

Die Verwendung von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin zur Darstellung der Acylphosphide bzw. Phosphinoderivate von Dicarbonsäuren und Quadratsäure

Hermann J. Becher*, Dieter Fenske und Ernst Langer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster/W.,
Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 16. August 1972

Die Umsetzung von Acylchloriden mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin bietet einen präparativen Weg zu Acyl-(diphenylphosphiden) bzw. Diphenylphosphinoderivaten. Auf diese Weise wurden diese Derivate von einigen Dicarbonsäuren und der Quadratsäure erhalten. Die Verbindungen sind zumeist farbig und lichtempfindlich. Ihre Schwingungsspektren werden diskutiert.

Diphenyl(trimethylsilyl)phosphine as a Reagent for the Preparation of Acylphosphides resp. Phosphino Derivatives of Dicarboxylic Acids and Squaric Acid

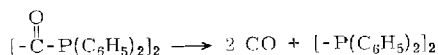
Some new diphenylphosphides resp. diphenylphosphino derivatives of dicarboxylic acids and squaric acid have been synthesized by the aid of diphenyl(trimethylsilyl)phosphine. Most of the compounds are coloured and sensitive to light. Their vibration spectra are discussed.

Im Anschluß an schwingungsspektroskopische Untersuchungen des 1,2-Dihydroxycyclobutendions (Quadratsäure) und einiger seiner Derivate¹⁾ stellten wir uns die Aufgabe, die Hydroxygruppen dieser Verbindungen durch disubstituierte Phosphinogruppen $-\text{PR}_2$ zu ersetzen. Wegen der Acidität der Quadratsäure waren für die gesuchten Verbindungen Eigenschaften zu erwarten, wie man sie bei den von Issleib und Mitarbb. untersuchten Carbonsäure-(diorganylphosphiden) beobachtet²⁾, die durch Umsetzung der jeweiligen Säurechloride mit Alkali-(diorganylphosphiden) erhalten wurden²⁾. Allerdings führte diese Methode bei Dicarbonsäuren mit benachbarten Carboxylgruppen wie Oxalsäure oder Phthalsäure, deren Diphosphide bisher nicht bekannt sind, nicht zum Erfolg²⁾. Bei dem Versuch, ein Diphosphid der Quadratsäure durch Umsetzung ihres Dichlorids mit Alkali-(diphenylphosphid) in Dioxan zu erhalten, mußten wir ähnliche Schwierigkeiten erwarten, und in der Tat erhielten wir bei allen Umsetzungen dieser Reaktionspartner nur tief braune, nicht kristalline Produkte, aus denen sich keine definierte Verbindung isolieren ließ. Offenbar sind solche Diphosphide sehr reaktiv und gehen unter den angewandten Darstellungsbedingungen leicht Folgereaktionen ein. So beobachteten wir bei der Nacharbeit der von Issleib bereits erfolglos versuchten Reaktion von Oxalylchlorid mit Lithium-(diphenylphosphid) statt des

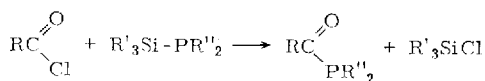
¹⁾ H. J. Becher und S. Schroebler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, unveröffentlichte Arbeiten.

²⁾ K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **91**, 3183 (1959); K. Issleib und O. Löw, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 241 (1966).

erwarteten Diphosphids fast 75% der dem Oxalylchlorid entsprechenden Menge Kohlenmonoxid und konnten ferner die Bildung von Tetraphenyldiphosphin nachweisen. Offenbar ist ein Zerfall von primär gebildetem Diphosphid nach



eingetreten. Da wir vermuteten, daß die als Reaktionspartner eingesetzten Alkaliphosphide den Zerfall reaktiver Säurephosphide beschleunigen könnten, etwa über eine Ketylbildung²⁾, suchten wir einen Weg zu den Säurephosphiden ohne Verwendung der Alkaliphosphide. Wir wählten als Reaktionskomponenten Monosilylphosphine, bei denen wir eine Reaktion nach



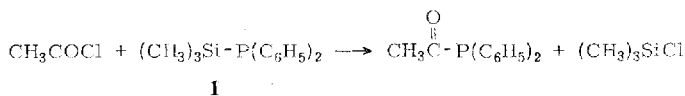
erwarteten.

