

Struktur und Farbigkeit von P,P'-Tetra-*t*-butyl- und P,P'-Tetraphenyl-oxalsäurediphosphid und Derivaten

Hermann-J. Becher*, Dieter Fenske, Ernst Langer und
Heinz Prokscha

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster,
D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 21. November 1979. Angenommen 26. November 1979)

*Structure and Colour of P,P'-Tetra-*t*-butyl- and P,P'-Tetraphenyl Oxalic Acid Diphosphide and Derivatives*

The unexpected violet colour of P,P'-tetraphenyl-oxalic acid diphosphide (**3**) stimulated the synthesis of the following derivatives: P,P'-tetra-*t*-butyl-oxalic acid diphosphide (**2**), N,P-tetraphenyl-oxalic acid amide phosphide (**4**) and P, α -triphenyl-glyoxylic acid phosphide (**5**). The compounds could be prepared by the reaction of the corresponding acyl chlorides with diorganyl-(trimethylsilyl)phosphine; (organyl = *t*-butyl and phenyl). The electronic transitions of green-blue **2** and red **5** in the 450–700 nm region are discussed, also their $\nu_{\text{C=O}}$ in the ir spectrum. These results are interpreted in connection with the molecule structures of **2** and **3** which have been determined by X-ray crystal structure analysis. In **2** the framework P—C(O)—C(O)—P is only slightly distorted from a coplanar *trans*-position, in **3** somewhat more. The bonds at P have the expected pyramidal arrangement. The direction of the lone pairs at the P-atoms, derived from this bond arrangement, is discussed with respect to the electronic transitions in acyl phosphides.

(Keywords: Crystal structure; Electronic transitions and structure; Oxalic acid phosphides)

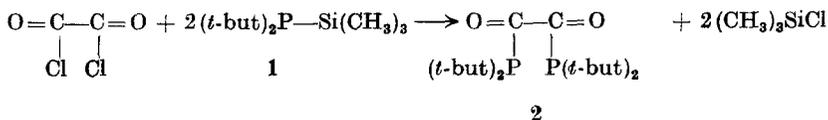
Einleitung

Vor einigen Jahren haben wir über Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin als Reagenz zur Herstellung der P-Diphenylphosphide von Dicarbonsäuren berichtet¹. Es eignete sich für derartige Synthesen auch in solchen Fällen, bei denen die schon früher bekannte Umsetzung von Acylchloriden mit Diphenylphosphin oder seinen metallierten Derivaten² versagt. Die dadurch zugänglich gewordenen neuen P-Diphenylacylphosphide regten wegen der beobachteten Farbigkeit und Reak-

tivität sowie vorläufiger Überlegungen zur Konformation weitere Untersuchungen an. Ein Teil der dabei erzielten Ergebnisse wird in dieser Arbeit mitgeteilt.

Ergebnisse und Diskussion

P,P'-Tetraphenyloxalsäurediphosphid hatte uns durch seine violette Farbe überrascht¹. Das Auftreten von zwei fast gleich starken IR-Banden im Bereich von $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1670 und 1642 cm^{-1}), die an der festen Verbindung und mit nur geringfügiger Wellenzahländerung auch an ihrer Lösung ($\text{CCl}_4, \text{CS}_2$) beobachtet wurden, veranlaßte uns, die bei kristallinen Oxalsäurediamiden beobachtete *trans*-Stellung der Substituenten an der zentralen C—C-Bindung³ für das Diphosphid auszuschließen. Da weitere Untersuchungen infolge der Zersetzungsneigung der Verbindung in Lösung Schwierigkeiten bereiteten, suchten wir Derivate mit anderen Organylgruppen am Phosphor herzustellen. Ergebnislos verlief die Umsetzung von Dimethyl(trimethylsilyl)phosphin mit Oxalsäuredichlorid in Ether bei -78° . Der ausfallende gelbe Stoff war ein nicht einheitliches und nicht identifizierbares Zersetzungsprodukt ohne C=O-Gruppen. Dagegen führte die Umsetzung von Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (**1**) mit Oxalyldichlorid zu fein kristallinen, türkisfarbigen P,P'-Tetra-*t*-butyloxalsäurediphosphid (**2**).



