

Eine neue Methode zur Knüpfung von P–P-Bindungen – Darstellung cyclischer Diphosphanmonosulfide

Reinhard Schmutzler^a, Othmar Stelzer^{*b} und Norbert Weferling^c

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

FB 9 – Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal^b,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Hoechst AG, Werk Knapsack^c, D-5030 Hürth-Knapsack

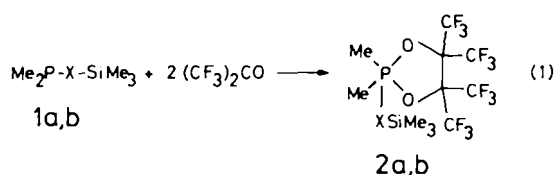
Eingegangen am 3. August 1987

Beim Versuch, Dimethylphosphansulfid $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ durch Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ in den Silylester der Dimethylthiophosphorigen Säure $\text{Me}_2\text{P}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ zu überführen, wurde neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ausschließlich das Diphosphanmonosulfid $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**3b**) erhalten. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf die diskundären Phosphansulfide $\text{MeH}(\text{S})\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}(\text{S})\text{MeH}$ ($n = 3, 4$; **6a, b**) macht die Monosulfide der 1,2-Diphospholane bzw. 1,2-Diphosphanane **7a** bzw. **7b** zugänglich. Oxidative Addition von Tetrachlor-*o*-benzoquinon an **7a** bzw. **7b** liefert Oxyphosphorane mit $\lambda^4\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Strukturelementen.

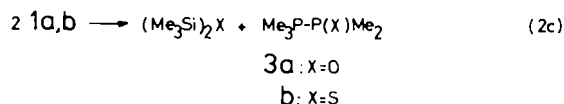
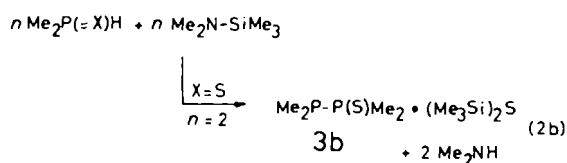
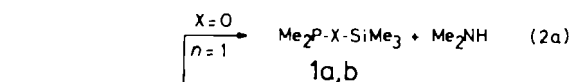
A New Method for the Formation of P–P Bonds – Synthesis of Cyclic Diphosphane Monosulfides

Attempts to synthesize the silyl ester of dimethylthiophosphorous acid $\text{Me}_2\text{P}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ by treating dimethylphosphane sulfide $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ with $\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ almost quantitatively lead to the diphosphane monosulfide $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**3b**) besides $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$. If disecundary phosphane sulfides $\text{MeH}(\text{S})\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}(\text{S})\text{MeH}$ are employed instead of $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ the monosulfides of the 1,2-diphospholanes or 1,2-diphosphanes **7a** and **7b**, respectively, are obtained. Oxidative addition of tetrachloro-*o*-benzoquinone to **7a** or **7b** affords oxyphosphoranes with $\lambda^4\text{P}-\lambda^5\text{P}$ bonds.

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Darstellung und einige Reaktionen von Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester (**1a**)¹⁾. Von besonderem Interesse war in diesem Zusammenhang die oxidative Addition von Hexafluoracetone (HFA) an **1a**, die zum 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan **2a** führte.



a: X = O
b: X = S



2a verfügt mit der P-gebundenen Trimethylsilyloxy-Gruppe über ein reaktives Zentrum, an dem zahlreiche weitere