Derartige Spaltungen der Si—P-Bindung in Silylphosphinen, bei welcher sich die Silylgruppe an ein negativ polarisiertes Halogen und die Phosphinogruppe an dessen positiveren Bindungspartner bindet, wurden z. B. in der Umsetzung von Diäthyl-(trimethylsilyl)phosphin mit Dipropylborchlorid gefunden³⁾. Vor kurzem berichteten ferner Fritz und Becker die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphin mit Acetylbromid zu einem Triacylphosphin und Trimethylbromsilan⁴⁾.

Ergebnisse

Wir verwandten bei unseren bisherigen Untersuchungen zur Darstellung von Diphosphiden nur Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (**1**) zur Einführung einer disubstituierten Phosphinogruppe. Diese Verbindung, eine farblose, unter vermindertem Druck destillierbare Flüssigkeit, ist aus Diphenylchlorphosphin, Trimethylchlorsilan und Natrium in Äther zu gewinnen und einfach zu isolieren⁵⁾. Ihre Lösung in Äther, seltener in Dioxan, wurde zur Lösung des jeweiligen Säurechlorids im gleichen Lösungsmittel zutropft.

Die Umsetzung von **1** mit Acetylchlorid wurde als Testreaktion gewählt. Bei Raumtemperatur und in Dioxan als Lösungsmittel wurde entsprechend



das von Issleib bereits beschriebene Essigsäure-(diphenylphosphid)²⁾ mit 60% Ausbeute erhalten. Ein entsprechender Versuch in Diäthyläther als Lösungsmittel ergab, daß die Umsetzung bereits bei -60° erfolgt und dabei etwa die gleiche Ausbeute an Säurephosphid liefert.

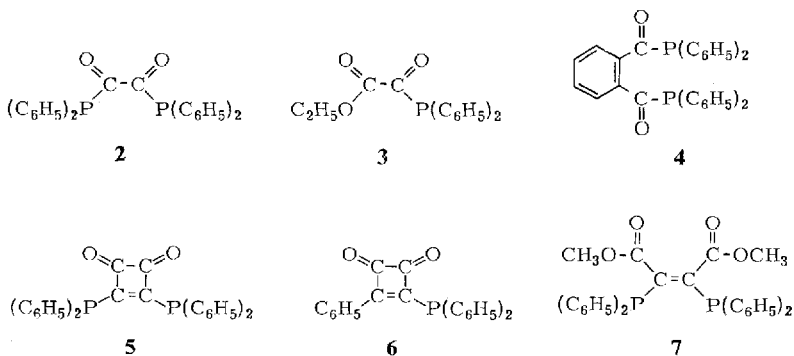
³⁾ H. Nöth und W. Schrögle, Chem. Ber. **98**, 352 (1965).

⁴⁾ G. Becker, Vortrag auf der Tagung des Vereins Österreichischer Chemiker und der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Wien 17.–20. 5. 1972; nach einer Privatmitteilung von Prof. G. Fritz, Karlsruhe, Anorganisch-Chemisches Institut.

⁵⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **92**, 227 (1959).

Dagegen ließ sich 1,2-Dichloräthylen mit **1** unter den bisher von uns angewandten Bedingungen nicht in das entsprechende 1,2-Bis-phosphino-Derivat überführen, obwohl diese Umsetzung mit Lithium-(diphenylphosphid) möglich ist⁶⁾. **1** ist daher als ein milderes Reagens als die Alkaliphosphide zur Einführung der Phosphidgruppe anzusehen, das für Reaktionen bei tiefen Temperaturen geeignet ist.

Im Gegensatz zu den erfolglos gebliebenen Ansätzen mit Alkaliphosphiden ermöglichte es die gewünschte Darstellung der Diphenylphosphide **2–7** von Dicarbonsäuren und von Quadratsäure.



