

Tellurierung und Selenierung von Tetra-*tert*-butyldiphosphan¹⁾

Wolf-W. du Mont^{*a}, Ralph Hensel^a, William McFarlane^b, Ian J. Colquhoun^b, Manfred L. Ziegler^c und Orhan Serhadli^c

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg, F. R. Germany

Department of Chemistry, City of London Polytechnic^b,
31 Jewry Street, GB-London EC3N 2EY, Great Britain

Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg^c,
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg, F. R. Germany

Eingegangen am 30. Juni 1988

Keywords: Diphosphane, tetra-*tert*-butyl- / Diselenide, bis(di-*tert*-butylselenophosphinyl)- / Phosphinic and phosphinous anhydrides / Selenation / Telluration

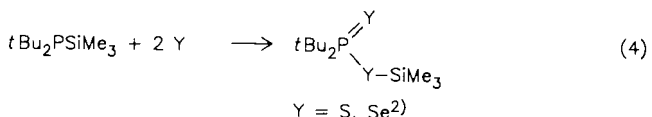
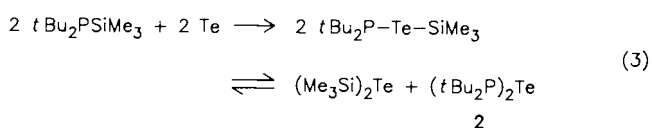
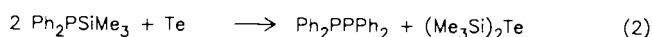
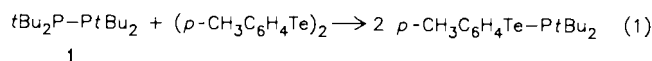
Tetra-*tert*-butyldiphosphan (**1**) wird durch Erhitzen mit elementarem Tellur in hoher Ausbeute in Di-*tert*-butyltellurophosphinigsäureanhydrid (**2**) übergeführt. Bei der Umsetzung von **1** mit Selen schließt sich der Selen-Einschiebung in die P–P-Bindung die Selenierung einer Phosphingruppe in Di-*tert*-butylselenophosphinigsäureanhydrid (**3**) zur Selenophosphinylfunktion in *t*Bu₂PSeP(=Se)*t*Bu₂ (**4**) an. Reines **3** erhält man durch Einwirkung von Di-*tert*-butylchlorphosphan auf Natriumselenid bei 100 °C. Bei der Oxidation von **3** entsteht das μ -Selenophosphinsäureanhydrid-Derivat [*t*Bu₂P(=O)]₂Se (**7**), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Umsetzung von **1** mit drei Äquivalenten Selen oder Umsetzung von **4** mit einem Äquivalent Selen in siedendem Ether führt zu Gemischen von **4**, [*t*Bu₂P(=Se)]₂Se (**5**) und [*t*Bu₂P(=Se)]₂Se₂ (**6**). Verwendet man vier oder mehr Äquivalente Selen, so entsteht **6** in hoher Ausbeute. Reaktionsabläufe und die Konstitution der Verbindungen **2**–**7** werden insbesondere durch ¹H- und ³¹P-NMR- und Massenspektren gesichert.

Telluration and Selenation of Tetra-*tert*-butyldiphosphane

Tetra-*tert*-butyldiphosphane (**1**) reacts with tellurium in boiling toluene to provide di-*tert*-butyltellurophosphinous anhydride (**2**) in high yield. Similarly, selenium inserts into the P–P bond of **1**, but subsequently di-*tert*-butylselenophosphinous anhydride (**3**) adds another selenium atom with formation of a P=Se bond in *t*Bu₂PSeP(=Se)*t*Bu₂ (**4**). Pure **3** is obtained from di-*tert*-butylchlorphosphane and sodium selenide at 100 °C. Oxidation of **3** provides the μ -selenophosphinic anhydride [*t*Bu₂P(=O)]₂Se (**7**), which was characterized by an X-ray structure analysis. Reaction of **1** with three equivalents of selenium or reaction of **4** with one equivalent of selenium leads to mixtures that contain **4**, [*t*Bu₂P(=Se)]₂Se (**5**), and [*t*Bu₂P(=Se)]₂Se₂ (**6**). With excess of selenium, **6** was obtained in high yield. The course of telluration and selenation reactions and the structures of **2**–**7** were confirmed with help of ¹H- and ³¹P-NMR and mass spectra.