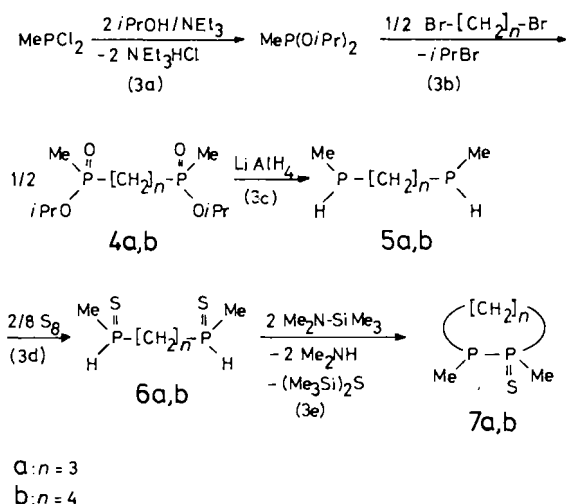
Umwandlungen möglich sind. **1a** wurde durch Silylierung des Phosphanoxids $\text{Me}_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ bei 60°C (**1 h**) erhalten (Gl. 2a).

In Fortführung der Untersuchung des reaktiven Potentials von **1a**^{1,3)} wurde die Darstellung des Schwefel-Analogen **1b** sowie dessen Umsetzung mit HFA unter Bildung der S-Trimethylsilyl-funktionellen Verbindung **2b** in Erwägung gezogen. Beim Versuch, die dazu erforderliche Vorstufe **1b** durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(=\text{S})\text{H}$ mit überschüssigem $\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ im Temperaturbereich von 60–100°C darzustellen, bildete sich Tetramethyldiphosphanmonosulfid (**3b**)⁴⁾ neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (Gl. 2b).

Es ist anzunehmen, daß **1b** in einer Folgereaktion entsprechend Gl. (2c) zu den oben genannten Produkten reagiert. Eine analoge Reaktion wurde – allerdings unter schärferen Bedingungen – auch bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ mit $\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ beobachtet.

Die Knüpfung von $\lambda^3\text{P}-\lambda^4\text{P}$ -Bindungen entsprechend Gl. (2b) bzw. (2c) liefert, auf α, ω -bifunktionelle sekundäre Phosphansulfide übertragen, das Monosulfid des 1,2-Diphospholans (**7a**) bzw. 1,2-Diphosphanans (**7b**). Die diskundären Phosphansulfide **6a, b** sind ausgehend von MePCl_2 in einer Vierstufensynthese (Gl. 3a–3d) zugänglich.

$\text{MeP}(\text{O}i\text{Pr})_2$ ⁵⁾ sowie die Phosphinsäureester **4a, b**^{6a, b)} und **5a**^{6c, d)} sind literaturbekannte Verbindungen. Die cyclischen Diphosphanmonosulfide **7a** und **7b** fallen bei der Synthese nach Gl. (3e) zunächst als Gemisch zweier Isomeren **I** und **II** (Verhältnis ca. 1:1) an, wie die Beobachtung von jeweils zwei AB-Quartetts mit unterschiedlicher Kopplungskonstante $^1J(\text{PP})$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohprodukte zeigt (Tab. 1).



Tab. 1. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **6a**–**10** (Chemische Verschiebungen rel. zu TMS intern bzw. 85% H_3PO_4 extern; Lösungsmittel CH_2Cl_2 , soweit nicht anders angegeben; J in Hz)

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR				
	$\lambda^3\text{P}$	$\lambda^4\text{P}$	$\lambda^5\text{P}$	$^1J(\text{PP})$	$^1J(\text{PH})$
6a ^{a)}		+13.7			440
6b		+13.5			437
7a ^{c)}					
(I)	-60.5	+57.7		218	
(II)	-45.6	+56.1		241	
7b					
(I)	-57.4	+31.5		205	
(II)	-52.3	+24.8		228	
7c ^{d)}					
(I)	-59.4	+99.7		250	
(II)	-48.7	+94.0		273	
7d ^{d)}					
(I)	-8.2	+63.0		232	
(II)	+11.8	+58.0		300	
8 ^{e)}	-35.6				
9a		+30.0	+6.5	22.8	
9b		+38.2	-3.9	6.0	
10c			+12.3		

