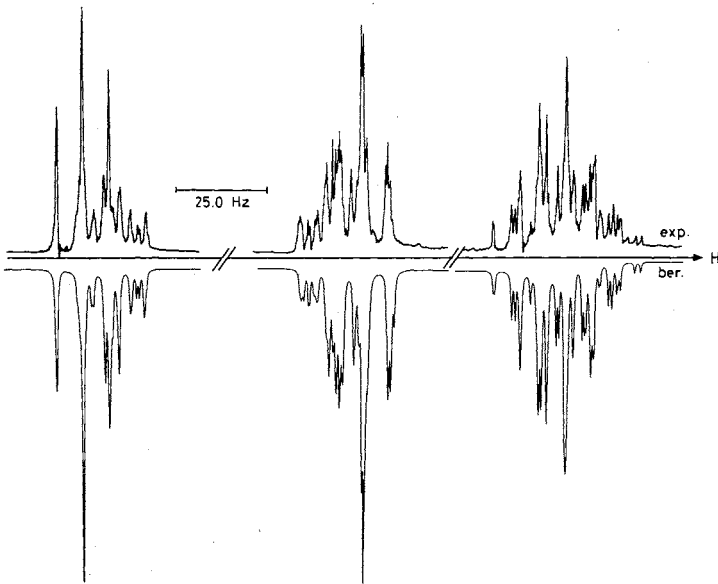


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1**, Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$  (**1**) (Abb. 1) stellt den A-Teil des Spinsystems  $[\text{XX}'\text{YA}]_2$  ( $\text{A} = ^{31}\text{P}$ ,  $\text{Y} = \text{H}[\text{CH}_2]$ ,  $\text{X}, \text{X}' = \text{H}[\text{PH}_2]$ ) dar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Linienmuster des  $\text{XX}'$ - und  $\text{Y}$ -Teils beobachtet (Abb. 2). Um die Linienverbreiterung durch  $\text{H}$ -Austauschprozesse mit Säurespuren zu beseitigen, müssen die NMR-Proben mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vorbehandelt werden.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten, Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Chemische Verschiebung, bezogen auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. (30°C), Kopplungskonstanten in Hz

	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$ $\text{R}_2\text{P}$	RXP	$\text{PX}_2$	$N^{\text{b)}$	$^2J_{\text{PP}}$	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$ $\text{R}_2\text{P}$	RXP	$\text{PX}_2$	$N^{\text{b)}$	$^2J_{\text{PP}}$
<b>1</b>										
<b>2a</b>		102.8	-128.1	<sup>g)</sup>	<sup>g)</sup>	<b>2b</b>	91.0	184.9		70.0
<b>3a</b>		-29.41	183.5		91.4	<b>3b</b>	-44.8	-139.0	193.2 (PH)	13.8
<b>4a<sup>c)</sup></b>		113.7 <sup>e)</sup>	-138.0	191.2	14.8	<b>7b</b>	-68.6		192.3 (PH <sub>2</sub> )	61.8
		110.1 <sup>f)</sup>				<b>9b</b>	30.8		198.5	50.8
		109.0 <sup>f)</sup>				<b>8</b>	-30.6		463	
<b>5a</b>		-44.4		184		<b>10a</b>	131.7	180.2		80.2
<b>6a</b>	-5.2	116.7			119.7	<b>10b</b>	-51.4		193.8	56.8
<b>7a</b>	3.2	-46.6		194.3	66.1	<b>10c</b>	-40.9	-152.3	189.6	26.7
<b>9a</b>	-3.3	41.4		450.4	55.9	<b>10d</b>	-85.5		210	25
<b>4c<sup>d)</sup></b>		115.0 <sup>e)</sup>				<b>10e</b>	-88.9	-138.9	201	13.0
		113.5 <sup>f)</sup>				<b>13</b>	-69.1			
<b>5c</b>		-26.1		201			44.0			
		-27.4					42.5			
<b>4b</b>		96.47 <sup>e)</sup>								
		93.94 <sup>f)</sup>								
		92.04 <sup>f)</sup>								
<b>5b</b>		-59.4		212						
		-60.6								

a) X = H, Cl. - b)  $N = |J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}|$ . - c) Siehe Lit.<sup>10)</sup> - d) Siehe Lit.<sup>13)</sup> - e) Reinsubstanz. - f) Lösungsmittel Diethylether. - g)  $^2J_{\text{PP}} = 3.9$ ,  $^1J_{\text{PH}} = 190$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 5.1$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 8.2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.2$  Hz,  $\delta_{\text{H}}[\text{PH}_2] = 2.9$ ,  $\delta_{\text{H}}[\text{CH}_2] = 1.1$ .



Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten, Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; chemische Verschiebung relativ zu TMS int. ( $30^\circ\text{C}$ ); Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern

	$\delta[\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}]$ ( $^1J_{\text{PC}}$ )	$\delta[\text{CH}_3]$ ( $N$ ) <sup>a)</sup>	$\delta[\text{PCH}_2]$ ( $N$ ) <sup>a)</sup>	$\delta[\text{PCH}]$ ( $N$ ) <sup>a)</sup>
<b>1</b>	-4.3 (17.9)			
<b>3a</b>	9.0 dd (26.1, 16.9)	29.5 d (13.6)		30.7 dd (9.7, 2.5)
<b>4a</b>	35.4 t (47.3)	17.1 t (15.4)		32.1 t (23.2)
<b>5a</b>	15.2 t (24.5)	29.7 t (14.5)		30.4 t (2.7)
<b>7a</b>	10.9 dd (22.2, 33.1)			
<b>9a</b>	25.6 (68.1, 5.1)	c)		c)
<b>4c</b>	38.2 t (49.1)	30.4 t (18.6)		38.4 t (26.0)
<b>5c</b>	4.1 t (26.6)	29.7 t (13.5)		27.7 t (5.2)
	5.2 t (25.3)	29.8 t (13.3)		27.7 t (4.3)
<b>5b<sup>b)</sup></b>	8.7 t (22.8)		29.2 t (9.3)	
	8.3 t (23.4)		28.9 t (10.2)	
<b>3b<sup>b)</sup></b>	1.74 dd (16.6, 25.5)		29.6 dd (16.8, 1.6)	
<b>7b<sup>b)</sup></b>	15.0 dd (22.1, 30.0)		28.8 dd (9.3, 14.6)	
			35.3 dd (4.1, 19.7)	
			35.2 dd (6.1, 19.6)	
<b>8<sup>b)</sup></b>	21.4 t (27.4)		34.8 t (12.4)	
<b>10b</b>	24.5 dd (18.5, 23.7)	5.6 dd (10.8, 13.6)		
		15.7 dd (7.6, 15.6)		
		15.4 dd (8.5, 15.4)		
<b>10d</b>	19.6 t (20.5)	10.6 t (6.7)		
<b>13</b>	44.8 t (64.2)	24.0 t (84.9)		
	43.8 t (65.6)	23.8 t (83.1)		

a) Bei Triplets höherer Ordnung: Abstand der äußeren Linien  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}|$  (Spinsystem ABX).

- b) Daten für Ph: **5b**: 139.6, 128.6, 125.9; **3b**: 139.3 d (1.0), 128.4 d (2.4), 128.6, 125.9; **7b**: 139.8 d (2.0), 137.8 dd (2.0, 1.5), 129.4 d (5.5), 128.6, 125.9; **8**: 137.7 t (3.9), 129.5 t (5.9), 128.5, 125.9. - c) Signale von 13.1–23.2 konnten nicht zugeordnet werden.

Die Analyse des  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **1** unter Annahme der magnetischen Äquivalenz der beiden H-Atome der  $\text{PH}_2$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppierungen (Spinsystem  $[\text{X}_2\text{A}]_2\text{Y}_2$ ;  $\text{X} = \text{H}[\text{PH}_2]$ ,  $\text{A} = \text{P}$ ,  $\text{Y} = \text{H}[\text{CH}_2]$ ) lieferte mit Hilfe des Computerprogramms UEA-NMR<sup>24)</sup> die in Tab. 1 erhaltenen Parameter. Sie gestatten die rechnerische Simulation der experimentellen Spektren in befriedigender Weise (Abb. 1, 2).

