

Di- und Trimethylen-verbrückte Diphosphor(III)-Verbindungen: Darstellung und Umsetzung mit Hexafluoraceton

Norbert Weferling und Reinhard Schmutzler*

Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, 3300 Braunschweig

Eingegangen am 15. Februar 1989

Key Words: Bis(perfluoropinacolyl)phosphoranes / Di- λ^3 -phosphorus compounds, methylene-bridged / Hexafluoroacetone

Einige Methylen-verbrückte Diphosphor(III)-Verbindungen des Typs $\text{Me}(\text{X})\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{X})\text{Me}$ ($\text{X} = \text{OSiMe}_3$, $n = 2$: **3a**; $n = 3$: **3b**; $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 3$: **10**; $\text{X} = \text{NMe}_2$, $n = 3$: **13**) wurden in mehrstufigen Reaktionen dargestellt und ihre Umsetzung mit Hexafluoraceton (HFA) (**1**) untersucht. Für die durch jeweils zweifache oxidative Addition von HFA an die beiden λ^3 -P-Atome erhaltenen Bisphosphorane wurde für $\text{X} = \text{OSiMe}_3$ ($n = 2$: **4a**; $n = 3$: **4b**) und NMe_2 ($n = 3$: **15**) die symmetrische 1,3,2-Dioxaphospholanstruktur (mit λ^5 -Phosphor) nachgewiesen. Für das aus $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Cl})\text{Me}$ (**10**) resultierende Bisphosphoran wurde hingegen die Bildung des isomeren 1,4,3-Dioxaphospholan-Ringsystems **11** beobachtet. Dieses wandelte sich oberhalb 110°C in ein Bisphosphoran mit 1,2 λ^5 -Oxaphosphetan-Ringstruktur **12** um. Die Bisphosphorane mit Me_3SiO -Substituenten am Phosphor reagierten mit Thionylchlorid unterschiedlich: während die Propylen-verbrückte Verbindung **4b** ($n = 3$) mit überschüssigem Thionylchlorid das erwartete Bis(chlorphosphoran) **9** lieferte, bildete sich aus dem Ethylen-verbrückten Bis(trimethylsilyloxyphosphoran) **4a** ($n = 2$) das λ^5 -P-O- λ^5 -P-Anhydrid **8a**, das sich gegenüber Nucleophilen als bemerkenswert stabil erwies. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte, außer durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie, insbesondere durch ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Di- und Trimethylene-Bridged Diphosphorus(III) Compounds: Synthesis and Reaction with Hexafluoroacetone

A number of methylene-bridged diphosphorus(III) compounds of type $\text{Me}(\text{X})\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{X})\text{Me}$ ($\text{X} = \text{OSiMe}_3$, $n = 2$: **3a**; $n = 3$: **3b**; $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 3$: **10**; $\text{X} = \text{NMe}_2$, $n = 3$: **13**) were synthesized in a sequence of reactions, and their interaction with hexafluoroacetone (HFA) (**1**) was investigated. For the bisphosphoranes formed through twofold oxidative addition of HFA at each λ^3 -P atom the symmetrical 1,3,2-dioxaphospholane structure (with λ^5 -P) was established in the case of $\text{X} = \text{OSiMe}_3$ ($n = 2$: **4a**; $n = 3$: **4b**) and NMe_2 ($n = 3$: **15**). The bisphosphorane resulting from the reaction of $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Cl})\text{Me}$ (**10**) with HFA was found to involve the unsymmetrical 1,4,3-dioxaphospholane ring system **11**. This was found to undergo a transformation at temperatures above 110°C to a bisphosphorane **12** involving a 1,2 λ^5 -oxaphosphetane ring structure. The course of the reaction of bisphosphoranes containing OSiMe_3 substituents at phosphorus with thionyl chloride was variable: while the propylene-bridged compound **4b** ($n = 3$) yielded the expected bis(chlorophosphorane) with excess thionyl chloride, a λ^5 -P-O- λ^5 -P anhydride **8a** was formed from the ethylene-bridged precursor **4a** ($n = 2$). The novel anhydride was of unusual stability towards nucleophiles. All new compounds were characterized by elemental analysis, mass spectrometry, and especially through their ^1H -, ^{19}F -, and ^{31}P -NMR spectra.

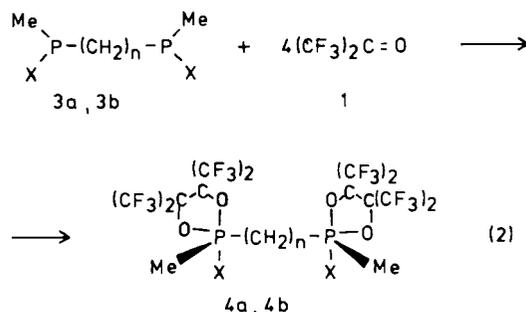
Seit längerem ist bekannt, daß bei der oxidativen Addition von Hexafluoraceton (HFA) (**1**) an eine Vielfalt von Phosphor(III)-Verbindungen cyclische Phosphorane mit dem Perfluoropinacolyl-(pfp)-Ringsystem entstehen [Gl. (1)].



Dieser Reaktionstyp wurde im allgemeinen für Monophosphor(III)-Verbindungen untersucht, aus denen die entsprechenden Dioxa- λ^5 -phospholane des Typs **2** resultieren¹⁾.