	^1H -NMR		
	CH_3	$[\text{CH}_2]_n$	P-H
6a	1.61 dd $^2J(\text{PH}) = 14$ $^3J(\text{PH}) = 4.5$		1.9 ^{b)} 6.6 d
6b	1.59 dd $^2J(\text{PH}) = 14$ $^3J(\text{PH}) = 4.5$		1.7 ^{b)} 6.6 d
7a ^{c)}	1.07 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 8.5$ $^3J(\text{PH}) = 4.7$ 1.76 dd ($\lambda^4\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 12.3$ $^3J(\text{PH}) = 8.2$		1.9 ^{b)}
7b	1.03 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 20.2$ $^3J(\text{PH}) = 5.2$ 1.63 dd ($\lambda^4\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 15.3$ $^3J(\text{PH}) = 9.0$		1.9 ^{b)} 2.1 ^{b)}
7c ^{d)}	1.30 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 18.0$ $^3J(\text{PH}) = 4.9$ 2.25 d $^2J(\text{PH}) = 13.5$ 2.58 d (NMe ₂) $^3J(\text{PH}) = 12.0$		2.1 ^{b)}
7d ^{d)}	1.66 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 18.7$ $^3J(\text{PH}) = 7.5$		
8 ^{e)}	1.0 t N(PH) = 18.7		2.3 ^{b)}
9a	1.90 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 12.7$ $^3J(\text{PH}) = 1.5$ 2.45 dd ($\lambda^4\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 11.2$ $^3J(\text{PH}) = 7.8$		2.0 ^{b)}
9b	1.8 dd ($\lambda^3\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 12$ $^3J(\text{PH}) = 3$ 2.36 dd ($\lambda^4\text{P}$) $^2J(\text{PH}) = 11.2$ $^3J(\text{PH}) = 9.0$		2.0 ^{b)}
10c	1.75 N(PH) = 14.0		2.0 ^{b)}

a) **5a**: $\delta\text{P} = -64.2$; **5b**: $\delta\text{P} = -64.0$. — b) Breit. — c) Mengenverhältnis der Isomeren im Rohprodukt 1:1. — d) Vorwiegend Isomeres I, wenig Isomeres II. — e) Reinsubstanz. — f) Zuordnung unsicher.

Nach destillativer Aufarbeitung im Falle von **7a** bzw. nach zwölfstündigem Erhitzen der Lösung von **7b** in Toluol

unter Rückfluß beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in beiden Fällen nur noch den Liniensatz jeweils des Isomeren **I** mit der kleineren Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$. Die Umwandlung des thermodynamisch instabilen Isomeren **II** in das stabile Isomere **I** kann durch intermediären Bruch der P–P-Bindung^{7a)} bzw. intermolekulare^{7b)} oder intramolekulare^{7c)} Schwefelübertragung von P(V)=S auf P(III) erfolgen. Isomeres **I** kann in Form der energiearmen *gauche*-Konformeren **Ia** und **Ib** und der energiereichen Form **Ic** vorliegen. Das freie Elektronenpaar an $\lambda^3\text{P}$ und die $\lambda^4\text{P}=\text{S}$ -Bindung schließen Winkel α von 60° (**Ib**), 180° (**Ia**) bzw. 120° (**Ic**) ein, die entsprechenden Werte für die Konformeren **IIa**–**IIc** des Isomeren **II** betragen 60 bzw. 0° (Abb. 1).

Die Konformeren mit ekliptischer Konformation sollten im Falle beider Diastereomeren von **7a, b** eine niedrige Population aufweisen. Für das Diastereomere **I** erhält man einen mittleren Interplanarwinkel $\bar{\alpha} > 60^\circ$, während für das Diastereomere **II** $\bar{\alpha} < 60^\circ$ zu erwarten ist.

