

Lineare Oligophosphaalkane, VII<sup>1)</sup>

### Methylenverbrückte Tetraphosphaalkane

**$R_2P - CH_2 - PR - [CH_2]_n - PR - CH_2 - PR_2$  ( $n = 3, 6, 10$ ) und  
 $R_2P - [CH_2]_3 - PR - CH_2 - PR - [CH_2]_3 - PR_2$  ( $R = iPr$ )**

Herbert Sommer, Sibbele Hietkamp und Othmar Stelzer\*

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

Eingegangen am 9. Dezember 1983

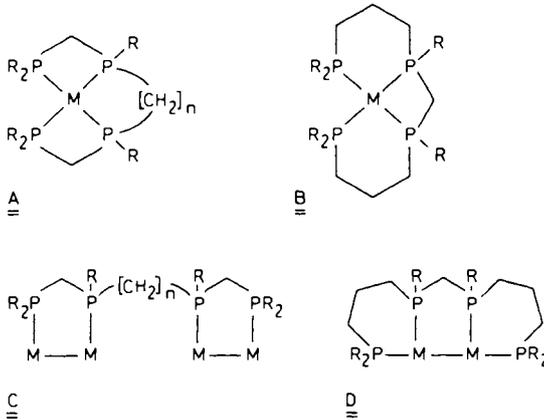
Durch Reaktion der Lithiumphosphide  $(iPr)_2P - CH_2 - P(iPr)Li$  (**1a**) bzw.  $Li(iPr)P - CH_2 - P(iPr)Li$  (**9a**) mit  $\alpha, \omega$ -Dihalogenalkanen  $X - [CH_2]_n - X$  ( $n = 1, 2, 3, 6, 10$ ;  $X = Cl, Br$ ) lassen sich die Tetraphosphaalkane  $(iPr)_2P - CH_2 - P(iPr) - [CH_2]_n - P(iPr) - CH_2 - P(iPr)_2$  ( $n = 3, 6, 10$ , **4–6**) mit terminalen oder  $(iPr)_2P - [CH_2]_3 - P(iPr) - CH_2 - P(iPr) - [CH_2]_3 - P(iPr)_2$  (**11**) mit zentralen  $P - C - P$ -Einheiten darstellen. Als Konkurrenzreaktion zur  $P - C$ -Kopplung erfolgt bei der Umsetzung von **1a** mit  $X - [CH_2]_n - X$  ( $X = Cl$ ;  $n = 1, 2$ ) die  $P - P$ -Verknüpfung der  $P - C - P$ -Einheiten. Die durch die lange und flexible  $[CH_2]_{10}$ -Kette miteinander verknüpften  $P - C - P$ -Donorsysteme in **6** koordinieren ohne gegenseitige Beeinflussung an Übergangsmetalle, wie die Umsetzung mit  $Fe_2(CO)_9$  zeigt.

#### Linear Oligophosphaalkanes, VII<sup>1)</sup>

**Methylene Bridged Tetraphosphaalkanes  $R_2P - CH_2 - PR - [CH_2]_n - PR - CH_2 - PR_2$   
( $n = 3, 6, 10$ ) and  $R_2P - [CH_2]_3 - PR - CH_2 - PR - [CH_2]_3 - PR_2$  ( $R = iPr$ )**

By alkylation reactions of the lithium phosphides  $(iPr)_2P - CH_2 - P(iPr)Li$  (**1a**) or  $Li(iPr)P - CH_2 - P(iPr)Li$  (**9a**) tetraphosphaalkanes  $(iPr)_2P - CH_2 - P(iPr) - [CH_2]_n - P(iPr) - CH_2 - P(iPr)_2$  ( $n = 3, 6, 10$ , **4–6**) with terminal or  $(iPr)_2P - [CH_2]_3 - P(iPr) - CH_2 - P(iPr) - [CH_2]_3 - P(iPr)_2$  (**11**) with central  $P - C - P$  units are obtained. Coupling of the  $P - C - P$  units via  $P - P$  bonds is observed in addition to the formation of the methylene or ethylene bridged tetraphosphaalkanes  $(iPr)_2P - CH_2 - P(iPr) - [CH_2]_n - P(iPr) - CH_2 - P(iPr)_2$  ( $n = 1, 2, 2, 3$ ) in the reaction of **1a** with  $X - [CH_2]_n - X$  ( $X = Cl$ ;  $n = 1, 2$ ). The  $P - C - P$  donor systems connected by the long and flexible  $[CH_2]_{10}$  chain independently coordinate to transition metals as shown by the reaction of **6** with  $Fe_2(CO)_9$ .