Die monosubstituierten Derivate des 1,3-Diphosphopropan **3a, b** und **10e** zeigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom AB-Typ mit einer verhältnismäßig kleinen Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$ . Die Dublettstruktur der bei tieferem Feld gelegenen Resonanzen und die Triplettaufspaltung der Signale bei ca. -138 ppm bestätigt die anhand der  $\delta\text{P}$ -Werte (im Vergleich mit **1**, **5a, b** und  $i\text{PrPRH}^{15)}$  getroffene Zuordnung.

In verdünnter Lösung geben sich *meso*- und *racem*-Form der zweifach substituierten Derivate **4a–c**, **5b, c**, **10d** und **13** durch zwei benachbarte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu erkennen; mit der lösungsmittelfreien Substanz wird häufig nur ein Signal beobachtet.

Für dieses Phänomen ist im Falle der Phosphane **5a–c** und **10d** wohl ein im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufender Austausch von Wasserstoff zwischen den  $\text{PH}$ -Gruppierungen und Spuren von Säure verantwortlich. Er bewirkt offensichtlich eine rasche gegenseitige Umwandlung der Diastereomeren ineinander.

der. Gleichzeitig werden Kopplungen zu den austauschenden Wasserstoffatomen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nicht mehr beobachtet. Durch Zugabe geringer Mengen an  $\text{K}_2\text{CO}_3$  lassen sich die Säurespuren binden. Man beobachtet dann die erwartete Feinstruktur.

Wie bei den einzähnigen Phosphanen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}^{25,26}$  erfolgt von **10d** über **5b** und **5a** nach **5c** mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten R eine Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta\text{C}[\text{CH}_2]$  und die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PC}}$  zwischen dem Brücken-C-Atom und den dreibindigen Phosphoratomen sind innerhalb der Serien  $\text{RHP}-\text{CH}_2-\text{PRH}$  (**5a-c** und **10d**) bzw.  $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PRH}$  (**7a, b** und **10b**) nur wenig von der Natur der Substituenten R (= *t*Bu, *i*Pr,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , Me) abhängig. Offensichtlich wird durch zwei gegenläufige Effekte der für die Größe  $^1J_{\text{PC}}$  verantwortliche  $\sigma$ -Charakter der P-C-Bindung<sup>27)</sup> nahezu konstant gehalten.

Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$  reagieren äußerst empfindlich auf Substituenteneffekte, wie ein Vergleich der Werte für **1** und **6a** zeigt. Der Einfluß der Substituenten R auf  $^2J_{\text{PP}}$  in  $\text{R}_2\text{P}(\text{E})-\text{Z}-\text{P}(\text{E})\text{R}_2$  (E = O, S, freies Elektronenpaar; Z =  $\text{CH}_2$ , NR, O; R = Alkyl, Aryl, Halogen, OR,  $\text{NR}_2$ ) wurde bereits ausführlich diskutiert<sup>28)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, und Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.<sup>1,29)</sup>. Die als Ausgangssubstanzen eingesetzten Verbindungen  $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})\text{Me}]_2^{23}$  und  $[\text{iPrClP}]_2\text{CH}_2$  (**4a**)<sup>9)</sup> wurden entsprechend den Literaturvorschriften dargestellt.

*Darstellung von Methylenebis(dichlorphosphan) (1a):* Aluminiumgries (54 g; 2.0 mol) wurde bei 0.01 mbar 12 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und nach Abkühlen mit 10 ml Dibromethan und 60 ml Dichlormethan auf ca.  $40-50^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Einsetzen der Reaktion zeigte sich an einer Grünfärbung der Lösung. Anschließend wurden weitere 400 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 2 h zugetropft, und ca. 48 h wurde unter Rückfluß erhitzt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte diese Lösung ein scharfes Signal bei  $\delta = -0.34$  und ein etwas verbreitertes bei  $-0.1$ , die den aluminiumorganischen Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$  zugeordnet wurden. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 3 h zu einer Lösung von 550 g (4.0 mol) Phosphortrichlorid in 1.6 l Dichlormethan getropft und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 613 g (4.0 mol) Phosphoroxytrichlorid und 213 g (4.0 mol) trockenem, fein gepulvertem KCl wurde nochmals 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (760 mbar) verbleibende Rückstand wurde mit 2 l Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) extrahiert. Vom ausgeschiedenen körnigen Niederschlag wurde dekantiert und der Petrolether aus der klaren Lösung abdestilliert. Fraktionierte Destillation des Rohproduktes über eine Vigreux-Kolonnen lieferte **1a**. Ausb. 174.2 g (40%), Sdp.  $54^\circ\text{C}/1$  mbar.