Moleküle, die kovalente Bindungen zwischen dreibindigem Phosphor und zweibindigem Tellur enthalten, sind noch sehr selten²⁾. So wurde ein binäres Phosphortellurid bisher nicht zuverlässig charakterisiert, während Moleküle wie P₄O₆ oder P₄Se₃, die sich durch Insertion von Chalkogenatomen in Kanten des P₄-Tetraeders von weißem Phosphor ableiten lassen, schon lange bekannt sind. Die Wechselwirkung von elementarem Phosphor mit Tellur läßt sich modellhaft durch Reaktionen von P–P-Bindungen mit Tellurketten oder Telluratomen darstellen. Den ersten Fall stellt die Dismutation von Diphosphanen mit organischen Ditelluriden dar: Man erhält meist Gleichgewichtsgemische; eine wesentliche Triebkraft zur Bildung von P–Te-Bindungen auf Kosten von P–P- und Te–Te-Bindungen gibt es in diesen Systemen offenbar nicht³⁾ (Distibane und Dibismutane ergeben hingegen mit Ditelluriden glatt und quantitativ Tellurostibane und -bismutane⁴⁾). Eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen zugunsten der Tellurophosphane R₂PTeR' gelingt erst durch Verwendung stark elektronenziehender³⁾ oder sterisch anspruchsvoller Substituenten in den Diphosphanen⁵⁾; so liefert Tetraisopropyldiphosphan mit Di-*p*-tolyltellurid im Gleichgewicht etwa 90–95% Diisopropyl(*p*-tolyltelluro)phosphan, bei Tetra-*tert*-butyldiphosphan (**1**) läuft die Dismutation mit dem gleichen Di-

tellurid hingegen quantitativ ab⁵⁾ (Gl. 1). Ähnliche sterische Effekte lassen sich bei der Tellurierung von (Trimethylsilyl)phosphanen beobachten: Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan reagiert mit Tellur zu Tetraphenyldiphosphan und Bis(trimethylsilyl)tellurid, bei Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan führen Tellureinschiebung in die P–Si-Bindung und tellurzentrierte Umlagerung zu einem Gleichgewichtsgemisch, das neben Bis(trimethylsilyl)tellurid Di-*tert*-butyltellurophosphinigsäure-trimethylsilylester (*t*C₄H₉)₂PTeSi(CH₃)₃ und Di-*tert*-butyltellurophosphinigsäureanhydrid (**2**) enthält^{6,7)} (Gl. 2–3).

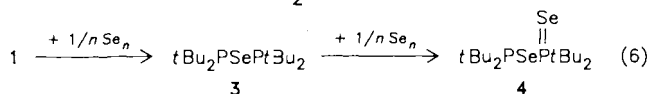
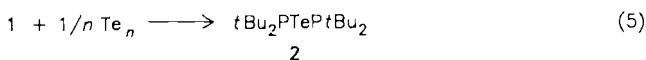


Die Oxidation von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan mit Überschuß an Schwefel oder Selen führt hingegen zu den Phosphorsäurederivaten $(tC_4H_9)_2P(=Y)YSi(CH_3)_3$ ($Y = S, Se$)²⁾ (Gl. 4). Das Tellurophosphinigsäureanhydrid **2**, die erste nur mit PR_2 -Gruppen substituierte Tellurverbindung, wird von überschüssigem Tellur nicht weiteroxidiert und spaltet auch kein Tellur ab, wenn man es erhitzt⁶⁾. Die auffallende Beständigkeit von **2** gegenüber Detellurierung ließ vorerst offen, ob es sich um ein kinetisches Phänomen handelt, oder ob es umgekehrt sogar möglich ist, an **1** mit Tellur den ersten Fall der Telluratom-Insertion in eine P–P-Bindung zu realisieren.

Von **1** ist bekannt, daß es – anders als weniger sperrige Tetraalkyldiphosphane – mit Schwefel nicht glatt ein Diphosphandisulfid bildet, sondern unter Spaltung der P–P-Bindungen und P^{III}/P^V -Oxidation reagiert⁸⁾. Die Beständigkeit der Phosphinigsäure- und Thiophosphinigsäureanhydride $[(tC_4H_9)_2P]_2O$ ⁹⁾ und $[(tC_4H_9)_2P]_2S$ gegenüber Umlagerung zu den isomeren Diphosphanmonochalkogeniden wird auf sterische Gründe zurückgeführt¹⁰⁾. Über die unterschiedlichen Reaktionen von **1** mit Tellur und Selen und über die Synthese der Telluro- und Selenophosphinigsäureanhydride $[(t-C_4H_9)_2P]_2Y$ ($Y = Te$: **2**, $Y = Se$: **3**) berichten wir im folgenden.