Uns interessierte die Frage, ob und inwieweit sich oxidative Additions-Reaktionen mit HFA auch auf bifunktionelle

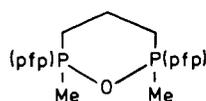
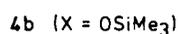
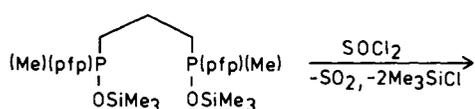
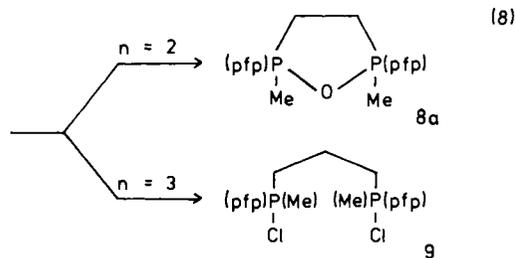
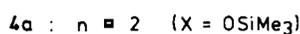
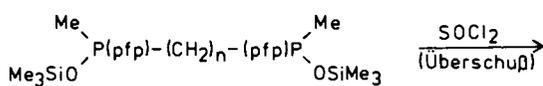
λ^3 -Diphosphor-Verbindungen ausdehnen lassen, wobei z. B. Reaktionen entsprechend Gl. (2) angestrebt wurden.



3a,4a : $n = 2$

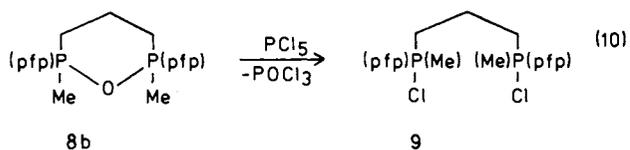
3b,4b : $n = 3$

X = funktionelle Gruppe, z. B. OSiMe_3



8b

Überraschenderweise erwies sich das Anhydrid **8b** als inert gegenüber überschüssigem SOCl_2 . Dagegen gelang seine chlorierende Spaltung zu **9** mit PCl_5 [Gl. (10)].

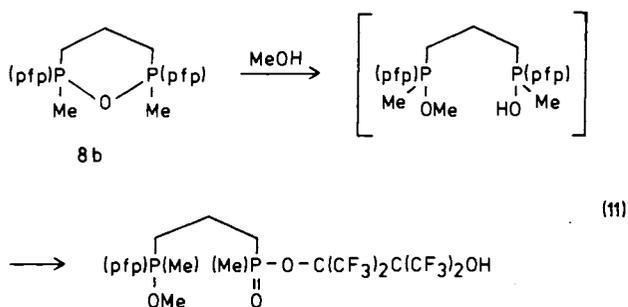


8b

9

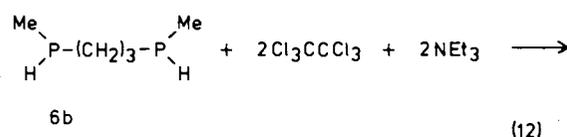
Das Bis(chlorphosphoran) **9** wurde in einer Ausbeute von 90–95% (NMR) als zähes, gelbliches Öl erhalten, auf dessen weitere Reinigung aus den für **4b** beschriebenen Gründen verzichtet wurde.

Die $\lambda^5\text{-P}-\text{O}-\lambda^5\text{-P}$ -Bindung der verwandten Verbindung $\text{Me}_2(\text{pfp})\text{POP}(\text{pfp})\text{Me}_2$ konnte durch Methanol zu $\text{Me}_2\text{P}(\text{pfp})\text{OME}$ und $\text{Me}_2\text{P}(\text{=O})\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ gespalten werden⁷⁾. Das Anhydrid **8b** reagierte entsprechend [Gl. (11)].



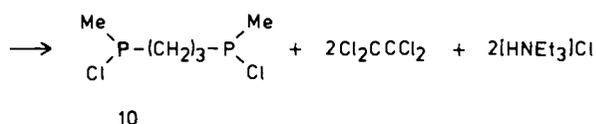
Im Gegensatz dazu gelang die Spaltung des $\lambda^5\text{-P}-\text{O}-\lambda^5\text{-P}$ -Anhydrids **8a** weder mit PCl_5 noch mit Methanol. Selbst gegenüber wässriger Salzsäure, die z. B. sofortige Spaltung der $\lambda^5\text{-P}-\text{O}-\lambda^5\text{-P}$ -Bindung in $[\text{Me}_2\text{P}(\text{pfp})_2\text{O}]^{7a)}$ herbeiführte, erwies sich die Verbindung als inert. Die auffällig unterschiedliche Reaktivität von **8a** und **8b** ist vermutlich dadurch zu erklären, daß die empirischen „Regeln“ für die Stabilität hypervalenter Phosphor-Verbindungen^{7b)} für **9** in besonderem Maße zutreffen.

Als alternative Darstellung für das Bis(chlorphosphoran) **9** wurde die Synthese des diskundären Chlorphosphans $[(\text{Me})(\text{Cl})\text{P}]_2(\text{CH}_2)_3$ (**10**), gefolgt von dessen Umsetzung mit HFA, in Betracht gezogen. Als Vorstufe zur Darstellung von **10** wurde das diskundäre Phosphan **6b** eingesetzt, in dem nach einem von Appel angegebenen Prinzip⁸⁾ der H/Cl-Austausch durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Hexachlorethan in Gegenwart von Triethylamin realisiert werden konnte [Gl. (12)].



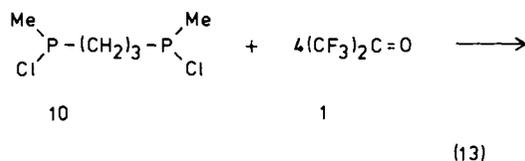
6b

(12)



10

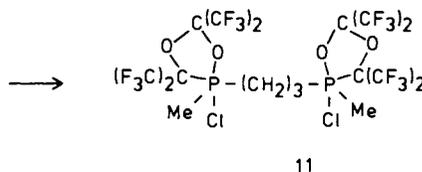
Die Umsetzung von **10** mit HFA lieferte jedoch nicht das erwartete symmetrische 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan **4b** ($n = 3$; $\text{X} = \text{Cl}$), sondern das isomere Bis(1,4,3 λ^5 -dioxaphospholan) **11** [Gl. (13)].