Bei der Reaktion von **1**, verdünnt in Äther, mit Oxalylchlorid bei -78° fällt aus der Reaktionslösung ein tief violettes Produkt aus, das sich als Oxalsäure-bis(diphenylphosphid) (**2**) erwies. **2** ist an trockener Luft beständig, zersetzt sich dagegen an feuchter Luft unter Aufhellung der Farbe. In Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Chloroform ist die Verbindung gut löslich. Diese Lösungen sind bei Lichtzutritt wesentlich unbeständiger als die feste Verbindung, auch unter Argonatmosphäre. Der Ablauf der photochemischen Zersetzung ist noch ungeklärt. In Wasser ist **2** unlöslich und zeigt dabei bei Raumtemperatur keine merkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird **2** dagegen zu Oxalat und Diphenylphosphin hydrolysiert. Auf das IR-Spektrum wird weiter unten noch eingegangen.

Die unerwartete violette Farbe von **2** veranlaßte uns, auch ein Monophosphid der Oxalsäure herzustellen. Wir gingen vom Chlorid des Oxalsäure-monoäthylesters aus, das mit **1** in Äther bei -78° gelbes, ätherunlösliches, feinpulvriges Oxalsäure-äthylester-(diphenylphosphid) (**3**) ergab. Auch diese Verbindung muß vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden, bei deren Zutritt sie rasch farblos und schmierig wird. Sie ist wie **2** in Dioxan, Tetrahydrofuran und Benzol gut löslich. Die Lösungen sind weniger lichtempfindlich als die von **2**. Nur bei einer Lösung von **3** in Äthanol zeigt das rasche Verschwinden der gelben Farbe bei Lichtzutritt eine Reaktion an. Dabei entsteht kein Diphenylphosphin, so daß die Reaktion nicht in solvolytischer Spaltung durch den Alkohol bestehen kann.

Der Vergleich des violetten **2** mit dem gelben **3** zeigt, daß die Elektronenanregung in der Gruppe $-\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sehr stark von der angrenzenden Gruppe abhängt. Diphenylphosphide der Alkancarbonsäuren sind farblos. Ersetzt man die Alkylgruppe

⁶⁾ A. M. Aguiar und D. Daigle, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2299 (1964).

durch einen aromatischen oder einen funktionell sich ähnlich verhaltenden heterocyclischen Substituenten, so wird die Absorption vom UV in den blauen Spektralbereich verschoben²⁾. Derartige Verbindungen, wie etwa Benzoessäure-(diphenylphosphid), können hinsichtlich ihrer Farbe mit den ebenfalls gelben Arylsilylketonen verglichen werden^{7,8)}. Die gelbe Farbe von **3** zeigt, daß eine Äthoxycarbonylgruppe die Absorption der $-\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe ebenso langwellig verschiebt wie ein aromatischer Rest. Wird wie in **2** die $-\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe an die gleiche Gruppe gebunden, rückt die Absorption nochmals beträchtlich nach kleineren Wellenzahlen. Auch hier wäre ein Vergleich mit Verbindungen, die Silyl- anstelle von Phosphinogruppen enthalten, interessant.

Verbindung **4**, die bei der Umsetzung von Phthalsäure-dichlorid mit Lithium-(diphenylphosphid) nicht isoliert werden konnte²⁾, läßt sich gewinnen, wenn man die Reaktion mit **1** in Äther bei -78° ausführt. Sie fällt dabei als festes, gelbes Pulver an, das an feuchter Luft rasch schmierig wird. Ihre Lösung in Benzol ist beständig, diejenigen in Tetrahydrofuran und Aceton, welche bei Lichtzutritt rasch die gelbe Farbe verlieren, dagegen nicht.

Nach den vorstehend beschriebenen Erfahrungen bei der Darstellung der Phosphide von Dicarbonsäuren mit benachbarten Carboxylgruppen gelang nunmehr auch die Herstellung des Bis-diphenylphosphids von 1,2-Dihydroxycyclobutendion (**5**) durch Umsetzung des entsprechenden Dichlorids mit **1** in Äther bei -78° . Arbeitet man dagegen bei Raumtemperatur in Dioxan, so erhält man die gleichen tief braunen, nicht definierten Produkte, die auch bei Verwendung von Lithium-(diphenylphosphid) anfallen. **5** ist gelb, feinpulverig und verfärbt sich unter Lichteinwirkung allmählich braun. In Benzol, Aceton und Chloroform ist **5** löslich; die Lösungen sind am Licht sehr unbeständig; ihre Farbe schlägt rasch von gelb nach braun um. Beim Erwärmen mit Natronlauge spaltet **5** Diphenylphosphin ab, ohne daß es gelingt, aus der wäßrigen Phase das bei einer Hydrolyse erwartete Dinatriumsalz des 1,2-Dihydroxycyclobutendions zu isolieren. Eventuell geht der Cyclobutenring dabei Ringöffnungs- und Kettenverknüpfungsreaktionen ein.

