

Lineare Oligophosphaalkane, XXV¹⁾Synthese von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ und $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{PH}$ durch Phosphinomethylierung von PH_3 unter PhasentransferkatalyseKlaus-Peter Langhans^a, Othmar Stelzer^{a*} und Norbert Weferling^bFachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal^a, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1Hoechst AG, Werk Knapsack^b, D-5030 Hürth-Knapsack

Eingegangen am 23. November 1989

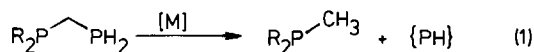
Key Words: Phosphine / Phosphinomethylierung / Phase-transfer catalysis**Linear Oligophosphaalkanes, XXV¹⁾. – Synthesis of $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ and $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{PH}$ by Phosphinomethylation of PH_3 with Phase-Transfer Catalysis**

Alkylation of Ph_2PH with CH_2Cl_2 under phase-transfer conditions in the system dichloromethane/toluene/water affords $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ in high yields. Depending on the reaction conditions employed $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ reacts with PH_3 in the two-phase system under phase-transfer catalysis ($n\text{Bu}_4\text{NCl}$) to yield the tertiary-primary methylenebis(phosphane) $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-$

PH_2 (**2**) or the PH functional triphosphaalkane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ (**3**), respectively. Metallation of **2** and **3** with RLi ($\text{R} = n\text{Bu}, t\text{Bu}$) and subsequent reaction with Me_3SiCl yields the silyl derivatives **2e** and **3b**, respectively. The analysis of the ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P -NMR spectra is reported.

Funktionelle Methylenebis(phosphane) $\text{RR}'\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}''\text{X}^2)$ zeigen eine vielfältige Koordinationschemie. Sie umfaßt die Bildung anionischer Phosphidobrücken, die oxidative Addition der $\text{P}-\text{X}$ -Bindungen und die Phosphiniden-Fragmentierung unter Bruch des $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Skeletts²⁻⁶⁾. Die $\text{Si}-\text{P}$ -Spaltung der Silylderivate ($\text{R}, \text{X} = \text{Me}_3\text{Si}$) mit CuCl macht neuartige Komplexe mit Elektronenmangel-Phosphidobrücken $\mu_3-\text{PRCH}_2-$ zugänglich^{1,7)}.

Tertiär-primäre Methylenebis(phosphane) sind von besonderem Interesse, da ihre Fragmentierung in der Koordinations-sphäre von Clustern unter Bruch des $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Skeletts im Sinne einer 1,2-Verschiebung des phosphorständigen Wasserstoffs („Phosphinidenfragmentierung“⁴⁾) Phosphiniden, $\{\text{PH}\}^8)$, liefern sollte (Gl. 1). Seine Einbindung in einen Metallatomverband führt zu PH-funktionellen bzw. interstitiellen Phosphidoclustern mit substituentenfreien P-Atomen⁵⁾.



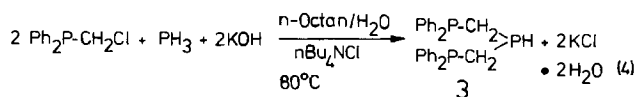
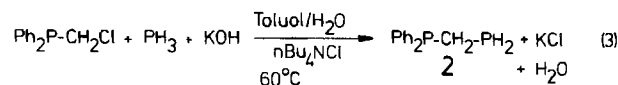
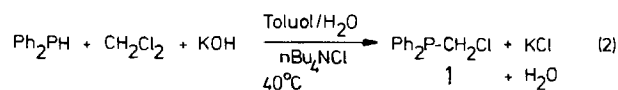
Mit Ausnahme von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ wurden tertiär-primäre Methylenebis(phosphane) bislang nicht beschrieben. Das von Weichmann, Ochsler, Duchek und Tzschach⁹⁾ entwickelte mehrstufige Syntheseverfahren liefert $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ nur in mäßiger Gesamtausbeute. Auf der Basis der Ergebnisse unserer Arbeiten über die partielle Alkylierung von PH_3 ^{10a)} und PhPH_2 ^{10b)} bot sich die Phosphinomethylierung von PH_3 mit (Chlormethyl)diphenylphosphan, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$, als einfachster synthetischer Zugang zu diesem Liganden an. Bei geeigneter Variation des molaren Ver-

hältnisses von PH_3 zu $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ sollte diese Reaktion auch zu dem bislang unbekanntem PH-funktionellen Triphosphaalkan $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ führen.

