Funktionelle Trimethylphosphinderivate, VIII [1] Phosphoniumsalze, Oxide und Sulfide von Tetraorganodiphosphinomethanen, $R_2PCH_2P(CH_3)_2$

Functional Derivatives of Trimethylphosphine, VIII [1]
Phosphonium salts, Oxides and Sulfides
of Tetraorganodiphosphinomethanes, $R_2PCH_2P(CH_3)_2$

Hans H. Karsch

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Z. Naturforsch. **34b**, 31–43 (1979); eingegangen am 8. September 1978

Phosphonium Salts, Oxides, Sulfides, NMR

Tetramethyldiphosphinomethane $(CH_3)_2PCH_2(CH_3)_2$ (**1a**) reacts with HCl/ether to form the mono- and bisquaternary salts $[(CH_3)_2PCH_2P(H)(CH_3)_2]Cl$ (**2**) and $[(CH_3)_2(H)PCH_2P(H)(CH_3)_2]Cl_2$ (**3**), respectively. The system **1a**/HCl, incorporating **1a**/**2**/**3**, represents a useful tool for studying the appearance of $X_nAA'X'_n$-spin type systems. These compounds are also prototypes for a variety of other mono- or bis-phosphonium salts, which are formed in the reactions of the diphosphines $(CH_3)_2PCH_2PR_2$ ($R = CH_3$, t-C_4H_9, C_6H_5) (**1a–c**) with $(CH_3)_2CO + HCl$, CH_3I, t-C_4H_9Br, C_6H_5COCl, $(CH_3)_2PCl$ and $Br(CH_2)_nBr$ ($n = 1, 2$). Heterocycles are not obtained. The dioxide **14** and the disulfide **15** are also described.

Some properties and spectroscopic data (IR, ^1H, ^{31}P and ^{13}C NMR) of 26 new compounds are reported and briefly discussed.

Einleitung

Die Darstellung der neuen methylenverbrückten Diphosphine $R_2PCH_2P(CH_3)_2$ ($R = CH_3$, t-C_4H_9, C_6H_5) (**1a–c**) [2] und die Untersuchung ihrer Eigenschaften als neue Liganden in Übergangsmetallkomplexen [3] machte es wünschenswert, einfache Derivate dieser Verbindungsklasse darzustellen. Auch diese sind wegen ihres difunktionellen Charakters und als neue Ligandsysteme bzw. als deren Vorstufen von Interesse, wobei insbesondere neue heterocyclische Systeme sowie Chelatliganden zugänglich sein sollten. Einige durch elektrophilen Angriff am Phosphor gebildeten Derivate werden (mit Ausnahme der Metallkomplexe) in diesem, durch nucleophilen Angriff am Wasserstoff des Brücken-C-Atoms erhältliche Verbindungen in einem weiteren Bericht [4] vorgestellt.

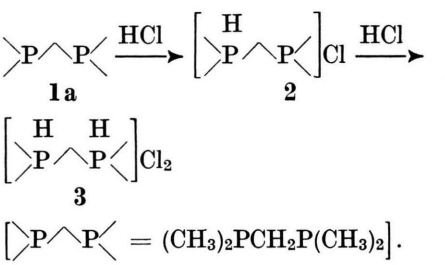
Aktuelles Interesse erfahren diese Arbeiten zusätzlich durch die von anderer Seite auf völlig unabhängigem Wege gleichzeitig erfolgte Darstellung von **1a** [5] und **1c** [6] bzw. $(C_6H_5)_2PCH_2\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}(CH_3)_2$ (**18**) [6], wobei ebenfalls die möglichen Ligandeigenschaften solcher Systeme im Vordergrund stehen [6]. Daneben sollte den Systemen auch aus NMR-spektroskopischer Sicht Bedeutung zukommen, weil über Verbindungen mit einer P–C–P-Gruppierung bisher nur vergleichsweise wenige und unvollständige Daten vorliegen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Hans H. Karsch, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, *D-8046 Garching*.

Quartärisierungsreaktionen

a) Reaktion mit Salzsäure

Erwartungsgemäß reagiert **1a** mit etherischer HCl je nach Stöchiometrie des Ansatzes zu den als kristalline Festkörper erhältlichen Salzen **2** und **3**.

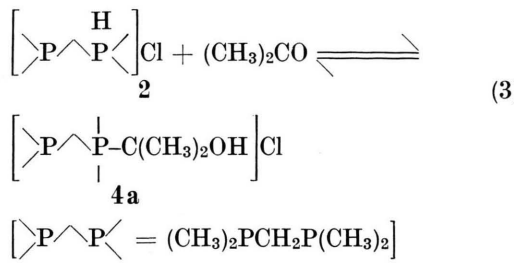


(1)

Ebenso läßt sich **2** aus **1a** und **3** darstellen (2). **3** sublimiert bei 60 °C/0,1 Torr, während aus **2** unter gleichen Bedingungen nur **3** im Sinne einer Rückreaktion (2) erhalten wird.

$$\mathbf{1a} + \mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{2} \qquad (2)$$

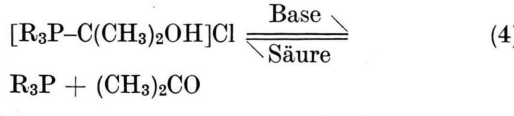
Im Mono-HCl-Addukt **2** befinden sich basisches und acides Zentrum in enger Nachbarschaft, worauf das dynamische Verhalten in Lösung (s. u.) beruht. **2** wird aus Methylenchlorid/Ether kristallisiert. Der Versuch, aus Aceton zu kristallisieren, scheitert, da nach (3) ein Addukt **4a** erhalten wird, das in schönen, wie **2** nach Phosphin riechenden, luftempfindlichen Kristallen anfällt.



(3)

Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als eine Verbindungsbildung von tertiären Phosphinen in saurer Lösung mit Aldehyden wohlbekannt, mit gesättigten Ketonen aber bisher kaum erwähnt ist. Lediglich die Addukte von $(C_2H_5)_3P$ und $(CH_3)_2(C_6H_5)P$ mit HCl/Aceton sind u.W. kurz beschrieben [7], eine eingehendere, vor allem spektroskopische Charakterisierung fehlt jedoch. Im Hinblick auf die interessanten Möglichkeiten zur Darstellung funktionalisierter Phosphoniumsalze und zu Vergleichszwecken haben wir auch das Addukt von $[HP(CH_3)_3]Cl$ mit Aceton, $[(CH_3)_3P\text{–}C(CH_3)_2OH]Cl$ (**5**) charakterisiert und spektroskopisch untersucht (s. u.).

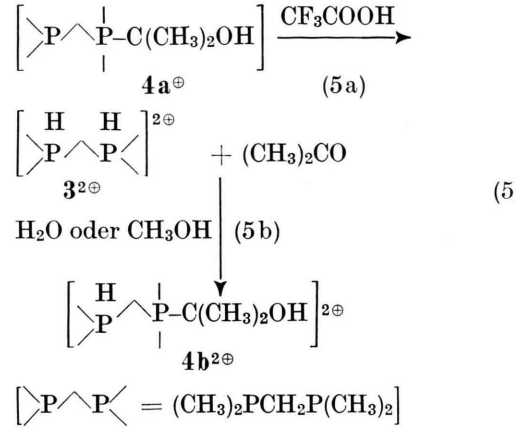
Die im Festzustand recht stabilen Addukte sind entsprechend Lit. [7] gegen Basen instabil und bilden gem. (4) das Ausgangsphosphin zurück.



(4)

Nach NMR-Messungen geben Lösungen von **5** in Methanol nur bei längerem Erwärmen auf +65 °C langsam Aceton ab (welches aus der Lösung entweicht), während bei Raumtemperatur keine Dissoziation zu beobachten ist. Gegen Säuren ist die Verbindung stabil. In CF_3COOH gelöst wird kein Aceton freigesetzt. Im Gegensatz hierzu liegt **4a** in Lösung (Methanol, Chloroform) im Gleichgewicht mit **2** und Aceton vor (Gl. (3)) welches bei Temperaturerhöhung nach links verschoben wird (in $CDCl_3$: bei +30 °C ~5%, bei +70 °C: ~25% **2**).

In CF_3COOH gelöst wird **4a** vollständig in Aceton und **3** zerlegt (5a).

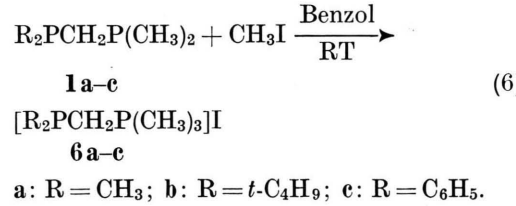


(5)

Auf Zugabe der „Basen" H_2O oder CH_3OH stellt sich ein Gleichgewicht ein, das bei $CF_3COOH:H_2O$ ~1:2 weitgehend auf der Seite von **4b** liegt (**4b**:**3** ~9:1) (Gl. (5b)). Ein Bis-Acetonaddukt wird dagegen nicht gefunden. **4b** wurde nicht isoliert, sondern nur ^1H- und ^{31}P–NMR-spektroskopisch charakterisiert.

b) Reaktionen mit Methyliodid

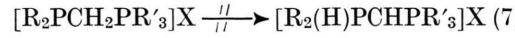
Während die Reaktion der Diphosphinomethane **1a–c** mit CH_3I in Substanz mit hoher Wärmetönung schwer kontrollierbar abläuft, lassen sich in benzolischer Lösung bei stöchiometrischem Ansatz die Monoquartärisierungsprodukte fassen (6).