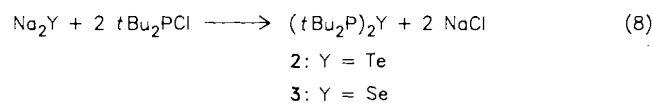
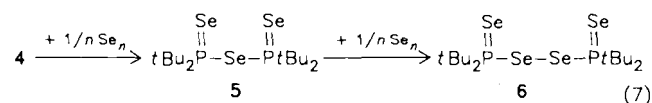
Reaktionen von Tetra-*tert*-butyldiphosphan (**1**) mit Selen und Tellur

1 wird von grauem Selen schon bei Raumtemperatur angegriffen, bei Tellur ist hingegen Erhitzen erforderlich. Nach 3 d in siedendem Toluol erhält man aus **1** und Te **2**, das Produkt der spezifischen Mono-Insertion eines Telluratoms in die P–P-Bindung von **1**. Kristallisation aus Pentan liefert reines **2** als blaßgelbe Kristalle. Ein Überschuß an Tellur führt zu keiner weiteren Tellurierung von **2**. Die Art der Produkte der Selenierung von **1** hängt demgegenüber stark von der Reaktionsbedingungen ab. Bei Raumtemperatur in Pentan oder Toluol erhält man mit *einem* Äquivalent (grauem) Selen nach drei Tagen Gemische, die unverbrauchtes **1** neben dem „Insertionsprodukt“ **3** und der gemischtvalenten Verbindung **4** enthalten (Gl. 5–6).

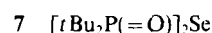


Gibt man zu diesem Gemisch ein weiteres Äquivalent Selen, so läßt sich nach drei Tagen bei Raumtemperatur die Verbindung **4** in hoher Ausbeute isolieren. Durch überschüssiges Selen wird **4** innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur in Pentan oder Ether nicht weiteroxidiert. Offenbar wird die Oxidierbarkeit (Nucleophilie/Selenophilie) der noch vorhandenen Phosphanfunktion in **4** durch die benachbarte stark elektronenziehende Selenophosphinylgruppe herabgesetzt. Eine ähnlich erschwerte Zweit-Selenierung ist von Bis(diphenylphosphino)methan bekannt: Bis(diphenylphosphino)methandiselenid reagiert mit Bis(diphe-

nylphosphino)methan glatt zu Bis(diphenylphosphino)methan-monoselenid¹¹⁾. Die weitere Selenierung von **4** mit einem Äquivalent Selen (oder die Umsetzung von **1** mit 3 Äquivalenten Selen) in siedendem Ether lieferte Gemische von **4**, dem Triselenophosphinsäureanhydrid **5** und dem Bis(di-*tert*-butylselenophosphinyl)diselenid (**6**). Mit einem Überschuß Selen in siedendem Toluol erhält man **6** in hoher Ausbeute. Durch direkte Selenierung von **1** lassen sich demnach die P^{III}/P^V -Verbindung **4** und das Diphosphinoyl-diselan-Derivat **6** rein herstellen.



Synthese und Isolierung des Selenophosphinigsäureanhydrids **3** in reiner Form gelingen durch Einwirkung von Di-*tert*-butylchlorphosphan auf wasserfreies Natriumselenid in Toluol. Die Tellurverbindung **2** wurde auf entsprechende Weise erhalten⁶⁾. **3** läßt sich aus Toluol/Pentan in reiner Form kristallisieren; als erste Fraktion bei der Kristallisation wurden in geringer Menge farblose Kristalle der oxidierten Spezies **7** isoliert und röntgenographisch vermessen. Oxidation von **3** mit Dimethylsulfoxid lieferte **7** als Hauptprodukt (MS, NMR). **7** weist nahezu die gleiche ³¹P-NMR-Verschiebung auf wie **3**, die Verbindungen unterscheiden sich aber charakteristisch in den Kopplungskonstanten ³ $J(^{31}P, ^1H)$ und ¹ $J(^{77}Se, ^{31}P)$.