Darstellung und Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$ (2**) und $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{PH}$ (**3**)**

Das für die Darstellung von **2** und **3** erforderliche instabile $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**)^{11a)} wurde erstmals von Grim und Barth^{11b)} durch Umsetzung von Ph_2PNa mit CH_2Cl_2 in flüssigem Ammoniak in hohen Ausbeuten erhalten. Nach Lindner et al.^{11c)} kann anstelle von Ammoniak Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt werden. Das nach diesem Verfahren dargestellte $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ enthält jedoch stets NaCl . Im Jahre 1978 beschrieben Charrier und Mathey¹²⁾ eine Mehrstufensynthese, die mit $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_3$ verunreinigtes $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit ca. 66% Ausbeute lieferte.

Wir konnten nun zeigen, daß diese Verbindung überraschend einfach durch Chlormethylierung von Ph_2PH mit überschüssigem CH_2Cl_2 unter Phasentransferkatalyse mit $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ nahezu quantitativ in einem Reaktionsschritt er-



halten werden kann (Gl. 2). Die Bildung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ läßt sich bei geeigneter Reaktionsführung vollständig unterdrücken.

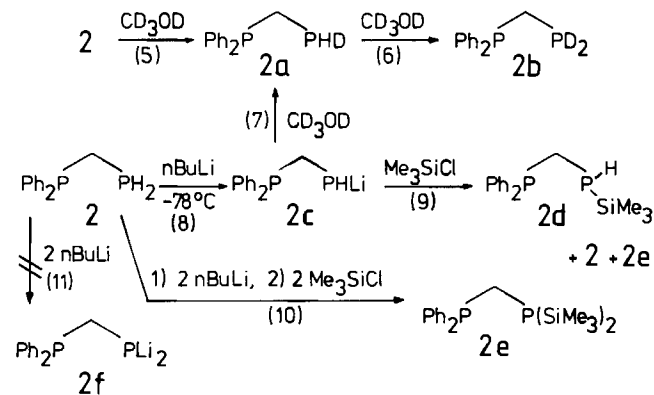
Bei zu rascher Zugabe von Ph_2PH zum Reaktionsgemisch kommt es in geringem Umfang zur Bildung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$. Um Quartärisierungsreaktionen zu unterbinden, empfiehlt es sich, **1** in Lösung bzw. Reinsubstanz bei tiefen Temperaturen (-20°C) zu lagern.

Die Umsetzung von **1** mit PH_3 und KOH bei 60°C im Zweiphasensystem Toluol/Wasser liefert das tertiär-primäre Methylenbis(phosphan) **2** in praktisch quantitativer Ausbeute (Gl. 3). Es läßt sich durch fraktionierende Destillation im Vakuum (Sdp. $107^\circ\text{C}/0.05$ mbar) weiter reinigen.

Setzt man **1** mit PH_3 und KOH unter den gleichen Bedingungen jedoch bei erhöhter Temperatur ($80-100^\circ\text{C}$) um, so wird im intermediär auftretenden **2** die primäre Phosphangruppierung PH_2 durch **1** phosphinoalkyliert. Es bildet sich das ditertiär-sekundäre Triphosphaalkan **3** in hoher Ausbeute (Gl. 4).

Sowohl **2** als auch **3** sind thermisch sehr stabil und erleiden auch bei längerem Erhitzen auf $150-200^\circ\text{C}$ keinen Zerfall.

Die H-Atome der PH_2 -Gruppierung in **2** werden in CD_3OD -Lösung rasch gegen D-Atome ausgetauscht (Gl. 5, 6). Über das Monodeuteriumderivat **2a** wird **2b** gebildet, das sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die 1:2:3:2:1-Quintettfeinstruktur des Hochfeldteils des AMX_2 -Spektrums zu erkennen gibt (Spinsystem AMX_2 , A, M = ^{31}P ; X = ^2H) (Tab. 1).

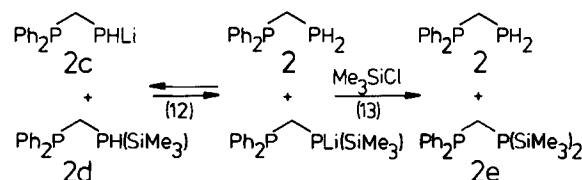


Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1-3b**^{a)}

	$\delta(\text{PPh}_2)$	$\delta(\text{PXY})^{\text{b)}$	$^2J(\text{PP})$		$\delta(\text{PPh}_2)$	$\delta(\text{PX}_2)^{\text{b)}$	$^2J(\text{PP})$
1	-10.5			2d	-12.4	-163.5 (197.1)	72
2	-7.9	-153.0 (194.1)	22.0	2e	-15.1	-185.2	124
2a	-8.6	-155.8 (194.0) (30) ^{c)}	23.0	3	-19.9	-86.8 (203.0)	70.9
2b	-8.6	-156.7 (30) ^{c)}	24.2	3a ^{d)}	-23.8	-98.7	83.2
2c ^{d)}	-12.0	-170.1 (167.0)	23.0	3b	-21.7	-111.4	113.8