In den bekannten Tetraphosphaalkanen sind die Donorzentren durch Ethylen-, Propylen-, Butylen-<sup>2)</sup>, *o*-Xylylen-<sup>3)</sup> oder *o*-Phenylenbrücken<sup>4)</sup> miteinander verbunden. Diese Liganden bilden bevorzugt Einkernkomplexe mit z. T. ungewöhnlicher Stabilität, die auf den mehrfachen Chelateffekt der miteinander verknüpften fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringe zurückzuführen ist. Enthält das Ligandengerüst jedoch die Donorsequenz  $P - C - P$ , so destabilisiert die Spannung in den viergliedrigen Chelatringen einkernige Komplexe des Typs **A** oder **B**.



In den Mehrkernkomplexen **C** oder **D** dagegen sind die Liganden nahezu spannungsfrei an vier bzw. zwei Übergangsmetallatome koordiniert. Als wesentliches Strukturelement treten hier die  $M_2P_2C$ -Ringsysteme auf. Sie werden von methylenverbrückten Diphosphanen bevorzugt gebildet, wie am Beispiel der zahlreichen Komplexe des Bis(diphenylphosphino)methans gezeigt wurde<sup>5)</sup>. Bei Koordination des vierzähligen Liganden an zwei Metallatome (**D**) stützen die beiden sechsgliedrigen Chelatringe die Überbrückung der Metall-Metall-Bindung durch das zentrale P–C–P-Donorsystem.

Methylenverbrückte lineare Tetraphosphaalkane besitzen damit den Charakter „maßgeschneiderter“ Liganden für zwei- und mehrkernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindung. Ihre Synthese schien daher von weitergehendem Interesse.

### Darstellung der vierzähligen Liganden 2–6 und 11 mit P–C–P-Einheiten

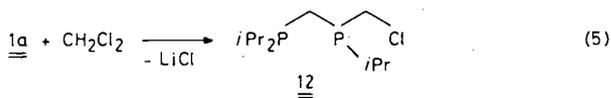
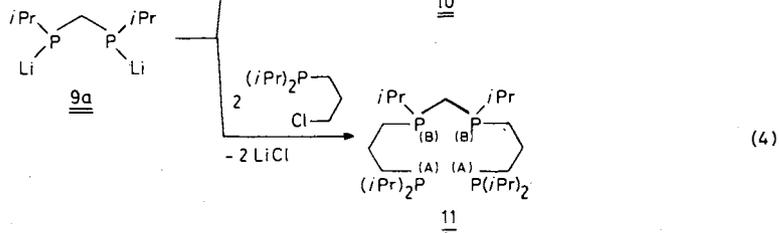
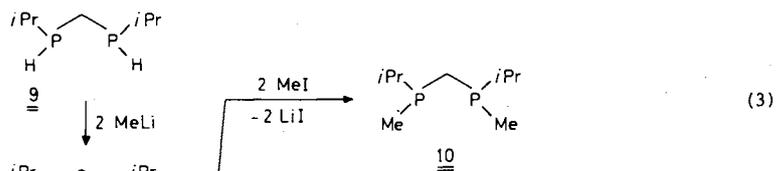
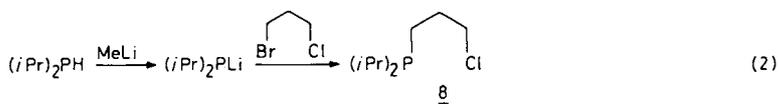
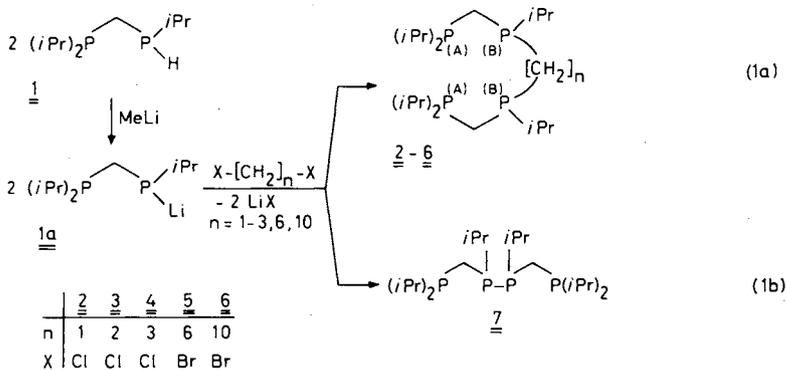
Zum Aufbau der vierzähligen Liganden mit endständigen P–C–P-Einheiten dienten methylenverbrückte sekundär-tertiäre Phosphane  $R_2P-CH_2-PHR$ <sup>1)</sup> als Ausgangssubstanzen.