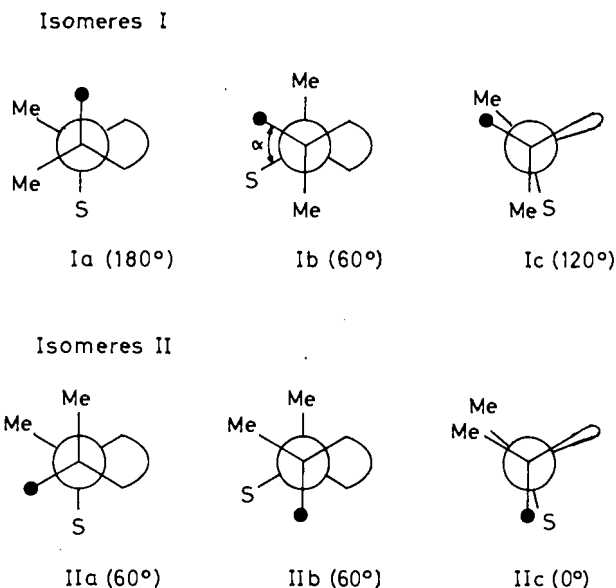
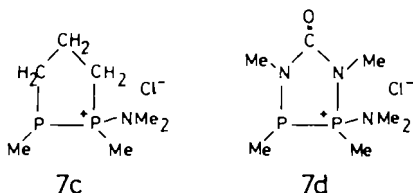


Abb. 1. Newman-Projektion der Isomeren **I** und **II** von **7a** und **7b** (Projektionsachse P–P; **a, b, c** = Konformere; Werte in Klammern Interplanarwinkel α ; $\circ = [\text{CH}_2]_n$; $n = 1, 2$; $\bullet =$ freies Elektronenpaar)

Nach Cowley und Mitarbeitern^{8a)} sowie Albrand, Faucher, Gagnaire und Robert^{8b)} nimmt der Absolutwert der negativen Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$ in symmetrischen Diphosphanen $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) mit zunehmendem Interplanarwinkel α ab. Bei entsprechender stereochemischer Abhängigkeit der negativen⁹⁾ Kopplungskonstante $^1J(\text{P-P})$ der P(IV)–P(III)-Bindung von **7a** bzw. **7b** legen diese Befunde die Zuordnung von Struktur **I** zum thermodynamisch stabileren Diastereomeren mit dem im Vergleich zum instabilen Diastereomeren größeren mittleren Interplanarwinkel $\bar{\alpha}$ nahe. Entsprechendes gilt dann für die fünfgliedrigen Phosphoniumsalze **7c** und **7d**³⁾.

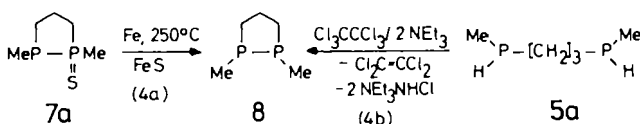
Der Effekt der Ringgröße¹⁰⁾ auf die Werte δP der dreibindigen P-Atome der beiden Isomeren von **7a** und **b** ist

nur gering. Der Austausch der P=S-Gruppen in **7a** bzw. **7b** gegen die Phosphoniumgruppierung $\overset{+}{\text{P}}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ in **7c** verändert die chemische Verschiebung δP von $\lambda^3\text{P}$ praktisch nicht.



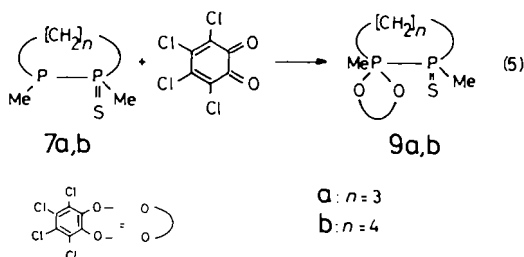
Umsetzungen von Diphosphan-Monosulfiden

Die Entschwefelung der Verbindung **7a** mit Eisenpulver¹¹⁾ bei 250°C liefert das cyclische Diphosphan **8** in 60proz. Ausbeute (Gl. 4a). Diese Verbindung wurde alternativ – in Anlehnung an ein von Appel¹²⁾ angegebenes Syntheseprinzip – auch direkt durch Umsetzung des Phosphors **5a** mit Hexachlorethan/Triethylamin dargestellt (Gl. 4b).