Physikalische Eigenschaften und Spektren von 2–7

Die Verbindungen 2–7 sind gut löslich in Kohlenwasserstoffen, Ethern und Dichlormethan, sie lassen sich aus kaltem Pentan kristallisieren. Sie verdampfen monomer und ergeben in den Massenspektren Signale der Molekül-Ionen mit den erwarteten Isotopenverteilungen. Charakteristische Fragmentierungen sind der Verlust einer C₄H₉-Gruppe und dann die Abspaltung von Isobuten sowie – bei Vorhandensein von P=Se-Gruppierungen – die Abgabe terminal gebundener Selenatome. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren erlauben aufgrund typischer Kopplungen ³ $J(^{31}P, ^1H)$, ¹ $J(^{77}Se, ^{31}P)$ und ¹ $J(^{125}Te, ^{31}P)$ die Unterscheidung von $P^{III}Te$, $P^V=Te$, $P^{III}-Se$, P^V-Se - und $P^V=Se$ -Bindungen (Tab. 1)¹²⁾.

An dreibindigen Phosphor gebundene *tert*-Butylgruppen (in **2**, **3** und **4**) geben ³ $J(^{31}P, ^1H)$ im Bereich von 11–12 Hz, bei Vorliegen terminaler P=Se- bzw. P=O-Gruppierungen (**4**–**7**) betragen diese Kopplungskonstanten 16–18 Hz. Die verschiedenartige Bindungsweise der beiden Selenatome in **4** läßt sich durch Auftreten und Beträge von ³¹P- und ⁷⁷Se, ³¹P-Kopplungen belegen. Dreibindiger Phosphor in **4** gibt mit zweibändigem Selen die relative kleine Kopplung ¹ $J(^{77}Se, ^{31}P) = \pm 231$ Hz, die Kopplung des gleichen Selenkerns mit P^V beträgt ± 368 Hz, und P^V gibt ein weiteres Satellitenpaar wegen der Kopplung mit dem terminalen (P=Se-) Selenatom mit ¹ $J(^{77}Se, ^{31}P) = \pm 762$ Hz. ³ $J(^{77}Se, ^{31}P)$

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR Daten von 2–7

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$	$\delta^1\text{H}$	$^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$
$(t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{Te}$ 2	85.0	a)	1.3	11.5
$(t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{Se}$ 3	92.1	208	1.3	11.5
$t\text{Bu}_2\text{PSeP}(-\text{Se})t\text{Bu}_2$ 4	P^{III} P^{V} 95.6	231	1.3	12.0
$[t\text{Bu}_2\text{P}(=\text{Se})]_2\text{Se}$ 5	110.9	368, 762	1.4	17.0
$[t\text{Bu}_2\text{P}(=\text{Se})]_2\text{Se}$ 6	119.3	404, 798 ^{b)}	1.43	18.0
$[t\text{Bu}_2\text{P}(=\text{Se})]_2\text{Se}_2$ 7	116.9	384, 751 ^{b)}	1.38	18.0
$[t\text{Bu}_2\text{P}(=\text{O})]_2\text{Se}$ 7	92.1	379	1.4	16.3

a) $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P}) = 451 \text{ Hz}^{6,15}$; – b) Linienabstand der ^{77}Se -Satelliten in ^{31}P -NMR-Spektren, Abschätzungen von $^1J + ^nJ$ ohne vollständige Analyse des AA'X-Systems, siehe Lit.^{13,14)}

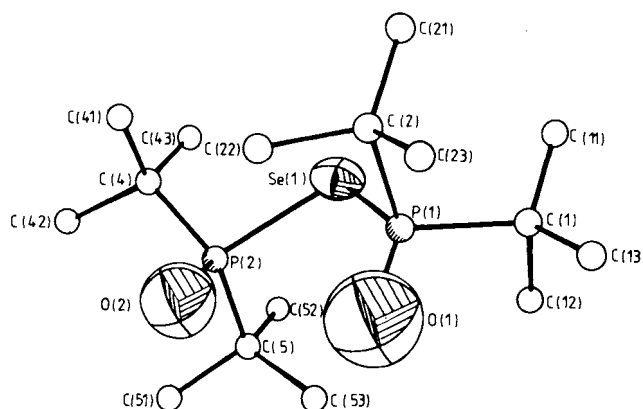


Abb. 1. Molekülstruktur von 7

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) in Bruchteilen der Elementarzelle und Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) von 7