Die Einführung einer P–C–P-Brücke in die Mitte des kettenförmigen Verbandes aus Kohlenstoff- und Phosphoratomen gelingt ausgehend von diskundären Phosphanen<sup>1)</sup> (Schema 1).

Die Phosphane **1** und **9** werden für diese Aufbaureaktionen mit Methylithium in die reaktiven Phosphide **1a** oder **9a** übergeführt (Gl. 1, 4). Mit Alkylhalogeniden reagieren beide unter Alkylierung des anionischen Phosphoratoms. Dies zeigt sowohl die Umsetzung von **9a** mit Methyljodid, die **10**<sup>6)</sup> liefert, als auch die Kopplung zweier P–C–P-Einheiten bei der Reaktion von **1a** mit  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen  $X-[CH_2]_n-X$  ( $X = Cl, Br; n = 3, 6, 10$ ). Nach dem letztgenannten Verfahren sind die Tetraphosphaalkane **4–6** in guten Ausbeuten zugänglich. Die Synthese des Liganden des Typs **11** gelingt, wenn **9a** mit halogenalkylsubstituierten Phosphanen, z. B. **8**, umgesetzt wird. (3-Chlorpropyl)diisopropylphosphan (**8**) kann ausgehend von  $(iPr)_2PH$ <sup>7)</sup> und 1-Brom-3-chlorpropan dargestellt werden (Gl. 2).

**2–6** sowie **10** und **11** besitzen zwei chirale Phosphoratome und können daher zwei Diastereomere bilden.

Schema 1



Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** findet man demgemäß für die innenständigen ( $\text{P}_B$ ) und terminalen Phosphoratome ( $\text{P}_A$ ) jeweils zwei nahe beieinander liegende Singulets (*meso*-Form und Racemat).

Entsprechendes gilt für **4**. Hier bewirkt jedoch die Kopplung  $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$  eine Aufspaltung der Signale, so daß zwei AB-Spektren beobachtet werden. Die beiden Isomeren unterscheiden sich nur geringfügig in den Werten  $\delta\text{P}_A$  und  $\delta\text{P}_B$  (Tab. 1).

In **5** und **6** sind die beiden chiralen P-Atome durch sechs bzw. zehn  $\text{CH}_2$ -Gruppen voneinander getrennt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur je ein AB-Dublett für die  $\text{P}(\text{iPr})_2$ - und  $\text{P}(\text{iPr})$ -Gruppierung.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten. Chemische Verschiebungen relativ zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.; Kopplungskonstanten in Hz, Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

	$(iPr)_2P(A)$	$iPrP(B)$	$^2J_{PP}$		$(iPr)_2P(A)$	$iPrP(B)$	$^2J_{PP}$
<b>1</b>	3.23	-46.63	66.1	<b>4</b>	-5.13	-19.25	91.8
<b>1a</b>	-0.25	-57.2	194.3; $^1J_{PH}$		-5.14	-19.26	91.0
<b>2</b>	Isomeres 1		82.4	<b>5</b>	-5.28	-19.00	90.5
	-5.9	-24.57	96.9; $^2J(P_A P_B)$	<b>6</b>	-5.30	-19.04	90.4
			2.5; $^4J(P_A P_B)$	<b>7</b>	Isomeres 1		88.3; $^2J(P_A P_B)$
			91.6; $^2J(P_B P_B)$		-3.73		2.5; $^3J(P_A P_B)$
			b)				224.9; $^1J(P_B P_B)$
	Isomeres 2		96.7; $^2J(P_A P_B)$				b)
	-6.26	-24.80	1.9; $^4J(P_A P_B)$				103.0; $^2J(P_A P_B)$
			95.7; $^2J(P_B P_B)$				3.9; $^3J(P_A P_B)$
			b)				304 ± 10; $^1J(P_B P_B)$
<b>3</b>	Isomeres 1		88.9; $^2J(P_A P_B)$	<b>8</b>			
	-12.1	-20.8	1.0; $^5J(P_A P_B)$	<b>9</b>	+1.4		
			16.9; $^3J(P_B P_B)$	<b>10a)</b>	110.1, 109.0		
			0.27; $^7J(P_A P_A)$		-31.0, -31.3		
				<b>11</b>	+0.62, +0.52		
				<b>12d)</b>	-5.6		
				<b>13</b>	80.33		
				<b>14</b>	29.61		
	Isomeres 2		89.2; $^2J(P_A P_B)$	<b>15</b>	28.97		
	-12.11	-20.97	1.0; $^5J(P_A P_B)$				
			16.7; $^3J(P_B P_B)$				
			0.2; $^7J(P_A P_A)$				