Der Destillationsrückstand enthielt neben  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$  (**1b**) das Diphosphan  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}(\text{CH}_2\text{Cl})$  (**1c**). Nach Abziehen des letzteren bei  $50^\circ\text{C}/0.04$  mbar wurde mit Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) extrahiert. Ausb. 21.0 g (5.3%) **1b**; 7.6 g (1.7%) **1c**, Sdp.  $51^\circ\text{C}$ , 0.15 mbar.

1. *Methylenbis(phosphan) (1,3-Diphosphopropan) (1)*: Die Lösung von 101.8 g (0.47 mol)  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$  in 100 ml Ether wurde bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 30 g (0.79 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 2 l Ether getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wurde auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt, und 15 ml  $\text{O}_2$ -freies Wasser wurden zugegeben. Die Ether-Phase wurde dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 250 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde der Ether im Verlauf von 20 h über eine 60-cm-Spaltrohrkolonne abdestilliert (Badtemp. bis  $75^\circ\text{C}$ ). Fraktionierung des Rückstandes über eine 30-cm-Spaltrohrkolonne lieferte **1** mit ca. 5% Ether. Ausb. 14.4 g (37%), Sdp.  $52^\circ\text{C}$ , 300 mbar.

2. *Chlor[(dichlorphosphino)methyl]isopropylphosphan (1,1,3-Trichlor-4-methyl-1,3-diphosphapentan) (2a) und Isopropyl(phosphinomethyl)phosphan (4-Methyl-1,3-diphosphapentan) (3a)*: Eine Lösung von 0.535 mol  $i\text{PrMgCl}$  in 0.6 l Diethylether wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h zu einer Lösung von 107.5 g (0.49 mol)  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$  in 1 l Diethylether getropft. Danach wurde im Verlauf 1 h auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen eines Gemisches von **2a** [ $\delta(\text{PCL}_2) = 183.5$ ,  $\delta(\text{PiPrCl}) = 102.8$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 91.4$  Hz],  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$  und **4a** im Verhältnis 2:3:3 an. Dazu wurden bei  $0^\circ\text{C}$  im Verlauf von 2 h 24 g (0.63 mol)  $\text{LiAlH}_4$  gegeben, und anschließend wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde die Etherphase dekantiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Sie enthielt **3a**, **1** und **5a** im Verhältnis 2:1:4.7 ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt). Diethylether wurde abdestilliert und das verbleibende Produktgemisch bei 9 mbar über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert. Ausb. 5.0 g (8%) **3a**, Sdp.  $34^\circ\text{C}/9$  mbar; 12.3 g (15%) **5a**, Sdp.  $82^\circ\text{C}/9$  mbar.

**3a**:  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2$  (122.1) Ber. C 39.35 H 9.90

Gef. C 39.53 H 9.48 Molmasse 122 (MS)

3. *Methylenbis(isopropylphosphan) (2,6-Dimethyl-3,5-diphosphaheptan) (5a) und Methylenbis(tert-butylphosphan) (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-diphosphaheptan) (5c)*: Die Lösung von **4a** (25.5 g; 0.11 mol) bzw. **4c** (48 g; 0.184 mol) in 100 ml Diethylether wurde unter kräftigem Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h zu einer Suspension von 6.8 g (0.18 mol) bzw. 13.6 g (0.358 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 600 ml Diethylether getropft. Nach 16 h Rühren wurde wie unter 2. aufgearbeitet. Ausb. 10.6 g (60%) **5a**, Sdp.  $65^\circ\text{C}/4$  mbar. Nebenprodukte (NMR-spektroskopisch identifiziert): **3a**,  $i\text{PrPH}_2$ <sup>8)</sup>,  $i\text{PrPHMe}$ <sup>14)</sup>,  $[i\text{PrP}-\text{CH}_2-\text{PiPr}]_2$ <sup>15)</sup>. 29 g (82%) **5c**, Sdp.  $61^\circ\text{C}/2$  mbar.