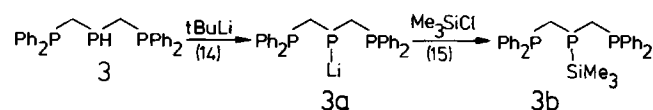
^{a)} Chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H_3PO_4 ext., Lösungsmittel C_6D_6 . - ^{b)} X, Y = H, D, Li, SiMe_3 , Werte in Klammern: $^1J(\text{PH})$. - ^{c)} $^1J(\text{PD})$. - ^{d)} Lösungsmittel THF.

Durch Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ in THF bei -78°C läßt sich **2** in das Lithiumderivat **2c** [$\delta\text{P(A)} = -12.0$, $\delta\text{P(B)} = -170.1$, $^2J[\text{P(A),P(B)}] = 23.0$, $^1J[\text{P(B),H}] = 167.0$ Hz] überführen (Gl. 8). Bei Raumtemperatur zerfällt **2c** in Ph_2PLi und eine Reihe bislang nicht identifizierter Produkte. Mit Me_3SiCl reagiert **2c** unter Bildung von **2d**. Daneben erhält man, wohl als Ergebnis einer Ummetallierungsreaktion (Gl. 12), **2** und **2e** (Gl. 9, 13). Mit CD_3OD liefert **2c** das Deuteriumderivat **2a** (Gl. 7).



Versuche, **2** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ bei 0 bis -78°C in das zweifach metallierte Derivat **2f** zu überführen, waren erfolglos (Gl. 11). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt lediglich das Vorliegen des monometallierten Derivates **2c** an. Gibt man Me_3SiCl zu, so bildet sich jedoch das zweifach silylsubstituierte Derivat **2e** in guter Ausbeute (Gl. 10). Seine Bildung läßt sich durch Metallierung des aus **2c** und Me_3SiCl gebildeten **2d** mit überschüssigem $n\text{BuLi}$ und nachfolgender Reaktion des dabei resultierenden $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ mit Me_3SiCl plausibel machen.

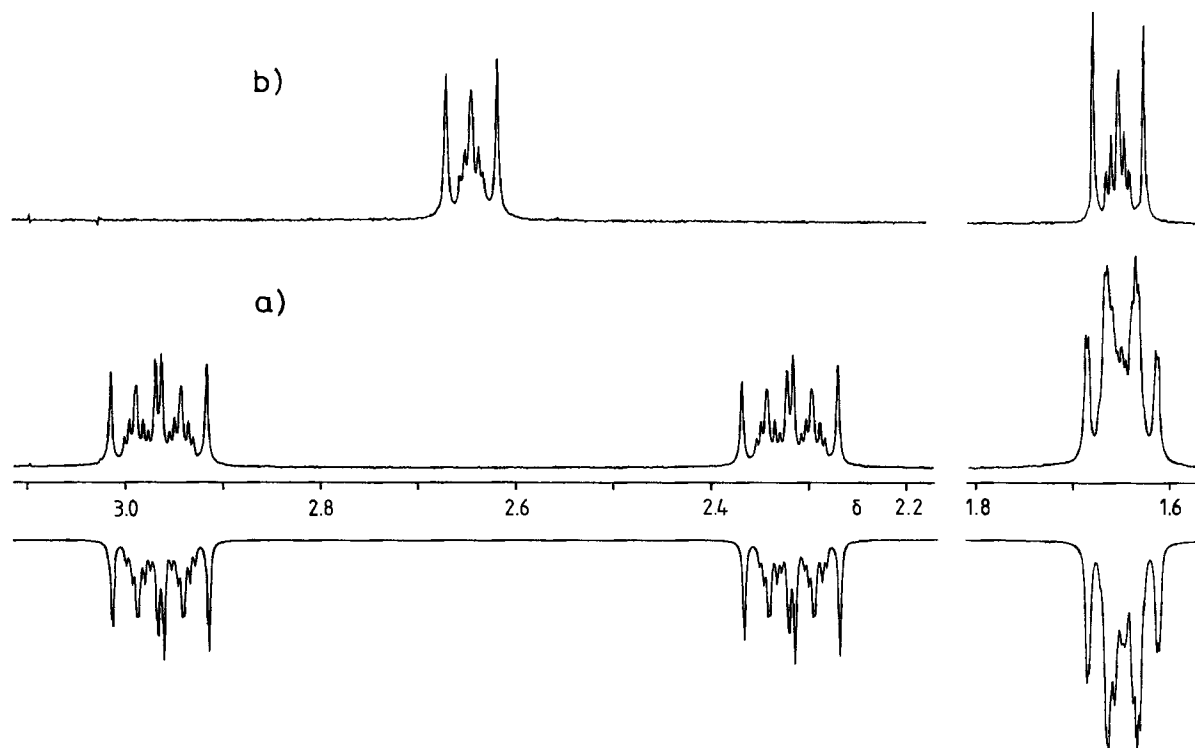
Die Metallierung von **3** mit $n\text{BuLi}$ verläuft selbst bei -78°C unter Bruch des P-C-P-Skeletts in unübersichtlicher Weise. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches enthält neben Ph_2PLi ($\delta\text{P} = -23.0$) eine Vielzahl von Signalen, die bislang nicht zugeordnet werden konnten. Wird dagegen $t\text{BuLi}$ eingesetzt, so gelingt die Metallierung glatt. Das Li-Derivat **3a** läßt sich mit Me_3SiCl in das Silylphosphan **3b** überführen (Gl. 14, 15).