a) Siehe Lit. 6). - b)  $^1J(PP) = 0$ ,  $n = 5$  bzw. 6. - c) Nur annähernd zu bestimmen, da die Außenlinien des ab-Subspektrums im AA'BB'-Spinsystem nicht beobachtet wurden. - d)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta(\text{PCH}_2\text{P}) = 8.8$ , dd (16.4, 7.4 Hz),  $\delta(\text{PCH}_2\text{Cl}) = 27.3$ , dd (9.6, 8.2 Hz).

Der Aufbau der Tetraphosphaalkane **2** und **3** durch Umsetzung von **1a** mit Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan nach Gl. (1) ist von einer Halogen-Metall-Austausch-Reaktion (HMA) begleitet, die zu P-P-Verknüpfung führt<sup>8)</sup>. Das dabei erhaltene Diphosphan **7** konnte von gleichzeitig gebildetem **2** bzw. **3** nicht getrennt werden. Die Analyse der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergab das Vorliegen von zwei- bzw. drei Komponenten (neben geringen Mengen Ausgangsverbindung) in den Rohprodukten. Durch Vergleich der für die einzelnen Komponenten erhaltenen Werte  $\delta\text{P}$  und  $J_{\text{PP}}$  mit entsprechenden Daten strukturell verwandter Verbindungen (z. B. **4–6**, **11**, Diphosphate  $\text{RR}'\text{P} - \text{PRR}'$ ) gelang die Identifizierung von **7** im Gemisch mit **2** bzw. **3** (Abb. 1). Diese Phosphate besitzen zwei chirale Phosphoratome und treten daher als *meso*-Form und Racemat auf. *meso*- und *racem*-Form repräsentieren Spinsysteme des Typs  $\text{AA}'\text{BB}'$ <sup>9)</sup>. Dementsprechend zeigen **2**, **3** und **7** in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils zwei getrennte  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Liniensätze (Abb. 1). Interessanterweise werden die beiden Diastereomeren von **7** in unterschiedlicher Menge gebildet. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** findet man für den  $\text{A}(i\text{Pr}_2\text{P})$ -Teil und  $\text{B}(i\text{PrP})$ -Teil beider Isomeren vier intensive Linien, die geringfügig aufgespalten sind (Abb. 1). Die intensitätsarmen Außenlinien der ab-Subspektren des  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems wurden nur für das in größerer Menge gebildete Isomere von **7** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

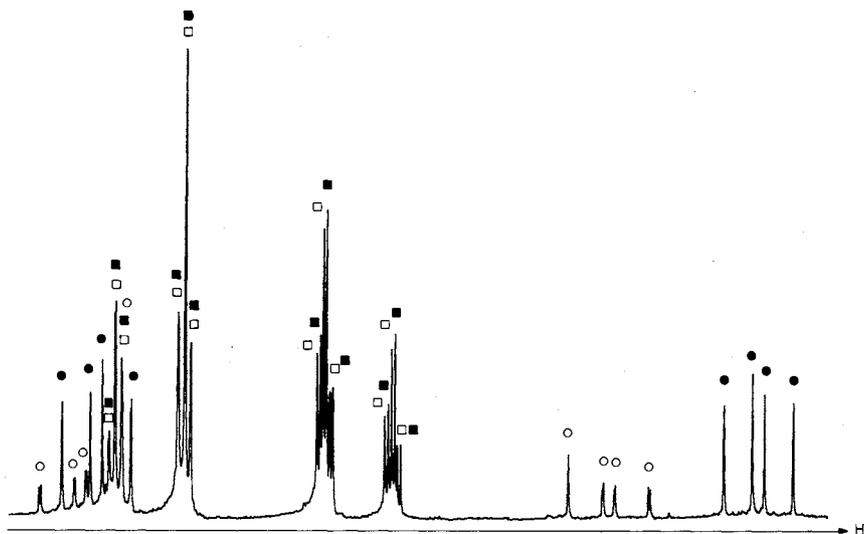


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $(i\text{Pr})_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{P}(i\text{Pr})\text{Li}$  (**1a**) mit 1,2-Dichlorethan.