**5a**:  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{P}_2$  (164.2) Ber. C 51.21 H 11.05 P 37.73

Gef. C 50.60 H 10.84 P 37.60 Molmasse 164 (MS)

**5c**:  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{P}_2$  (192.2) Ber. C 56.24 H 11.53

Gef. C 56.15 H 11.32 Molmasse 192 (MS)

4. *[(Diisopropylphosphino)methyl]isopropylphosphanoxid (5-Isopropyl-2,6-dimethyl-3,5-diphosphaheptan-3-oxid) (9a) und Diisopropyl[(isopropylphosphino)methyl]phosphan (3-Isopropyl-2,6-dimethyl-3,5-diphosphaheptan) (7a)*

a) *Darstellung von 9a*: Eine aus 36.5 g (1.5 mol) Magnesium und 117.8 g (1.5 mol) 2-Chlorpropan hergestellte Lösung von  $i\text{PrMgCl}$  in 1.5 l Diethylether wurde im Verlauf von 3 h bei  $-80$  bis  $-60^\circ\text{C}$  zu 108.9 g (0.50 mol)  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$  in 600 ml Diethylether getropft. Nach vollständiger Zugabe ließ man 16 h bei Raumtemp. rühren. Dann wurden ca. 40 ml Pyridin und 600 ml Wasser bei  $-40$  bis  $-20^\circ\text{C}$  zugegeben, und die Etherphase wurde abgetrennt. Es wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die Extrakte wurden vereinigt und nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}/0.05$  mbar alle flüchtigen Anteile abgezogen. Der Rückstand (34 g), bestehend aus **9a** (85%),  $(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(i\text{Pr})_2$  und **7a** (beide zusammen ca. 10%) wurde mit 50 ml Wasser und 10 ml Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. **7a** und  $(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(i\text{Pr})_2$  lösten sich in der Petroletherphase und wurden abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit  $\text{NaHCO}_3$  auf pH 5–6 eingestellt und mit Ether (ca. 500 ml) extrahiert. Aus den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Etherextrak-

ten erhielt man **9a** nach Abziehen des Lösungsmittels (20°C/20 mbar) als farbloses Öl. Ausb. 27.0 g (24%).

$C_{10}H_{24}OP_2$  (222.2) Ber. C 54.04 H 10.88

Gef. C 54.28 H 10.94 Molmasse 222 (MS)

b) *Reduktion von 9a mit LiAlH<sub>4</sub>*: Zu 9.0 g (0.24 mol) LiAlH<sub>4</sub>, suspendiert in Diethylether, wurden bei 0°C innerhalb von 1 h 40 g (0.18 mol) **9a** getropft. Nach 16 h Rühren wurde wie unter 2. aufgearbeitet. Man erhielt **7a** als übelriechende farblose Flüssigkeit. Ausb. 20 g (54%), Sdp. 52°C/0.3 mbar.

$C_{10}H_{24}P_2$  (206.2) Ber. C 58.24 H 11.73

Gef. C 58.00 H 11.70 Molmasse 206 (MS)

c) *Synthese von 7a aus Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>*: Eine Lösung von *i*PrMgCl, hergestellt aus 19.15 g (0.79 mol) Mg und 61.85 g (0.79 mol) 2-Chlorpropan in 500 ml Diethylether, wurde bei -65°C zu 54.55 g (0.25 mol) Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> in 400 ml Ether getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wurde auf 0°C abgekühlt, und 8.8 g (0.23 mol) LiAlH<sub>4</sub> wurden in kleinen Portionen zugegeben. Nach 16 h wurden 120 ml Wasser zugesetzt. Nach Aufarbeiten wie bei 2. Ausb. 31.4 g (61%), Sdp. 52°C/0.3 mbar.