(6)

a: R = CH_3; **b**: R = t-C_4H_9; **c**: R = C_6H_5.

Die kristallinen Substanzen **6a–c** sind gut in Methylenchlorid löslich und lassen sich so leicht von Verunreinigungen, vor allem **9a–c** (s.u.) abtrennen. Es findet sich kein Hinweis auf eine prototrope Umlagerung (7) zu ylidischen Isomeren.



(7)

Verbindungen vom Typ **6** sind gute Komplexbildner, wie am Beispiel einer Ligandsubstitution (8) gezeigt werden kann.

$$2\,L_2NiCl_2 + 2\,L'I \xrightarrow{\text{Ether}} [L'_2NiCl_2]Cl_2 + L_3NiI_2 + L \qquad (8)$$

(6a above L'I; 7 below $[L'_2NiCl_2]Cl_2$)

$(L = P(CH_3)_3;\ L' = [(CH_3)_3PCH_2P(CH_3)_2]^{\oplus})$

Treibende Kraft ist hierbei die gegenüber **6a** noch stark verringerte Löslichkeit von **7** in Ether. In polaren Solventien ist **7** ausgezeichnet löslich. Hierbei findet in DMSO- (blau) und verdünnten CH_3OH- oder H_2O-Lösungen (grün) eine vollständige Dissoziation gem. (9) statt (NMR).

$$7 + x \cdot \text{Solvens} \rightarrow [Ni(\text{Solvens})_x]^{2\oplus} + 2\,Cl^{\ominus} + 2\,[(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_3]Cl \qquad (9)$$

Aus orange gefärbten, warm gesättigten Lösungen von **7** in Methanol läßt sich dieses aber in Form oranger Kristalle auskristallisieren. Einfaches Abziehen des Lösungsmittels oder Kühlen auf —78 °C liefert dagegen einen grünen Feststoff, der noch Methanol enthält und erst beim Erwärmen auf 100 °C i. Vak. wieder in die orange Form übergeht.

Die Phosphin-Phosphoniumnatur von **6a–c** läßt sich auch z. B. zur einfachen Darstellung von Phosphoryliden des Typs $(CH_3)_3P{=}CH{-}PR_2$ nutzen. Exemplarisch wurde die Darstellung von $(CH_3)_3P{=}CH{-}P(CH_3)_2$ (**8**) [8], durchgeführt, wobei als Ausgangsmaterial das auf anderem Weg erhaltene Bromid **6a'** (s. u.), eingesetzt wurde.

$$\underset{\mathbf{6a'}}{[(CH_3)_3PCH_2P(CH_3)_2]Br} + NaNH_2 \xrightarrow[-NH_3,\ -NaBr]{\text{THF}} \underset{\mathbf{8}}{(CH_3)_3P{=}CH{-}P(CH_3)_2} \qquad (10)$$

Mit weiterem Methyliodid erhält man aus **6a–c** in Methanol die kristallinen Diquartärsalze **9a–c** (11).

$$\underset{\mathbf{6a\text{–}c}}{[R_2PCH_2P(CH_3)_3]I} + CH_3I \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\mathbf{9a\text{–}c}}{[R_2(CH_3)PCH_2P(CH_3)_3]I_2} \qquad (11)$$

a: $R = CH_3$; **b**: $R = t\text{-}C_4H_9$; **c**: $R = C_6H_5$.

Das zu **9a** analoge Chlorid und Bromid, die einen einfachen Zugang zum „Doppelylid" $(CH_3)_3PCP(CH_3)_3$ [9] ermöglichen, wurden bereits beschrieben [9]. Alle Salze lösen sich gut in CF_3COOH. Aus diesen Lösungen, die sich nach einigen Tagen gelb färben, kristallisieren im Verlauf mehrerer Wochen dunkelrote bis schwarze, glänzende Kristalle der Triiodide, die sich in Alkohol oder Aceton mit gelber Farbe lösen: Aus **9a** bildet sich z. B. $[(CH_3)_3PCH_2P(CH_3)_3](I_3)_2$. Zum Vergleich wurde $[(CH_3)_4P]I$ herangezogen, das in CF_3COOH-Lösung ebenfalls langsam schwarze Kristalle bildet, die als $[(CH_3)_4P]I_3$ identifiziert werden können. Offenbar beeinflußt hierbei die Zersetzung der ins Gleichgewicht eingehenden HI in I_2 und H_2 die Reaktion.

Die hohe sterische Belastung in **9b** scheint die Grenze des Möglichen aufzuzeigen, die dann bei der Reaktion von **6b** mit $t\text{-}C_4H_9Br$ überschritten wird.

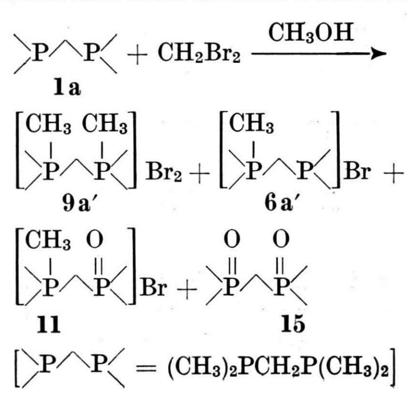
$$\mathbf{6b} + t\text{-}C_4H_9Br \xrightarrow[-CH_2=C(CH_3)_2]{CH_2Cl_2} \underset{\mathbf{10}}{[(t\text{-}C_4H_9)_2(H)PCH_2P(CH_3)_3]IBr} \qquad (11)$$

Das System weicht im Sinne von (11) durch Bildung von **10** und Abspaltung von Isobuten aus, eine Reaktionsweise, wie sie auch bei der versuchten Quartärisierung von $(t\text{-}C_4H_9)_3P$ mit $t\text{-}C_4H_9Br$ beobachtet wird [10].

c) *Reaktion mit difunktionellen Halogeniden*

Ein interessanter Aspekt der Quartärisierung der Diphosphine sollte sich aus einer möglichen Ringbildung ergeben, die zu neuen heterocyclischen Systemen führen könnte. Deshalb wurde **1a** zunächst mit CH_2Br_2 umgesetzt.

Während bei der Umsetzung (1:1) ohne Lösungsmittel (ebenso wie mit CH_2Cl_2) nur ein nicht identifiziertes, farbloses, harzartiges Produkt erhalten wird, liefert die Reaktion in Methanol einen kristallinen Festkörper, der sich als Gemisch aus **9a'** (~5%), **6a'** (~75%), **11** (~15%) und **15** (~5%) erweist. Die Identifizierung gelingt nach Abtrennung von **9a'** und **15** (s. exp. Teil) spektroskopisch und durch Derivatisierung [vgl. (10) und (20)]; **6a'** und **11** wurden aber nicht in reiner Form isoliert.



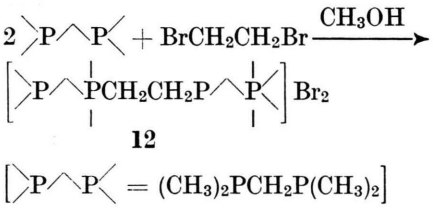
(12)

Dieser Befund war zunächst unerwartet und deshalb wurde das Verhalten von $P(CH_3)_3$ gegen CH_2Br_2 zum Vergleich herangezogen, wobei dieses Ergebnis seine Parallele findet (13) [11].

$$3\,(CH_3)_3P + CH_2Br_2 + 2\,CH_3OH \rightarrow 2\,[(CH_3)_4P]Br \cdot CH_3OH + (CH_3)_3PO \qquad (13)$$

Ein Weg, die Reaktion von **1a** mit CH_2Br_2 in einen Ringschluß einmünden zu lassen, ist nach den für $P(CH_3)_3$ gemachten Beobachtungen auch bei Anwendung modifizierter Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten.

Leichter sollte eine Ringbildung aber mit 1.2-Dibromethan erfolgen, wobei sich ein spannungsarmer Fünfring bilden könnte. Die Reaktion (14) zeigt jedoch, daß auch hier keine Tendenz zur Ringbildung vorhanden ist.



$$2\,>P\wedge P< + BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{CH_3OH} \left[>P\wedge PCH_2CH_2P\wedge P<\right]Br_2 \qquad (14)$$

12

$$\left[>P\wedge P< = (CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2\right]$$

Das gut kristallisierende **12** wird auch gebildet, wenn die Reaktion in unpolarem Medium (Toluol) und $BrCH_2CH_2Br$-Überschuß ausgeführt wird.

d) Reaktion mit Benzoylchlorid

Beim Stickstoffanalogen zu **1a** führt die Quartärisierung mit Acylhalogeniden bekanntlich glatt zu $[(CH_3)_2NCH_2]X$ [12].

$$(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2 + RCOX \rightarrow [(CH_3)_2NCH_2]X + RCON(CH_3)_2 \qquad (15)$$

Die Reaktion mit der Phosphorverbindung **1a** ergibt jedoch nicht das analoge Produkt, da das primär gebildete Phosphoniumsalz eine erhöhte Stabilität aufweist, so daß **13** isolierbar ist.