NMR-spektroskopische Charakterisierung von **2**, **2e** und **3**

Die beiden H-Atome der CH_2 - und PH_2 -Gruppen von **2** sind magnetisch nicht äquivalent. Das ^1H -NMR-Spektrum des CH_2PH_2 -Fragments repräsentiert dementsprechend den $\text{AA}'\text{BB}'$ -Teil eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{XY}$ -Spinsystems [A, A' = $\text{H}(\text{CH}_2)$, B, B' = $\text{H}(\text{PH}_2)$, X = $^{31}\text{P}(\text{PPh}_2)$, Y = $^{31}\text{P}(\text{PH})$] (Abb. 1 a). Die Entkopplung beider ^{31}P -Kerne P(X) und P(Y) führt zum Kollabieren des Dubletts von Multipletts bei $\delta = 2.64$, das wir der PH_2 -Gruppierung zuordnen. Das resultierende Linienmuster (Abb. 1 b) entspricht in guter Näherung dem eines $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems [A, A' = $\text{H}(\text{CH}_2)$; B, B' = $\text{H}(\text{PH}_2)$]¹³⁾ mit großer relativer Shiftdifferenz von A und B. Unter Verwendung des aus der Analyse erhaltenen Parametersatzes für $^nJ(\text{HH})$ ($n = 2, 3$) [$J(\text{AB})$, $J(\text{AB}')$, $J(\text{AA}')$, $J(\text{BB}')$] konnte das ^1H -NMR-Spektrum rechnerisch simuliert werden (Abb. 1, Tab. 2).

Infolge der asymmetrischen Substitution am medialen P-Atom [P(Y)] sind die H-Atome der CH_2 -Gruppierungen

Abb. 1. NMR-Spektrum von 2: a) experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum, b) $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-SpektrumTab. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 2, 2c, 3 und 3b

	SiMe ₃	CH ₂	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a)} C1 ^{e)}	C2	C3	C4	CH ₂	^1H -NMR ^{d)} PH/PH ₂	Ph	SiMe ₃
2 ^{b)}	—	9.2 dd (27.2; 15.5)	138.6 d (14.3)	132.2 d (18.8)	128.1 d (6.8)	128.4 s	1.6 m ^{e)}	2.6 m ^{e)}	6.9 m	—
2e ^{f)}	1.2 dd (11.4; 2.2)	13.8 t (48.5)	140.3 dd (16.4; 7.0)	133.2 dd (18.6; 1.3)	128.6 d (13.1)	128.8 s	2.3 d (3.0)	—	7.3 m	0.2 d (4.4) ^{l)}
3 ^{b)}	—	18.7 ddd (26.0; 20.6; 11.4)	138.9 dd ^{g)} (15.5; 2.4) ^{h)} 138.4 dd ^{g)} (19.7; 5.2) ^{h)}	132.2 t (37.1)	128.3 t ^{g)} (18.2)	128.1 s	2.1 m ^{i,j)}	3.3 m ⁱ⁾	7.4 m	—
3b ^{l)}	-1.5 dt (10.7; 2.8)	22.2 ddd (27.6; 24.1; 9.7)	140.5 dd ^{g)} (16.7; 6.7) ^{h)} 140.0 dd ^{g)} (14.9; 5.2) ^{h)}	133.2 d ^{g)} (19.5)	128.7 d ^{g)} (3.2) 128.6 d ^{g)} (2.8)	128.8 s	2.3 d ^{i,k)} (11.5) 2.5 d ^{i,k)} (2.8)	—	7.3 m	0.2 d (4.1) ^{l)}