Sowohl unter b) als auch unter c) wurden folgende Nebenprodukte gebildet, die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifiziert wurden: (*i*Pr)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-P(*i*Pr)<sub>2</sub>, (*i*Pr)HP-CH<sub>2</sub>-P(*i*Pr)H (**5a**), *i*PrPH<sub>2</sub><sup>14</sup>, (*i*Pr)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-PH<sub>2</sub> (δP<sub>A</sub> = 12.5; δP<sub>B</sub> = -142.6; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 189.8, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 57.3 Hz) und **3a**.

#### 5. Darstellung der Verbindungen **2b**, **4b**, **6b** und **8**

a) *Umsetzung von Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> mit PhCH<sub>2</sub>MgCl*: Die Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (1.01 mol) in 1.3 l Diethylether wurde bei -78°C im Verlauf von ca. 4 h zu einer kräftig gerührten Lösung von 108.9 g (0.50 mol) Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> in 1 l Ether getropft. Nach Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde über eine Umkehrfritte mit Glaswolle von ausgefallenem MgCl<sub>2</sub> abfiltriert und mehrmals mit Ether (ca. 500 ml) nachgewaschen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat (20°C/0.05 mbar) verbliebene Rückstand (ca. 50 g) enthielt **4b** und **2b** im Verhältnis 2.4:1 neben geringen Mengen nicht identifizierter Produkte. Die Zusammensetzung wurde aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum abgeschätzt. Auf eine Trennung und Reindarstellung von **4b** und **2b** durch fraktionierte Destillation wurde verzichtet.

b) *Wäßrige Aufarbeitung des Filtrationsrückstandes*: Der Rückstand wurde mit 300 ml Wasser aufgenommen und die erhaltene Suspension mit 500 ml Ether extrahiert. Dabei ging **9b** in Lösung, während **8** ungelöst zurückblieb. Es wurde abfiltriert und aus Toluol/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (1.0 %) *Methylenbis(dibenzylphosphan) (2,4-Dibenzyl-1,5-diphenyl-2,4-diphosphapentan) (8)*.

$C_{29}H_{30}P_2$  (440.5) Ber. C 79.03 H 6.86

Gef. C 79.81 H 7.18 Molmasse 440 (MS)

Im Ether-Extrakt lag **9b** zusammen mit geringen Mengen bisher nicht identifizierter Verunreinigungen vor. Es konnte nicht in analytisch reiner Form isoliert werden.

c) *Reduktion von 9b mit LiAlH<sub>4</sub>*: Das unter b) erhaltene **9b** (ca. 20 g; 0.05 mol) wurde portionsweise bei 0°C zu einer Suspension von 9.5 g (0.25 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1.3 l Ether gegeben und das Gemisch 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 2. erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Anteile bei 40°C/0.1 mbar **7b**, das aus Diethylether bei -24°C umkristallisiert wurde. Ausb. 5 g (ca. 26%, bezogen auf eingesetztes **9b**) *Dibenzyl[(benzylphosphino)methyl]phosphan (2-Benzyl-1,5-diphenyl-2,4-diphosphapentan) (7b)*.

$C_{22}H_{24}P_2$  (350.4) Ber. C 75.41 H 6.90

Gef. C 75.46 H 6.85 Molmasse 350 (MS)

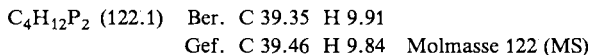
d) *Reduktion des unter a) erhaltenen Gemisches von 2b und 4b mit LiAlH<sub>4</sub>*: Die Lösung des Gemisches **2b/4b** in 100 ml Ether wurde zu 11 g (0.29 mol) LiAlH<sub>4</sub>, suspendiert in 1000 ml Ether, getropft. Durchführung und Aufarbeitung siehe 2. **3b** wurde abdestilliert (Sdp. 56–60°C/10<sup>-3</sup> mbar; Molmasse 170, MS), **5b** fiel aus der Ethanol-Lösung des Rückstandes bei –60°C als zähes Öl aus. **3b** und **5b** wurden anhand ihrer <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identifiziert. Sie enthielten geringe Mengen an Bibenzyl (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch identifiziert), das nicht abgetrennt werden konnte. Dies vereitelte die Isolierung analysenreiner Proben.