2 ist in Cyclohexan, Benzol, Ether und anderen organischen Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung bei Feuchtigkeitsausschluß im Gegensatz zum P,P'-Tetraphenyloxalsäurediphosphid beständig. Damit waren absorptionsspektroskopische Messungen bei **2** möglich. Für die Farbe bestimmend ist eine Absorptionsbande bei $610\text{ nm} = 16400\text{ cm}^{-1}$ mit $\epsilon = 155\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$. Wir ordnen sie einem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang in den Gruppen $>\text{P}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ zu, der infolge der Wechselwirkung zwischen den beiden nur durch die C—C-Bindung getrennten Gruppen unerwartet langwellig beobachtet wird. Essigsäurediphénylphosphid mit nur einer solchen Gruppe ist farblos². Ersetzt man einen der beiden $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Substituenten in **2** durch eine $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ -¹ oder durch eine $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe (vgl. weiter unten), so erhält man Verbindungen, die nur noch gelb gefärbt sind. Die in **2** offensichtlich vorhandene starke Elektronenwechselwirkung von C=O- und den beiden P-(*t*-butyl)₂-Gruppen veranlaßte uns, der Frage

nach der Konformation nachzugehen. Im IR-Spektrum von festem **2** beobachtet man, anders als in seinem Derivat mit zwei $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen (**3**) nur eine starke $\nu C=O$ bei 1662 cm^{-1} mit einer wesentlich schwächeren Schulter bei $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$. Abb. 1 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus dem IR-Spektrum. In Lösung treten wiederum nur geringfügige Verschiebungen auf. Demnach ist in **2** eine andere Konformation als in **3** anzunehmen. Zur Klärung des Problems wurden die Molekülstrukturen von **2** und **3** durch Kristallstrukturanalyse ermittelt. Abb. 2 und 3 zeigen die Ergebnisse. Danach sind die $C=O$ -Gruppen in beiden Verbindungen in verschiedener Weise aus einer

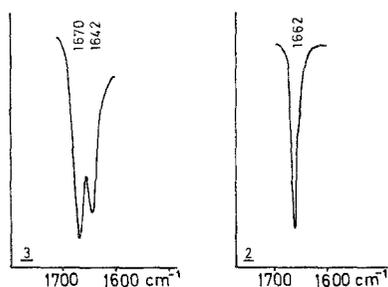
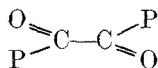


Abb. 1. $\nu C=O$ in den IR-Spektren der P,P' -Tetraorganoxalsäurediphosphide **2** und **3** (KBr-Preßlinge)

koplanaren *trans*-Stellung herausgedreht. Bei **2** ist die Verzerrung nur gering. Die beiden $C=O$ -Gruppen ragen aus einer gemittelten Ebene nur mit einem Torsionswinkel von $\sim 4^\circ$ heraus. Bei **3** beträgt dagegen dieser Torsionswinkel $\sim 28^\circ$. Ein weiterer Unterschied zwischen **2** und **3** besteht in der Orientierung der Substituenten an den Phosphoratomen. In **3** sind die Phenylgruppen in beiden Molekülhälften ungleichartig von den $C=O$ -Gruppen abgewinkelt, so daß sich eine verschiedenartige intramolekulare Wechselwirkung ergibt. Diese kann neben dem größeren Torsionswinkel um die $C-C$ -Bindung für das Auftreten von $2\nu C=O$ -Banden im IR-Spektrum von **3** bestimmend sein.