Mit beiden cyclischen Diphosphanmonosulfiden **7a** und **7b** wurden Versuche zur selektiven oxidativen Addition am niedervalenten $\lambda^3\text{P}$ -Atom durchgeführt. Hexafluoraceton, mit dem in vielen Fällen die Bildung von Perfluorpinakolyl- λ^5 -Phosphoranen aus Phosphor(III)-Verbindungen beobachtet wurde¹³⁾, führte nach NMR-spektroskopischen Befunden zur Bildung uneinheitlicher, nicht charakterisierter Produkte. Mit Benzil oder Biacetyl reagierte **7a** unter den angewendeten Bedingungen nicht.

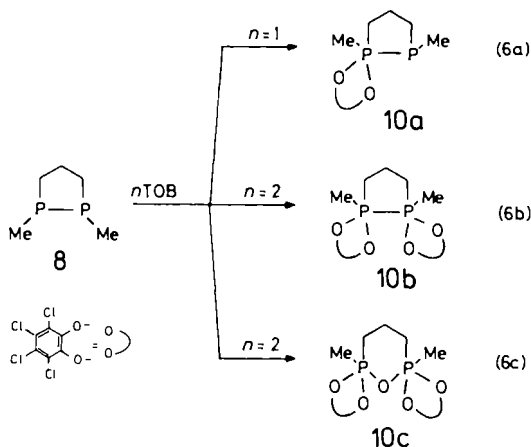
Klarer hingegen verlief die Umsetzung der Verbindungen **7a, b** mit Tetrachlor-*o*-benzoquinon (TOB). Dabei bilden sich aus den $\lambda^3\text{P} - \lambda^4\text{P}$ -Bindungssystemen Oxyphosphorane mit $\lambda^5\text{P} - \lambda^4\text{P}$ -Bindung.



Verbindung $\text{NaP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ am P-Atom des Spirophosphorans $[\text{MeN} - \text{CO} - \text{NMe}][\text{PhN} - \text{CO} - \text{NPh}]\text{PCl}$ zu knüpfen.

Die beiden von uns dargestellten Verbindungen **9a** und **9b** stellen weitere Beispiele für den noch seltenen Typ eines Phosphorans mit einer $\lambda^5\text{P} - \lambda^4\text{P}$ -Bindung dar. Die Bildung von **9a** bzw. **9b** nach Gl. (5) erfolgte ausgehend vom thermodynamisch stabilsten Isomeren von **7a** bzw. **7b**. Obwohl **9a, b** zwei chirale P-Atome aufweisen und daher als Gemisch zweier Diastereomeren anfallen sollten, wird im $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur das Linienmuster eines AB-Spinsystems beobachtet. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{PP})$ beträgt 22.8 (**9a**) bzw. 6.0 Hz (**9b**).

Schließlich sei hier noch die Umsetzung des cyclischen Diphosphans **8** mit TOB erwähnt, bei der $\lambda^5\text{P} - \lambda^3\text{P}$ - bzw. $\lambda^5\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -gebundene Produkte **10a** bzw. **10b** erwartet wurden. An ihrer Stelle erhält man nach massenspektroskopischen Befunden¹⁶⁾ ein Produkt mit dem Strukturelement $\lambda^5\text{P} - \text{O} - \lambda^5\text{P}$ (**10c**). Einige Verbindungen mit diesem Bindungssystem sind bereits bekannt^{1,17)}. Die Herkunft des die beiden $\lambda^5\text{P}$ -Atome verbrückenden O-Atoms ist bislang ungeklärt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG danken wir für die zahlreichen Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.¹⁾ **5b** wurde in Analogie zu **5a**⁶⁾ durch Reduktion des Phosphinsäureesters **4b** mit LiAlH_4 dargestellt (Ausb. 60%).