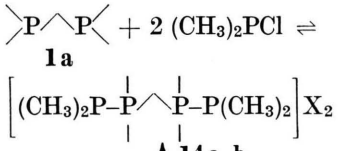
$$\underset{\mathbf{1a}}{(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2} + C_6H_5COCl \xrightarrow{C_6H_6} \underset{\mathbf{13}}{[(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2(COC_6H_5)]Cl} \qquad (16)$$

Die Substanz, die als weißes Pulver anfällt, zersetzt sich beim Erwärmen im Festzustand und besonders in Lösung rasch unter Gelbfärbung, ohne daß definierte Zersetzungsprodukte faßbar wären.

e) Reaktion mit Halogenphosphinen

Die Darstellung von **1a** aus $(CH_3)_2PCl$ und $LiCH_2P(CH_3)_2$ [2] reagiert auf Abweichungen von den stöchiometrischen Mengen mit empfindlichen Ausbeuteverlusten. Aus diesem Grund wurde die Reaktion von **1a** mit $ClP(CH_3)_2$ mit in die Untersuchungen einbezogen.

1a addiert zwei Äquivalente $ClP(CH_3)_2$ unter Bildung eines weißen, kristallinen Feststoffs **14a**, der auch bei der Reaktion von $(CH_3)_2PP(CH_3)_2$ mit CH_2Cl_2 (Reaktionszeit: *ca.* 6 Monate) erhalten wird. Beide Reaktionen sind unabhängig vom stöchiometrischen Ansatz. Auch das entsprechende Bromid wird so erhalten (Reaktionszeit: 6 Tage).



$$\underset{\mathbf{1a}}{>P\wedge P<} + 2\,(CH_3)_2PCl \rightleftharpoons \left[(CH_3)_2P\text{–}P\wedge P\text{–}P(CH_3)_2\right]X_2 \qquad (17)$$

$$\uparrow \mathbf{14a, b}$$

$$2\,(CH_3)_2PP(CH_3)_2 + CH_2X_2 \qquad (18)$$

$$\left[>P\wedge P< = (CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2\right]$$

a: X = Cl, **b**: X = Br.

Die sehr luftempfindlichen, kristallinen Feststoffe riechen stark nach $(CH_3)_2PX$. Sie sind im Vakuum überraschend sublimierbar, das Massenspektrum zeigt **1a** und $(CH_3)_2PCl$ bzw. $(CH_3)_2PBr$ als ionische Bruchstücke. In unpolaren Solventien sind **14a, b** unlöslich.

Reaktion mit Chalkogenen

a) Reaktion mit Sauerstoff

Die große Luftempfindlichkeit der Diphosphinomethane ist bei **1a** am stärksten ausgeprägt. Auch im Überschuß reagiert es mit trockener Luft rasch zum Dioxid **15** [13,22].

$$\underset{\mathbf{1a}}{(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2} + O_2 \xrightarrow{\text{Pentan}} \underset{\mathbf{15}}{(CH_3)_2P(=O)CH_2P(=O)(CH_3)_2} \qquad (19)$$

Die sehr hygroskopische Verbindung wird aus Ether/Aceton in Form farbloser Nadeln erhalten. Ein wasserhaltiges Produkt wurde schon früher auf ganz anderem Weg dargestellt [14], ein weiterer angeblicher Syntheseweg für **15** führt gem. Lit. [15]

zu einer Flüssigkeit, die offensichtlich mit **15** nicht identisch ist.

Die rasche Reaktion mit Sauerstoff unterscheidet die Diphosphine $(CH_3)_2P(CH_2)_nP(CH_3)_2$ (n = 0–3) auffallend vom $P(CH_3)_3$, welches (in reiner Form) nur vergleichsweise langsam zum $(CH_3)_3PO$ oxidiert wird. Wird ein Reaktionszentrum von **1a** blockiert, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit der von $P(CH_3)_3$ vergleichbar. So reagiert $[(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_3]Br$ (**6a'**) in Lösung auch nach Tagen nicht merklich mit Luftsauerstoff. Bei Zugabe von H_2O_2/H_2O erfolgt jedoch rasche Bildung von **11**.

$$\underset{\mathbf{6a'}}{[(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_3]Br} + H_2O_2 \rightarrow \left[\underset{\mathbf{11}}{(CH_3)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}CH_2P(CH_3)_3}\right]Br \qquad (20)$$

Diese Reaktion diente zur NMR-spektroskopischen Identifizierung von **11** im Produktgemisch mit **6a'** aus der Reaktion von **1a** mit CH_2Br_2 [vgl. (12)]. **11** wurde aber ebenso wie **6a'** dabei nicht isoliert.

Das Dioxid **15** und besonders sein Anion $[(CH_3)_2P(O)–CH–P(O)(CH_3)_2]^{\ominus}$ sind potentiell Chelatliganden [16a, b] wobei eine interessante Analogie zum Verhalten von $(CH_3)_3P=C=P(CH_3)_3$ [17] zu erwarten ist.

b) Reaktion mit Schwefel

Ebenfalls als Chelatliganden haben Verbindungen des Typs $R_2P(S)–(CH_2)_n–P(S)R_2$ schon großes Interesse gefunden [6, 16c]. Unter anderem wurde auch $(C_2H_5)_2P(S)–CH_2–P(S)(C_2H_5)_2$ bereits beschrieben [18]. **1a** reagiert mit Schwefel in Benzol rasch zu **16**, das wie **15** in farblosen Nadeln anfällt und aus Methanol umkristallisiert werden kann.

$$\underset{\mathbf{1a}}{(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2} + 1/4\ S_8 \xrightarrow{C_6H_6} \underset{\mathbf{16}}{(CH_3)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}CH_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}(CH_3)_2} \qquad (21)$$

Die guten Ligandeigenschaften von **16** wurden in der Reaktion mit $ZnCl_2$ und CuCl bestätigt, wobei **17a, b** als farblose, schwerlösliche Festkörper anfallen.

$$\underset{\mathbf{16}}{(CH_3)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}CH_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}(CH_3)_2} \xrightarrow{CH_3OH} \begin{cases} \xrightarrow{+\,ZnCl_2} \underset{\mathbf{17a}}{(CH_3)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}CH_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}(CH_3)_2 \cdot ZnCl_2} \\ \xrightarrow{+\,CuCl} \underset{\mathbf{17b}}{(CH_3)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}CH_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}(CH_3)_2 \cdot CuCl} \end{cases} \qquad (22)$$

Als Fünfring-Chelatbildner wären die Monosulfide, z. B. $(CH_3)_2PCH_2P(S)(CH_3)_2$, von Interesse. Es gelingt aber auch bei großem Diphosphinüberschuß und unter Variation der Reaktionszeiten nicht, dieses nachzuweisen. Aus **1c** wird dagegen auf diesem Weg ein Monosulfid **18** erhalten, wobei der Schwefel ausschließlich an den methylierten Phosphor gebunden wird.

$$\underset{\mathbf{1c}}{(C_6H_5)_2PCH_2P(CH_3)_2} + 1/8\ S_8 \xrightarrow{C_6H_6} \underset{\mathbf{18}}{(C_6H_5)_2PCH_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}(CH_3)_2} \qquad (23)$$

Monosulfide von anderen Diphosphinomethanderivaten sind bekannt [13], und **18** wurde nach Abschluß unserer Untersuchungen auch von anderer Seite beschrieben [6] (daneben auch z. B. $(C_6H_5)_2P(S)CH_2P(S)(CH_3)_2$ [6, 16] u. a.). Wir testeten die Ligandeigenschaften von **18** am Beispiel von $PdCl_2$: Dabei wird zwar ein stabiler Komplex $(CH_3)_2P(S)CH_2P(C_6H_5)_2 \cdot PdCl_2$ (**19**) gebildet, eine Reindarstellung gelang aber nicht.

Spektren

a) Infrarotspektren

Die verschiedenen PCH-Funktionsgruppen, wie z. B. $(CH_3)_2PCH_2$-, $(CH_3)_3\overset{\oplus}{P}CH_2$-, $(CH_3)_2(R)\overset{\oplus}{P}CH_2$-, $(CH_3)_2\overset{\overset{X}{\|}}{P}CH_2$- geben sich durch typische Bandenzahlen und -lagen zu erkennen und ermöglichen so

Tab. I. Charakteristische IR-Frequenzen (Nujol).