Tabelle 1 enthält Angaben zu den beobachteten Bindungslängen und Valenzwinkeln und zu den Verrückungen der Atome



aus ihrer mittleren Ebene. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb

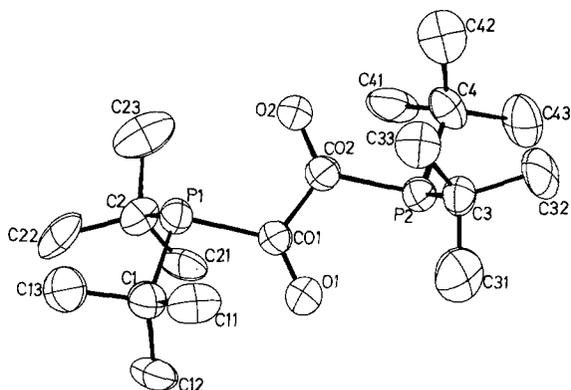


Abb. 2. Ortep-plot der Molekülstruktur in kristallinem P,P'-Tetra-*t*-butyl-oxalsäurediphosphid (die Indizierung der Atome bezieht sich auf die vollständigen Parameter- und Abstandstabellen¹⁴)

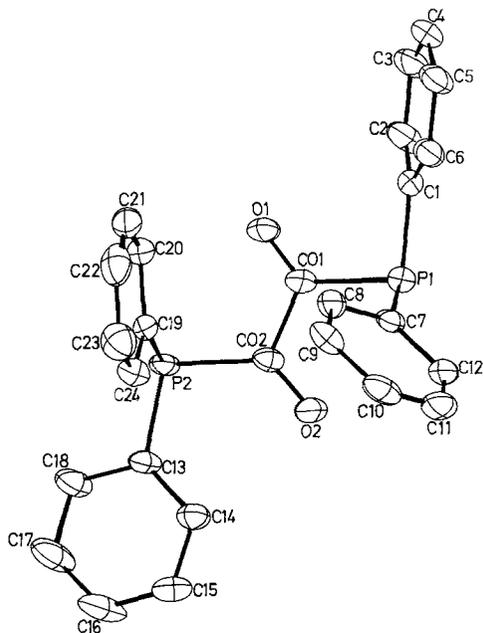


Abb. 3. Ortep-plot der Molekülstruktur von P,P'-Tetraphenyl-oxalsäurediphosphid. Vgl. Abb. 2

der Phenyl- und *t*-Butylgruppen sind nicht mit aufgeführt. Sie liegen in den üblichen Bereichen. Da die Moleküle im Kristall kein Symmetrieelement haben, sind chemisch gleichartige C=O-, C—P- und P—C^R-Bindungen in den beiden Molekülhälften von **2** bzw. **3** nicht exakt

Tabelle 1. Bindungslängen, Valenzwinkel und Abweichungen aus einer gemittelten Ebene im Molekülteil $\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \end{array}$ von *P,P'*-Tetra-*t*-butyl- und *P,P'*-Tetraphenyloxalsäurediphosphid (**2** bzw. **3**). Elementarzellen

	Bindungslängen in pm		Winkel in Grad		Ebenenabweichungen		
	2	3	2	3	2	3	
C—C	154	154,9	O=C—P	125	126,3	C + 2	0 pm
C=O	121	121,2	O=C—C	118	118,6	O — 4	— 28 pm
C—P	188	187,2	C—C—P	116	114,7	P + 3	+ 27 pm
P—C ^R	190	183,3	C ^R —P—C ^R	112	104,5	C' — 2	+ 1 pm
			C—P—C ^R	100	100	O' — 3	— 28 pm
						P' + 4	+ 27 pm

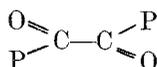
C^R = C-Atom der Phenyl- bzw. *t*-Butylgruppen.

