

## Synthese und Eigenschaften offenkettiger und cyclischer $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphaalkane $RR'P-CH_2-PR'R$

Hubert Schmidbaur\* und Stefan Schnatterer<sup>1)</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 25. März 1986

Die als Synthesebausteine gesuchten, diskundären Methylenediphosphane  $RP(X)CH_2P(X)R$  ( $X = H, Cl$ ) mit wählbarer Plus/Minus-Polung wurden durch gezielte Substitutionsreaktionen am Methylenbis(dichlorphosphan) (1) dargestellt. Durch Einwirkung von zwei Äquivalenten Lithiumisopropylat, gefolgt von zwei Äquivalenten Phenylmagnesiumchlorid, entsteht Methylenbis(isopropoxyphenylphosphan) (2), welches mit Lithiumalanat Methylenbis(phenylphosphan) (3) ergibt. Mit Diethylamin und Phenyllithium entsteht aus 1 das Methylenbis[(diethylamino)phenylphosphan] (6), aus dem dann mit HCl Methylenbis(chlorphenylphosphan) (5) gebildet wird. Das doppelt lithiierte Phosphan 3 ergibt mit  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen die Phosphacyklen 1,3-Diphenyl-1,3-diphospholan (7a, b), -diphosphorinan (8a, b) und -diphosphhepan (9a, b), die jeweils in zwei isomeren Formen vorkommen. Durch Komplexierung an Platin(II)-Salze können die Diastereomeren 8a und 8b separiert werden. Der Strukturbeweis für die diastereomeren Phosphane erfolgt über die NMR-Spektren.

### Synthesis and Properties of Open-Chain and Cyclic $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphaalkanes $RR'P-CH_2-PR'R$

Disecundary methylenediphosphanes  $R(X)PCH_2P(X)R$  with their adjustable positive or negative polarity ( $X = H, Cl$ ), which are useful building blocks for organophosphorus synthesis, were prepared by multi-step substitution of chlorine atoms in methylenebis(dichlorophosphane) (1). Methylenebis(isopropoxyphenylphosphane) (2) is generated by the reaction of 1 with two equivalents of lithium isopropylate followed by two equivalents of phenylmagnesium chloride. Treatment of 2 with lithium aluminium hydride yields methylenebis(phenylphosphane) (3). Compound 1 can be transformed similarly into methylenebis[(diethylamino)phenylphosphane] (6) using diethylamine and phenyllithium. The phosphane 6 can be converted into methylenebis(chlorophenylphosphane) (5) by action of HCl. The phosphacycles 1,3-diphenyl-1,3-diphospholane (7a, b), -diphosphorinane (8a, b), and -diphosphhepane (9a, b) can readily be synthesized from the lithiated disecundary phosphane 3 and  $\alpha,\omega$ -dichloroalkanes. These heterocycles appear each in two isomeric forms. By complexation at platinum(II) salts the diastereomeric mixture of 8a and 8b can be separated. Structural proof for the diastereomeric phosphanes was achieved by NMR studies.

Die Verbindungsklasse der 1,3-Diphosphaalkane (Methylenediphosphane)  $R_2PCH_2PR_2$  ist u. a. durch ihren Einsatz als Liganden für Übergangsmetalle<sup>2)</sup> und als Vorstufen für die Synthese von Phosphordoppelyliden<sup>3)</sup> bekannt geworden. Die fast ausschließliche Verwendung von Methylenbis(diphenylphosphan),  $Ph_2PCH_2PPh_2$ , in diesen Anwendungsbereichen beruht nicht zuletzt auf dessen guter Zugänglichkeit<sup>4)</sup>. Vorteilhafte Darstellungsmöglich-

keiten für andere 1,3-Diphosphaalkane ergaben sich erst aus Forschungsarbeiten der letzten Jahre<sup>5)</sup>.

Das Ziel eigener Studien<sup>1)</sup> bestand in diesem Zusammenhang in der Entwicklung von leistungsfähigen Synthesen für Methylendiphospane mit diskundärer Funktionalität  $R(X)P-CH_2-P(X)R$  ( $X = H, Cl$ ), die geeignete Ausgangsmaterialien für verschiedene Phosphaheterocyclen darstellen sollten. Solche Heterocyclen vom Typ 1,3-Diphosphacycloalkan<sup>6)</sup> waren ihrerseits interessante Reaktionspartner mit variabler Stereochemie, die bei Quartärsalz-, Ylid- und Komplexbildung neue Möglichkeiten eröffnen mußten.

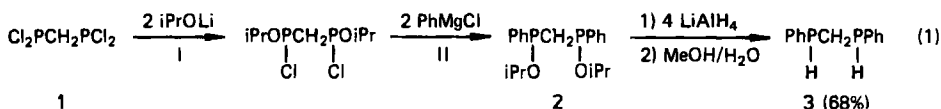
### Darstellung der Methylenebis(phenylphosphane) $Ph(X)PCH_2P(X)Ph$ ( $X = H, Cl$ ) aus Methylenebis(dichlorphosphan), $Cl_2PCH_2P(Cl)_2$ (1)

Der Weg zum diskundären Methylenebis(phenylphosphan), ausgehend vom besonders leicht erhältlichen Methylenebis(diphenylphosphan),  $Ph_2PCH_2PPh_2$ , durch reduktive Phenylgruppenabspaltung mit Lithium oder Natrium, wird durch die bevorzugte reduktive Spaltung der  $PCH_2P$ -Einheit versperrt<sup>7)</sup>.

Die besser geeignete Ausgangssubstanz Methylenebis(dichlorphosphan),  $Cl_2PCH_2P(Cl)_2$  (1), kann vorteilhaft aus Phosphortrichlorid und Methylenebis(dichloraluminium),  $Cl_2AlCH_2AlCl_2$ , als  $CH_2^{2\ominus}$ -Synthon<sup>8)</sup> dargestellt werden<sup>5a,e)</sup>.