^{a)} $\delta(^{13}\text{C})$ rel. zu TMS; Kopplungskonstanten $^nJ(\text{PC})$ ($n = 1-3$), $N = ^nJ(\text{PC}) + ^{n'}J(\text{PC})$ ($n \neq n'$; $n' = 3-5$) in Hz. — ^{b)} Lösungsmittel CD_2Cl_2 . — ^{c)} C-1 bis C-4 = C-Atome von Ph Indizierung; siehe Formel B. — ^{d)} δH rel. zu TMS. — ^{e)} $^1J(\text{PH}) = 197.1$; $^2J[\text{P}(\text{PH}_2),\text{H}] = 6.0$; $^2J[\text{P}(\text{PPh}_2),\text{H}] = 0.9$; $^2J(\text{HH}) = -13.8$ (CH_2); $^2J(\text{HH}) = -12.4$ (PH_2); $^3J(\text{HH}) = 10.5, 5.1$ Hz. — ^{f)} Lösungsmittel C_6D_6 . — ^{g)} C-Atome in Ph, Ph' diastereotop; Indizierung siehe B. — ^{h)} $^1J(\text{PC})$; $^3J(\text{PC})$. — ⁱ⁾ $^1J(\text{PH}) = 203.0$; $^2J(\text{PH}) = 8.3, 0.7$; $^2J(\text{HH}) = -13.5$ (CH_2); $^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz (CH_2/PH). — ^{j)} H-Atome diastereotop. — ^{k)} $^2J(\text{HH}) = -11.5$ Hz (CH_2). — ^{l)} $^3J(\text{PH})$.

von 3 chemisch jeweils inäquivalent (H_a, H_b). Die ^1H - und ^{31}P -Kernspins repräsentieren ein AA'BB'CXX'Y-Spinsystem [A, A' = $\text{H}_a(\text{CH}_2)$; B, B' = $\text{H}_b(\text{CH}_2)$; C = H(PH); X, X' = P(PPh₂); Y = P(PH)]. Das linienreiche ^1H -NMR-Spektrum von 3 (Abb. 2) wird durch ^{31}P -Entkopplung ($^{31}\text{PPh}_2$ und ^{31}PH) in das Linienmuster eines entarteten AA'BB'C-Spinsystems übergeführt [$J(\text{AA}')$, $J(\text{BB}')$, $J(\text{AB}') \approx 0$], aus dem Werte für die Kopplungskonstanten $^nJ(\text{HH})$ ($n = 2, 3$) entnommen werden können. Die Simulation des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 2) liefert Werte für $^nJ(\text{PH})$ ($n = 1, 2, 3$) (Tab. 2). In Übereinstimmung mit der Literatur¹⁴⁾ besitzen die Kopplungskonstanten zwischen ge-

minalen bzw. vicinalen H-Atomen unterschiedliche Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten $^3J(\text{HH})$ zwischen dem P-ständigen H und den chemisch nicht äquivalenten H-Atomen der CH_2 -Gruppen sind innerhalb der Linienbreite ($\nu_{1/2} = 0.4$ Hz) gleich groß (7.2 Hz). Während die Kopplungskonstanten $^2J[\text{P}(\text{PPh}_2), (\text{H}_a, \text{H}_b)]$ sehr klein sind (0–1 Hz), unterscheiden sich die Werte von $^2J[\text{P}(\text{PH}), (\text{H}_a, \text{H}_b)]$ für die beiden inäquivalenten H-Atome (H_a, H_b) der CH_2 -Gruppen deutlich (0.7 bzw. 8.3 Hz).