Einheitszellen:

2
a = 1660,9 (2) pm
b = 1194,8 (2) pm
c = 1140,1 (2) pm
 β = 108,83 (2)°
 Raumgruppe P2₁/n
Z = 4

3
a = 985,3 (4) pm
b = 1293,4 (5) pm
c = 1154,2 (5) pm
 α = 94,68 (3)°
 β = 126,41 (3)°
 γ = 106,97 (3)°
 Raumgruppe P1
Z = 2

gleich lang. Die Unterschiede betragen aber durchschnittlich nur 1,5 pm. Tabelle 1 enthält daher nur die Mittelwerte dieser Bindungslängen und ihrer Valenzwinkel. Wie man sieht, unterscheiden sich die Gruppen



in **2** und **3** trotz voneinander abweichender Verdrillung aus der Ausgleichsebene kaum. Ihre Bindungslängen können mit denjenigen in Tetramethyloxalsäurediamid und Oxalsäuredimethylester verglichen werden, in welchen als C—C-Bindungslänge 153 pm und als C=O-Bindungslänge 123 pm (Amid) bzw. 119 pm (Ester) gefunden wurde^{4,5}. Der längeren C=O-Bindung des Amids entspricht in seinem IR-Spektrum eine ν C=O bei 1642 cm⁻¹ gegenüber 1745 cm⁻¹ im Ester⁶. C=O-Bindungslänge und die zugehörige Valenzschwingung liegen in den Phosphiden **2** und **3** zwischen den Werten der Vergleichsverbindungen, die letztere mit ~ 1660 cm⁻¹ erheblich näher beim Amid als beim

Ester. Niedrige $\nu_{C=O}$ und im Vergleich zum Oxalsäureester längere C=O-Bindung sind beim Oxalsäureamid Folgen einer p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar am Stickstoff und einem p_{π} -Orbital am Carbonylkohlenstoff. Ebenso die weitgehende Einebnung der Valenzwinkel am Stickstoff und der gegenüber Aminen kurze N—C-Abstand⁴. Bei den Oxalsäurediphosphiden **2** und **3** stellt man nur bei den beiden erstgenannten Strukturmerkmalen eine Analogie zum Diamid fest, während die Valenzwinkel am Phosphor in **2** und **3** gegenüber denen in tertiären Phosphinen kaum vergrößert sind,

abgesehen von der sterisch bedingten Aufweitung des Winkels $P \begin{matrix} < \\ C \\ C \end{matrix}$

in der P(*t*-butyl)₂-Gruppe. Der PC-Abstand zum Carbonylkohlenstoff ist mit 187 pm sogar deutlich größer als in Phosphinen wie P(CH₃)₃ und P(C₆H₅)₃ (184 bzw. 183 pm)^{7,8}. Die Elektronenwechselwirkung zwischen —PR₂-Gruppe und >C=O-Gruppe muß also anderer Natur sein als die zwischen —NR₂- und >C=O-Gruppe. In Betracht kommt eine stärkere Elektronenabschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms durch einen vom Phosphoratom ausgeübten +I-Effekt, welcher die niedrige $\nu_{C=O}$ in **2** und **3** erklären kann. Die Schwächung der P—C-Bindung in

der Gruppe $—C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{P} \end{matrix}$ kann als Hinweis auf eine Wechselwirkung

zwischen dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff und den Elektronenpaaren der PC-Bindungen gewertet werden, die sich auch in der beträchtlichen Spreizung des Winkels $O=C \begin{matrix} < \\ \text{P} \\ \text{C} \end{matrix}$ (126°) gegenüber den

beiden anderen Valenzwinkeln in der Gruppe $O=C \begin{matrix} < \\ \text{P} \\ \text{C} \end{matrix}$ äußert. Diese