Das homologe Dichlormethylphosphan,  $CH_3P(Cl)_2$ , hat wegen seiner noch wesentlich günstigeren Synthese ( $CH_4$  und  $PCl_3$ ) bereits Eingang in chemische Großverfahren gefunden<sup>9)</sup>.

Methylenebis(phenylphosphan) (3) kann aus 1 in einer dreistufigen Eintopfsynthese in 68proz. Ausbeute als farblose, destillierbare Flüssigkeit hergestellt werden.

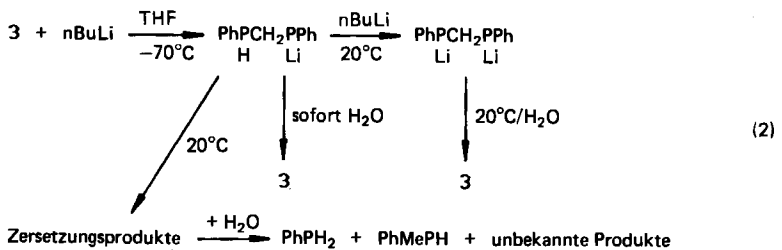


Die nucleophile Substitution von 1 mit Isopropylat verläuft stufenweise wegen elektronischer und sterischer Effekte der  $iPrO$ -Gruppe, welche eine Zweitsubstitution am gleichen P-Atom verlangsamten, die benachbarte Dichlorphosphino-Gruppe aber nicht deaktivieren.

Dementsprechend sind im Reaktionsgemisch aus einem Äquivalent 1 und einem Äquivalent Lithiumisopropylat <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch die Verbindungen  $Cl_2PCH_2P(Cl)_2$  (16%),  $Cl_2PCH_2P(OiPr)Cl$  (63%) und  $Cl(iPrO)PCH_2P(OiPr)Cl$  (21%) nachweisbar. Durch die symmetrische Substitution mit Abgangsgruppen unterschiedlicher Reaktivität können mit Carbanion- und Hydrid-Reaktionspartnern gemischt substituierte Methylendiphospane problemlos und in hoher Reinheit aufgebaut werden, ohne daß man auf einen durch sterisch aufwendige Gruppen (*t*-Bu,  $C_6H_2(t\text{-Bu})_3$ ) selektiv gesteuerten Substitutionsverlauf angewiesen ist<sup>5a)</sup>.

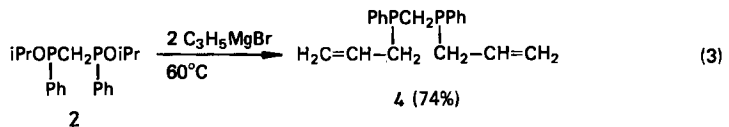
Das Methylenebis(isopropoxyphenylphosphan) (2)<sup>5b)</sup> ist in der Reaktionsmischung stabil. Es wird mit vier Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur vollständig reduziert, wobei die Hälfte des  $LiAlH_4$  von 3 als  $AlH_3$ -Komplex deaktiviert wird. Eine reduktive Spaltung der  $PCH_2P$ -Einheit wurde erst in siedendem THF beobachtet.

Mit starken Basen, wie *n*-Butyllithium, kann **3** ebenso wie andere diskundäre Phosphate<sup>10)</sup> an einem oder zwei Phosphoratomen metalliert werden. Dabei entstehen das thermolabile Monophosphid  $\text{Ph(H)PCH}_2\text{P(Li)Ph}$  bzw. das Diphosphid  $\text{Ph(Li)PCH}_2\text{P(Li)Ph}$ , welches in THF-Lösung bei 20°C über Tage hinweg erhalten bleibt.



Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Phosphid-THF-Lösungen zeigen breite Resonanzen:  $\delta\text{P}$  (THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -59.7 (Ph(H)PCH<sub>2</sub>(Li)Ph, vollständige Zersetzung nach 3 h/20°C), -79.9 (Ph(Li)PCH<sub>2</sub>(Li)Ph, stabil bei 20°C). Die Hydrolyseprodukte sind über ihre <sup>31</sup>P-Verschiebung identifizierbar.

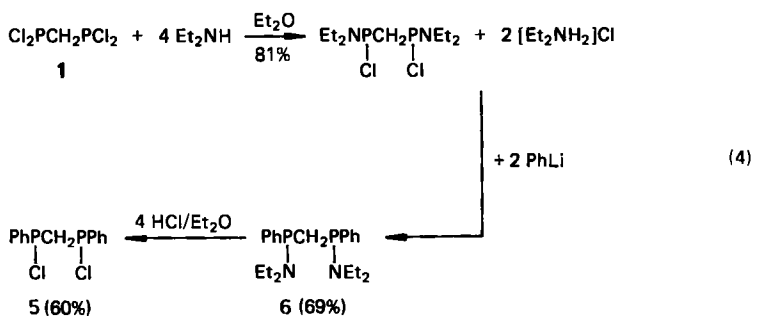
Mit Allylmagnesiumbromid reagiert **2** erst bei 60°C vollständig zum Methylenebis(allylphenylphosphan) (**4**).



**4** ist eine wichtige Ausgangsverbindung für doppelte Hydrophosphorylierungen und Hydrosilylierungen.

### Methylenebis(chlorphenylphosphan), $\text{Ph(Cl)PCH}_2\text{P(Cl)Ph}$ (**5**)

Für die Synthese des Methylenebis(chlorphenylphosphans) (**5**) ist als Hilfssubstituent an der PCH<sub>2</sub>P-Einheit die Diethylamino-Gruppe, Et<sub>2</sub>N-, vorteilhaft<sup>5f,11)</sup>.