Atom	x	y	z	U
Se(1)	1297(2)	3054(1)	3781(1)	53(1) [*]
P(1)	1398(6)	4492(3)	4182(3)	49(2) [*]
P(2)	1027(5)	3153(3)	2338(3)	46(2) [*]
C(1)	425(22)	4463(11)	5261(11)	60(6)
C(2)	3529(25)	4747(13)	4322(13)	67(6)
O(1)	789(26)	5132(14)	3632(14)	202(10)
C(4)	2108(19)	2176(10)	1973(11)	46(5)
C(5)	-1094(21)	2986(12)	2135(10)	57(5)
O(2)	1515(23)	4016(10)	1922(10)	140(6)
C(11)	938(26)	3732(13)	5843(12)	110(9)
C(12)	-1260(26)	4253(14)	5006(13)	95(7)
C(13)	420(26)	5388(13)	5627(12)	95(8)
C(21)	4261(29)	4099(18)	4913(15)	147(12)
C(22)	4026(27)	4695(15)	3405(13)	122(9)
C(23)	3684(31)	5706(12)	4636(13)	102(7)
C(41)	3769(23)	2464(13)	2121(13)	87(7)
C(42)	1974(22)	2030(13)	1012(11)	80(7)
C(43)	1897(22)	1324(12)	2473(12)	72(7)
C(51)	-1336(28)	3034(14)	1166(11)	104(7)
C(52)	-1629(25)	2112(14)	2478(12)	91(8)
C(53)	-1775(27)	3769(15)	2576(15)	113(9)

*¹ U_{eq} -Werte; $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur von \tilde{U} .

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von 7; die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle

Se(1)–P(1)	2,259(5)	P(1)–O(1)	1,40(2)
Se(1)–P(2)	2,274(5)	P(2)–C(4)	1,85(2)
P(1)–C(1)	1,90(2)	P(2)–C(5)	1,93(2)
P(1)–C(2)	1,95(2)	P(2)–O(2)	1,52(2)
P(1)–Se(1)–P(2)	102,5(2)	Se(1)–P(2)–C(4)	101,5(6)
Se(1)–P(1)–C(1)	101,9(6)	Se(1)–P(2)–C(5)	104,9(5)
Se(1)–P(1)–C(2)	105,0(6)	Se(1)–P(2)–O(2)	116,9(7)
Se(1)–P(1)–O(1)	118,4(0)	C(4)–P(2)–O(2)	113,7(9)
C(1)–P(1)–O(1)	113(1)	C(5)–P(2)–O(2)	108,7(10)
C(2)–P(1)–O(1)	108(1)	C(4)–P(2)–C(5)	110,7(8)
C(1)–P(1)–C(2)	110,4(8)		

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

ließ sich bei 4 nicht auflösen. Die ^1H -NMR-Spektren von 2 und 3 erscheinen als Pseudotriplets vom $A_{18}A'_{18}XX'$ -Typ, während 5–7 täuschend einfache Dubletts geben. Dies hängt offenbar mit der Verkleinerung von $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ bei Inanspruchnahme der 3s-Elektronenpaare an Phosphor zusammen¹³⁾.

Für 2 wurde ein $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment durchgeführt, um schwächere äußere Linien im ^{31}P -NMR-Spektrum zu entdecken. Dadurch wurde $^2J(\text{PP})$ zu 145 Hz ermittelt und erkannt, daß diese Kopplungskonstante gleiches Vorzeichen wie $^3J(\text{PH})$ aufweist, also positiv ist¹⁴⁾. Simulation des ^1H -NMR-Spektrums ergab $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 11.5 \text{ Hz}$ und bestätigte den Betrag von $^2J(\text{PP}) = 145 \text{ Hz}$. In 4 ist $^2J(\text{PP})$ direkt beobachtbar ($\pm 73 \text{ Hz}$); der recht große Betrag ist auf die eine noch freie Phosphoranfunktion zurückzuführen¹³⁾.