Wechselwirkung könnte auch das Energieniveau des freien Elektronenpaares am Sauerstoff anheben und damit die Energie des $n-\pi^*$ -Übergangs in der C=O-Gruppe erniedrigen. Auch bei den gelb gefärbten Acylphosphiden aromatischer Carbonsäuren und bei Silylketonen wie $Ph_3SiC(O)CH_3$ und $(CH_3)_3SiC(O)Ph$ wird die Absorption im Bereich um 390 nm auf einen bathochromen Einfluß des Heteroatoms P bzw. Si auf die $n-\pi^*$ -Bande der Carbonylgruppe zurückgeführt^{2,9,10}. Dieser Effekt wäre dann in **2** und **3** beträchtlich verstärkt. Wir halten aber eine andere Beschreibung der Elektronenanregung, die zu der Absorptionsbande > 600 nm in **2** bzw. **3** gehört, für richtiger. Wir haben sie vor kurzem an phosphinsubstituierten Maleinsäureanhydridderivaten erläutert¹¹. Danach gehört sie zu einem $n-\pi^*$ -Übergang, der als n -Zustand das freie Elektronenpaar am Phosphor enthält. Diese Auffassung ist mit der relativ niedrigen Wellenzahl der Bande vereinbar, da nach Photoelektronenspektren die Ionisationsenergie aus dem n -

Zustand tertiärer Phosphine ~ 3 eV kleiner ist als aus demjenigen normaler Carbonylderivate. Sie erklärt ferner den für $n-\pi^*$ -Übergänge vergleichsweise großen Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbande und den beträchtlichen Einfluß der Substituenten in der $—PR_2$ -Gruppe auf die Bandenlage. In Silylketonen wäre dementsprechend eine Beteiligung des höchsten besetzten Elektronenzustands der $—SiC_3$ -Gruppe [Ionisationsenergie im $Si(CH_3)_4 \sim 9,4$ eV¹²] an dem farbgebenden Übergang anzunehmen.

Diese Deutung wirft die Frage nach der räumlichen Ausrichtung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen von **2** und **3** auf. Das gleiche Problem stellt sich auch bei anderen Acylphosphiden. Elektronenbeugungsmessungen an $CH_3C(O)P(CH_3)_2$ ¹³ konnten zwischen zwei Modellen nicht unterscheiden: In dem einen liegt der Vektor des n-Orbitals am P-Atom nahezu in der $O=C \leftarrow P$ -Ebene, und zwar in *trans*-Richtung zur C=O-Bindung. Bei der alternativen, mit den Meßresultaten ebenfalls zu vereinbarenden Konformation käme dieser Vektor durch Drehung um die P—C-Bindung in eine um $\sim 80^\circ$ gegen die koplanare Anordnung verdrehte Ebene zu liegen¹³.

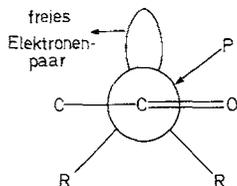
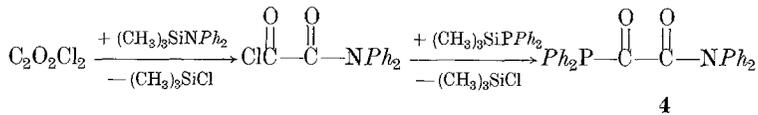


Abb. 4. Begünstigte Konformation in P-Diorganylacylphosphiden. Projektion auf eine Ebene senkrecht zur $P-C_{acyl}$ -Achse

Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen bestimmten wir die Dipolmomente verschiedener Acylphosphide vom Typ $RC(=O)P(C_6H_5)_2$ und fanden, daß nur die zweite Konformation, die in Abb. 4 wiedergegeben ist, mit den Ergebnissen in Übereinstimmung steht¹⁴. Demnach bildet der Vektor des n-Orbitals am Phosphor mit der $P-C(O)$ -Bindung eine Ebene, deren Flächenwinkel zur $O=C-P$ -Ebene möglichst 90° beträgt. Abweichungen von einem exakten 90° -Winkel sind offenbar durch eine sterische Behinderung zwischen Substituenten am Phosphor und Sauerstoffatom innerhalb einer Gruppe $O=C-P <$ bedingt. In Übereinstimmung damit fanden wir in der

Molekülstruktur von **3** einen Verdrillungswinkel von 72° , bezogen auf die koplanare *trans*-Stellung vom freien Elektronenpaar am Phosphor und $O=C-\overset{P}{\curvearrowright}$ -Gruppe als Ausgangslage, in **2** dagegen einen entsprechenden Winkel von 44° . Eine 90° -Orientierung dieser Ebenen bietet die optimale Voraussetzung für einen $n-\pi^*$ -Übergang mit einem am Phosphor lokalisierten n -Zustand. Er wird offensichtlich in den Acylphosphiden angestrebt, soweit es sterische Einflüsse erlauben.