Verbindung Nr.	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
5	3120 st, br	νO–H
4a	3100 st, br	νO–H
3	2470 m, 2400 m	νP–H
2	2305 st, br	νP–H
10	2245 st, br	νP–H
13	1656 sst	νC=O
11	1200 st	νP=O
15*	1176 sst, 1158 sst	νP=O
16	578 st, 551 st	νP=S
17a	553 m, 535 st	νP=S
17b	555 m, 533 st	νP=S
18	570 st	νP=S
19	519 st	νP=S
7	416 m	νNi–Cl
17a	310 sst, 293 sst	νZn–Cl
17b	240 st	νCu–Cl

* Lit. [14]: νP=O: 1169 cm^{-1}.

ihre Identifizierung. Die Daten für die übrigen funktionellen Gruppen sind in Tab. I zusammengefaßt. Aufmerksamkeit verdienen insbesondere Lage und Aufspaltung der νP=O- und νP=S-Valenzschwingungen, wobei letztere bei der Komplexbildung in der für $(CH_3)_3P{=}S$ und $(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$ [19] typischen Weise die Donorfunktion des Schwefels anzeigt. Die M–Cl-Valenzschwingung beweist für den Nickelkomplex **7** eine *trans*-planare, für den Zinkkomplex **17a** eine tetraedrische Ligandanordnung, während der Kupferkomplex **17b** wahrscheinlich als

$\{[(CH_3)_2P(S)CH_2P(S)(CH_3)_2]_2Cu\}[ClCuCl]$ vorliegt.

b) Massenspektren

Die Flüchtigkeit des Dioxids **15** und der Sulfide **16** und **18** ist ausreichend zur Aufnahme eines Massenspektrums, das in allen Fällen ebenso wie bei den ergänzend aufgenommenen Spektren con **1a–c** das Molekülion als intensivsten Peak zeigt. Auch **14a, b** sind leicht sublimierbar, ihr Spektrum weist aber nur die nach dem Gleichgewicht (17) zu erwartenden Bestandteile $(CH_3)_2PX$ (X = Cl, Br) und $(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2$ sowie deren Fragmente nach. Für ein mögliches (und *in Lösung* möglicherweise existierendes) Dissoziationsprodukt $(CH_3)_2PP(CH_3)_2$ wird dagegen kein Peak beobachtet.

c) ^{1}H-NMR-Spektren

Zur Konstitutionsermittlung der Verbindungen dienten hauptsächlich die ^{1}H- und ^{31}P–NMR-Spektren, daneben in einigen Fällen auch die ^{13}C–NMR-Spektren. Zu Vergleichszwecken wurden **1a–c** in die Messungen einbezogen.

Die ^{1}H–NMR-Spektren sind in Tab. II aufgeführt. Die getroffenen Zuordnungen wurden durch Datenvergleich, Intensitätsmessung und selektive ^{31}P-Entkopplung sowie in speziellen Fällen durch Deuteriummarkierung gesichert. Die stark temperaturabhängigen Spektren von **14a, b** in diversen polaren Lösungsmitteln wurden wegen ihrer Unübersichtlichkeit nicht ausgewertet, das Spektrum von **13** enthält mit zunehmender Meßdauer wachsende, weitere Signale, die auf Zersetzungsvorgängen beruhen (s.o.). Die ^{1}H- und ^{31}P–NMR-Spektren von **7** zeigen nur bei höherer Temperatur (über 0 °C) scharfe Linien, wobei diese dem freien Liganden (≙**6a**) zuzuordnen sind. Grundsätzlich nicht beobachtbar ist die P–H-Resonanz von **2**, **3** und **10**; allerdings macht sich diese Funktion in $CD_3O\underline{D}$ durch ein entsprechend intensives $CD_3O\underline{H}$-Signal bemerkbar. Einem solchen H/D-Austausch in CD_3OD unterliegt auch die P–CH_2–P-Funktion, und zwar entsprechend dem abnehmend aciden Charakter in der Reihenfolge **9c** > **9a** ~ **9b** ~ **10** ~ **3** > **11** > **6c** ~ **6a** ~ **6b** ~ **2** ~ **4a** ~ **12** ~ **13** > **16** ~ **15** > **18** > **1c** > **1a** ~ **1b** mit abnehmender Geschwindigkeit. Bei **1a** ist dieser Austausch erst nach *ca.* 20 Tagen beendet (Raumtemperatur). Eine entsprechende Abstufung zeigt die chemische Verschiebung der Methylenprotonen, die mit +5,10 ppm bei **9c** ihren höchsten Wert erreicht. Der rasche Platzwechsel des Phosphoniumprotons wird am besten am Beispiel der Verbindungen **1a**/**2**/**3** demonstriert:

Während das Spektrum von **2** bei −65 °C (Abb. 1a) einer Struktur mit lokalisiertem Proton entspricht (in $CDCl_3$): $^3J\underline{H}PC\underline{H}_3$ = 5,6 Hz, $^3J\underline{H}PC\underline{H}_2$ = 4,5 Hz), setzt beim Erwärmen ein zunehmend rascher Austausch ein, der schließlich alle Resonanzen als gemittelte Signale erscheinen läßt (Abb. 1b–e). Die entnommenen Werte für δPCH_3, δPCH_2 und deren Kopplungskonstanten sind die Mittelwerte aus den entsprechenden Werten von **1a** und **3**, wobei im Falle der PCH_3-Resonanz jedoch $N = |J_{AX} + J_{AX'}|$ für $X_nAA'X'_n$-Spinsysteme [20] einzusetzen ist. Auch beliebige Mischungen von **1a** und **3** ergeben Werte, die entsprechend den Molprozenten auf einer Geraden liegen (Abb. 1). Umgekehrt läßt sich so nicht nur der Gehalt beliebiger Mischungen **1a**/**3** bestimmen,

sondern das auch bisher nicht bekannte relative Vorzeichen $^2J\mathrm{PCH_2}$ in **1a** (bei positivem Wert in **3**: negativ). Ebenso wird N negativ. Damit erscheint dieses System in allen möglichen Formen eines $X_nAA'X'_n$-Spinsystems [20] innerhalb der durch **1a** (1:2:1 Triplett) und **3** („filled-in" Dublett) vorgegebenen Grenzen.

Qualitativ werden in CD_3OD und $CDCl_3$ etwa die gleichen Beobachtungen gemacht. In CF_3COOH sind dagegen $^2J\mathrm{PCH_2}$ und N von **3** größer als in den genannten Lösungsmitteln (s. Tab. II) und die chemischen Verschiebungen sind bei allen Verbindungen lösungsmittelsensitiv.

$X_nAA'X'_n$-Spinsysteme sind auch in den Spektren der anderen „symmetrischen" Verbindungen enthalten, also **9a**, **15**, **16** (sowie dessen Komplexe) und **12**, wobei bei letzterem gleich drei dieser Spinsysteme verwirklicht sind. Alle übrigen, nicht einem symmetrischen Spinsystem zugehörigen Signale können nach 1. Ordnung interpretiert werden, wo-