Molekülstruktur des Selenophosphinsäureanhydrids 7

Abb. 1 gibt die Molekülstruktur wieder, Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 3 ausgewählte Abstände und Winkel von 7. Die räumliche Anordnung der $t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppen an Selen kommt einer *anti/anti*-Konformation nahe, wie sie z.B. in Chelatkomplexen von 2 mit Übergangsmetallakzeptoren realisiert ist¹⁶⁾. Die Sauerstoffatome in 7 weichen einander aus, so daß die $\text{P}=\text{O}$ -Bindungen über/unter die durch P1, P2 und Se gespannte Ebene weisen. Dadurch wird von jeder $t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe eine *tert*-Butylgruppe näher zur Ebene aus P1, P2, Se hingedreht, die andere *tert*-Butylgruppe wird entsprechend weiter herausgedreht. In Lösung (NMR) hingegen sind beide Arten von *tert*-Butylgruppen (in den NMR-Zeitskalen bei Raumtemperatur) äquivalent. Im Einklang mit dieser Mobilität bei gegenseitigem Ausweichen der beiden $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})$ -Substituenten an Selen findet man bezüglich der Kernabstände $\text{P}-\text{Se}$, $\text{P}-\text{C}$ und $\text{P}=\text{O}$ keine signifikanten Abweichungen von Standardwerten. Entsprechendes gilt für die Winkel an Selen und Phosphor^{17,18)}. Verbindungen mit dem Gerüst $\text{O}=\text{P}-\text{Se}-\text{P}=\text{O}$ neigen im allgemeinen zur Umlagerung in die isomeren μ -Oxoverbindungen¹⁹⁾; 7 stellt offenbar einen der ersten kristallographisch charakterisierten Vertreter der selenverbrückten Phosphin-, Phosphon- und Phosphorsäureanhydride $[\text{RR}'\text{P}(=\text{O})]_2\text{Se}$ dar.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend behandelt. — Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 80 (80 MHz) und Varian EM 360 (60 MHz), Standard TMS (ext.) oder Benzol (int.), umgerechnet auf TMS. — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz) und $^{31}\text{P-NMR}$ (32.91 MHz): Bruker WP 80, Standard TMS bzw. 85proz. H_3PO_4 (ext.). — IR: Perkin-Elmer 1430. — MS: Varian MAT 212.

Di-tert-butyltellurophosphinigsäureanhydrid (2): Man erhitzt 9.6 g (75.4 mmol) Tellur mit 18.2 g (62.8 mmol) **1** in 20 ml Toluol 3 d unter Rückfluß. Die rote Lösung wird von unverbrauchtem Tellur abgetrennt und zur Kristallisation mit Pentan versetzt. In der Kälte scheiden sich 24.1 g (92%) **2** als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 77°C ab⁹⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (pseudo-t, $N = 11.5$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.5, 34.4$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 85.8$ (1); $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P}) = \pm 451$ Hz.

Reaktion von 1 mit einem Äquivalent Selen: Die Lösung von 4.35 g (15.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol wird mit 1.12 g (14.2 mmol) Selenpulver versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen (Peakintensitäten in %) der klaren Lösung: $\delta = 39.9$ (87, **1**), 91.9 (100, **3**), 95.1 und 110.1 (AX-Typ, 61, **4**). Zugabe von weiteren 1.2 g (15.2 mmol) Selen liefert nach 3 d **4** in quantitativer Rohausbeute ($^{31}\text{P-NMR}$). Kristallisation aus Pentan ergibt 6.2 g (92%) reines **4**.

Reaktion von 1 mit drei Äquivalenten Selen: Die Lösung von 2.95 g (10.2 mmol) **1** in 25 ml Diethylether wird mit 2.39 g (30.3 mmol) Selen versetzt und 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergibt ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Rückstands in C_6D_6 : $\delta = 95.1$ und 110.1 (AX-Typ, 47%, **4**), 116.9 (94, **6**), 119.3 (100, **5**). Aus dem Gemisch läßt sich **6** durch Kristallisation aus Pentan rein isolieren (2.0 g, 32%, bez. auf **1**).