Die bisher beschriebenen Ergebnisse veranlaßten uns, auch den Einfluß einer Substitution einer PR_2 -Gruppe in **2** bzw. **3** durch eine andere funktionelle Gruppe zu prüfen. Über das gelb gefärbte Oxalsäureethylester-diphenylphosphid haben wir schon berichtet¹. Jetzt wurde auch Oxalsäure-diphenylamid-diphenylphosphid, ausgehend vom Oxalyldichlorid hergestellt. Durch dessen Umsetzung mit Diphenyl(trimethylsilyl)amin im Molverhältnis 1:1 erhielten wir zunächst feinkristallines Oxalsäure-diphenylamidchlorid, das anschließend mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin **4** ergab:

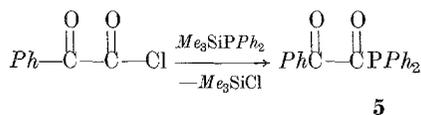


Die Verwendung des Silylamins zur Einführung der NR_2 -Gruppe in Acylchloride wurde von uns aus Analogiegründen zu den Umsetzungen mit Silylphosphinderivaten getestet. Die Reaktion läßt sich bei milden Temperaturen durchführen und gibt das gesuchte Acylamid in guter Ausbeute. Man vermeidet dabei die Bildung schwer löslicher Chloride wie $LiCl$ oder $NHPh_2 \cdot HCl$, die durch Filtration abgetrennt werden müssen. Sonst bietet das Silylamin aber keine Vorteile gegenüber der Amidierung mit Metallamiden oder überschüssigem Amin.

Das Amid-phosphid **4** der Oxalsäure ist nur noch schwach gelb gefärbt, an trockener Luft beständig, unzersetzt schmelzbar und in Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran gut, in Ether und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich. In seinem IR-Spektrum tritt nur eine $\nu C=O$ -Bande bei 1648 cm^{-1} auf, die aber breit ist und Anzeichen eines Doppelmaximums enthält, wie man es wegen der Ungleichwertigkeit der beiden $C=O$ -Gruppen zu erwarten hat. Die Bande liegt zwischen den Doppelmaxima im Diphosphid **3** und dem N-Diphenyloxalsäurediamid, in welchem wir Maxima bei 1672 und 1651 cm^{-1} beobachteten.

Bei der Substitution einer PPH_2 -Gruppe in **3** durch einen Phenylrest anstatt durch eine OC_2H_5 - bzw. NPh_2 -Gruppe fanden wir wieder eine stärker nach rot verschobene Absorption. Die Darstellung von Phe-

nylglyoxylsäure-diphenylphosphid (**5**) erfolgte analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen:



5 fiel bei -78° als hellrote feinkristalline Verbindung aus, ist in Dioxan, Aceton, Benzol gut, in Ether relativ schwer löslich, an trockener Luft beständig und unzersetzt schmelzbar. Im IR-Spektrum erscheint nur eine $\nu\text{C}=\text{O}$ mit einem Maximum bei 1655 cm^{-1} und einer breiten Schulter zu kleineren Wellenzahlen hin. Die farbgebende Absorptionsbande von **5** erscheint in Methylendichloridlösung bei 460 nm mit $\epsilon = 548$, ist breit und für einen $n-\pi^*$ -Übergang bemerkenswert intensiv.