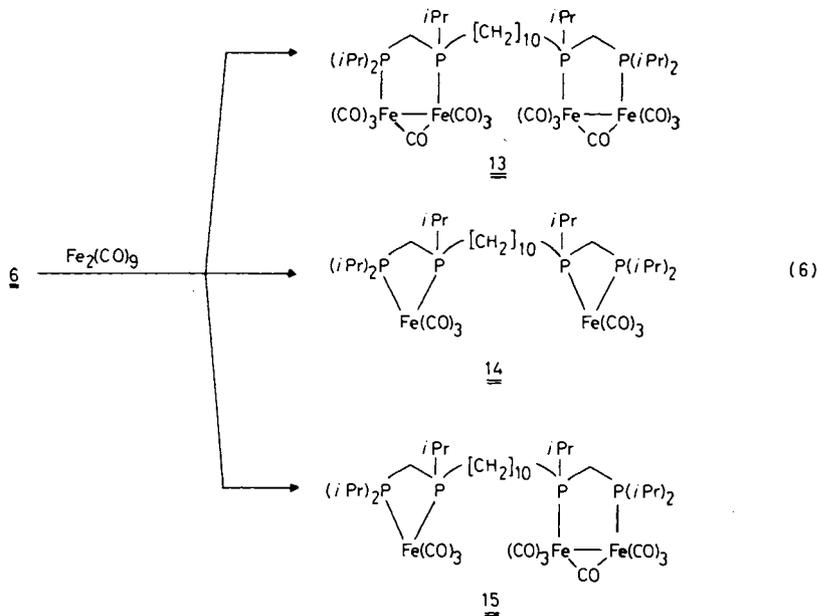
● **7**, Isomeres 1, ○ **7**, Isomeres 2, □ **3**, Isomeres 1, ■ **3**, Isomeres 2

Für **2** und **3** werden Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten gefunden, die im Erwartungsbereich von  $^2J_{\text{PP}}$  bzw.  $^3J_{\text{PP}}$  in Phosphanen  $\text{R}_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{PR}_2$  bzw.  $\text{R}_2\text{P} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{PR}_2$ <sup>1,10)</sup> liegen (vgl. **4–6**, Tab. 1). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** ist dagegen durch eine P-P-Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{PP}}$ ) mit einem für Diphosphate  $\text{R}_2\text{P} - \text{PR}'_2$  typischen Wert<sup>11)</sup> charakterisiert.

Das Organophosphid **1a** setzt sich mit 1,2-Dichlorethan zu 25%, mit Dichlormethan zu ca. 40% im Sinne der Halogen-Metall-Austausch-Reaktion entsprechend Gl. (1b) um. Die Reaktion von **1a** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert neben **7** und **2** noch die Chlormethylverbindung **12**.

**12** ließ sich als flüchtige Komponente aus dem Rohprodukt der Umsetzung von **1a** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abziehen. Es konnte nicht in befriedigender analytischer Reinheit erhalten werden. Anhand seines  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums konnte es jedoch zweifelsfrei identifiziert werden.