10

1

(13)

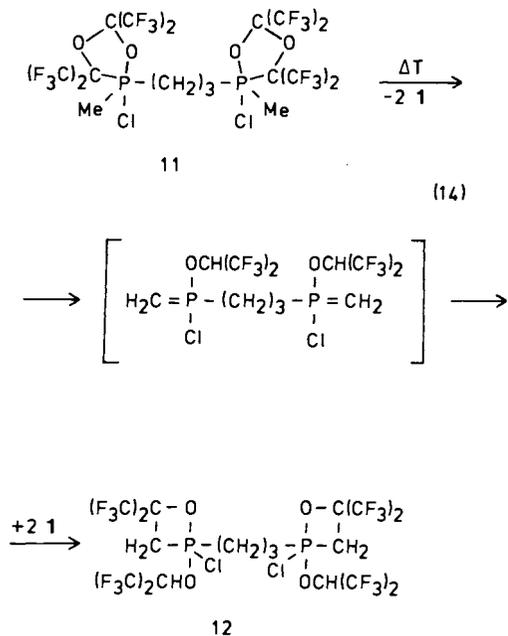


11

Die Bildung von 1,4,3 λ^5 -Dioxaphospholanen durch oxidative Addition von HFA an $\lambda^3\text{-P}-\text{Cl}$ -Verbindungen scheint die Regel zu sein^{9,10)}. Lediglich bei der Reaktion von **1** mit Et_2PCl ^{11a)}, $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ ^{11b)} und $(\text{CH}_2)_5\text{PCl}$ ^{11c)} wurde ein symmetrisches 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan erhalten. Offensichtlich wird die Struktur von im Verlauf derartiger oxidativer Additions-Reaktionen entstehenden Phosphoranen sowohl von elektronischen als auch von sterischen Gründen bestimmt.

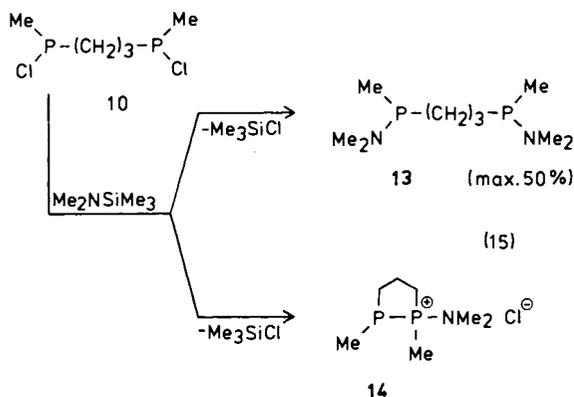
In einem Thermolyse-Experiment, das mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde, zeigte sich nach

20min. Erhitzen auf 110°C, daß **11** praktisch vollständig in das 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **12** umgewandelt wurde. Dabei wurde im Verlauf der Isomerisierung freies **1** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Es wird der in Gl. (14) angegebene Reaktionsverlauf vorgeschlagen.



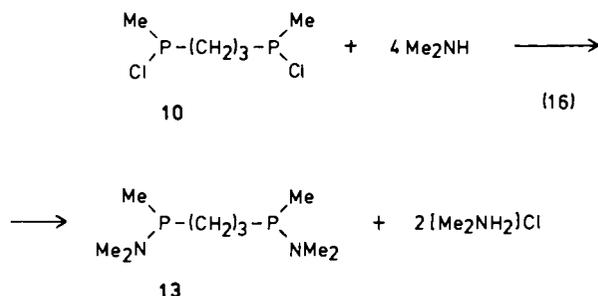
Vergleichbare Beobachtungen liegen für die thermische Isomerisierung von 3-Chlor-3,3-dimethyl-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,4,3λ⁵-dioxaphospholan vor¹²⁾.

Zur anschließenden Umsetzung mit HFA wurde versucht, das Bis(dimethylaminophosphan) **13** aus **10** und Me₃SiNMe₂ darzustellen. Je nach Reaktionsführung wurde das erwartete Produkt jedoch gar nicht oder in nur 50proz. Ausbeute erhalten. Stattdessen wurde die gemischtvalente P–P-gebundene Diphosphor-Verbindung **14** als Gemisch von Diastereomeren in hoher Ausbeute erhalten [Gl. (15)].

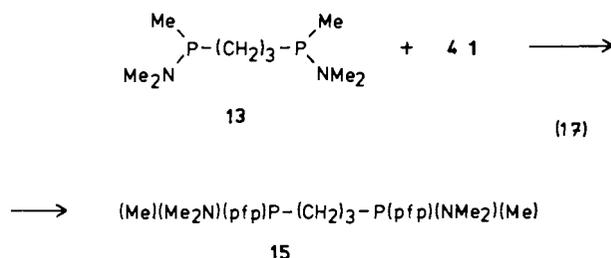


Die Bildung von **14** ist als Ergebnis einer intramolekularen Reaktion des zuerst aminierten und damit stärker nucleophilen Phosphor-Atoms mit dem elektrophileren λ³-P–Cl-Atom anzusehen.

Die quantitative Darstellung von **13** gelang durch Umsetzung von **10** mit mehr als vier Äquivalenten Dimethylamin [Gl. (16)].