Die beträchtliche Rotverschiebung der langwelligen Absorption in **5**, verglichen mit der im entsprechenden Phosphid des Oxalsäuremonomethylesters und Oxalsäure-diphenylamids **4**, ist in Zusammenhang mit der bathochromen Verschiebung des $n-\pi^*$ -Übergangs in Acylphosphiden aromatischer Carbonsäuren gegenüber Verbindungen wie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_3)_2$ zu sehen, auf die schon *Issleib* hingewiesen hat und die durch Messungen von *Osaki et al.*¹⁵ bestätigt wurde. Danach hat $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Cyclohexan einen $n-\pi^*$ -Übergang bei $26300\text{ cm}^{-1} = 380\text{ nm}$ mit $\epsilon = 268$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dagegen bei $30100\text{ cm}^{-1} = 332\text{ nm}$ mit $\epsilon = 379$. Den Hauptbeitrag zu dieser Verschiebung liefert wahrscheinlich eine Absenkung des π^* -Niveaus in der $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -Gruppe.

Experimenteller Teil

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre und unter Verwendung getrockneter Lösungsmittel ausgeführt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457, feste Proben in KBr verpreßt.

Massenspektren: Massenspektrometer Atlas, CH4.

UV/VIS-Spektren: Spektralphotometer Zeiss M4QIII.

Kristallstrukturen: Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁-Mo- K_α ; ω -scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; Rechenprogramme Multan. Auswertung von 3932 gemessenen Reflexen (2789 nach Datenreduktion) bei **2** bzw. von 4321 (4029) bei **3**. R-Wert = 0,091 (**2**) bzw. = 0,031 (**3**).

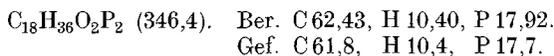
Di-t-butyl(trimethylsilyl)phosphin (1)

38,5 g Chlor-di-*t*-butylphosphin = 0,21 mol, hergestellt aus *t*-Butylchlorid, Mg und PCl_3 in Ether¹⁶, wurde in 160 ml Ether bei 0°C mit 3 g LiAlH_4 (0,079 mol) zu Di-*t*-butylphosphin umgesetzt, das nach üblicher Aufarbeitung

durch Destillation bei 38–40 °C/13 Torr rein erhalten wurde. Zu 23,6 g des Phosphins (0,162 mol) in 150 ml Ether wurden unter Eiskühlung 0,162 mol *n*-Butyllithium als 20%ige Lösung in *n*-Hexan getropft, dann bei ~ 20 °C 1 h gerührt und hiernach unter Rühren 17,5 g Trimethylchlorsilan (0,162 mol) eingetropft. Nach 1 h erfolgte Filtration vom ausgeschiedenen LiCl, Abziehen der Lösungsmittel und Destillation des entstandenen **1** bei 64 °C und 1 Torr. Ausb. 91%*. Das erhaltene Produkt stimmt nach Siedeverhalten und Schwingungsspektrum mit den Angaben der Literatur¹⁷ überein.

P,P'-Tetra-*t*-butyloxalsäurediphosphid (**2**)

Zu 0,01 mol Oxalylchlorid in 40 ml Ether wurde bei –78 °C unter Rühren langsam eine Lösung von 0,02 mol **1** in 40 ml Ether getropft und anschließend noch 20 h bei –78 °C gerührt. Nach Aufwärmen auf ~ 20 °C wurde ein Teil des Ethers bis zur beginnenden Ausscheidung eines grünen Niederschlags abgesaugt, dann auf 0 °C abgekühlt, nach einigen Stunden bei 0 °C filtriert, zweimal mit wenig eiskaltem Ether gewaschen und das auf der Fritte erhaltene feinkristalline Produkt **2** im Vakuum getrocknet. Ausb. 55%.



MS: $m/e = 346$ (M^+) und Fragmentierungsprodukte.