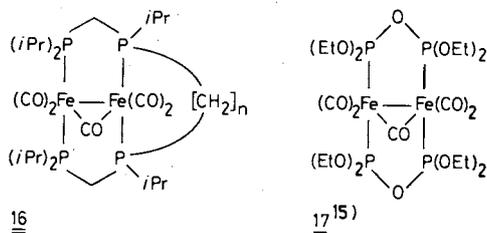
Die Flexibilität und die Länge der  $[\text{CH}_2]_{10}$ -Brücke ermöglicht es den beiden terminalen P-C-P-Donorsystemen in **6**, ohne wechselseitige Beeinflussung an Übergangsmetallatome zu koordinieren. Dies konnte am Beispiel der Umsetzung von **6** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gezeigt werden. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Flüssigchromatographie die Verbindung **13** isolieren. **13** zeigt ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ AB und weist in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur im IR-Spektrum eine Bande bei  $1754\text{ cm}^{-1}$  auf, die typisch für  $\mu_2$ -CO-Liganden ist. Neben **13** wurden zwei weitere Komplexe, **14** und **15**, isoliert. Das AB-Muster im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** ist gegenüber dem von **13** um ca. 50 ppm hochfeldverschoben. Im IR-Spektrum werden Banden bei 1986, 1917 und  $1904\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die nach Lage und relativer Intensität denen von  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2)$  (1993.2, 1929.6,  $1910.6\text{ cm}^{-1}$ )<sup>12)</sup> und  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$  (1989, 1919,  $1909\text{ cm}^{-1}$ )<sup>13)</sup> entsprechen. Dies bestätigt, zusammen mit der durch die Ringverengung<sup>14)</sup> von **13** nach **14** bedingten Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale die für **14** vorgeschlagene Struktur.



Neben **13** und **14** wurde eine chromatographisch einheitliche Fraktion isoliert, deren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei AB-Spektren mit Verschiebungsdifferenzen von ca.

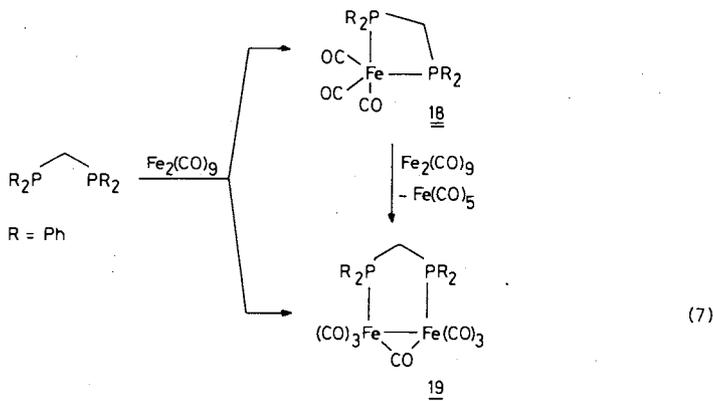
50 ppm aufwies. Der Vergleich der  $\delta_p$ -Werte sowie der CO-Valenzschwingungsfrequenzen mit denen von **13** und **14** zeigt das Vorliegen eines  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{C}$ -Ringsystems und des  $\text{P}_2\text{CFe}$ -Chelattrings in einem Molekül (**15**) an. Die Komplexverbindungen **14** und **15** konnten nicht in befriedigender analytischer Reinheit erhalten werden.

Höher substituierte Komplexe des Typs **16**, in denen beide terminale Donorsysteme an eine gemeinsame  $\text{Fe}_2$ -Einheit gebunden sind, konnten bei den Umsetzungen nach Gl. (6) nicht isoliert werden.



Zu **16** analoge Komplexe, z. B. **17**, lassen sich mit anderen P-X-P-Donorsystemen, z. B.  $(\text{EtO})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OEt})_2$ , darstellen<sup>15)</sup>.

Die unabhängigen  $(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(i\text{Pr})$ -Gruppierungen in **6** verhalten sich gegenüber  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , wie die methylenverbrückten Diphosphane. So bildet z. B.  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , sowohl den zu **14** analogen Chelatkomplex **18** als auch den dimetallischen Komplex **19** mit einer Fe-Fe-Bindung, der **13** entspricht.



Bei der Umwandlung von **14** nach **13** und **15** sowie von **18** nach **19** vermittelt die P-C-P-Donorgruppierung die Wechselwirkung der beiden Eisenatome durch Ausbildung eines spannungsfreien Ringsystems.

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

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.<sup>1)</sup>. Die Molmassen wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Synthese von  $(iPr)_2P-CH_2-P(iPr)H$  (**1**) und  $(iPr)HP-CH_2-P(iPr)H$  (**9**) erfolgte nach Lit.<sup>1)</sup>, von  $Fe_2(CO)_9$  nach Lit.<sup>16)</sup>.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Phosphane 2–6, 8, 10 und 11:* Die Lösungen der jeweils eingesetzten Phosphane in ca. 30 ml THF wurden mit 1 oder 2 Äquivalenten Methyllithium, gelöst in Diethylether (1.7 M), bei  $-20^\circ C$  versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden die Reaktionslösungen auf  $-60^\circ C$  abgekühlt und die Lösungen der Halogenalkanen in 10–20 ml Ether innerhalb von 1 h zugetropt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden alle flüchtigen Anteile bei 0.1 mbar/ $25^\circ C$  abgezogen und der Rückstand mit 40 ml Petrolether ( $40-60^\circ C$ ) und 20 ml Wasser, dem 1 g  $NH_4Cl$  zugesetzt war, aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Petrolethers bei 0.1 mbar/ $25^\circ C$  erhielt man die Verbindungen als farblose Öle. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 2.