Das gewünschte bifunktionelle Phosphoran **15** mit zwei 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan-Ringen wurde schließlich in hohen Ausbeuten bei der Umsetzung von **13** mit HFA erhalten [Gl. (17)].

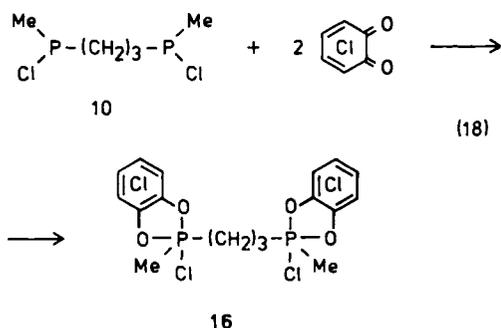


Die zunächst als farblose, viskose Flüssigkeit erhaltene Verbindung **15** erwies sich als bei Raumtemperatur wenig stabil. Innerhalb weniger Stunden wurde eine zunehmend intensive Gelbfärbung des Produktes beobachtet. Auch das verwandte Perfluorpinacolylphosphoran Me₂P(pf p)(NMe₂)²⁾ ist von begrenzter thermischer Stabilität. Ramirez und Mitarbeiter haben bereits vor längerer Zeit berichtet, daß nur bei der Umsetzung von cyclischen Tris(amino)-λ³-phosphor-Verbindungen mit HFA stabile 1:2-Addukte resultieren. Das acyclische Tris(dimethylamino)phosphan dagegen ergab bei der Umsetzung mit HFA instabile 1:1- bzw. 1:2-Addukte, für die Betain-Strukturen diskutiert wurden¹³⁾.

Umsetzung des Bis(chlorphosphans) **10** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon

Tetrachlor-*o*-benzochinon (TOB) ist zur Darstellung von Phosphoranen durch oxidative Addition an λ³-Phosphor-Verbindungen verschiedentlich eingesetzt worden (vgl. z. B. Lit.^{13–15)}). Die elektronenziehenden Chlor-Substituenten des Chinons begünstigen den nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des λ³-P-Atoms an einen der beiden Chinon-Sauerstoff-Atome. Infolge der Ausbildung eines aromatischen 6-π-Elektronensystems und aufgrund der Knüpfung zweier P–O-Einfachbindungen, die die Umwandlung zweier C–O-Doppel- in C–O-Einfachbindungen kompensieren, ist die Bildung von λ⁵-Phosphor-Verbindungen thermodynamisch begünstigt. Im allgemeinen wird die gewünschte oxidative Additions-Reaktion daher bereits unter milden Bedingungen realisiert.

Die oxidative Addition von zwei Äquivalenten TOB an das diskundäre Chlorphosphan **10** unter Bildung des Diphosphorans **16** erfolgte glatt entsprechend Gl. (18).



NMR-Spektren

Von allen in vorliegender Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden ^{31}P -, ^1H - und, soweit zutreffend, ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen und zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogen. Die NMR-Parameter sind im Experimentellen Teil für die einzelnen Verbindungen angegeben.

Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren der diskundären Phosphane **6a** und **6b** und der daraus abgeleiteten diskundären Phosphanoxide **7a** und **7b** entsprechen der Erwartung¹⁶⁾.

Besonders charakteristisch sind die PH-Kopplungskonstanten von 181 bzw. 198 Hz für die diskundären Phosphane und von 474 bzw. 468 Hz für die diskundären Phosphanoxide¹⁷⁾. Die ^1H -NMR-Spektren der vier Verbindungen waren ebenfalls konsistent: hier und für alle anderen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ verbrückten Diphosphor-Verbindungen wurde die zumeist breite ^1H -NMR-Resonanz für die Methylen-Protonen nicht aufgelöst.

Aufgrund der in den Bis(trimethylsiloxy)-Verbindungen **3a** und **3b** vorliegenden zwei Asymmetriezentren war zu erwarten, daß sie als Diastereomeren-Gemisch aus Racemat und *meso*-Form vorliegen. Im Einklang damit wurden sehr ähnliche ^{31}P -NMR-Signale für **3a** ($\delta_{\text{P}} = 108.9$ bzw. 109.1) und für **3b** ($\delta_{\text{P}} = 106.5$ bzw. 106.9) im Intensitätsverhältnis 1:1 beobachtet.

Die durch Addition von HFA an **3a** und **3b** gebildeten Bisphosphorane **4a** und **4b** wurden nach ihren ^{31}P -NMR-Spektren ebenfalls als Gemisch von Diastereomeren (**4a**: $\delta_{\text{P}} = 1.65, 1.95$, Intensitäts-Verhältnis 1:2; **4b**: $\delta_{\text{P}} = 3.0, 3.2$, Intensitäts-Verhältnis 1:1) erhalten. Für alle Verbindungen mit dem 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholan-System wurde jeweils eine einzelne ^{19}F -Resonanz mit $\delta_{\text{F}} = -68.4$ bis 69.1 beobachtet. Im untersuchten Temperaturbereich, zwischen Raumtemperatur und -100°C , war keine nennenswerte Veränderung des Erscheinungsbildes dieses Resonanzsignals erkennbar. Offenbar wird die durch Pseudorotation an λ^5 -P verursachte Äquivalenz der CF_3 -Gruppen nicht beeinflusst.