Oxalsäure-diphenylamid-diphenylphosphid (**4**)

Als erste Stufe wurde 0,012 mol Oxalylchlorid in 40 ml Ether unter Eiskühlung mit 0,012 mol Trimethylchlorsilan umgesetzt. Oxalsäure-diphenylamid-chlorid fiel als weißer Niederschlag aus und wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. ~ 90%.

Zu 0,01 mol hiervon in 40 ml Ether wurde anschließend bei 0 °C eine Lösung von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin¹ in 40 ml Ether getropft und anschließend bei 20 °C 20 h gerührt. Der Niederschlag wurde auf einer Fritte isoliert, zweimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Blaßgelbes, feinpulvriges Produkt. Ausb. 88%, Schmp. 124 °C.



MS: $m/e = 409$ (M^+) und Fragmentierungsprodukte.

Phenylglyoxylsäure-diphenylphosphid (**5**)

Phenylglyoxylsäure, hergestellt nach Glückmann¹⁸, wurde in Abänderung einer Vorschrift von Acreé¹⁹ mit einem Überschuß von SOCl₂ 6 h bei 50 °C erwärmt und anschließend das Phenylglyoxylsäurechlorid durch Destillation mit 44% Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Säure, isoliert. 0,005 mol hiervon, gelöst in 20 ml Ether, wurde bei –78 °C im Laufe von 2 h mit 0,005 mol Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin versetzt und dann noch 20 h bei –78 °C gerührt. Der ausfallende Niederschlag von **5** wurde abfiltriert, mit

* Nach der von Schumann und Roesch angegebenen Darstellungsvorschrift für **1** in Hexamethylphosphorsäuretriamid¹⁷ erhielten wir nur ein Produkt, das noch kleine Reste dieses Lösungsmittels enthielt, die bei der anschließenden Umsetzung mit Oxalylchlorid störende Nebenreaktionen ergaben.

Ether gewaschen und trocken gesaugt. Hellrotes, feines Pulver. Ausb. 55%, Schmp. 87°.

$C_{20}H_{15}O_2P$ (318,3). Ber. C 75,46, H 4,72, P 9,75.
Gef. C 74,6, H 4,80, P 9,68.

MS: $m/e = 318 (M^+)$ und Fragmentierungsprodukte.

Literatur

- ¹ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- ² K. Issleib und O. Löw, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 241 (1966).
- ³ E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, Acta Cryst. **7**, 588 (1954).
- ⁴ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. **110**, 1159 (1977).
- ⁵ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta Cryst. **6**, 831 (1953).
- ⁶ Documentation of Molecular Spectroscopy, Formula List I—X (1967).
Butterworth — Verlag Chemie.
- ⁷ D. R. Lide und D. E. Mann, J. Chem. Phys. **29**, 914 (1958).
- ⁸ J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799.
- ⁹ A. G. Brook, R. Kivisikk und G. E. LeGrow, Canad. J. Chem. **43**, 1175 (1965).
- ¹⁰ H. Bock, H. Alt und H. Seidl, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 355 (1969).
- ¹¹ D. Fenske, Chem. Ber. **112**, 363 (1979).
- ¹² S. Evans, J. C. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner und J. P. Maier, J. Chem. Soc. Faraday Soc. Trans. 2, **1972**, 905.
- ¹³ L. S. Khaikin, L. G. Andruskaya, O. E. Grikina und L. V. Vilkow, J. Mol. Structure **37**, 237 (1977).
- ¹⁴ H. J. Becher und H. Prokscha, unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation
H. Prokscha, math.-nat. Fakultät der Universität Münster, 1979.
- ¹⁵ T. Osaki, J. Otera und Y. Kawasaki, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 1803 (1973).
- ¹⁶ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **100**, 692 (1967).
- ¹⁷ H. Schumann und L. Rösch, J. Organomet. Chem. **55**, 257 (1973).
- ¹⁸ C. Glückmann, Mh. Chem. **10**, 770 (1889).
- ¹⁹ J. Acrée, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 393 (1913).