Nach der von Gagnaire et al.¹⁵⁾ aufgestellten Karplus-Beziehung zwischen $^2J(\text{PH})$ und dem Diederwinkel α im Verband H–C–P–freies Elektronenpaar zeigen die gerin-

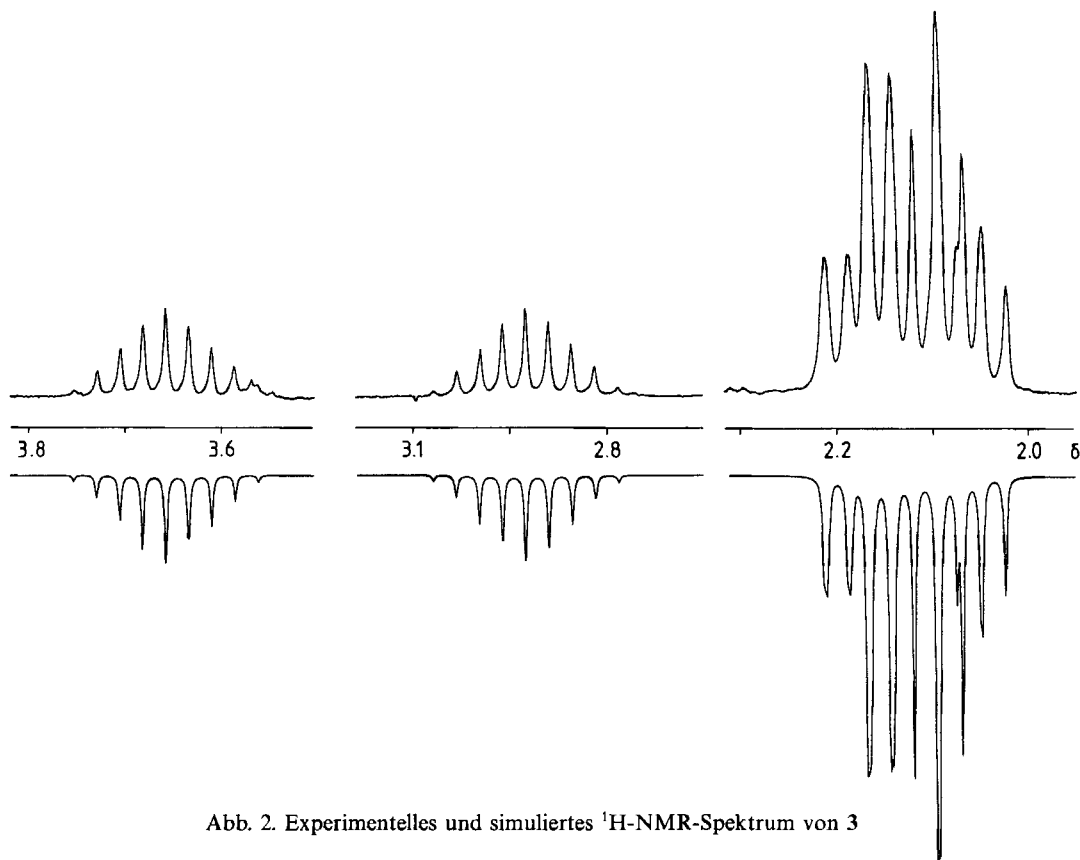
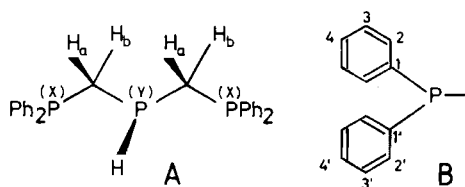


Abb. 2. Experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von **3**

gen Werte von $^2J[\text{P}(\text{PPh}_2)(\text{H}_a, \text{H}_b)]$ an, daß in den bevorzugten Konformeren (z. B. **A**) die freien Elektronenpaare an den terminalen P-Atomen einen Interplanarwinkel α von ca. 90° bzw. 170° mit den H-Atomen der benachbarten CH_2 -Gruppe bilden. Die beiden unterschiedlichen Werte von $^2J[\text{P}(\text{PH})(\text{H}_a, \text{H}_b)]$ legen nahe, daß die beiden H-Atome H_a, H_b jeweils unterschiedliche Winkel mit dem freien Elektronenpaar am mittleren P-Atom bilden.



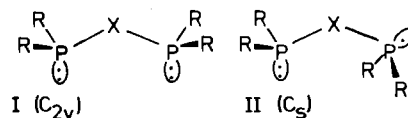
Infolge der asymmetrischen Substitution an P(Y) sind die C-Atome C-1 und C-1' der PPh_2 -Gruppierungen chemisch inäquivalent (**B**). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** beobachtet man dementsprechend zwei Dubletts von Dubletts [Kopplung $^1J(\text{PC})$ und $^3J(\text{PC})$] (Tab. 2). **2** und **2e** mit den PX_2 -Gruppierungen ($\text{X} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) ergeben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur ein Signal, das durch P–C-Kopplung in ein Dublett (**2**) bzw. ein Dublett von Dubletts (**2e**) aufgespalten ist.