Das Vorliegen des 1,4,3 λ^5 -Dioxaphospholan-Ringsystems in dem aus dem diskundären Chlorphosphan **10** und HFA resultierenden Reaktionsprodukt **11** wurde anhand der ^{19}F -NMR-Resonanz erkannt: es wurden zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta_{\text{F}} = -64.6$ bzw. -63.9 für die ^{19}F -Kerne der

$\text{P}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen sowie eine Linie bei $\delta_{\text{F}} = -80.7$ [$\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$] beobachtet. Das daraus durch Thermolyse hervorgehende Bis(oxaphosphetan) **12** zeigte ebenfalls charakteristische NMR-Spektren: Während im ^{31}P -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta_{\text{P}} = 1.8$ gefunden wurde, beobachtet man im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{F}} = -74.5$ [$\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$] und -78.2 [$\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, Oxaphosphetan-Ringsystem]. Das ^1H -NMR-Spektrum wies Signale bei $\delta_{\text{H}} = -2.2$ [$(\text{CH}_2)_3$, br.], 4.0 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}$, s) und 5.6 [$\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$, br.; Hochtemperatur-NMR-Spektrum bei 120°C , ^{31}P -entkoppelt) auf.

Wir danken den Herren Prof. M. Fild (Technische Universität Braunschweig), Prof. J. W. Gilje (University of Hawaii, Honolulu, Hawaii, U.S.A.), Prof. G.-V. Rösenthaler (Universität Bremen) und Prof. O. Stelzer (Universität-Gesamthochschule Wuppertal) für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch Chemikalien-spenden der BASF AG, der Bayer AG, der Firma Chemetall, der Firma Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan, der E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, U.S.A. und der Hoechst AG unterstützt. Weiterhin wird für die Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main gedankt. Schließlich sind wir Herrn Dr. H. M. Schiebel (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig) für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in geschlossenen Apparaturen in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden¹⁸⁾ getrocknet.

^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer JEOL JNMC 60 HL bei 60, 56.4 bzw. 24.3 MHz. Als Referenzsubstanzen für die Bestimmung der δ_{H} -Werte wurden C_6H_6 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS) eingesetzt. Die angegebenen δ_{H} -Werte sind auf TMS umgerechnet¹⁹⁾: $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + 5.35$, $= \delta(\text{C}_6\text{H}_6) + 7.30$, $= \delta(\text{CHCl}_3) + 7.25$. Als Referenzsubstanzen für die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren dienten CCl_3F (int.) bzw. 85% H_3PO_4 (ext.). Verschiebungen zu höherem Feld sind mit negativem, solche zu tieferem Feld mit positivem Vorzeichen angegeben. Die NMR-Spektren von Flüssigkeiten wurden ohne Lösungsmittel, die von Feststoffen in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen.

Massenspektren: AEI Instrument MS 9, 70 eV, EI.

Darstellung der Di- und Trimethylen-verbrückten diskundären Phosphane **6a** und **6b**

a) Darstellung von **5a** und **5b**: Die Phosphinsäureester wurden durch Arbuzov-Reaktion aus $\text{MeP}(\text{O}i\text{Pr})_2$ und den entsprechenden α,ω -Dibromalkanen dargestellt. Dazu wurden die im Molverhältnis 2:1 gemischten Reaktanden in einem Kolben mit thermostatisiertem Rückflußkühler (75°C) und aufgesetztem Liebig-Kühler bis zum Einsetzen der Reaktion (ca. $130-140^\circ\text{C}$) mit einem Ölbad erhitzt. Nach beendeter Isopropylbromid-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei einer Badtemp. von nicht mehr als 150°C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden i. Ölpumpenvak. bei 100°C entfernt bzw. abdestilliert. Nach der Überprüfung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden die Produkte ohne weitere Reinigung mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt.

5a ($n = 2$): Aus 32.8 g (0.2 mol) $\text{MeP}(\text{O}i\text{Pr})_2$ und 18.8 g (0.1 mol) $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$; Ausb. 19.4 g (72%) Feststoff.

5b ($n = 3$): Aus 141 g (0.86 mol) $\text{MeP}(\text{O}i\text{Pr})_2$ und 87 g (0.46 mol) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$; Ausb. 90 g (75%) Feststoff.

b) *Darstellung von 6a und 6b*: Die Umsetzungen wurden in einem 2-l-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter durchgeführt. Der jeweilige Phosphinsäureester wurde in einem thermostatisierbaren Tropftrichter geschmolzen (+75°C). Die Schmelze wurde unter Eiskühlung innerhalb von 4 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in 1 l Ether (Stöchiometrie 1.0:1.5) getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Mischung 3 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf -20°C abgekühlt und Wasser tropfenweise bis zum Farbumschlag des Reaktionsgemisches von grau nach farblos zugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit insgesamt 300 ml Ether gewaschen. Nach Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck erfolgte die weitere Reinigung durch Destillation des Rückstandes i. Vak.

6a ($n = 2$): Aus 19.4 g (71 mmol) **5a**; Ausb. 5.2 g (60%), Sdp. 56°C/15 Torr. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.45$ [dd, $^2J(\text{HP}) = 7.5$, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, PCH_3], 2.08 [br., $(\text{CH}_2)_2$], 3.53 (dq, PH); $\delta_{\text{P}} = -76.3$ [$^1J(\text{PH}) = 181$ Hz].

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2$ (122.09) Ber. C 39.35 H 9.91 P 50.74
Gef. C 39.43 H 9.78 P 50.18

6b ($n = 3$)²⁰: Aus 170 g (0.6 mol) **5b**; Ausb. 34 g (48%), Sdp. 64°C/12 Torr. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.46$ [d, $^2J(\text{HP}) = 6.0$ Hz, PCH_3], 1.5 [br., $(\text{CH}_2)_3$], 3.25 (d, PH); $\delta_{\text{P}} = -64.2$ [$^1J(\text{PH}) = 198$ Hz].