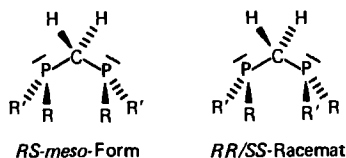


Einerseits wird durch die Et<sub>2</sub>N-Gruppe die Disubstitution genauso selektiv gesteuert wie vom Isopropylat-Rest [Gl. (1)], und andererseits kann der Austausch

der Chlor- gegen die Aminogruppe bei tiefer Temperatur ( $-50$  bis  $0^\circ\text{C}$ ) durchgeführt werden. **5** wird als Flüssigkeit nicht völlig analysenrein erhalten, doch sind NMR-spektroskopisch kaum Verunreinigungen erkennbar. Die Summenformel wird u. a. durch das *Massenspektrum* (EI) gesichert, welches die Molekülionen in dem für die Chlorisotopen erwarteten Verhältnis aufweist. Eine deutliche Thermolabilität von **5** verhindert eine Vakuumdestillation. Oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  zersetzt sich die Substanz zu flüchtigem Dichlorphenylphosphan und einem polymeren Rückstand.

### NMR-Spektroskopische Charakterisierung der offenkettigen Methyldiphosphane

Die gemischt substituierten 1,3-Diphosphaalkane **2–6** mit zwei chiralen Phosphoratomen entstehen als Gemische von jeweils zwei Diastereomeren – einem Enantiomerenpaar ( $C_2$ -Symmetrie) und einer *meso*-Verbindung ( $C_s$ -Symmetrie).



Auf Grund der recht hohen Aktivierungsenthalpie der pyramidalen Inversion am Phosphoratom von  $30\text{--}40 \text{ kcal/mol}^{-1}$ <sup>12)</sup> erscheinen enantiomere Phosphane im NMR-Experiment konfigurationsstabil. Die Verbindungen **2–6** weisen dementsprechend in ihren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren jeweils zwei Singulett-Signale auf. Im  $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ist die Unterscheidbarkeit oft weniger leicht. Für das Phosphan **3** ist aber wenigstens bei  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung eine exakte Signalzuordnung möglich: Ein Singulett (bei  $2.1 \text{ ppm}$ ) entspricht den wegen der  $C_2$ -Symmetrie im Racemat enantiotopen  $\text{CH}_2$ -Protonen, das AB-System (bei  $2.0 \text{ ppm}$ ) geht auf die diastereotopen Methylenprotonen der *meso*-Verbindung zurück.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich für **2, 4** und **6** beide Diastereomere erkennen, während für **3** und **5** nur die Gerüststruktur bestätigt wird.

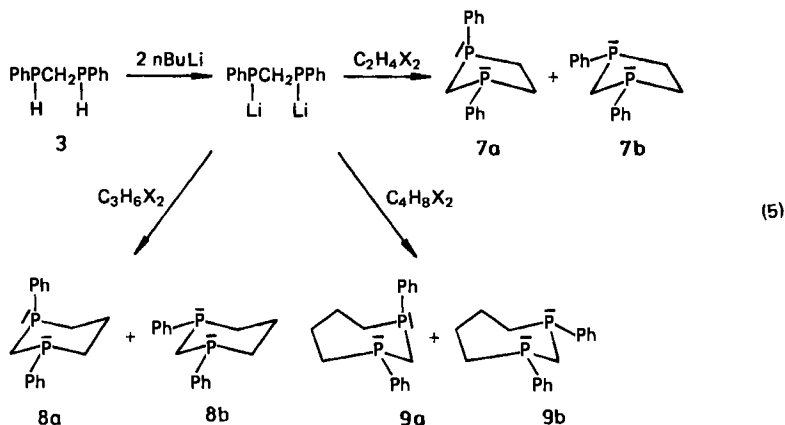
Die Resonanzen der Gruppen R und R' besitzen auf Grund der hier bedeutsamen PP-Kopplung  $^2J(\text{PP})$ , welche bei Methyldiphosphanen  $2 \text{ Hz}$  bis  $125 \text{ Hz}$  betragen kann<sup>5a,13)</sup>, die Aufspaltung eines  $\text{AXX}'$ -Systems<sup>14)</sup>.

### Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,3-diphospholan (**7 a, b**)<sup>15)</sup>, -diphosphorinan (**8 a, b**) und -diphosphepan (**9 a, b**)

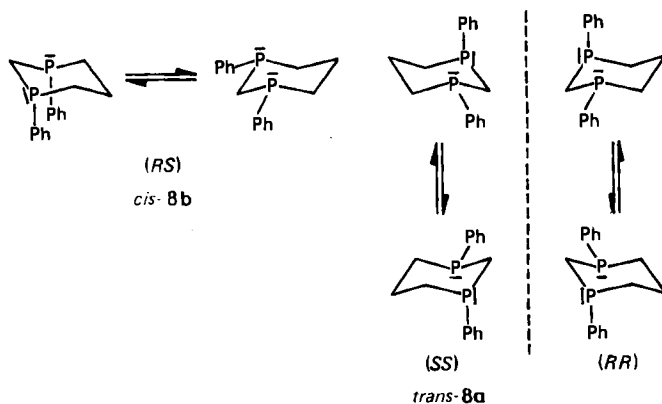
Das doppelt lithiierte Methylenbis(phenylphosphan) [Gl. (2)] liefert für die Herstellung der Fünf-, Sechs- und Siebenringphosphane die besten präparativen Ergebnisse. Demgegenüber erbrachten z. B. Umsetzungen mit dem Phosphan selbst (**3**) nur unbefriedigende Resultate.

Für die Ausbeuteoptimierung entscheidend erwies sich nicht etwa die Konzentration der Reaktionspartner, sondern die Wahl des Lösungsmittels, die Temperatur und die Art der

Vermischung der Reaktanden. Am besten läßt man eine Mischung des Dichloralkans und des Phosphans **3** bei 0 bis 20°C rasch zu n-Butyllithium zufließen, das in Hexan oder THF vorgelegt wird. Konzentrationsänderungen zwischen  $c = 0.4 \text{ M}$  und  $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ändern die Ausbeuten kaum. Eine Senkung der Reaktionstemperatur auf  $-60^\circ\text{C}$  ist jedoch von Nachteil, und auch eine langsame Zugabe des Gemisches zur Base vermindert die Ausbeute erheblich, vermutlich wegen einer raschen Bildung von Diphosphinomethanid  $\text{R}_2\text{PCH}^\ominus\text{PR}_2$  aus den Primärprodukten und anschließender C-Alkylierung. Die Phosphaheterocyklen werden nach destillativer Abtrennung von höhermolekularen Produkten als farblose Öle gewonnen.