6. *Methylenbis(methylphosphan) (2,4-Diphosphapentan) (10d) und Dimethyl[(methylphosphino)methyl]phosphan (2-Methyl-2,4-diphosphapentan) (10b)*

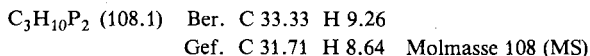
a) *Umsetzung von Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub> mit Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>*: Zu 108.9 g (0.50 mol) Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>, gelöst in 500 ml Ether, wurden innerhalb von 2 h 58.6 g (0.50 mol) Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub> bei –78°C getropft. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden Lösungsmittel und gebildetes Me<sub>3</sub>SiCl bei 20°C/100–0.5 mbar abgezogen. Der ölige Rückstand besaß folgende Zusammensetzung (<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ermittelt): Cl<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub> (δP = 175.4, 10%); Cl<sub>2</sub>P<sub>A</sub>–CH<sub>2</sub>–P<sub>B</sub>Cl(NMe<sub>2</sub>) (**10a**) (δP<sub>A</sub> = 180.2, δP<sub>B</sub> = 131.7, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 80.2 Hz, 75%); Cl(Me<sub>2</sub>N)P–CH<sub>2</sub>–P(NMe<sub>2</sub>)Cl (δP = 133.2, 134.4, 15%). Eine Reindarstellung von **10a** gelang nicht.

b) *Umsetzung des unter a) erhaltenen Gemisches mit MeMgCl und Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>*: Zur Lösung des Gemisches in 500 ml Ether wurden bei –30°C innerhalb von 3 h 1.5 mol MeMgCl (in ca. 1.7 l Ether) gegeben. Anschließend wurden 13.3 g (0.35 mol) LiAlH<sub>4</sub> zugegeben, und 12 h wurde gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Das nach Abziehen des Lösungsmittels bei Normaldruck erhaltene Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation über eine Spaltrohrkolonne aufgetrennt. Fraktion 1: 30–35°C/20 mbar, 2.0 g; enthält **10b** (10%), **10d** (23%), **10c** (56%), **10e** (11%); Fraktion 2: 42–44°C/20 mbar, 22.5 g; enthält **10b** (ca. 82%) neben **10d**, **10c**, **10e** in etwa gleichen Anteilen; Fraktion 3: vorwiegend **10f**, 8.0 g.

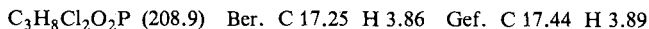
Durch erneute fraktionierte Destillation von Fraktion 2 konnte **10b** in reiner Form erhalten werden. Ausb. 18.5 g (30%).



c) *Reduktion von CH<sub>2</sub>[P(O)Me(OiPr)]<sub>2</sub> (12) mit LiAlH<sub>4</sub>; Darstellung von 10d*: Die Lösung von 100.0 g (0.39 mol) **12** in 300 ml Ether wurde im Verlauf von 5 h zu einer Suspension von 38.0 g (1.0 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1500 ml Ether gegeben. Dann wurde 12 h bei 20°C gerührt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Destillation (60°C/20 mbar) des nach Abziehen des Ethers verbleibenden öligen Rückstandes lieferte ein Gemisch aus **10d** und Isopropylalkohol (18 g **10d** nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Ermittlung der Zusammensetzung). Zur Abtrennung von Isopropylalkohol wurde mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 32 g (0.17 mol) AgBr versetzt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 90 g (0.34 mol) Ph<sub>3</sub>P in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde erneut 2 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. Man erhitzte den Rückstand allmählich auf 170°C und kondensierte die flüchtigen Anteile in einer Vorlage bei –80°C. Durch fraktionierte Destillation des Kondensats konnten 4.0 g **10d** (10%), Sdp. 78°C/28 mbar, erhalten werden.



d) *Darstellung von Methylenbis(chlormethylphosphanoxid) (13)*: Zu 50.0 g (0.20 mol) **12** in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei 20°C in 4 h 60.0 g (0.50 mol) SOCl<sub>2</sub> getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert. Ausb. 39 g (95%).



e) *Reduktion von 13 mit LiAlH<sub>4</sub>*: In eine Suspension von 27 g (0.13 mol) **13** in 200 ml Ether wurden portionsweise 15 g (0.40 mol) LiAlH<sub>4</sub> eingetragen. Anschließend wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausbeute (NMR-spektroskopisch ermittelt) 25% **10d**. Wie unter c) wurden auch hier Me<sub>2</sub>PH und MePH<sub>2</sub> als Nebenprodukte erhalten. Nach Abtrennen des Ethers bei Normaldruck wurde der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp. 78 °C/28 mbar, Ausb. 3.1 g (22%).