Darstellung der diskundären Phosphanoxide 7a ($n = 2$) und **7b** ($n = 3$): Zu dem jeweiligen, in 80 ml Ethanol gelösten Phosphan wurden bei -60°C zwei Äquivalente Wasserstoffperoxid (30proz. Lösung in Wasser) getropft. Nach Beendigung der Reaktion und Erwärmen auf Raumtemp. wurden flüchtige Produkte i. Ölpumpenvak. entfernt. Um die restlose Entfernung des Wassers sicherzustellen, wurden die Produkte 16 h bei 50–60°C unter Hochvak. (10^{-4} Torr) gehalten. Die NMR-spektroskopisch reinen Produkte wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ umgesetzt.

7a ($n = 2$): Aus 3.5 g (29 mmol) **6a**; Ausb. 4.1 g (92%). — NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 1.48$ [dd, $^2J(\text{HP}) = 14$, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, PCH_3], 2.0 [br., $(\text{CH}_2)_2$], 7.30 (dq, PH); $\delta_{\text{P}} = 38.8$ [$^1J(\text{PH}) = 474$ Hz].

7b ($n = 3$): Aus 9.2 g (68 mmol) **6b**; Ausb. 11.0 g (96%). — NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 1.52$ [dd, $^2J(\text{PH}) = 13.5$, $^3J(\text{HH}) = 4.0$ Hz, PCH_3], 1.9 [br., $(\text{CH}_2)_2$], 7.05 (dq, PH); $\delta_{\text{P}} = 32.4$ [$^1J(\text{HH}) = 468$ Hz].

Darstellung der Silylester 3a ($n = 2$) und **3b** ($n = 3$)²¹: Jeweils 1.0 Äquivalente des diskundären Phosphanoxids **7a** bzw. **7b** wurden mit 2.2 Äquivalenten $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ versetzt, und die Reaktionsmischung wurde auf dem Ölbad 4 h auf 90°C erhitzt. Nach Beendigung der Dimethylamin-Entwicklung wurde die Temp. für 1 h auf 110°C erhöht. Der nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile verbleibende Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert.

3a ($n = 2$): Aus 5.2 g (34 mmol) **7a**; Ausb. 7.1 g (71%), Sdp. 60°C/0.1 Torr. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 0.31$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.38 (s, PCH_3), 1.73 [br. s, ^{31}P -entkoppelt, $(\text{CH}_2)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 109.1, 108.9$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (298.45) Ber. C 40.24 H 9.46 P 20.76
Gef. C 40.74 H 9.48 P 20.46

3b ($n = 3$): Aus 9.9 g (59 mmol) **7b**; Ausb. 12.7 g (71%), Sdp. 75°C/0.1 Torr. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 0.02$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.09 [d, $^2J(\text{PH}) = 6$ Hz, PCH_3], 1.51 [br., ^{31}P -entkoppelt, $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 106.6, 106.9$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$ (312.48) Ber. C 42.28 H 9.68 P 19.82
Gef. C 42.68 H 9.72 P 19.66

Umsetzung von 3a und 3b mit Hexafluoraceton — Darstellung der Phosphorane 4a und 4b: Der jeweilige Bis(phosphinigsäureester) **3a** bzw. **3b** wurde in ein Bombenrohr eingefüllt und auf -196°C ab-

gekühlt. Nach dem Einkondensieren von 5–6 Äquivalenten Hexafluoraceton (HFA) wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und in ein Kältebad bei -78°C verbracht. Nach Erwärmung auf Raumtemp. innerhalb von 2 d wurde überschüssiges HFA abkondensiert. Im Falle der Verbindung **4a** war der dabei verbleibende Rückstand fest und wurde aus Petrolether (Siedebereich 40–60°C) umkristallisiert. Die Propylen-verbrückte Verbindung **4b** fiel als viskoses Öl analysenrein an.

4a ($n = 2$): Aus 6.4 g (22 mmol) **3a**; Ausb. 16.4 g (78%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 0.14$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.83 (s, PCH_3), 2.55 [s, $(\text{CH}_2)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 1.65, 1.95$; $\delta_{\text{F}} = -68.8$ (s).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_{24}\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$ (962.54) Ber. C 27.45 H 2.93 P 6.44
Gef. C 27.39 H 2.97 P 6.24

4b ($n = 3$): Aus 6.2 g (20 mmol) **3b**; Ausb. 19.3 g (99%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 0.16$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.89 (s, PCH_3), 2.2 [br., ^{31}P -entkoppelt, $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 3.0, 3.2$; $\delta_{\text{F}} = -68.6$ (s). — MS: $m/z = 976$ [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{F}_{24}\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$ (976.57) Ber. C 28.29 H 3.10 P 6.34
Gef. C 28.34 H 3.02 P 6.48

Darstellung der Spiroanhydride 8a und 8b

8a: In einem Schlenk-Kolben mit Rückflußkühler wurden 3.6 g (3.70 mmol) **4a** eingewogen und mit 14.0 g (0.18 mol) Thionylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf einem Ölbad erhitzt. Bei 60°C setzte Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung die Badtemp. für 1 h auf 100°C erhöht wurde. Nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. verblieb ein fester Rückstand, der aus Dichlormethan umkristallisiert wurde; Ausb. 2.2 g (74%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.85$ [d, $N(\text{PH}) = 13.5$ Hz, PCH_3], 2.5 [br., $(\text{CH}_2)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 2.7, 3.8$; $\delta_{\text{F}} = -68.7$ (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_{24}\text{O}_5\text{P}_2$ (800.16) Ber. C 24.02 H 1.26 P 7.74
Gef. C 24.08 H 1.26 P 7.63