Die beiden diastereomeren 1,3-Diphosphorinane **8a** und **8b** können durch Metallkomplexierung<sup>16)</sup> an Platin(II)-Salze separiert werden. Die beiden Bindungsrichtungen Metall-Phosphor stehen in den Isomeren (Boot- und Sesselform) in sehr unterschiedlichen Winkeln zueinander ( $-10^\circ$  bzw.  $120^\circ$  im Molekülmodell) und müssen somit zu sehr verschiedenen Komplex-Geometrien führen.

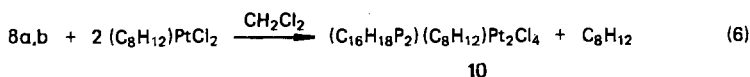


Die Freisetzung der Phosphane gelingt mit Cyanid unter Ausbildung von Tetracyanoplatinat(II) ( $\text{Pt}_{\text{aq}}^{2\oplus} + 4 \text{CN}^\ominus \rightarrow \text{Pt}(\text{CN})_4^{2\ominus}$ ,  $k_4 = 10^{65} - 10^{75}$ ) bei Raumtemperatur.

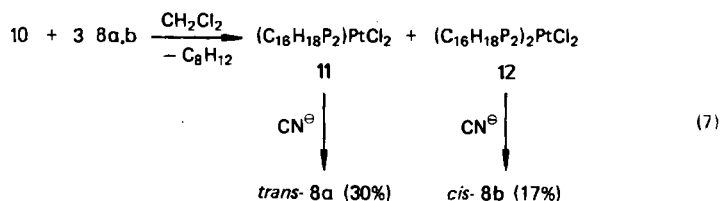
Aus  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Komplexen kann **8a, b** weder mit  $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{OH}^\ominus$ , EDTA,  $\text{S}^{2\ominus}$  oder  $\text{H}^\oplus/\text{Zn}$ , noch mit  $\text{BH}_4^\ominus$ ,  $\text{AlH}_4^\ominus$  oder  $\text{Et}_3\text{P}$  abgelöst werden. Erst bei der Pyrolyse bei  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  wird **8** unter Verlusten und *P*-Epimerisierung freigesetzt.

Folgendes empirische Schema ergab die beste Diastereomerentrennung:

1. Zugabe von einem Äquivalent **8a, b** zu zwei Äquivalenten  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ :



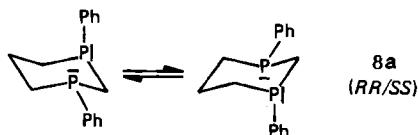
2. Zugabe von drei Äquivalenten **8a, b** zu **10**:



Die Pt-Komplexe **11** und **12** können auf Grund ihrer Löslichkeitsunterschiede in Dichlormethan vollständig separiert werden und liefern nach dem Ligandenaustausch die einzelnen Diastereomeren in über 90proz. Reinheit.

#### NMR-Spektroskopische Charakterisierung der cyclischen Methylendiphosphane

Durch die Trennung der Diastereomeren *trans*-**8a** und *cis*-**8b** wurde eine eindeutige Zuordnung der NMR-Signale wenigstens dieses Heterocyclus möglich. Das *cis*-Isomere **8b** gibt sich an der Temperaturabhängigkeit seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums zu erkennen. Das bei Raumtemperatur beobachtete Singulett,  $\delta\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $-34,5$ , kollabiert bei  $-71,5^\circ\text{C}$ , und bei  $-92^\circ\text{C}$  erscheinen zwei verbreiterte Signale (21 Hz),  $\delta\text{P} -23,7$  und  $-45,9$ , die ein kaum aufgelöstes AX-Spektrum darstellen. Sie gehen auf die beiden, bei langsamem Konformationswechsel des Sechsrings chemisch nicht mehr äquivalenten Phosphoratome zurück.



Die Energiebarriere für das Umklappen des Rings läßt sich für  $T_c = -71,5^\circ\text{C}$  und  $\Delta\nu = 808,7 \text{ Hz}$  zu  $8,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>17)</sup> abschätzen.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von *trans*-**8a**,  $\delta\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $-33,3$ , ändert sich auch bei sehr tiefer Temperatur praktisch nicht, da die beiden P-Atome jeweils in äquivalenten Positionen vorliegen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Diastereomergemische **7a, b** und **9a, b** ergeben bis  $-60^\circ\text{C}$  keine Signalaufspaltung.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von *trans*-**8a** und *cis*-**8b** (Tab. 1) addieren sich zum Spektrum des Isomergemisches. In letzterem läßt sich durch Intensitätsvergleich

der  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Triplets das Mengenverhältnis **8a/8b** zu 65/35 abschätzen, was mit dem Intensitätsverhältnis der  $^{31}\text{P}$ -Signale von 70/30 bis 58/42 gut übereinstimmt.

Auf eine vollständige Wiedergabe der meist sehr komplexen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird hier verzichtet<sup>1)</sup>. Tab. 1 gibt nur eine Auswahl der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, da die übrigen Werte wenig Aussagekraft besitzen.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **7a, b**, *cis*-**8b** und *trans*-**8a** (in  $\text{CDCl}_3$ ;  $N = {}^1J(\text{AX}) + {}^3J(\text{AX}')$  im  $\text{AXX}'$ -Spektrum<sup>13,14)</sup>)

	<b>7a, b</b>	<i>cis</i> - <b>8b</b>	<i>trans</i> - <b>8a</b>
$\delta$ PCHP, ( ${}^1J_{\text{PC}}$ )	23.15, t (28.69) 23.08, t (28.07)	18.61, t (27.83)	27.21, t (20.02)
$\delta$ P-C $\alpha$ -C, (N)	27.50, „d“ (10.99) 28.63, „d“ (19.53)	25.13, dd (14.16)	27.86, t (9.76)
$\delta$ P-C-C $\beta$ , ( ${}^2J_{\text{PC}}$ )	—	19.99, s, br	22.66, t (18.56)

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Hoechst AG, Werke Knapsack und Hoechst*.