Die Kernspins der Brücken-C-Atome in **2** bzw. **3** stellen den X-Teil von ABX- bzw. ABCX-Spinsystemen dar (**A**, C = PPh_2 ; **B** = PH ; X = ^{13}C). Der Wert von 11.4 Hz für die Kopplungskonstante $^3J[\text{P}(\text{PPh}_2)\text{—C—P—CH}_2]$ in **3** deutet auf einen hohen Anteil von Konformeren (z. B. **A**) mit

trans-Position der CH_2 -Gruppen und der P-Atome der terminalen PPh_2 -Einheiten hin¹⁶⁾.

Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ in den Methylenebis(phosphanen) $\text{Ph}_2\text{P—CH}_2\text{—PX}_2$ zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten X. Innerhalb der Substitutionsreihen **2** (22.0), **2d** (72.0), **2e** (124.0) und **2**, $\text{Ph}_2\text{P—CH}_2\text{—PPhH}$ (72.5)³⁾, $\text{Ph}_2\text{P—CH}_2\text{—PPh}_2$ (125.0 Hz)¹⁷⁾ nimmt $^2J(\text{PP})$ (Hz) mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten deutlich zu. Entsprechendes gilt für $\text{H}_2\text{P—CH}_2\text{—PH}_2$ und die primär-sekundären bzw. tertiär-sekundären Methylenebis(phospane) $\text{H}_2\text{P—CH}_2\text{—PRH}$ und $\text{R}_2\text{P—CH}_2\text{—PRH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$)^{2,18)}. Auch im Falle der Triphosphaalkane mit P–C–P–C–P-Gerüst hat die Einführung sperriger Reste ein signifikantes Anwachsen von $^2J(\text{PP})$ (Hz) zur Folge [vgl. **3** (70.9) und $(\text{R}_2\text{P—CH}_2)_2\text{PR}$; $\text{R} = \text{Me}$ (91.5)^{19,20)}, Ph (173.6)²¹⁾, CH_2Ph (174.4)¹⁸⁾].

Durch Kombination von Röntgenstrukturuntersuchungen mit NMR-Studien bei variabler Temperatur konnte gezeigt werden, daß in Systemen $\text{R}_2\text{P—X—PR}_2$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{NR}'$, $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{CH}_2$, $\text{R} = \text{Ph}$) die Konformation **I** (C_{2v}) große (positive), **II** (C_2) dagegen kleine (negative) Kopplungskonstanten $^2J(\text{P—X—P})$ aufweist^{17,22)}.



Nach diesen Befunden sollte **2** mit der kleinen Kopplungskonstanten bevorzugt in Konformeren (z. B. des Typs

II) mit großem Abstand der freien Elektronenpaare an den beiden P-Atomen vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.¹⁾

(Chlormethyl)diphenylphosphan (1): Eine Lösung von 13.9 g (0.050 mol) $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ in 2.5 l CH_2Cl_2 und 0.5 l Toluol wurde unter kräftigem Rühren mit 2.0 g 56proz. wäßriger KOH (2.0 mol) versetzt. Zu der dabei gebildeten Emulsion wurden innerhalb von 3 h 186.2 g (1.0 mol) Ph_2PH getropft, und es wurde 1 h bei 20°C weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 200 ml H_2O gewaschen, die organische Phase abgetrennt und i. Vak. (30–40°C/10 mbar) eingengt. Als Rückstand verblieb 1 als klare viskose Flüssigkeit. Ausb. 232 g (99%).

[(Diphenylphosphino)methyl]phosphan (2): Die Emulsion von 100 g 56proz. wäßriger KOH in 1 l Toluol wurde nach Zugabe von 7.0 g (0.025 mol) $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ bei einem Überdruck von 100 mbar mit PH_3 gesättigt. Anschließend wurden 117.3 g (0.50 mol) 1, gelöst in 200 ml Toluol, bei 60°C unter kräftigem Rühren im Verlauf von 1 h zugetropft. Nach Beendigung der PH_3 -Absorption wurde auf Raumtemp. abgekühlt und das Reaktionsgemisch dreimal mit je 200 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde bei Normaldruck eingengt und der verbleibende Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Das Destillat (Sdp. 107°C/0.05 mbar) kristallisierte bei Raumtemp. (Schmp. 39°C). Ausb. 98 g (84%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{P}_2$ (232.2) Ber. C 67.24 H 6.08
Gef. C 67.05 H 5.93