Di-tert-butylphosphinigsäure-di-tert-butylselenophosphinsäure- μ -seleno-anhydrid (4): Die Lösung von 2.31 g (7.97 mmol) **1** in 25 ml Pentan wird unter Zusatz von 1.22 g (15.5 mmol) Selen 3 d bei Raumtemp. gerührt. Kristallisation durch Abkühlen der Lösung liefert 3.2 g (89%) **4**, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 108°C . — IR (KBr): starke Banden bei 450 cm^{-1} , 530, 595, 800, 1020, 1170, 1360, 1390, 1470 und 2940. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.33$, d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 12.0$ Hz; 1.41, d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17.0$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 95.6$, d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 73.2$, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = \pm 231$ Hz; 110.1, d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 73.2$, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = \pm 368$ Hz, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = \pm 762$ Hz. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 450 (5, M^+), 393 (53, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 370 (6, $\text{M} - \text{Se}$), 337 (39, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — C_4H_8), 313 (18, $\text{M} - \text{Se}$, — C_4H_9), 257 (48, $\text{M} - \text{Se}$, — C_4H_9 , — C_4H_8), 201 (64, $\text{M} - \text{Se}$, — C_4H_9 , — 2 C_4H_8), 169 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — 2 C_4H_8 , — PH), 145 (9, $t\text{Bu}_2\text{P}^+$), 89 (68, $t\text{BuPH}^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Se}_2$ (448.4) Ber. C 42.86 H 8.10 Se 35.22

Gef. C 42.09 H 7.80 Se 35.75

Molekülmasse 450 (MS)

Bis(di-tert-butylselenophosphinyl)diselenid (6): Man erhitzt die Lösung von 0.47 g (1.62 mmol) **1** in 20 ml Toluol mit 1.03 g (13.0 mmol) Selen 2 d unter Rückfluß. Dann wird von unverbrauchtem Selen dekantiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 0.85 g (86%) **6** als orangerote Kristalle vom Schmp. 140°C . — IR (KBr): 470 cm^{-1} (st), 515 (st), 590 (Sch), 600 (m), 800 (st), 930 (s), 1015 (st), 1165 (st), 1260 (s), 1360 (st), 1385 (m), 1460 (sst), 1470 (Sch), 2860 (m), 2900 (Sch), 2920 (st), 2940 (Sch), 2960 (st), 2975 (Sch). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.38$ (d, $N = 18.0$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.7$ (s), 43.8 (2 Linien, Abstand 20.8

Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 116.9$ [s, $J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ 751 und 384 Hz]. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 608 (3, M^+), 551 (1, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 528 (2, $\text{M} - \text{Se}$), 495 (1, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — C_4H_8), 471 (3, $\text{M} - \text{Se}$, — C_4H_9), 450 (1, $\text{M} - 2\text{Se}$), 415 (4, $\text{M} - \text{Se}$, — C_4H_9 , — C_4H_8), 393 (27, $\text{M} - 2\text{Se}$, — C_4H_9), 337 (22, $\text{M} - 2\text{Se}$, — C_4H_9 , — C_4H_8), 305 (14, $t\text{Bu}_2\text{PSe}_2^+$), 249 (26, $t\text{BuPSe}_2\text{H}^+$), 169 (26, $t\text{BuPSeH}^+$), 89 (12, $t\text{BuPH}^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Se}_4$ (606.3) Ber. C 31.70 H 5.99 Se 52.09

Gef. C 31.88 H 5.80 Se 51.80

Molekülmasse 608 (MS)

Di-tert-butylselenophosphinigsäureanhydrid (3): 3.12 g (25.0 mmol) Natriumselenid und 9.0 g (50 mmol) Di-tert-butylchlorphosphan werden mit 30 ml Toluol 3 d auf 100°C erhitzt. Nach Abtrennen des festen Rückstands und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird aus Toluol/Pentan zur Kristallisation gebracht. Die erste Fraktion an Kristallen (aus Toluol) enthält Anteil von oxidierten Spezies (**7**), nach Zugabe von Pentan lassen sich 6.8 g (75%) **3** als farblose Kristalle vom Schmp. 129°C isolieren. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (pseudo-t, $N = 11.5$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.6$ (s), 30.6 („d“, Linienabstand 15.2 Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 92.1$, s, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = \pm 208$ Hz. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 (8, M^+), 313 (6, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 257 (19, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — C_4H_8), 201 (14, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — 2 C_4H_8), 169 (4, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, — 2 C_4H_8 , — PH), 146 (2, $t\text{Bu}_2\text{PH}^+$), 89 (11, $t\text{BuPH}^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Se}$ (369.4) Ber. C 52.02 H 9.83 Se 21.38

Gef. C 51.76 H 9.66 Se 21.65

Molekülmasse 370 (MS)