## Experimenteller Teil

Die Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.

NMR-Spektrometer: Jeol C-60 HL ( $^1\text{H}$ ), Jeol FX 60 ( $^{13}\text{C}$ ), Bruker HX 90 ( $^{31}\text{P}$ ), Bruker CXP 200 ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ). — Massenspektrometer: Varian MAT 311 A (EI, FI, FD). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts.

### Methylenbis(dichlorphosphan) (**1**)<sup>5a-c,8)</sup>

*Methylenbis(dichloraluminium)*,  $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$ : Ein 2-l-Dreihalskolben wird mit 60 g (2.22 mol) Al-Folienstücken beschickt und mit Stickstoff gefüllt. 10 ml (0.14 mol) Dibrommethan werden über das Aluminium verspritzt und verrührt. Die untere Hälfte des Kolbens wird heiß. Nach 10 min wird mit Eis gekühlt, und weitere 5 ml Dibrommethan sowie 460 ml Dichlormethan ( $\text{P}_2\text{O}_{10}$ -trocken) werden zugefüllt. Die Mischung wird bei intensivem Rühren im Ölbad am Sieden gehalten. Nach etwa 44 h hat sich das Aluminium fast ganz gelöst, und die schlammige, dunkelgraue Lösung kann in einen 500-ml-Tropftrichter (mit großer Hahnbohrung) gegossen werden.

*Umsetzung mit Phosphortrichlorid*: Die so erhaltene Lösung von Methylenbis(dichloraluminium) wird vorsichtig portionsweise zu einer Lösung von 305 g (2.22 mol)  $\text{PCl}_3$  in 200 ml Dichlormethan gegeben, welche in einem 2-l-Dreihalskolben mit einem großen Rückflußkühler vorliegt. Das Anspringen der Reaktion bekundet sich in einem Aufkochen der Lösung. Während der Zugabe (40–50 min) kann im Bedarfsfall ein vorbereitetes Eiswasserbad ein eventuelles Überkochen verhindern. Nach der Zugabe wird 1 h zum Sieden erhitzt, danach bei Eiswasserkühlung 307 g (183 ml, 2.0 mol)  $\text{POCl}_3$  und 117 g (2.0 mol) gepulvertes KCl zugefügt. Nun wird das Dichlormethan abdestilliert und der Rückstand bei 100–70 Torr, später 40 Torr, weitererhitzt, bis der Destillatstrom zurückgeht und sich weißer Rauch entwickelt (der zur Verstopfung der Ableitung führen kann). Das Destillat

muß nochmals fraktionierend destilliert werden. **1** geht bei Sdp.  $95-130^\circ\text{C}/50$  Torr über (Lit.<sup>50</sup> Sdp.  $48^\circ\text{C}/1$  Torr). Ausb. 66.95 g gelbliche Flüssigkeit (27.6%, meist 25–30%); leicht mischbar mit Pentan, Toluol; Zers. mit ROH,  $\text{R}_3\text{N}$ , DMF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.9$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.64$ , t,  $^2J(\text{PH}) = 16.5$  Hz.

*Methylenbis(phenylphosphan) (3)*

*Methylenbis(isopropoxyphenylphosphan) (2)*: In einem 2-l-Dreihalskolben mit 250-ml-Tropftrichter werden 32.20 g (0.148 mol, 19.51 ml) **1** in 100 ml THF gelöst. Bei  $-60^\circ\text{C}$  werden 2.00 Äquiv. (0.29 mol, 95.4 ml) einer 3.10 M Lithiumisopropylat-Lösung in THF (s. u.) innerhalb 5–10 min zugetroft. Dann wird die Kühlung entfernt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. ( $0-20^\circ\text{C}$ ) werden 1.96 Äquiv. (0.290 mol, 162.8 ml) einer 1.78 M  $\text{PhMgCl}$ -Lösung in THF bei Eiswasserkühlung innerhalb 5–10 min zur Reaktionsmischung getropft. Nach 2 h liegt eine Lösung von **2** vor, von der zur Sicherheit ein NMR-Spektrum aufgenommen werden sollte:  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF/ $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 106.7$  (rel. Int. 100), 105.9 (79), (2 Isomere). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$ , m (12H,  $\text{CH}_3$ ); 2.2, m (2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ); 3.9, m (2H,  $\text{OCHMe}_2$ ); 7.3, m (10  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.83$ , „t“,  $N = 5.9$  Hz ( $\text{CH}_3$ ); 44.53, t,  $^1J(\text{PC}) = 29.3$  Hz, und 45.38, t,  $^1J(\text{PC}) = 28.3$  Hz (PCP, 2 Diastereomere); 72.79, „t“,  $N = 19.5$  Hz, und 73.05, „t“,  $N = 20.5$  Hz (OCH); 131.90 bis 127.93, m (C-2, -3, -4); 144.52, m (C-1).

*Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid*: Zur gelbbraunen Reaktionslösung werden bei  $0^\circ\text{C}$  4.0 Äquiv. (0.592 mol, 22.5 g)  $\text{LiAlH}_4$  im Laufe von 90 min aus einer Feststoffbirne portioniert zugeschüttet. Während sich das  $\text{LiAlH}_4$  weitgehend löst, entweicht ein mäßiger  $\text{H}_2$ -Strom (2.10 Äquiv.). Die Mischung wird über Nacht bei  $0-25^\circ\text{C}$  langsam gerührt. Nach 18 h werden 300 ml Hexan zugefügt, und sodann wird mit 12 Äquiv. (1.78 mol, 72 ml) Methanol vorsichtig hydrolysiert (1.5–2 h). Die Wasserstoffentwicklung ist heftig. Daraufhin wird mit 34 ml (0.59 mol) Essigsäure in 170 ml Wasser weiter hydrolysiert, wobei das Gemisch schwer rührbar wird. Die Hexan/THF-Phase wird abgegossen, der Salzurückstand mit weiteren 300 ml Hexan extrahiert und der Extrakt abgegossen. Der Rückstand aus den eingedampften organischen Phasen wird destilliert, Sdp.  $110-145^\circ\text{C}/0.25$  Torr, Ausb. 23.46 g (68.2%) **3**, farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; mischbar mit Hexan, Dichlormethan oder Methanol; nicht mischbar mit Wasser;  $d = 1.12$  g  $\cdot$  cm $^{-3}$ . – MS (EI):  $m/z = 232$ ,  $\text{M}^+$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -54.1$ , s (rel. Int. 100),  $-55.5$ , s (98);  $^1\text{H}$ -gekoppelt: d,  $^1J(\text{PH}) = 232$  bzw. 223 Hz. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3$ , m (10  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); 4.1, d, br,  $^1J(\text{PH}) = 230$  Hz (2H), PH; 2.1, m, br (2H),  $\text{CH}_2$ ;  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ : 4.1, s, br; 2.1, s und m. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.78$ , t,  $^1J(\text{PC}) = 23.9$  Hz (PCP); 128.06, s (C-3); 128.39, s (C-4); 133.07, „t“,  $N = 16.6$  Hz (C-2); 134.17, m (C-1).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{P}_2$  (232.2) Ber. C 67.24 H 6.08 Gef. C 67.00 H 5.95

*Oxidation*: Nach einigen Stunden Luftkontakt liegt das Dioxid  $\text{PhPH(=O)CH}_2\text{PH(=O)Ph}$  vor:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.8$  (rel. Int. 63) und 15.3 (100),  $^1J(\text{PH}) = 497$  Hz (2 Isomere).

*Bereitung der Lithiumisopropylat-Lösung in THF*: 5- bis 7stdg. Kochen von 8.45 g (1.22 mol) Lithiumstücken in einer Lösung von 90.1 ml (70.3 g, 1.17 mol) Isopropylalkohol in 300 ml THF liefert eine gelbliche 3.10 M iPrOLi-Lösung (Gehaltsbestimmung mit 0.1 N HCl), die unter Stickstoff aufbewahrt wird.

*Methylenbis(allylphenylphosphan) (4)*: Aus 8.30 g (38.1 mmol) **1** wird, wie für **3** beschrieben, eine Lösung von **2** präpariert (24.6 ml 3.10 M iPrOLi-THF, 42.0 ml 1.78 M  $\text{PhMgCl}$ -THF). Diese Lösung wird bei  $20^\circ\text{C}$  zu einer Allyl-MgBr-Suspension gegossen, die vorher aus 6.0 g Mg (0.25 mol) und 17.0 g Allylbromid (0.14 mol) in 100 ml THF bereitet worden



war. Anschließend wird 1 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit 100 ml Chloroform und 50 ml Wasser versetzt. Der Chloroformextrakt ergibt nach Eindampfen 8.87 g gelbliches Öl (74%). Von diesem Rohprodukt verbleiben nach Destillation bei Sdp. 140–180°C/0.02 Torr nur 2.32 g farbloses Öl (20% Gesamtausbeute). — MS (EI):  $m/z = 312$  (0.7%),  $M^+$ ; 271 (2),  $M^+ - \text{allyl}$ ; 235 (20); 154 (100). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -31.6$  (rel. Int. 100),  $-32.2$  (86), 2 Isomere. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7$  bis 2.5, m (6H),  $\text{PCH}_2\text{P}$  und  $\text{PCH}_2-\text{Vinyl}$ ; 3.6 bis 5.4, m (6H), Vinyl-H; 7.3, m (10H),  $\text{C}_6\text{H}_5$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.09$ , t, und 22.68, t,  $^1J(\text{PC}) = 24.9$  bzw. 23.4 Hz, PCP, 2 Isomere; 33.40, m (2 AX'X'-Systeme,  $\text{PCH}_2\text{C}_2\text{H}_3$ ); 116.43, „t“,  $N = 8.79$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ; 131.96, „t“,  $N = 11.72$  Hz,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ; 137.10, „t“,  $N = 12.69$  Hz (C-1); 131.64, „t“,  $N = 19.53$  Hz (C-2); 127.54, „t“,  $N = 6.84$  Hz (C-3); 128.13, s (C-4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{P}_2$  (312.3) Ber. C 73.07 H 7.10 Gef. C 73.47 H 7.04

*Methylenbis(chlorphenylphosphan)* (5): Bei  $-50^\circ\text{C}$  werden 30 ml etherischer Chlorwasserstoff (7 ml, 210 mmol), verdünnt mit 70 ml Ether, vorgelegt und 17.33 g (46.3 mmol) **6** in 50 ml Ether unter Rühren zugetropft. Nach einigen Stunden (bei  $0^\circ\text{C}$ ) wird abgefrittet und das Filtrat bei  $0-20^\circ\text{C}$  eingedampft. Der Rückstand (9.25 g) wird zweimal mit 50 ml Pentan extrahiert. Man isoliert 8.32 g Produkt aus dem Pentanextrakt (59.7% Ausb.). Die fast farblose Flüssigkeit zersetzt sich bei  $100^\circ\text{C}$ . — MS (EI):  $m/z = 300/302$ ,  $M^+$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81.8$  (rel. Int. 89), 81.6 (100), 2 Isomere. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.9$ , t,  $^2J(\text{PH}) = 8.5$  Hz (2H),  $\text{CH}_2$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : s; 7.3, m (10H),  $\text{C}_6\text{H}_5$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.50$ , t,  $^1J(\text{PC}) = 43.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ; 129.1 bis 131.6, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Destillationsversuch zersetzen sich 9.59 g **5** zu einem Destillat von 4.44 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  ( $\delta\text{P} = 161.3$  ppm;  $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.4$ , m; in  $\text{CDCl}_3$ ).