1,3-Propandiylobis(methylphosphansulfid) (**6a**) und 1,4-Butandiylobis(methylphosphansulfid) (**6b**): Zu einer Lösung von 27.5 g (0.19 mol) **5a** bzw. 17.0 g (0.13 mol) **5b** in 110 bzw. 150 ml Benzol wurden bei 20–30°C unter Kühlung mit einem Wasserbad im Verlaufe von 15 min 12.1 g (0.047 mol) bzw. 7.2 g (0.028 mol) S_8 gegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde auf 10°C abgekühlt. Dabei fielen **6a** bzw. **6b** als farblose Kristalle aus den Reaktionsgemischen aus und wurden abfiltriert. Im Falle von **6a** konnte aus dem Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus 10 ml Methylcyclohexan/Dichlormethan (1:1) weiteres Produkt erhalten werden. Ausb.

29.5 g **6a** (87%), 24.0 g **6b** (99%). Zur weiteren Reinigung wurde aus Methylcyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert.

$C_5H_{14}P_2S_2$ (200.2) (6a)	Ber. C 29.99 H 7.05
	Gef. C 29.99 H 7.00
$C_6H_{16}P_2S_2$ (214.2) (6b)	Ber. C 33.64 H 7.52
	Gef. C 33.76 H 7.48

Tetramethyldiphosphanmonosulfid (3b): In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden bei 60°C zu 5.5 g (0.06 mol) $Me_2P(S)H$ 9.5 g (0.08 mol) $Me_2N-SiMe_3$ getropft. Die Temperatur wurde auf 100°C gesteigert und die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierte **3b** aus, Ausb. 7.2 g (79%). Die destillative Aufarbeitung der flüssigen Phase lieferte 3.5 g (67%) Hexamethyldisilthian, $(Me_3Si)_2S$, vom Sdp. 165°C (Lit.¹⁸ 163°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR von **3b**: $\lambda^3P \delta = -56.0$, λ^4P 36.6 [$^1J(PP) = 219$ Hz] [Lit.⁴ $\delta P = -58.7$; 35.6, $^1J(PP) = 224$ Hz].

1,2-Dimethyl-1,2-diphospholan-1-sulfid (7a) und **1,2-Dimethyl-1,2-diphosphinan-1-sulfid (7b)**: Zu einer Lösung von 25.4 g (0.13 mol) **6a** bzw. 21.6 g (0.10 mol) **6b** in 250 ml Benzol wurden innerhalb 0.5 h unter Rückfluß 30.0 g (0.25 mol) bzw. 23.0 g (0.20 mol) $Me_2N-SiMe_3$ gegeben. Anschließend wurde 12 h weiter erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches (10 mbar, 20°C) wurde der Rückstand fraktionierend destilliert (Sdp. 90–95°C/0.06 mbar). Das Produkt kristallisierte nach kurzer Zeit in der Vorlage. Ausb. 17.5 g **7a** (83%), 9.0 g **7b** (50%). Während das Rohprodukt von **7a** nach dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum als Gemisch der beiden Isomeren I und II erhalten wurde (Tab. 1), lag im Destillat nur noch das Isomere I vor. **7b** wurde durch Umkristallisation aus Methylcyclohexan/Ether (10:1) gereinigt.

$C_5H_{12}P_2S$ (166.1) (7a)	Ber. C 36.14 H 7.28
	Gef. C 36.32 H 7.39
$C_6H_{14}P_2S$ (180.1) (7b)	Ber. C 40.00 H 7.83
	Gef. C 39.91 H 7.45

1,2-Dimethyl-1,2-diphospholan (8)

a) **Entschwefelung von 7a**: In einem 25-ml-Kolben mit aufgesetzter Mikrodestillationsapparatur wurden 9.0 g (54 mmol) **7a** mit 6.0 g (108 mmol) Eisenpulver vermischt und mittels einer Pilzheizhaube bis zum erkennbaren Einsetzen der Reaktion erhitzt. Dabei destillierte nahezu reines Diphosphacyclopentan (Sdp. 175°C) in die Vorlage. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt i. Vak. destilliert (Sdp. 97°C/73 mbar); Ausb. 4.3 g (60%).