Bis[(diphenylphosphino)methyl]phosphan (3): Zu einer Lösung von 117.3 g (0.50 mol) 1 und 7.0 g (0.025 mol) $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ in 500 ml n -Octan wurden unter kräftigem Rühren 168.3 g (3.0 mol) KOH und 50 ml H_2O gegeben. Nach Erwärmen der dabei erhaltenen Suspension auf 80°C wurde PH_3 bis zu einem Überdruck von 100 mbar aufgepreßt. Dieser Druck wurde im Verlauf der Reaktion durch Zudosieren von PH_3 konstant gehalten. Nach Beendigung der PH_3 -Absorption (ca. 1 h) wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abgekühlt, mit 200 ml H_2O versetzt und die organische Phase abgetrennt. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibende Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 76.0 g (71%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{P}_3$ (430.4) Ber. C 72.56 H 5.85 P 21.59
Gef. C 71.17 H 6.04 P 20.53

[[Bis(trimethylsilyl)phosphino]methyl]diphenylphosphan (2e): Eine Lösung von 2.3 g (10 mmol) 2 in 50 ml THF wurde bei –78°C innerhalb von 1 h mit 12.5 ml einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in n -Hexan versetzt. Anschließend wurde 1 h gerührt, und 2.16 g (20 mmol) Me_3SiCl wurden zugegeben. Nach 3stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel bei 20°C/0.1 mbar entfernt, der Rückstand in 50 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels (20°C/0.01 mbar) blieb 2e als farbloses viskoses Öl zurück. Ausb. 2.8 g (74%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Si}_2$ (376.6) Ber. C 60.60 H 8.03 P 16.45
Gef. C 61.46 H 8.11 P 16.09

Bis[(diphenylphosphino)methyl](trimethylsilyl)phosphan (3b): Zu einer Lösung von 2.2 g (5.0 mmol) 3 in 50 ml THF wurden bei

–78°C innerhalb von 1 h 3.4 ml einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan getropft. Bei dieser Temperatur wurde 1 h gerührt, und anschließend wurden 0.54 g (5.0 mmol) Me_3SiCl zugegeben. Es wurde 3 h gerührt, dann das Lösungsmittel bei 20°C/0.1 mbar entfernt, der Rückstand in 50 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels (20°C/0.01 mbar) blieb 3a als blaßgelbes viskoses Öl zurück. Ausb. 2.2 g (88%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{Si}$ (502.6) Ber. C 69.31 H 6.62
Gef. C 70.51 H 6.63

CAS-Registry-Nummern

1: 57137-53-8 / 2: 72797-85-4 / 2e: 125685-69-0 / 3: 125685-68-9 / 3b: 125685-70-3 / Ph_2PH : 829-85-6 / PH_3 : 7803-51-2

- ¹⁾ XXIV. Mitteilung: G. Heßler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **123** (1990) 653.
- ²⁾ S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3400.
- ³⁾ F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 31.
- ⁴⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **281** (1985) 187.
- ⁵⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1677; D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *ibid.* **40** (1985) 961.
- ⁶⁾ L. Manojlovic-Muir, B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 201.
- ⁷⁾ D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 551; F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 956.
- ⁸⁾ P. H. Blustin, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 5648.
- ⁹⁾ H. Weichmann, B. Ochsler, I. Duchek, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 465.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} Hoechst AG (O. Stelzer, K. P. Langhans, J. Svara, N. Weferling, Inv.), Eur. Pat. 307,702 und 307, 717 [*Chem. Abstr.* **111** (1989) 97500j und 97501k]. — ^{10b)} K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1707.
- ¹¹⁾ ^{11a)} H. von Hellmann, J. Bader, H. Birkner, O. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **659** (1962) 49. — ^{11b)} S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **94** (1975) 327. — ^{11c)} E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **5** (1986) 2030.
- ¹²⁾ C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **27** (1978) 2407.
- ¹³⁾ J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, London, Sydney, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.
- ¹⁴⁾ H. Booth in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Hrsg.), Bd. 5, S. 149, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1969.
- ¹⁵⁾ W. G. Bentrude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Hrsg.), S. 365, VCH Publishers, Deerfield Beach 1987; J. P. Nebrand, D. Gagnaire, M. Picard, J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593; J. D. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- ¹⁶⁾ L. D. Quin, M. D. Gordon, S. O. Lee, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 503.
- ¹⁷⁾ I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1915.
- ¹⁸⁾ P. C. Knüppel, *Dissertation*, Bergische Univ.-GH Wuppertal, 1988.
- ¹⁹⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, M. Romao, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 411.
- ²⁰⁾ H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 284.
- ²¹⁾ R. Appel, K. Giesler, H. F. Schöler, *Chem. Ber.* **112** (1979) 648.
- ²²⁾ R. Keat, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2192.

[830/89]