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Phosphane 2–6, 8, 10 und 11

	Phosphan [g (mmol)]	MeLi [mmol]	Halogenalkan [g (mmol)]	Ausb. [g (%)]
<b>2</b>	8.82 (42.8) <b>1</b>	42.8	1.82 (21.4) $CH_2Cl_2$	8.1 <sup>a)</sup>
<b>3</b>	2.57 (12.5) <b>1</b>	12.5	0.62 (6.2) $[CH_2]_2Cl_2$	2.6 <sup>b)</sup>
<b>4</b>	8.97 (43.5) <b>1</b>	43.5	2.46 (21.7) $[CH_2]_3Cl_2$	8.2 (83)
<b>5</b>	7.17 (34.8) <b>1</b>	34.8	4.24 (17.4) $[CH_2]_6Br_2$	6.9 (81)
<b>6</b>	7.29 (35.4) <b>1</b>	35.4	5.3 (17.7) $[CH_2]_{10}Br_2$	7.2 (74)
<b>8<sup>c)</sup></b>	12.4 (105) $(iPr)_2PH$	105	16.45 (105) $[CH_2]_3BrCl$	7.44 (36.6)
<b>10<sup>d)</sup></b>	4.9 (30.0) <b>9</b>	60.0	8.5 (60.0) $CH_3I$	3.3 (58)
<b>11</b>	2.9 (17.7) <b>9</b>	35.4	6.9 (35.4) <b>8</b>	8.21 (96.5)

a) Gemisch von **2**, **7** und **12**. – b) Gemisch von **3** und **7**. – c) Sdp.  $39^\circ C/0.07$  mbar. – d) Sdp.  $62^\circ C/1.1$  mbar, vgl. Lit.<sup>6)</sup>.

### *3,5,9,11-Tetraisopropyl-2,12-dimethyl-3,5,9,11-tetraphosphatridecan (4)*

$C_{23}H_{52}P_4$  (452.6) Ber. C 61.04 H 11.58 Gef. C 61.11 H 11.65

### *3,5,12,14-Tetraisopropyl-2,15-dimethyl-3,5,12,14-tetraphosphahexadecan (5)*

$C_{26}H_{58}P_4$  (494.7) Ber. C 63.13 H 11.82 Gef. C 63.05 H 11.74

### *3,5,16,18-Tetraisopropyl-2,19-dimethyl-3,5,16,18-tetraphosphaeicosan (6)*

$C_{30}H_{66}P_4$  (550.8) Ber. C 65.43 H 12.08 Gef. C 65.58 H 12.21

### *(3-Chlorpropyl)diisopropylphosphan (8)*

$C_9H_{20}ClP$  (194.7) Ber. C 55.53 H 10.36

Gef. C 55.64 H 10.11 Molmasse 194 (bez. auf  $^{35}Cl$ )

### *2,3,5,6-Tetramethyl-3,5-diphosphaheptan [Methylenbis(isopropylmethylphosphan)] (10)<sup>6)</sup>*

$C_9H_{22}P_2$  (192.2) Ber. C 56.24 H 11.54 Gef. C 56.03 H 11.53

### *3,7,9,13-Tetraisopropyl-2,14-dimethyl-3,7,9,13-tetraphosphapentadecan (11)*

$C_{25}H_{56}P_4$  (480.6) Ber. C 62.48 H 11.74 Gef. C 62.22 H 11.93

*Darstellung von 13–15:* Das Tetraphosphaalkan **6** (0.28 g; 0.51 mmol) wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:4 mit 0.76 g (2.04 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  in 20 ml Tetrahydrofuran bei  $52^\circ C$  umge-

setzt. Die säulenchromatographische Auftrennung des nach Abziehen aller flüchtigen Anteile verbleibenden Rohprodukts (Kieselgel Si 60, LOBAR-Säule der Fa. Merck, Laufmittel Petrolether 40 – 60 °C/Ether 70:20) lieferte zwei Fraktionen, von denen die mit dem niedrigeren  $R_F$ -Wert 14 enthielt. Nach Abziehen des Laufmittels erhielt man 14 als viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 0.20 g 14 (32%).

