

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

TETRAPHENYLDIPHOSPHIN ALS BROENSTEDT-BASE

Norbert Kuhn^a, Joanna Fahl^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland

To cite this Article Kuhn, Norbert and Fahl, Joanna(1998) 'TETRAPHENYLDIPHOSPHIN ALS BROENSTEDT-BASE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 143: 1, 245 — 247

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808045501

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808045501>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Short Communication

TETRAPHENYLDIPHOSPHIN ALS BROENSTEDT-BASE

NORBERT KUHN* und JOANNA FAHL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle
18, D-72076 Tübingen, Deutschland*

(Received 13 October, 1998)

The reaction of $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ (**1**) with HCl gives the diprotonated species $[\text{Ph}_2\text{P(H)-P(H)Ph}_2]\text{Cl}_2$ (**2**) as a pyridine resistant colourless solid, which could be identified by elemental analysis and ^{31}P -NMR spectroscopy.

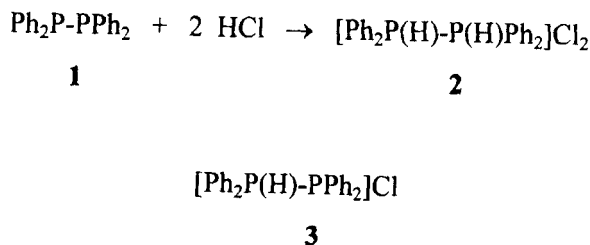
Keywords: Phosphorus; protonation; NMR spectroscopy; Tetraphenyldiphosphin

Die gegenüber Triphenylphosphan deutlich erhöhte Nucleophilie von Tetraphenyldiphosphin (**1**) ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[1] Beobachtungen in Zusammenhang mit der Reduktion von Chlordiphenylphosphan^[2] haben uns zur Untersuchung der nach unserer Kenntnis bislang nicht beschriebenen Reaktion von **1** mit Chlorwasserstoff veranlaßt.

Tetraphenyldiphosphan (**1**) reagiert in Tetrahydrofuran mit überschüssigem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur zu einer Lösung, in der neben Diphenylphosphan, Chlordiphenylphosphan und **1** eine weitere Komponente (**2**) ^{31}P -NMR-spektroskopisch ($\delta = 22.8$, $^1\text{J} [\text{P,H}] = 481 \text{ Hz}$) nachgewiesen werden kann. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein nunmehr in Tetrahydrofuran unlöslicher farbloser Feststoff, dessen Lösung in Pyridin im ^{31}P -NMR-Spektrum nunmehr ausschließlich das Signal bei $\delta = 22.8$ aufweist. Die Elementaranalyse von **2** entspricht der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{P}_2$ ($\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$). Die Kopplungskonstante liegt im Normbereich der für Phosphonium-Salze,

* Corresponding Author.

beispielsweise Ph_3PH^+ ($J = 480 \text{ Hz}$), beobachteten Werte.^[3] Die Verschiebung des Gleichgewichts durch Entfernen der überschüssigen Säure deckt sich mit dem zuvor bei der Synthese von **1** aus Ph_2PCl und Ph_2PH beobachteten Befund; hierbei wird durch gleichzeitige thermische Belastung die Überführung der dort nicht nachgewiesenen Zwischenstufe **2** in **1** erreicht.^[4] Die HCl-Eliminierung aus **2** beobachten wir im festen Zustand ab ca. 70°C . Im präparativen Maßstab erfolgt die Synthese von **2** vorteilhaft durch die Umsetzung von **1** mit stöchiometrischen Mengen an Pyridin-Hydrochlorid in Pyridin.



Versuche zur Synthese von $[\text{Ph}_2\text{P-P(H)Ph}_2]\text{Cl}$ (**3**) durch Protonierung von **1** mit stöchiometrischen Mengen an HCl blieben ohne Erfolg. In keinem Fall konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum das dieser Verbindung^[5] zugeordnete Signal bei $\delta = 33.6$ beobachtet werden. Zu unserer Überraschung verhielt sich **2** auch gegenüber **1** in Lösung bei Raumtemperatur inert; erst oberhalb 60°C konnte ein Abbau, u.a. durch Spaltung der P-P-Bindung, festgestellt werden. Die zuvor postulierte^[5] geringe Broenstedt-Basizität von **1** scheint durch die Resistenz von **2** gegenüber Pyridin widerlegt.

Angesichts der von uns beschriebenen Bildung und Stabilität von **2** sollten zuvor berichtete Ergebnisse zur Reaktion von Ph_2PCl mit $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ ⁵ sowie zur Protonierung von $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$ ^[6] überprüft werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln Unter Schutzgas durchgeführt. **1** wurde durch Reduktion von Ph_2PCl mit Kalium in Tetrahydrofuran erhalten.

(**2**): Eine Lösung von 1.48 g (4 mmol) **1** in 15 ml Pyridin wird mit 0.92 g (8 mmol) Pyridin-Hydrochlorid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand je zweimal mit 10 ml Diethylether und 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 1.65 g (93%), farbloser Feststoff. – ^{31}P -NMR ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 19.9$ (d), $J(^{31}\text{P},^1\text{H}) = 481$ Hz. – $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (443.29): ber. C 65.03, H 5.00, Cl 16.00, gef. C 64.91, H 4.89, Cl 15.84.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Vgl. hierzu F. Hartley (Hrsg.), „The Chemistry of Organophosphorus Compounds“, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- [2] N. Kuhn, J. Fahl und M. Steimann, *Z. anorg. allg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [3] W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871 (1958).
- [4] Vgl. hierzu S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, „NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen“, Band 3, Georg Thieme, Stuttgart, 1993.
- [5] D. Hunter, J. K. Michie, J. A. Miller und W. Stewart, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **10**, 267 (1981).
- [6] F. Seel und K.-D. Vellemann, *Chem. Ber.*, **104**, 2967 (1971).