$C_3H_{12}P_2$ (134.0)	Ber. C 44.79 H 9.02 P 46.19
	Gef. C 44.51 H 8.68 P 46.37

b) **Umsetzung von 5a mit Cl_3CCl_3/NEt_3** : Eine Lösung von 2.27 g (16.7 mmol) **5a** in 100 ml Ether wurde mit 3.4 g (33.7 mmol) Triethylamin und der Lösung von 4.4 g (17.0 mmol) Hexachlorethan in 50 ml Ether versetzt. Nach 16 h Rühren wurde das gebildete Triethylammoniumchlorid abfiltriert und mit insgesamt 40 ml Ether gewaschen. Die leichtflüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden bei 20°C/13 mbar abgepumpt und der Rückstand fraktionierend destilliert, wobei 1.5 g (67%) reines **8** (Sdp. 63°C, 13 mbar) erhalten wurden.

4,5,6,7-Tetrachlor-1',2'-dimethylspiro[1,3,2λ⁵-benzodioxaphosphol-2,1'-[1λ⁵,2]diphospholan]-2'-sulfid (9a) und **4,5,6,7-Tetrachlor-1',2'-dimethylspiro[1,3,2λ⁵-benzodioxaphosphol-2,1'-[1λ⁵,2]diphosphinan]-2'-sulfid (9b)**: Die auf –20°C abgekühlte Lösung von 2.3 g (13.8 mmol) **7a** bzw. 1.1 g (6.1 mmol) **7b** in 50 ml Ether wurde im Verlauf von 2 h mit 3.4 g (14 mmol) bzw. 1.5 g (6.0 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon (TOB), gelöst in 100 ml Ether, versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit 40 ml Ether gewaschen und bei 20°C/0.1 mbar getrock-

net. Während **9b** durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 weiter gereinigt werden konnte, vereitelte die Instabilität von **9a** in Lösung eine weitere Reinigung. Ausbeute 4.8 g **9a** (85%), 2.6 g **9b** (96%).

$C_{11}H_{12}Cl_4O_2P_2S$ (412.0) (9a)	Ber. C 32.07 H 2.94 P 15.03
	Gef. C 31.96 H 2.94 P 14.60
$C_{12}H_{14}Cl_4O_2P_2S$ (426.0) (9b)	Ber. C 33.83 H 3.31 P 14.54
	Gef. C 33.06 H 3.25 P 14.39

Umsetzung von 8 mit TOB: Zur Lösung von 0.70 g (5.9 mmol) **8** in 20 ml Ether wurden bei –60°C im Verlaufe von 3 h langsam 2.9 g (11.8 mmol) TOB in 50 ml Ether getropft, so daß die Reaktionsmischung stets farblos blieb oder eine vorübergehende Färbung wieder rasch verschwand. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch 4 h bei 20°C rühren, filtrierte den Niederschlag ab und wusch zweimal mit je 20 ml Ether. Ausb. 3.4 g. Das farblose Reaktionsprodukt war in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und konnte aus viel siedendem Chloroform umkristallisiert werden. Es zeigte jedoch keine zufriedenstellenden analytischen Daten. Die Massenspektren von Rohprodukt und den durch Umkristallisieren gereinigten Proben belegten die für **10c** vorgeschlagene Struktur.