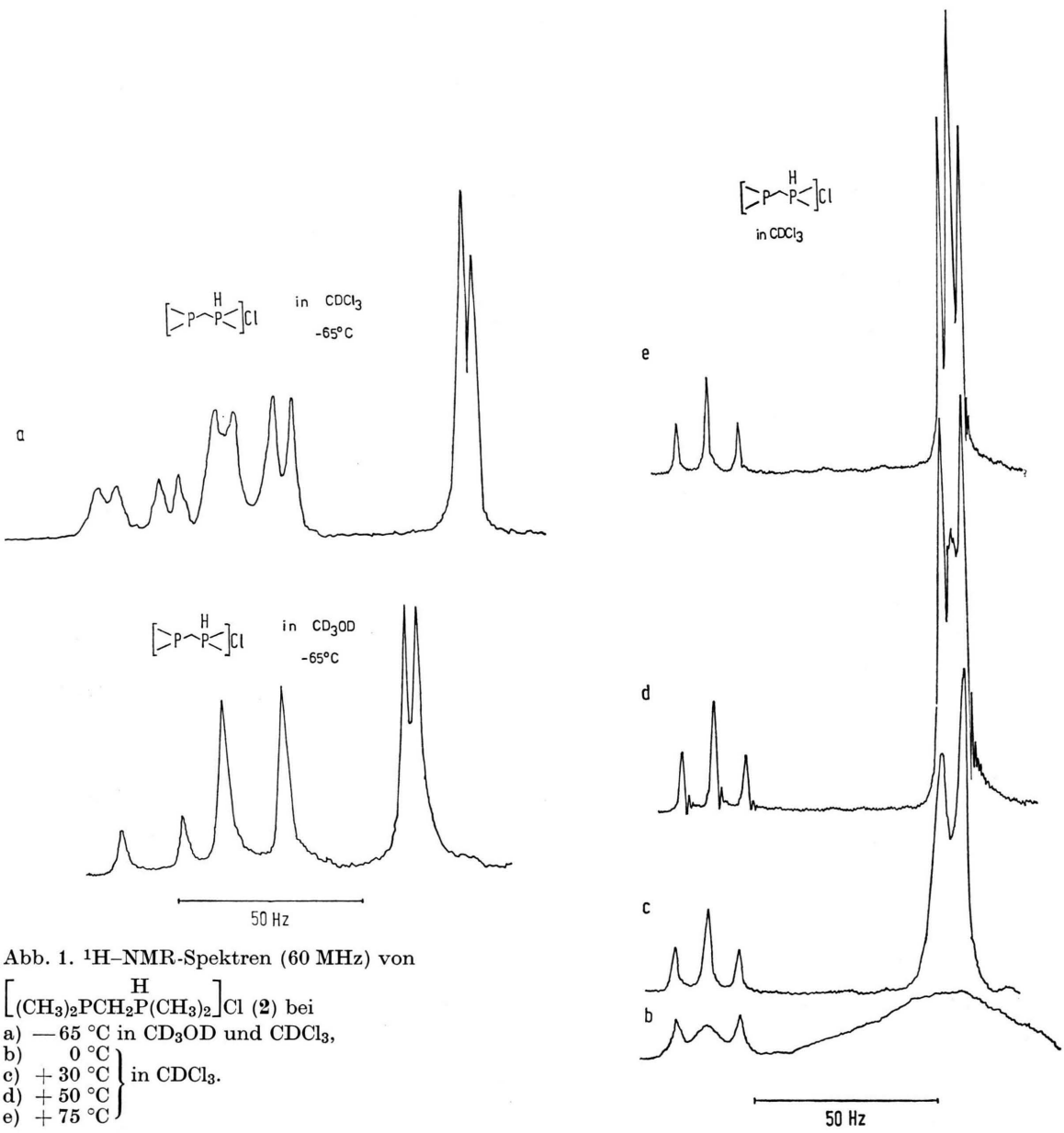


Abb. 1. ^{1}H–NMR-Spektren (60 MHz) von $\left[\begin{matrix}\mathrm{H}\\(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{PCH_2P}(\mathrm{CH_3})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl}$ (**2**) bei
a) −65 °C in CD_3OD und $CDCl_3$,
b) 0 °C
c) +30 °C
d) +50 °C
e) +75 °C
} in $CDCl_3$.

Tab. II. ^{1}H-, {^{1}H}^{31}P- und {^{1}H}^{13}C-NMR-Daten[a] (δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz; + 35 °C, TMS ext.

Nr.	Verbindung*	Lösungsmittel	^{1}H δP_ACH_3 ($^2J\underline{P}C\underline{H}_3$)	δP_BCH_3 ($^2J\underline{P}C\underline{H}_3$)	$\delta P_ACH_2P_B$ ($^2J\underline{P}_AC\underline{H}_2/^2J\underline{P}_BC\underline{H}_2$)
1a	$>P_A\diagup\diagdown P_A<$	C_6D_6	1,32't' (3,0)[b]		1,40 t (0,9)
1b	$>P_A\diagup\diagdown P_B(t\text{-}C_4H_9)_2$[d,e]	C_6H_6	1,35 d (3,4)		1,55 dd (3,0/1,2)
1c	$>P_A\diagup\diagdown P_B(C_6H_5)_2$[f,g]	C_6D_6	0,94 d (3,4)		2,01 dd (1,5/0,7)
2	$\left[>P_A\diagup\diagdown\overset{H}{P_B}<\right]Cl$[h,i]	CD_3OD	1,52 d (3,2)	2,26 d (16,4)	2,77 d (0/14,4)
2	,, [i,j]	CD_3OD	1,88't' (5,6)[b]		2,76 t (8,6)
3	$\left[>\overset{H}{P_A}\diagup\diagdown\overset{H}{P_A}<\right]Cl_2$	CD_3OD	2,42'd' (14,8)[b]		3,96 t (17,4)
3	,,	CF_3COOH	2,26'd' (15,6)[b]		3,71 t (18,0)
4a	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_BC(CH_3)_2OH\right]Cl$[m,n,o]	$CDCl_3$	1,96 d (3,4)	2,70 d (13,8)	3,30 d (0/14,7)
4b	$\left[>\overset{H}{P_A}\diagup\diagdown P_BC(CH_3)_2OH\right]^{2\oplus}$[m]	CF_3COOH/D_2O	2,71 d (15,7)	2,61 d (14,3)	4,15 t (16,2/16,2)
5	$\left[\geq P_AC(CH_3)_2OH\right]Cl$[m,o]	CD_3OD	2,14 d (14,5)		
6a	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_B<\right]I$	CH_2Cl_2	2,03 d (3,6)	2,95 dd (14,6)[p]	3,55 d (0/15,6)
6b	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_B(t\text{-}C_4H_9)_2\right]I$[d]	CH_2Cl_2	2,95 d (14,1)		3,55 dd (0,1/15,9)
6c	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_B(C_6H_5)_2\right]I$[f,g]	CD_3OD	2,05 d (14,8)		3,53 d (0/16,1)
8	$>P_A\text{–}\overset{H}{C}\text{=}P_B<$[s]	C_6D_6	0,77 d (2,6)	1,32 dd (12,8)[q]	0,05 dd (4,3/13,5)
9a	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_A<\right]I_2$	CF_3COOH	2,76'd' (14,0)[b]		4,68 t (17,4)
9b	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_B(t\text{-}C_4H_9)_2\right]I_2$[d]	CF_3COOH	2,60 d (14,0)	2,38 d (11,4)	3,89 dd (18,5/13,2)
9c	$\left[>P_A\diagup\diagdown P_B(C_6H_5)_2\right]I_2$[t]	CF_3COOH	2,30 d (14,5)	3,17 d (13,7)	5,10 t (16,8/16,8)
10	$\left[>P_A\diagup\diagdown\overset{H}{P_B}(t\text{-}C_4H_9)_2\right]IBr$[d]	CF_3COOH	2,63 d (14,4)		3,93 t (15,5/15,5)
11	$\left[>P_A\diagup\diagdown\overset{O}{P_B}<\right]Br$	$CDCl_3$	3,02 d (15,1)	2,46 dd (13,8)[t]	4,71 dd (18,0/12,4)
12	$\left[>P_A\diagup P_B\diagdown\diagup P_B\diagup\diagdown P_A<\right]Br_2$[u,v]	$CDCl_3$	1,52 d (3,6)	2,30'đ' (14,2)[b]	2,87'đ'(0/15,7)[b]
13	$\left[>P_A\diagup\diagdown\overset{V}{P_B}(COC_6H_5)\right]Cl$[f]	CH_2Cl_2	2,08 d (3,6)	3,04 d (14,1)	3,59 d (0/14,7)
15	$>\overset{O}{P_A}\diagup\diagdown\overset{O}{P_A}<$	$(CD_3)_2CO$	1,74'd' (13,1)[b]		2,63 t (13,8)
16	$>\overset{S}{P_A}\diagup\diagdown\overset{S}{P_A}<$	$(CD_3)_2CO$	2,05'd' (13,1)[b]		3,04 t (13,8)
17a	$\left[>\overset{S}{P_A}\diagup\diagdown\overset{S}{P_A}<\right]ZnCl_2$	$(CD_3)_2SO$	2,40'd' (13,1)[b]		3,52 t (13,8)
17b	$\left[>\overset{S}{P_A}\diagup\diagdown\overset{S}{P_A}<\right]CuCl$	$(CD_3)_2SO$	2,50'd' (12,7)[b]		3,73 t (13,5)
18	$>\overset{S}{P_A}\diagup\diagdown P_B(C_6H_5)_2$[f,g]	C_6D_6	1,38 dd (13,3)[x]		2,65 d (0/14,0)
19	$\left[>\overset{S}{P_A}\diagup\diagdown P_B(C_6H_5)_2\right]PdCl_2$[f]	$(CD_3)_2SO$	2,39 d (13,0)		4,85 t (13,1/13,1)

* Abgekürzte Schreibweise, z.B. $>P\diagup\diagdown P< \triangleq (CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2$ *etc.*

[a] Verbindungen **7**, **14a**, **14b** s. Text, [b] $N = |{}^2JPCH + {}^4JP'CH|$ im $H_nPP'H'_n$-Spinsystem [20], d.i. der Abstand, der äußeren, intensivsten Linien des Pseudotripletts 't', Pseudodubletts 'd' und den dazwischenliegenden Übergangsformen đ, [c] $N = |{}^1JPC + {}^3JPC|$ im AA'X-Spinsystem [21], d.i. der Abstand der äußeren bzw. intensivsten Linien des Pseudoquintetts 'quin', Pseudotripletts 't', Pseudodubletts 'd' und der dazwischenliegenden Übergangsformen đ; bei **1a**: nur Singulett 's', [d] $\delta P_BCC\underline{H}_3(^3J\underline{P}CC\underline{H}_3)$: **1b**: 1,43d (11,2); **6b**: 1,98d (12,5); **9b**: 1,73d (17,4); **10**: 1,78d (18,3), [e] $\delta P_B{}^{13}\underline{C}CH_3(^1J\underline{P}_B\underline{C}/^3J\underline{P}_A\underline{C})$: 32,04dd (26,8/7,3); $\delta P_BC^{13}\underline{C}H_3(^2J\underline{P}_BC\underline{C})$: 30,63d (14,6)

bzw. 85% H_3PO_4 ext.).