8b: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 13.70 g (14 mmol) **4b** eingewogen und mit 40 ml Benzol versetzt. Zu der unter Rückfluß siedenden Lösung wurden innerhalb 30 min 1.66 g (14 mmol) Thionylchlorid getropft. Nach 4 h wurden das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, und der feste Rückstand wurde aus Dichlormethan umkristallisiert; Ausb. 9.10 g (79%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.8, 1.9$ [$N(\text{PH}) = 14$ Hz, PCH_3 , Integrationsverhältnis 10:1], 2.4 [br., $(\text{CH}_2)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 4.7, 5.3$; $\delta_{\text{F}} = -68.4$ (s). — MS: $m/z = 799$ [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_5\text{P}_2$ (814.19) Ber. C 25.08 H 1.49 P 7.61
Gef. C 25.66 H 1.69 P 7.61

Darstellung des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholans 9

a) In einen 50-ml-Schlenk-Kolben mit Rückflußkühler wurden 13.7 g (14 mmol) **4b** eingewogen und mit 14.4 g (121 mmol) Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wurde 12 h auf 90°C erwärmt (Ölbad). Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verblieben 11.3 g (11.9 g \cong 100%) eines Produkts, das nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum zu ca. 90% aus **9** bestand. Wegen der geringen thermischen Stabilität wurde auf eine destillative Reinigung des Rohprodukts verzichtet.

b) In einen 100-ml-Schlenk-Kolben mit Rückflußkühler wurden 5.3 g (5.6 mmol) **8b** und 1.4 g (6.5 mmol) Phosphorpentachlorid eingewogen und nach Zusatz von 40 ml Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch überprüft. Lösungsmittel und gebildetes Phosphoroxchlorid wurden i. Ölpumpenvak. entfernt. Der viskose, leicht gelbliche Rückstand wurde noch weitere 15 h i. Hochvak. belassen. Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum bestand er zu ca. 95% aus **9**; Ausb.

5.4 g (5.6 g \cong 100%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 2.48$ (s, PCH_3), 2.8 [br., ^{31}P -entkoppelt, $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 11.6, 11.9$; $\delta_{\text{F}} = -68.6$ (s).

Bisphosphan 10: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden einer Lösung von 17.7 g (75 mmol) Hexachlorethan in 150 ml Ether 7.5 g (75 mmol) Triethylamin zugesetzt. In das unter Rückfluß siedende Reaktionsgemisch wurden unter Rühren 5.1 g (37 mmol) des diskundären Phosphans **6b** getropft. Danach wurde das Gemisch weitere 12 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des gebildeten Triethylammoniumchlorids mittels einer Umkehrfritte und Entfernung des Lösungsmittels sowie des entstandenen Tetrachlorethylens i. Vak. verblieben 7.4 g Rohprodukt, das über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonie destilliert wurde, Sdp. 75°C/0.1 Torr; Ausb. 5.5 g (73%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.65$ [d, $J(\text{PH}) = 8.6$ Hz, PCH_3], 2.1 [br., $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 103.1$.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (205.00) Ber. C 29.29 H 5.90 P 30.22
Gef. C 29.13 H 5.83 P 29.94

Umsetzung von 10 mit HFA — Darstellung des 1,4,3 λ^5 -Dioxaphospholans 11: In ein Bombenrohr mit Teflon®-Hahn wurden 3.63 g (17.7 mmol) **10** gefüllt und darauf bei -196°C 19.80 g (119.0 mmol) HFA kondensiert. Das Rohr wurde anschließend in ein auf -78°C gehaltenes Kältebad übergeführt, dessen Temp. innerhalb von 2 d auf 10°C gebracht wurde. Nach dem Abkondensieren von überschüssigem HFA verblieb NMR-spektroskopisch reines **11** zunächst als zähflüssiger Rückstand, der innerhalb von 3 d kristallisierte. Das Rohprodukt wurde aus Petrolether (Siedebereich 40 bis 60°C) umkristallisiert; Ausb. 11.1 g (72%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 2.51$ [d, $^2J(\text{PH}) = 14$ Hz, PCH_3], 2.9 [br., $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = -14.0$; $\delta_{\text{F}} = -64.6$ (s), -63.9 (s) [$\text{PC}(\text{CF}_3)_2$], -80.7 [s, $\text{POC}(\text{CF}_3)_2$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{O}_4\text{P}_2$ (869.10) Ber. C 23.49 H 1.39 P 7.13
Gef. C 23.65 H 1.52 P 7.55

Umsetzung von 10 mit Dimethylamin — Darstellung des Bisphosphans 13: In einem 250-ml-Kolben mit Tropftrichter wurden 100 ml Ether auf -78°C abgekühlt. Nach Einkondensieren von 4.7 g (104 mmol) Dimethylamin wurden zu der Mischung 5.1 g (25 mmol) **10** getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wurde filtriert und der Rückstand mit insgesamt 50 ml Ether gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonie destilliert, Sdp. 75°C/0.1 Torr; Ausb. 4.7 g (85%). — NMR: $\delta_{\text{H}} = 0.68$ (br., PCH_3), 1.2 [br., $(\text{CH}_2)_3$], 2.15, 2.18 [d, $^3J(\text{PH}) = 9$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 45.4, 45.7$ (diastereotope Dimethylamino-Gruppen).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2$ (222.25) Ber. C 48.64 H 10.88
Gef. C 48.40 H 10.50