CAS-Registry-Nummern

3b: 26978-38-1 / **4b**: 111869-63-7 / **5a**: 66192-79-8 / **5b**: 66192-80-1 / **6a**: 111869-51-3 / **6b**: 111869-52-4 / **7a** (I): 111869-53-5 / **7a** (II): 111869-55-7 / **7b** (I): 111869-54-6 / **7b** (II): 111902-81-9 / **7c** [P(V)]: 111869-64-8 / **7c** (I): 111869-65-9 / **7c** (II): 111869-56-8 / **7d** [P(V)]: 80915-45-3 / **7d** (I): 111869-57-9 / **7d** (II): 111869-58-0 / **8**: 111869-59-1 / **9a**: 111869-61-5 / **9b**: 111869-60-4 / **10c**: 111869-62-6 / TOB: 2435-53-2 / Me_2NSiMe_3 : 2083-91-2 / $(Me_3Si)_2S$: 3385-94-2 / $Me_2P(S)H$: 6591-05-5

- M. Volkholz, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 890.
- ^{2a} H. Staendecke, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **85** (1973) 973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 877. — ^{2b} H. J. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 754. — ^{2c} F. Seel, K. Rudolph, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363** (1968) 232.
- N. Weferling, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1981.
- L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 275.
- F. W. Hoffmann, T. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1150.
- ^{6a} P. Mastalerz, *Rocz. Chem.* **38** (1964) 61 [*Chem. Abstr.* **60** (1964) 14535h]. — ^{6b} P. Mastalerz, *Rocz. Chem.* **39** (1965) 1129 [*Chem. Abstr.* **64** (1966) 6684a]; H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 240. — ^{6c} M. Baacke, O. Stelzer, V. Wray, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1356. — ^{6d} K. Issleib, P. Thoraus, *Phosphorus Sulfur* **3** (1977) 203.
- ^{7a} A. M. A. Ali, R. K. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 583; R. K. Harris, E. M. Norval, M. Fild, *ibid.* **1979**, 826. — ^{7b} H. Heydt, M. Regitz in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, Ed.), Band E 2, S. 183, *Organische Phosphorverbindungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982. — ^{7c} S. O. Grim, J. D. Mitchell, *Chem. Commun.* **1975**, 634; *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1762.
- ^{8a} A. H. Cowley, W. D. White, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1922. — ^{8b} J. P. Albrand, II. Faucher, D. Gagnaire, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **38** (1976) 521.
- Für P(III)-P(IV)-Systeme sind, soweit bekannt, die Kopplungskonstanten $^1J(PP)$ durchwegs negativ: R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978; H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 240.
- M. J. Gallagher in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Hrsg. J. G. Verkade, L. D. Quin, S. 297, VCH-Publishers, Inc., Deerfield Beach, 1987.
- Dieses Verfahren ist z. B. von H. Niebergall, B. Langenfeld, *Chem. Ber.* **95** (1962) 64, beschrieben worden; vgl. auch R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 421.

- ¹²⁾ R. Appel, K. Geisler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **110** (1977) 376.
- ¹³⁾ Vgl. z. B. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6726, und folgende Arbeiten sowie Lit.¹¹⁾
- ¹⁴⁾ ^{14a)} N. Weferling, R. Schmutzler, *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* (Phosphorus Chemistry) **171** (1981) 425. — ^{14b)} D. Schomburg, N. Weferling, R. Schmutzler, *Chem. Commun.* **1981**, 609. — ^{14c)} H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, W. S. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2919. — ^{14d)} N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 167. — ^{14e)} H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 460.
- ¹⁵⁾ H. W. Roesky, H. Djarrah, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 844.
- ¹⁶⁾ Es wurden u. a. Fragmente mit m/z 638/640/642/644/646/648 und 650 erhalten; ber. für **10** (C₁₇H₁₂Cl₈O₅P₂) 641.85.
- ¹⁷⁾ D. Schomburg, N. Weferling, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 81; W. S. Sheldrick, N. Weferling, R. Schmutzler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1035; J. Powell, K. S. Ng, J. F. Sawyer, *Chem. Commun.* **1987**, 1131.
- ¹⁸⁾ E. W. Abel, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4933.

[217/87]