Zu 1.0 g (1.82 mmol) 6, gelöst in 30 ml Benzol, wurden 1.65 g (4.54 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gegeben. Es wurde 7 d unter Luftausschluß gerührt. Nach säulenchromatographischer Auftrennung der Rohprodukte (Säule s. o., Laufmittel Petrolether 40 – 60 °C/Ether/Aceton 5:4:1) konnte 13 aus der Fraktion mit dem kleinsten  $R_F$ -Wert als gelborangefarbenes Öl erhalten werden. Die Fraktion mit dem nächst größeren  $R_F$ -Wert enthielt 15, das nach Abziehen des Laufmittels als orange-farbenes Öl anfiel. Ausb. 0.40 g 13 (19%).

(3,5,16,18-Tetraisopropyl-2,19-dimethyl-3,5,16,18-tetraphosphaeicosan- $P^3, P^5, P^{16}, P^{18}$ )bis[ $\mu$ -carbonyl-bis(tricarbonyl-eisen(0))](Fe – Fe) (13): IR (n-Hexan): 2046, 1994, 1979, 1949, 1754  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{Fe}_4\text{O}_{14}\text{P}_4$  (1170.3) Ber. C 45.15 H 5.68 Gef. C 44.47 H 6.50

(3,5,16,18-Tetraisopropyl-2,19-dimethyl-3,5,16,18-tetraphosphaeicosan- $P^{3,5}, P^{16,18}$ )bis[tri-carbonyl-eisen(0)] (14): IR (n-Hexan): 1986, 1917, 1904  $\text{cm}^{-1}$ .

(3,5,16,18-Tetraisopropyl-2,19-dimethyl-3,5,16,18-tetraphosphaeicosan- $P^{3,5}, P^{16}, P^{18}$ )[tricarbonyl-eisen(0)][ $\mu$ -carbonyl-bis(tricarbonyl-eisen(0))](Fe – Fe) (15): IR (n-Hexan): 2045, 1994, 1986, 1979, 1940, 1932, 1918, 1904, 1754  $\text{cm}^{-1}$ .

- 1) VI. Mittel.: S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, Chem. Ber. **117**, 3400 (1984), vorstehend.
- 2) M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, Chem. Ber. **113**, 1456 (1980); M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, ebenda **114**, 3691 (1981); **115**, 1389 (1982); L. Horner, P. Walach und H. Kunz, Phosphorus Sulfur **5**, 171 (1978).
- 3) T. A. DelDonno und W. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8051 (1977).
- 4) R. E. Davis, C. W. Hudson und E. P. Kyba, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3642 (1978); E. P. Kyba, C. W. Hudson, J. McPhaul und A. M. John, ebenda **99**, 8053 (1977).
- 5) R. J. Puddephatt, Chem. Soc. Rev. **12**, 99 (1983).
- 6) A. A. Prishchenko, N. Z. Nifantev, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **50**, 1882 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 239536m (1980)].
- 7) T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1961**, 3167.
- 8) K. Issleib und F. Krech, Chem. Ber. **94**, 2656 (1961); K. Issleib und D. W. Müller, ebenda **92**, 3175 (1959).
- 9) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 280, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sidney, Paris, Braunschweig 1967.
- 10) S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. **152**, 347 (1978); S. O. Grim, R. P. Molenda und R. L. Keiter, Chem. Ind. **1970**, 1378.
- 11) L. Maier in Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 290, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, John Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1972; M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Leicher, V. Mark und J. R. van Wazer in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, S. 238 ff., Herausg. M. Grayson und E. J. Griffith, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto 1967.
- 12) A. Reckziegel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **3**, 341 (1965).
- 13) P. A. Wegner, L. F. Evans und J. Haddock, Inorg. Chem. **14**, 192 (1975).
- 14) P. E. Garrou, Inorg. Chem. **14**, 1435 (1975).
- 15) F. A. Cotton, R. J. Haines, B. E. Hanson und J. C. Sekutowski, Inorg. Chem. **17**, 2010 (1978); A. L. DuPreez, I. L. Marais, R. J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1918.
- 16) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 1827, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.

[400/83]