- <sup>1)</sup> V. Mittel.: S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Angew. Chem.* **94**, 368 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 376 (1982).
- <sup>2)</sup> M. Cowie und S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* **18**, 1209 (1979).
- <sup>3)</sup> R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12**, 99 (1983).
- <sup>4)</sup> H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **94**, 923 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 921 (1982). G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffery und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1120.
- <sup>5)</sup> L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 1, S. 1, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- <sup>6)</sup> *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Phosphorverbindungen I, E1, S. 106, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- <sup>7)</sup> L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **49**, 842 (1966).
- <sup>8)</sup> H. R. Hays und T. J. Logan, *J. Org. Chem.* **31**, 3391 (1966); *Procter and Gamble Co.* (Erf. H. R. Hays und G. M. Kosolapoff), US Pat. 3445522 (20. Mai 1969) [Chem. Abstr. **71**, 81520k (1969)].
- <sup>9)</sup> Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 775 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135606u (1977)].
- <sup>10)</sup> A. A. Prishchenko, N. Z. Nifantev, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **50**, 1881 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 239536m (1980)].
- <sup>11)</sup> Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 712 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 20617p (1979)].
- <sup>12)</sup> A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **50**, 639 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 71875v (1980)].
- <sup>13)</sup> H. H. Karsch, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 1027 (1983).
- <sup>14)</sup> H. Sommer und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>15)</sup> Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obsch. Khim.* **49**, 471 (1979) [Chem. Abstr. **90**, 204194j (1979)].
- <sup>16)</sup> O. Mjörne, *Svensk. Kem. Tidskr.* **62**, 120 (1950).
- <sup>17)</sup> *American Potash & Chemical Corporation* (Erf. R. I. Wagner), US Pat. 3086059 (16. April 1963) [Chem. Abstr. **60**, 559 (1964), **59**, 10124 (1963)].
- <sup>18)</sup> J. R. Bard, A. A. Sandoval, C. J. Wurrey und J. R. Durig, *Inorg. Chem.* **17**, 286 (1978).
- <sup>19)</sup> J. Albrand und C. Taieb, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1981**, 577 [Chem. Abstr. **96**, 104382z (1982)]; V. Galasso, *J. Magn. Res.* **36**, 181 (1979); J. P. Albrand, S. P. Anderson, H. Goldwhite und L. Huff, *Inorg. Chem.* **14**, 570 (1975).
- <sup>20)</sup> F. G. Mann und A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2548.
- <sup>21)</sup> K. Issleib und F. Krech, *Chem. Ber.* **94**, 2656 (1961); K. Issleib und D. W. Müller, ebenda **92**, 3175 (1959).
- <sup>22)</sup> L. C. D. Groenweghe und J. H. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1811 (1961).
- <sup>23)</sup> *Pennsalt Chemicals Corp.* (Erf. B. P. Block und G. H. Dahl), US Pat. 3403176 (24. Sept. 1968) [Chem. Abstr. **69**, 106870y (1968)].
- <sup>24)</sup> A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, *Computer Programs for Chemistry*, Bd. 1, Herausg. D. F. DeTar, Benjamin, New York 1968; R. B. Johannesen, J. A. Ferretti und R. K. Harris, *J. Magn. Res.* **3**, 84 (1974).
- <sup>25)</sup> C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977).
- <sup>26)</sup> M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, <sup>31</sup>P-Nuclear Magnetic Resonance, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, Herausg. E. J. Griffith und M. Grayson, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1967.
- <sup>27)</sup> G. C. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 11 (1970); J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- <sup>28)</sup> R. D. Bertrand, D. A. Allison und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 71 (1970).
- <sup>29)</sup> M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, *Chem. Ber.* **113**, 1356 (1980).

[399/83]