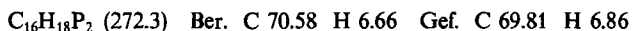
*Methylenbis[(diethylamino)phenylphosphan]* (6): In 20 ml Ether werden 22.97 g (20.2 ml, 78.9 mmol) Methylenbis[chlor(diethylamino)phosphan]<sup>50</sup> gelöst. Bei  $-70^\circ\text{C}$  werden 2.02 Äquiv. (159.4 mmol, 119.8 ml) einer 1.33 M Phenyllithium-Lösung in Ether/Benzol portionsweise zugegeben. Danach wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 150 ml Hexan extrahiert, abgefrittet und eingedampft. Es verbleiben 23.76 g dunkelrotbraune Flüssigkeit. Das Rohprodukt wird i. Vak. (0.01 mbar) bis  $190^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei 1.76 g Nebenprodukte (Sdp.  $85-110^\circ\text{C}/0.01$  Torr) übergehen. Der nichtflüchtige Destillationsrückstand besteht aus **6**. Ausb. 20.45 g (69.2%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.3$  (rel. Int. 94), 50.7 (100); 2 Isomere. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1$ , 2 t,  $^2J(\text{PH}) = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ ; 2.5, m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : 2 s; 3.1, m, 8H,  $\text{NCH}_2$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : 2 q; 7.3 m, 10H. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.1$ , s, br,  $\text{CH}_3$ ; 44.25, „t“,  $N = 15.6$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ; 29.95, t,  $^1J(\text{PC}) = 29.3$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ; 30.99, t,  $^1J(\text{PC}) = 31.3$  Hz ( $\text{PCH}_2\text{P}$ ); 144.2, „t“, und 144.0, „t“,  $N = 9.8$  Hz (C-1); 130.7–126.0, m (C-2, -3, -4).

*1,3-Diphenyl-1,3-diphospholan* (7a, b): In 10 ml Pentan werden 0.65 g (0.60 ml, 2.80 mmol) **3** und 0.28 g (0.23 ml, 2.90 mmol) 1,2-Dichlorethan gelöst und schnell bei  $0^\circ\text{C}$  zu 2.05 Äquiv. (5.70 mmol) einer 1.63 M  $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan (3.50 ml) in 30 ml Pentan gegeben. Nach einigen Stunden bei  $0^\circ\text{C}$  ist die vorher hellgelbe Suspension rein weiß geworden. Sie wird abgefrittet, und das Filtrat eingedampft. Der Pentanextrakt (0.38 g) enthält fast nur das Fünfring-Produkt, während die Chloroformextraktion des Frittenrückstandes höhermolekulare Substanzen (0.53 g) liefert. Die Destillation der Extrakte ergibt 0.29 g farbloses Öl (40.7% Ausb.); Sdp.  $110-150^\circ\text{C}/0.25$  Torr. — MS (EI):  $m/z = 154$  ( $M^+ - 104$ ). — MS (FI):  $m/z = 258$  ( $M^+$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.7$  (rel. Int. 100),  $-1.5$  (51); 2 Isomere.

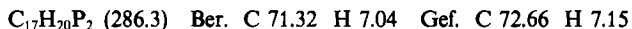
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2$  (258.2) Ber. C 69.77 H 6.25 Gef. C 69.15 H 6.51

*1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan* (8a, b): Die Lösung von 4.05 g (17.4 mmol) **3** und 2.01 g (1.86 ml, 17.75 mmol) 1,3-Dichlorpropan in 20 ml THF läßt man bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von

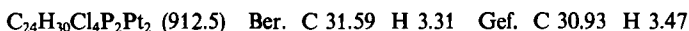
1–2 min zu 2.05 Äquivv. (35.67 mmol, 20.98 ml) *n*BuLi-Lösung in Hexan (1.70 M) in 40 ml THF zulaufen. Die Reaktionsmischung kommt fast zum Sieden. Nach 1 h wird eingedampft, der Rückstand mit 40 ml Dichlormethan extrahiert und der Extrakt in einer kleinen Apparatur destilliert. Ausb. 3.25 g farblose, viskose Flüssigkeit (68.4%). Sdp. 120–160°C/0.25 Torr. – MS (EI):  $m/z = 228, M^+ - 44; 154, M^+ - 118$ . – MS (FI):  $m/z = 272, M^+, 228, 200, 154$ . –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -33.4$  (rel. Int. 100),  $-34.5$  (60); 2 Isomere.



**1,3-Diphenyl-1,3-diphosphhepan (9a, b):** Zur Herstellung einer Diphosphidlösung werden zu einer Lösung von 0.64 g (0.60 ml, 2.76 mmol) **3** in 5 ml THF bei 0°C möglichst schnell 2.05 Äquivv. (5.65 mmol, 3.47 ml) einer 1.63 M *n*BuLi-Lösung in Hexan gegeben. Nach 5 min wird mit THF auf 20 ml aufgefüllt und die gelbe Phosphidlösung sowie eine Lösung von 0.35 g (0.30 ml, 2.76 mmol) 1,4-Dichlorbutan in 20 ml THF aus zwei Tropftrichtern bei 0°C gleich schnell in 10 ml THF eingebracht. Innerhalb weniger Minuten hat sich die Mischung entfärbt. Sie wird eingedampft und mit Toluol extrahiert. Beim Sdp. 100–200°C/3 · 10<sup>-4</sup> mbar erhält man 0.28 g (35.4%) Ausb. – MS (EI):  $m/z = 286$  (82%),  $M^+$ ; 232 (36),  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6$ ; 164 (100)  $\text{PhPC}_4\text{H}_8$ . –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -27.6$



**(1,5-Cyclooctadien)(1,3-diphenyl-1,3-diphosphorinan)diplatin(II)-tetrachlorid (10):** Innerhalb von 10–20 min werden 0.38 g (1.40 mmol) **8a, b**, gelöst in 15 ml Dichlormethan, zu 1.045 g (2.80 mmol) (COD)PtCl<sub>2</sub>, vorgelegt in 15 ml Dichlormethan, zugetropft. Nach 12 h wird die fast homogene Mischung eingedampft und der Rückstand mit 15 ml Methanol und Ethanol kalt extrahiert. Der Alkoholextrakt (0.30 g) enthält etwas **10**, vor allem aber Verunreinigungen. Das verbleibende, schwerlösliche Produkt (1.10 g = 86%) besitzt die Zusammensetzung  $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}_2)(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ .



Die Behandlung einer Probe **10** (70 mg) mit NaCN in MeOH ergibt beide Isomere von **8**:  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -33.3$  (rel. Int. 100),  $-34.3$  (33).

**Diastereomerenreine Platinkomplexe 11 und 12:** In 20 ml Dichlormethan werden 0.75 g (0.82 mmol) **10** vorgelegt und 0.60 g (2.20 mmol) **8a, b** zugemischt. Zunächst entsteht eine homogene Lösung, doch setzt innerhalb von Minuten die Bildung eines feinen Niederschlags ein. Nach 3 h werden durch Sedimentation 0.53 g Niederschlag (**11**) isoliert. Die Dichlormethan-Phase ergibt mit 20 ml Methanol einen Niederschlag (**12**, 0.42 g) und einen MeOH-Extrakt (0.33 g), welcher nach Natriumcyanid-Zugabe beide Diastereomere sowie Verunreinigungen enthält. Die Platinkomplexe werden mit einem Überschuß an Natriumcyanid in Methanol verrührt. Nach 1 h wird das Gemisch i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  aufgetrennt.

Aus **11** werden 0.25 g Phosphan als farbloser Feststoff isoliert, Ausb. 93% (bezogen auf **11**). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -33.3$ , *trans*-**8a**. Aus **12** werden nach Reinigung über das Hydrochlorid 0.14 g Phosphan als farbloses Öl gewonnen, Ausb. 49.6% (bezogen auf **12**). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -34.5$ , *cis*-**8b**.

CAS-Registry-Nummern

1: 28240-68-8 / 2: 70589-73-0 / 3: 28240-64-4 / 3 (Dioxid): 103457-47-2 / 4: 103457-48-3 / 5: 75259-90-4 / 6: 103457-49-4 / 7a: 103457-50-7 / 7b: 103457-51-8 / 8a: 103457-52-9 / 8b: 103457-53-0 / 9a: 103457-54-1 / 9b: 103457-55-2 / 10: 103439-71-0 / 11: 103439-72-1 / 12: 103439-73-2 /  $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ : 22949-82-2 /  $\text{Et}_2\text{NP}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ : 70589-69-4 /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 75-07-2 /  $\text{PCl}_3$ : 7719-12-2 / *i*PrOLi: 2388-10-5 / PhCl: 108-90-7 / (COD)PtCl<sub>2</sub>: 12080-32-9 / Al: 7429-90-5 / Allylbromid: 106-95-6 / 1,2-Dichlorethan: 107-06-2 / 1,3-Dichlorpropan: 142-28-9 / 1,4-Dichlorbutan: 110-56-5

- <sup>1)</sup> Dissertation S. Schnatterer, Techn. Univ. München, 1985.
- <sup>2)</sup> R. J. Puddephatt, Chem. Soc. Rev. **12**, 99 (1983).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> H. Schmidbaur, R. Herr und C. E. Zybill, Chem. Ber. **117**, 3374 (1984). — <sup>3b)</sup> H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 620 (1979). — <sup>3c)</sup> R. Appel und K. Waid, Angew. Chem. **91**, 177 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 169 (1979).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> K. Issleib und D. W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959). — <sup>4b)</sup> W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, Chem. Ber. **117**, 3400 (1984). — <sup>5b)</sup> K. Issleib, F. Krech und V. Kühne, Z. Chem. **24**, 261 (1984). — <sup>5c)</sup> Hoechst AG (Erf. M. Baudler), D.O.S. 2705994 (17. Aug. 1978) [Chem. Abstr. **89**, 197718g (1978)]. — <sup>5d)</sup> H. H. Karsch, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1027 (1983). — <sup>5e)</sup> Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **47**, 775 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135606u (1977)]. — <sup>5f)</sup> Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **49**, 712 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 20617p (1979)]. — <sup>5g)</sup> I. F. Lutsenko, Z. Chem. **24**, 345 (1984). — <sup>5h)</sup> S. O. Grim und I. D. Mitchell, Inorg. Chem. **16**, 1770 (1977).
- <sup>6)</sup> L. D. Quin, The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1981.
- <sup>7)</sup> R. Appel, K. Geisler und H.-F. Schöler, Chem. Ber. **112**, 648 (1979).
- <sup>8)</sup> H. Lehmkuhl und R. Schäfer, Tetrahedron Lett. **1966**, 2315.
- <sup>9)</sup> K. Weissermel, H.-J. Kleiner, M. Finke und V.-H. Felcht, Angew. Chem. **93**, 256 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 223 (1981).
- <sup>10)</sup> K. Issleib und H. Weichmann, Chem. Ber. **101**, 2197 (1968).
- <sup>11)</sup> O. J. Scherer und W. Gick, Chem. Ber. **103**, 71 (1970).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> R. D. Baechler und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3090 (1970). — <sup>12b)</sup> H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lauteschläger, J. Riede und G. Müller, Organometallics **3**, 1906 (1984).
- <sup>13)</sup> I. J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1915.
- <sup>14)</sup> D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 727 (1974).
- <sup>15)</sup> K. Issleib und W. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 178 (1974).
- <sup>16)</sup> N. K. Roberts und S. B. Wild, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6254 (1979).
- <sup>17)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

[66/86]