Reaktion von 3 mit Dimethylsulfoxid: Die Lösung von 0.30 g (0.80 mmol) **3** in 10 ml Dimethylsulfoxid wird 2 d bei 60°C gerührt, dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. $^{31}\text{P-NMR}$ des Rückstands: $\delta = 92.1$ (s), rel. Intensität 100%, 7, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) \pm 379.6$ Hz; 60.3 (s) 30%; 33.0 (s) 6%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4$ (d, $N = 16.3$ Hz), 7; 1.3 (d, Linienabstand 13.8 Hz), Nebenprodukt. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (2, M^+ von **7**), 346 (6, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 289 (65, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$, — C_4H_9), 233 (7, $\text{M} - 2\text{C}_4\text{H}_8$, — C_4H_9), 225 (22, $t\text{Bu}_2\text{PSe}^+$), 169 (14, $t\text{BuHPSe}^+$), 162 (9, $t\text{Bu}_2\text{PHO}^+$), 122 (48, $t\text{BuPH}_2\text{O}_2^+$), 105 (36, $t\text{BuPHO}^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

Röntgenstrukturanalyse von 7²⁰⁾: Gelber nadelförmiger Kristall ($0.2 \times 0.4 \times 0.3$ mm), rhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); Gitterkonstanten $a = 888.3(2)$, $b = 1508.0(5)$, $c = 1563.6(9)$ pm, $V = 2095.06 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Messung von 6 Reflexen, $11.77 \leq 2\Theta \leq 37.25^\circ$), $\mu = 19.26\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 848$, $d_r = 1.26\text{ Mgm}^{-3}$, Syntex P3 (Data General Nova 3), Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scans $h/13$, $k/23$, $l/23$, $3.0 \leq 2\Theta \leq 60.0$; 1256 gemessene Reflexe, davon 1163 unabhängige mit $I \geq 2.5\sigma(I)$. Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, alle Nichtwasserstoffatome (Se, P anisotrop) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX auf idealen Positionen festgehalten. $R_{\text{int}} = 0.08$, $R = 0.069$, $R_w = 0.0620$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$), Restelektronendichte $0.75/-0.50\text{ e}^-/\text{\AA}^3$, shift/esd = 0.36(5.2), Goof = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \text{NO} - \text{NV}]^{1/2} = 4.09$. Der relativ schlechte R -Wert ist auf mangelnde Kristallqualität zurückzuführen (bei hohen Θ -Werten nur wenige Reflexe beobachtbar). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL²¹⁾, die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen²²⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 5995-06-2 / 2: 74098-08-1 / 3: 116952-67-1 / 4: 116952-68-2 / 5: 116952-69-3 / 6: 116952-70-6 / 7: 116952-71-7 / $t\text{Bu}_2\text{PCL}$: 13716-10-4

- ¹⁾ Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, X. – Teil IX: S. Kubiniok, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **100** (1988), 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 429.
- ²⁾ W.-W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. II, S. 591, Wiley, Chichester 1987.
- ³⁾ P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildenbrandt, D. LeVan, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1646.
- ⁴⁾ W.-W. du Mont, T. Severengiz, H.-J. Breunig, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1306; W.-W. du Mont, T. Severengiz, H.-J. Breunig, D. Müller, *ibid.* **40** (1985) 848.
- ⁵⁾ W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 21.
- ⁶⁾ W.-W. du Mont, *Angew. Chem.* **92** (1980) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 554.
- ⁷⁾ W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 983.
- ⁸⁾ K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1320.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, U. Schubert, *Angew. Chem.* **90** (1978) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 846.
- ¹⁰⁾ I. F. Lutsenko, V. L. Foss, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 917.
- ¹¹⁾ D. H. Brown, R. J. Cross, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 871; S. O. Grim, E. D. Walton, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1982.
- ¹²⁾ Lit.²⁾, S. 642, und dort zitierte Literatur.
- ¹³⁾ I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1915.
- ¹⁴⁾ I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 473.
- ¹⁵⁾ C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *Organometallics* **6** (1987) 1419.
- ¹⁶⁾ R. Hensel, W.-W. du Mont, R. Boese, D. Wewers, L. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1580.
- ¹⁷⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, London, New York 1974.
- ¹⁸⁾ S. Husebye, G. Helland-Madsen, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1398.
- ¹⁹⁾ R. Dembinski, R. Kaminski, J. Michalski, A. Skowronska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1770.
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7** (Hinterlegungsnummer CSD-53234) können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- ²²⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.

[176/88]