^{31}P			^{13}C					
δP_A	δP_B	$^2J\underline{P}\underline{P}$	$\delta^{13}CH_3P_B$ ($^1J\underline{P}_A\underline{C}/^3J\underline{P}_B\underline{C}$)		$\delta^{13}CH_3P_B$ ($^1J\underline{P}_B\underline{C}/^3J\underline{P}_A\underline{C}$)		$\delta P_A{}^{13}CH_2P_B$ ($^1J\underline{P}_A\underline{C}/^1J\underline{P}_B\underline{C}$)	
—55,7 s			16,72's'[c]	(0)			36,25 t	(20,8)
—48,7 d	+ 17,2 d	109,0	16,99 dd	(17,1/9,8)			25,29 dd	(19,5/39,0)
—53,0 d	—23,1 d	104,0	16,39 dd	(14,7/9,8)			32,36 t	(24,0/24,0)
—54,2 d [k]	+ 2,7 d	61,0	15,32 dd	(9,8/7,3)	5,12 d	(56,2/0)	21,25 dd	(31,7/51,3)
— 3,5 s			7,44'd'[l,c]	(48,8)			15,74 t	(44,0)
— 1,3 s			7,30'd'[l,c]	(56,2)			14,20 t	(53,7)
—52,3 d	+ 36,7 d	45,8	15,56 dd	(12,2/7,3)	4,99 dd	(51,2/7,3)	19,77 dd	(34,2/44,0)
— 2,6 d	+ 38,6 d	21,4						
+ 35,5 s			5,34 d	(51,3)				
—53,6 d	+ 27,6 d	61,0	16,05 dd	(13,2/8,8)	10,24 dd	(58,4/3,7)	25,84 dd	(32,4/53,7)
+ 29,2 d	+ 14,2 d	80,2						
+ 27,7 d	—28,1 d	57,6	10,41 dd	(56,1/4,9)			23,41 dd	(51,3/31,7)
—59,9 d	+ 1,3 d	138,0						
+ 27,7 s		~ 20[r]	11,32'quin'	(65,9)[c]			19,41 t	(53,7)[s]
+ 31,2 d	+ 51,4 d	27,3						
+ 28,8 d	+ 18,7 d	19,2						
+ 27,0 d	+ 32,5 d	28,8						
+ 39,3 d	+ 27,3 d	16,8						
—53,4	+ 32,4	—[w]	15,89 dd	(12,5/6,6)	7,96'quin'·d	(54,4[c]/5,9)	23,75 d·'quin'	(33,1/51,5)[c]
—51,5 d	+ 32,9 d	48,0						
+ 34,9 s		~ 15[r]	23,89'd'	(74)[c]			31,69 t	(57)
+ 32,2 s		~ 15[r]	23,00'd'	(61)[c]			37,25 t	(44)
+ 33,7 s		~ 15[r]						
+ 35,3 s		~ 15[r]						
+ 33,1 d	—25,6 d	60,3	22,38 d	(56,1/0)			35,70 dd	(51,3/29,3)

[f] δC_6H_5: **1c**: 7,30m; **6c**: 7,85m; **9c**: 8,25m; **13**: 7,91m; **18**: 7,26m; **19**: 8,33m, [g] $\delta P^{13}\underline{C}_6H_5$: **1c**: 132m/129m; **6c**: 134m/131m; **18**: 134m/131m, [h] —65 °C, [i] ^{13}C in $CDCl_3$, [j] + 65 °C, [k] kein Signal (vermutlich zu breit), [l] s. Text, [m] $\delta PCC\underline{H}_3(^3J\underline{P}CC\underline{H}_3)$: **4a**: 2,29d (16,2); **4b**: 2,14d (18,5); **5**: 1,81d (16,1), [n] $\delta O\underline{H}$: 7,90s (br), [o] $C(CH_3)_2OH$: **4a**: $\delta P_B{}^{13}\underline{C}(^1J\underline{P}_B\underline{C})$: 68,96d (58,6); $\delta P_B C^{13}\underline{C}H_3(^2J\underline{P}C\underline{C})$: 24,73d (9,8); **5**: $\delta P^{13}\underline{C}(^1J\underline{P}C)$: 69,26d (63,5); $\delta PC^{13}\underline{C}H_3(^2J\underline{P}C\underline{C})$: 24,97d (7,3), [p] $^4J\underline{P}_ACP_BC\underline{H}$: 0,7, [q] $^4J\underline{P}_ACP_BC\underline{H}$: 0,7, [r] aus ^1H- bzw. ^{13}C-NMR-Spektrum, [s] $Cr(acac)_3$-Zusatz, [t] $^4J\underline{P}_ACP_BC\underline{H}$: 1,2, [u] $\delta P_BC\underline{H}_2C\underline{H}_2P_B'$: 3,13d (6,5)[b], [v] ^{13}C in CD_3OD; $\delta P_B{}^{13}\underline{C}H_2CH_2P_B'$ ($N^c/^3J\underline{P}_A\underline{C}$): 17,93 'quin' d (55,2[c]/6,6), [w] AA'BB'-Spinsystem, nicht näher analysiert, [x] $^4J\underline{P}_BCP_AC\underline{H}$: 1,0.

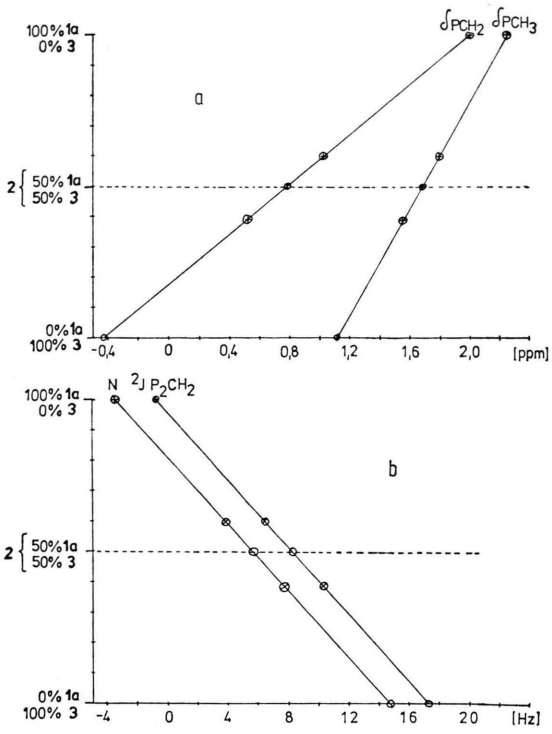


Abb. 2. Mischungen von $(CH_3)_2PCHP(CH_3)_2$ (**1a**) mit $[(CH_3)_2(H)PCH_2P(H)(CH_3)_2]Cl_2$ (**3**) in CD_3OD (+ 35 °C): Mol-% gegen

a) chem. Verschiebungen δPCH_3 und δPCH_2 [ppm] (Standard: CD_2HOD int.);

b) Kopplungskonstante $^2J\underline{P}_2C\underline{H}_2$ und $N = |^2J\underline{P}C\underline{H}_3 + {}^4J\underline{P}'CPC\underline{H}_3|$ [Hz].

bei nur Phosphor-Proton-Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Keine solche Kopplung zeigt das OH-Proton in **4a**, das mit seiner starken Tieffeldverschiebung seinen aciden Charakter und damit die Basenlabilität von **4a** belegt.

d) $\{^1H\}^{31}P$- und $\{^1H\}^{13}C$-NMR-Spektren

Wesentlich weniger lösungsmittelabhängig als die ^1H- sind die ^{13}C- und noch mehr die ^{31}P-NMR-Spektren. Das AA'BB'-Spinsystem von **12** gibt sich durch ein typisches Aufspaltungsmuster zu erkennen, es wurde nicht näher analysiert. Im Gegensatz zu den ^1H- und ^{31}P-Spektren lassen sich die ^{13}C-NMR-Spektren (Tab. II) nicht immer zweifelsfrei zuordnen, so daß dem Spektrum von **2** bei —65 °C (Abb. 3) hierbei eine Schlüsselrolle zukommt. Die hieraus entnommenen Werte ermöglichen eine vergleichende Zuordnung und u.a. auch die Konstitutionsermittlung der Acetonaddukte **4a**

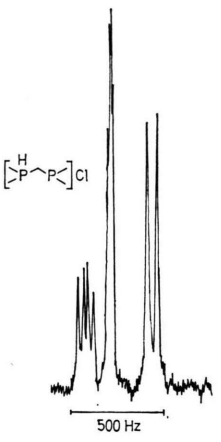


Abb. 3. $\{^1H\}$ ^{13}C-NMR-Spektrum (22,63 MHz, in CD_3OD, —65 °C) von $[H(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2]Cl$ (**2**).

und **5**. Die symmetrischen Verbindungen **3**, **9a**, **12**, **15** und **16** weisen AA'X-Spektren [21] auf, wobei verschiedene Erscheinungsformen verwirklicht sind: **3**: Dublett ($JPP' \sim 0$, $JPC' \sim 0$); **9a**: fünf Linien ($^2JPP \sim 20$ Hz); **15**, **16**: drei Linien (^2JPP aus ^1H-NMR-Spektren). Einen Sonderfall stellt **12** dar, da die **3** verschiedenen AA'X-Spinsysteme durch eine zusätzliche Phosphorkopplung (^3JPC bzw. ^1JP_AC) dublettisiert sind (Abb. 4).