Umsetzung von 10 mit Dimethylaminotrimethylsilan — Bildung von 14: Zu einer Lösung von 4.25 g (21 mmol) **10** in 100 ml Ether wurden bei -20°C 2.40 g (21 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan²²⁾ getropft. Dabei bildete sich sofort ein farblos Niederschlag. Nach beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht und über eine Umkehrfritte filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen; Ausb. 3.80 g (85%). Das Produkt **14** erwies sich als extrem empfindlich, so daß eine weitere Reinigung, z. B. durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether (Siedebereich $40-60^\circ\text{C}$) bei -30°C nicht erfolgreich war. Die Reinheit von **14** wurde NMR-spektroskopisch sichergestellt. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.3$ [dd, $^2J(\text{PH}) = 18$, $^3J(\text{PH}) = 4.9$ Hz, $\lambda^3\text{PCH}_3$], 2.25 [d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$, $^3J(\text{PH}) = 0$ Hz, $\lambda^4\text{PCH}_3$], 2.58 [d, $^3J(\text{PH}) = 12$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.10 [br., $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 99.7$ (d, $\lambda^4\text{P}$), -59.4 [d, $^1J(\text{PH}) = 250$ Hz, $\lambda^3\text{P}$], daneben wurde wenig isomeres Produkt beobachtet mit $\delta_{\text{P}} = 94.0, -48.7$ [$^1J(\text{PP}) = 273$ Hz].

Umsetzung von 13 mit HFA — Bildung des 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholans 15: In einem dickwandigen Reaktionsgefäß wurden 0.93 g

(4.2 mmol) **13** vorgelegt und bei -196°C 13.00 g (78.0 mmol) HFA aufkondensiert. Nach langsamer Erwärmung auf etwa 10°C (2 d) wurde überschüssiges HFA abkondensiert. Es verblieben 3.90 g (für ein 1:4-Addukt zwischen **13** und HFA zu erwarten: 3.70 g) eines hochviskosen, farblosen Öls, das sich auf Grund seiner NMR-Spektren als nahezu reines **15** erwies. Bei Raumtemp. zersetzte sich **15** innerhalb weniger Stunden unter Gelbfärbung; auf die Durchführung einer Elementaranalyse wurde daher verzichtet. — NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.76$ [d, $^2J(\text{PH}) = 11$ Hz, PCH_3], 2.0 [br., $(\text{CH}_2)_3$], 2.60 (d, $^3J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; $\delta_{\text{P}} = 2.0, 1.8$; $\delta_{\text{F}} = 69.1$ (s).

Umsetzung von 10 mit Tetrachlor-o-benzochinon (TOB) — Darstellung des 1,3,2 λ^5 -Dioxaphospholans 16: Zu einer Lösung von 4.2 g (20 mmol) **10** in 100 ml Ether wurde innerhalb von 2 h bei 0°C eine Lösung von 9.6 g (39 mmol) TOB in 80 ml Ether getropft. Nach Zugabe von etwa einem Äquivalent TOB wurde das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet. Nach beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht. Das gebildete farblose Produkt wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Dichlormethan umkristallisiert; Ausb. 8.5 g (63%). — NMR (CH_2Cl_2): $\delta_{\text{H}} = 2.58$ [d, $^2J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, PCH_3], 2.9 [br., $(\text{CH}_2)_3$]; $\delta_{\text{P}} = 17.6$. — MS: $m/z = 692$ [M^+ , ^{35}Cl].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_4\text{P}_2$ (696.76) Ber. C 29.31 H 1.74 P 8.89
Gef. C 29.15 H 1.85 P 8.73

- ¹⁾ M. Witt, K. S. Dhathathreyan, H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **30** (1986) 223.
- ²⁾ M. Volkholz, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 890.
- ^{3a)} P. Mastalerz, *Ann. Soc. Chim. Polon.* **38** (1964) 61; *Chem. Abstr.* **60** (1966) 14535 h. — ^{3b)} P. Mastalerz, *Ann. Soc. Chim. Polon.* **39** (1965) 1129; *Chem. Abstr.* **64** (1968) 6684a.
- ⁴⁾ B. Walther, R. Schöpfs, W. Kolbe, *Z. Chem.* **19** (1979) 418.
- ⁵⁾ F. Ramirez, I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 453.
- ⁶⁾ D. Schomburg, N. Weferling, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 810.
- ^{7a)} W. S. Sheldrick, N. Weferling, R. Schmutzler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1035. — ^{7b)} Vgl. z. B. R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ⁸⁾ R. Appel, H. Schöler, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2382.
- ⁹⁾ V. N. Volkovitskii, I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, *Zhur. Vses. Khim. Obshch.* **18** (1973) 112; *Chem. Abstr.* **78** (1973) 148035w.
- ¹⁰⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2314.
- ^{11a)} U. v. Allwörden, I. Tseggai, G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus Sulfur* **21** (1984) 177. — ^{11b)} D. R. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2380. — ^{11c)} H. Hacklin, G.-V. Rösenthaller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **561** (1988) 49.
- ¹²⁾ G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 131.
- ¹³⁾ F. Ramirez, A. S. Gulati, C. P. Smith, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 13.
- ¹⁴⁾ F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 704.
- ¹⁵⁾ T. E. Clark, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1660.
- ¹⁶⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, Jr., J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5** (1967) 227.
- ¹⁷⁾ J. F. Brazier, D. Houalla, M. Loenig, R. Wolf, *Top. Phosphorus Chem.* **8** (1976) 99.
- ¹⁸⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford 1966.
- ¹⁹⁾ D. H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, S. 146, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- ²⁰⁾ M. Baacke, O. Stelzer, V. Wray, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1356.
- ²¹⁾ G. A. Kutayev, R. A. Cherkasov, *Usp. Khim.* **53** (1984) 1675.
- ²²⁾ M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **18** (2978) 180.