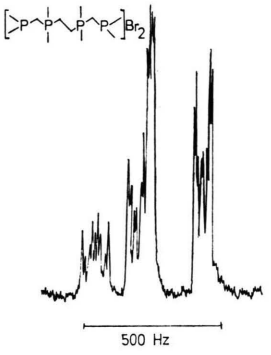


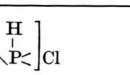
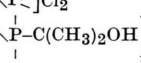
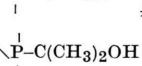
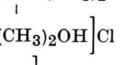
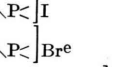
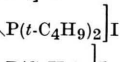
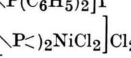
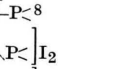
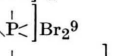
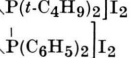
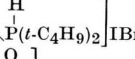
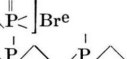
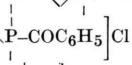
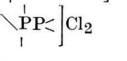
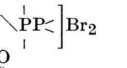
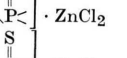
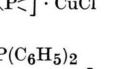
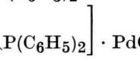
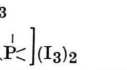
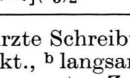
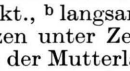
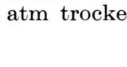
Abb. 4. $\{^1H\}$ ^{13}C-NMR-Spektrum (22,63 MHz, in CD_3OD, + 25 °C) von $[(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)CH_2CH_2P(CH_3)CH_2P(CH_3)_2]Br_2$ (**12**).

Experimenteller Teil

Arbeits- und Meßgeräte sind an anderer Stelle beschrieben [2]. Für die präparativen Maßnahmen (5 mmol-Maßstab) lassen sich in den meisten Fällen normierte Verfahren angeben, die im folgenden beschrieben sind. Die eingesetzten Reaktionspartner, Lösungsmittel, Ausbeuten, analytische Daten und Schmelzpunkte sind in Tab. III aufgeführt.

Methode a: Zu ‚A' in 20 ml Benzol werden 0,95 Teile (bzw. x Teile) des Reagens ‚B' zugegeben. Man läßt 1 d bei Raumtemperatur stehen, dekantiert

Tab. III. Schmelzpunkte, Analysen und Darstellung.

Nr.	Verbindung*	Summenformel	Schmp. [°C]	Mol-masse	Analyse [%] C_{ber}/C_{gef}	H_{ber}/H_{gef}	Darstellung Methode	A	B	C	Aus-beute [%]
2		$C_5H_{15}ClP_2$	115[a]	172,6	34,80/33,87	8,76/8,79	a	**1a**	$HCl/(C_2H_5)_2O$[b]	$CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$	78
2	„						c	**1a**	3a	„	88
3		$C_5H_{16}Cl_2P_2$	157[d]	209,0	28,73/28,29	7,72/7,57	d	**1a**	$5\times HCl/(C_2H_5)_2O$	—[c]	97
4a		$C_8H_{21}ClOP_2$	112–114	230,7	41,66/41,03	9,18/9,17	c	**2a**	$5\times(CH_3)_2CO$	$CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$	74
4b		—					e	**4a**	CF_3COOH/H_2O	—[e]	—[e]
5		$C_6H_{16}ClOP$	156–158	170,6	42,24/42,05	9,45/9,47	c	—[f]	$5\times(CH_3)_2CO$	$CH_3OH/(C_2H_5)_2O$	92
6a		$C_6H_{17}IP_2$	123–125	278,0	25,92/25,25	6,16/5,59	a	**1a**	CH_3I[b]	$CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$	72
6a'		$C_6H_{17}BrP_2$					—[g]				
6b		$C_{12}H_{29}IP_2$	207–209	362,2	39,79/39,56	8,07/8,02	a	**1b**	CH_3I[b]	$CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$	70
6c		$C_{16}H_{21}IP_2$	151–152	402,2	47,78/47,24	5,26/5,24	a	**1c**	CH_3I[b]	CH_2Cl_2	77
7		$C_{12}H_{34}Cl_4NiP_4$	120[a]	502,8	28,65/28,03	6,76/6,52	—[g]				
8		$C_6H_{16}P_2$					—[g]				
9a		$C_7H_{20}I_2P_2$	256–258	420,0	20,02/20,24	4,80/4,92	b	**1a**	$2\times CH_3I$	CH_3OH	82
9a'		$C_7H_{20}BrP_2$					—[g]				
9b		$C_{13}H_{32}I_2P_2$	235–236[d]	504,2	30,97/29,83	6,40/6,31	b	**1b**	$2\times CH_3I$	CH_3OH	80
9c		$C_{17}H_{24}I_2P_2$	305–307[d]	544,1	37,53/37,41	4,45/4,51	b	**1c**	$2\times CH_3I$	—	86
10		$C_{12}H_{30}BrIP_2$	225–227	443,1	32,53/33,02	6,82/7,28	c	**6b**	$t\text{-}C_4H_9Br$	—[i]	71
11		$C_6H_{17}BrOP_2$					—[g]				
12		$C_{12}H_{32}Br_2P_4$	199–201	460,1	31,33/31,15	7,01/7,04	a/b	**1a**	$BrCH_2CH_2Br$	$CH_3OH/(C_2H_5)_2O$	62
13		$C_{12}H_{19}ClOP_2$	150–152[d]	276,7	52,09/51,58	6,92/6,96	a	**1a**	C_6H_5COCl	—	93
14a		$C_9H_{26}Cl_2P_4$	187[d]	329,1	32,85/32,16	7,96/8,03	c	**1a**	$(CH_3)_2PCl$	—[c]	81
14a	„						c	—[k]	CH_2Cl_2	—[c]	61
14b		$C_9H_{26}Br_2P_4$	205[d]	418,0	25,86/25,57	6,27/6,11	c	—[k]	CH_2Br_2	—[c]	87
15		$C_5H_{14}O_2P_2$	128–130	168,1	35,72/35,95	8,39/8,49	a	**1a**	—[l]	—[c]	67
15	„						—[g]				
16		$C_5H_{14}P_2S_2$	157–160	200,2	29,99/29,16	7,05/6,83	a	**1a**	1/4 S_8	$CH_3OH/(CH_3)_2CO$	91
17a		$C_5H_{14}Cl_2P_2S_2Zn$	315	336,5	17,85/17,26	4,19/4,15	b	**15**	$ZnCl_2$	—	~100
17b		$C_5H_{14}ClCuP_2S_2$	260[a]	299,2	20,07/20,08	4,72/4,76	b	**15**	CuCl	—	~100
18		$C_{15}H_{18}P_2S$	63– 65	292,3	61,63/62,75	6,21/6,22	a[m]	**1c**	1/8 S_8	—	83
19		$C_{15}H_{18}Cl_2P_2PdS$		496,6			—[g]				
—		$C_4H_{12}I_3P$	128–130	471,8	10,18/ 9,88	2,56/2,41	e[j]	—[o]	CF_3COOH	—	—[n]
—		$C_7H_{20}I_6P_2$	181–183	927,6	9,06/ 9,71	2,17/2,52	e[j]	**9a**	CF_3COOH	—	—[n]

* Abgekürzte Schreibweise, z. B. $>P\diagup\diagdown P<$ ≙ $(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2$ *etc.*

[a] Zers.pkt., [b] langsames Zutropfen, [c] weitere Reinigung durch Sublimation bei 0,1 Torr (**3**: 80 °C; **14a, b**: 60 °C; **15**: 120 °C, [d] Schmelzen unter Zersetzung, [e] nicht isoliert bzw. nicht rein dargestellt, [f] A = $[(CH_3)_3PH]Cl$, [g] s. eigene Versuchsbeschreibung, [i] in der Mutterlauge: Isobuten (GC), [j] Reaktionszeit: 8d, [k] A = $(CH_3)_2PP(CH_3)_2$; Reaktionszeit: 6d (**14b**); 1/2 Jahr (**14a**), [l] 1 atm trockene Luft (Molekularsieb), [m] nach 1 h Benzol i. Vak. entfernt, [n] nicht bestimmt, [o] A = $[(CH_3)_4P]I$.

vom Niederschlag ab und trocknet diesen im HV. Gegebenenfalls wird aus einem geeigneten Lösungsmittel(-gemisch) ‚C' umkristallisiert.

Methode b: Wie a, Reaktionsmedium ist Methanol. Aus diesem fällt die Verbindung, ggf. durch Kühlen oder Zusatz eines weiteren Lösungsmittels ‚C', kristallin aus.

Methode c: Wie b, Reaktionsmedium ist CH_2Cl_2 (bzw. CH_2Br_2).

Methode d: Wie b, Reaktionsmedium ist Ether.

Methode e: Wie b, Reaktionsmedium ist CF_3COOH/H_2O.

Nach individuellen Methoden werden dargestellt:

4b: Die Verbindung bildet sich beim Verdünnen einer Lösung von **4a** in CF_3COOH mit H_2O bzw. CH_3OH (1:2). Sie wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (nicht isoliert).

7: 600 mg $[(CH_3)_3P]_2NiCl_2$ (2,15 mmol) und 550 mg **6a** (1,98 mmol) werden in 40 ml Ether 1 d gerührt, dann die Lösung filtriert und der orangerosa Niederschlag so lange mit Ether gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Der Niederschlag wird aus heißem Methanol umkristallisiert, dabei werden orange Kristalle erhalten (Ausbeute nicht bestimmt). Die vereinigten Filtrate zur Trokkene gebracht ergeben die berechnete Menge $[(CH_3)_3P]_3NiI_2$ (mit etwas $[(CH_3)_3P]_2NiCl_2$).

8: 1,5 g eines Gemisches aus **6a'** und **11** aus der Reaktion (12) (s.u.) und 250 mg $NaNH_2$ (6,40 mmol) in 30 ml THF werden 1 d gerührt, dann das THF abkondensiert. Der Rückstand wird mit 40 ml Pentan verrührt, die Suspension filtriert und das Filtrat durch Abkondensieren des Pentans eingeengt. Das verbliebene Öl wird bei +70 °C i. Vak. umkondensiert und NMR-spektroskopisch (in Benzol) identifiziert [8].

19: 500 mg **18** (1,71 mmol) und 300 mg $PdCl_2$ (1,69 mmol) werden 6 d in CH_3CN gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit DMSO extrahiert. Der anfallende braune Feststoff ist analytisch nicht rein.

Bildung der Triiodide in CF_3COOH

$[(CH_3)_4P]I$ oder **9a–c** und **10** werden in CF_3COOH gelöst und mehrere Wochen stehengelassen. Es scheiden sich dunkle, metallglänzende Kristalle ab, von denen $[(CH_3)_4P]I_3$ und $[(CH_3)_3PCH_2P(CH_3)_3](I_3)_2$ näher charakterisiert werden. Die Salze lösen sich gut in Alkohol (z.T. auch in Aceton) mit orangegelber Farbe, in Wasser sind sie schwerlöslich.

Reaktion von **1a** *mit CH_2Br_2 (12)*

a) 1,0 g **1a** und 1,3 g CH_2Br_2 (7,47 mmol) werden 3 d im verschlossenen Kolben aufbewahrt, dann die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man erhält einen durchsichtigen, harzartigen Festkörper, der nicht zu identifizieren war.

b) Reaktion wie unter a, aber in 30 ml CH_3OH ausgeführt. Zur klaren Lösung werden 30 ml Ether pipettiert. Die leichtere Phase wird abgegossen, die schwerere i. Vak. bei 90 °C von flüchtigen Anteilen befreit (6 h). Der feste Rückstand wird in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und filtriert. Der 2× mit CH_2Cl_2 gewaschene Rückstand wird spektroskopisch als $[(CH_3)_3PCH_2P(CH_3)_3]Br_2$ identifiziert. Aus der Mutterlauge wird durch langsame Etherzugabe (25 ml) ein kristalliner Niederschlag gefällt. Von diesem wird abdekantiert, die Mutterlauge zur Trockene gebracht und der feste Rückstand als **15** identifiziert (IR, NMR). Der Niederschlag wird noch 2× mit Ether gewaschen. Er enthält **6a'** und **11** (~5:1; IR, NMR). Eine Probe davon wird in $CDCl_3$ gelöst und mit fünf Tropfen H_2O_2 (3%) und etwas CD_3OD versetzt (NMR: Die Signale von **6a'** sind zugunsten derer von **11** verschwunden).

Reaktion von $P(CH_3)_3$ mit CH_2Br_2

760 mg $P(CH_3)_3$ (10 mmol) werden mit 1,74 g CH_2Br_2 (10 mmol) in 5 ml CH_3OH versetzt. In drei Tagen wächst ein großer Kristall, der als $[(CH_3)_4P]Br \cdot CH_3OH$ identifiziert wird. Die Mutterlauge wird zur Trockene gebracht, der Rückstand als $(CH_3)_3PO$ und $[(CH_3)_4P]Br \cdot CH_3OH$ identifiziert (NMR, IR).

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur bin ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet, Herrn Dipl.-Chem. P. Scherm danke ich für die ^{13}C- und (teilweise) ^{31}P–NMR-Spektren, ebenso Herrn Dr. F. R. Kreissl für die Massenspektren. Einige der Chemikalien wurden in dankenswerter Weise von der Firma Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

[1] VII. Mitteilung: H. H. Karsch, Chem. Ber. **111,** 1650 (1978).
[2] H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. **32b,** 762 (1977).
[3] H. H. Karsch, noch unveröffentlicht.
[4] H. H. Karsch, in Vorbereitung.
[5] M. Fild, J. Heinze und W. Krüger, Chem. Ztg. **101,** 259 (1977).
[6] S. O. Grim und J. D. Mitchell, Inorg. Chem. **16,** 1763 und 1770 (1977).
[7] H. Hoffmann und R. Grünewald, Chem. Ber. **94,** 186 (1961).
[8] H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101,** 3545 (1968).
[9] H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. **110,** 3501 (1977).
[10] G. Blaschke, private Mitteilung.
[11] Zum möglichen Mechanismus vgl. R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, Chem. Ber. **110,** 2385 (1977) und O. Gasser, Dissertation, Technische Universität, München 1977.
[12] H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **93,** 1305 (1960).
[13] Das Dioxid von **1c** wurde in der Patentliteratur

erwähnt: D. Seyferth, US Pat. 3426021 (1969); C. A. **71**, 39167a (1969).
[14] J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin und C. V. Banks, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1722 (1961).
[15] B. M. Gladshtein und V. M. Zimin, J. Gen. Chem. USSR **37**, 1949 (1967). Der Versuch, die beschriebene Reaktion nachzuvollziehen, mündete in die Isolierung von drei verschiedenen Reaktionsprodukten ein, unter denen **15** nicht vertreten war.
[16] Verwandte Systeme $R_2P(O)CH_2P(O)R_2$ sind in dieser Funktion gut bekannt und untersucht, z.B.:
a) E. Mrochek, J. W. O'Laughlin, H. Sakurai und C. V. Banks, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 589 (1965);
b) W. E. Slinkard und D. W. Meek, J. C. S. Dalton **1973**, 1024;
c) D. A. Wheatland, C. H. Clapp und R. W. Waldron, Inorg. Chem. **11**, 2340 (1972).
[17] H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977).
[18] L. Maier, Helv. Chim. Acta **48**, 133 (1965).
[19] a) H. Teichmann, Angew. Chem. **77**, 809 (1965);
b) D. W. Meek und P. Nicpon, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4951 (1965).
[20] R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
[21] a) D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 727 (1974);
b) D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, Inorg. Chem. **14**, 50 (1975);
c) S. Aime, R. K. Harris, E. M. Mc Vicker und M. Fild, J. Chem. Soc. Dalton **1976**, 2144 und jeweils zitierte Literatur.
[22] *Anmerkung bei der Korrektur:*
Ein Monoxid, $(CH_3)_2PCH_2\overset{O}{P}(CH_3)_2$, läßt sich unter diesen Bedingungen in kleinen Mengen ebenfalls nachweisen und identifizieren: farblose Kristalle, Schmp. 54–56 °C, durch Sublimation bei 80 °C/0,2 Torr. $C_5H_{14}OP_2$ (152,1), C_{ber}/C_{gef}: 39, 48/39, 17; H_{ber}/H_{gef}: 9,28/9,09; MS: M^+, $(M-O)^+$; IR: 1181 sst ($\nu P=O$); NMR (Aceton-d_6, TMS bzw. H_3PO_4 ext., δ in ppm (J in Hz)): ^1H: $\delta\ \overline{P}(C\underline{H}_3)_2$: + 1,03 d (3,1); $\delta\ \overset{O}{\overline{P}}(C\underline{H}_3)_2$: + 1,33 dd (13,9/0,9); $\delta P_2C\underline{H}_2$: + 1,73 d (14,4); ^{31}P: $\delta\overline{P}(CH_3)_2$: —56,7 d; $\delta\overset{O}{\overline{P}}(CH_3)_2$: + 35,0 d (33,6).