Ähnliche Eigenschaften wie **5** zeigt das 1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion (**6**), das aus 1-Chlor-2-phenylcyclobutendion in analoger Weise wie **5** gewonnen wurde. **6** ist ebenfalls gelb und nur im Dunkeln luftbeständig; seine Lösungen in Benzol und anderen Lösungsmitteln wechseln bei Lichtzutritt ihre Farbe sehr rasch von gelb über dunkelgrün nach braun.

Zur Gewinnung einer weiteren Vergleichssubstanz mit **5** wurde ferner aus 2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylester mit **1** das entsprechende 2,3-Bis(diphenylphosphino)-Derivat (**7**) hergestellt. Die beiden Chloratome an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung sind durch die benachbarten beiden Estergruppen so aktiviert, daß sie im Gegensatz zu 1,2-Dichloräthylen mit **1** so wie die zuvor behandelten Säurechloride reagieren. Anders als bei den Diphosphiden **2–6** kann **7** auch aus dem genannten Dichlorderivat mit Lithium-(diphenylphosphid) dargestellt werden. **7** ist im Gegensatz zu **2–6** farblos

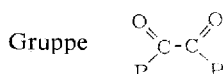
⁷⁾ A. G. Brook, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4373 (1957).

⁸⁾ H. Bock, H. Alt und H. Seidl, J. Amer. chem. Soc. **91**, 355 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

und verändert sich an der Luft auch bei Lichtzutritt nicht. Seine gelblich gefärbten Lösungen in Benzol oder Dioxan sind gleichfalls lichtbeständig. Aus Dioxan kann die Verbindung umkristallisiert werden.

Schwingungsspektren

Bei der Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen **2–7** waren ihre IR-Spektren sehr wertvoll. Die Diphenylphosphidgruppe, der Acylrest und ihre Verknüpfung konnten durch die ihnen zugehörigen Schwingungen charakterisiert werden. Weiterhin ermöglichte das IR-Spektrum bei **2** eine Aussage zur Konformation der



Außer dem in der Literatur noch nicht beschriebenen IR-Spektrum der bekannten Ausgangsverbindung **1** wurde von dieser Verbindung auch das Raman-Spektrum gemessen, um die nach Beobachtungsergebnissen an $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ ⁹⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}^{10)}$ bei $400–500\text{ cm}^{-1}$ erwartete Valenzschwingung der SiP-Bindung von den Banden der $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe dieses Bereichs durch die Intensität der zugehörigen Raman-Bande unterscheiden zu können. Viele Banden in den Spektren von **1** werden durch Schwingungen der Phenylgruppen verursacht. Solche Schwingungen unterliegen in der Mehrzahl nur geringen Schwankungen in den zugehörigen Wellenzahlen¹¹⁾. Einige wenige sind durch Schwingungskopplung mit der Bewegung der Phenylgruppe gegen den Substituenten stärker substituentenabhängig¹¹⁾. Um auch solche Schwingungen des Molekülteils $\text{SiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in **1** zuordnen zu können, wurde für einen Vergleich das ausführlich diskutierte Spektrum des Chlordiphenylphosphins¹²⁾ herangezogen. Dabei zeigte sich, daß das Schwingungsspektrum von **1** (Tab. 1) im Bereich von 1600 bis 600 cm^{-1} nach Lage und relativer Intensität der beobachteten Banden durchweg mit dem des Phosphins übereinstimmt, wenn man einige charakteristische innere Schwingungen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe herausnimmt. Unterhalb 500 cm^{-1} beobachtet man in beiden Verbindungen, daß nur zwei der IR-Banden auch im Raman-Spektrum von wenigstens mittlerer Intensität sind. In diesem Bereich sind außer der PCl- bzw. PSi-Valenzschwingung zwei Schwingungen der Gruppe $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu erwarten, die sich aus substituentenabhängigen Schwingungen monosubstituierter Benzolderivate herleiten¹³⁾, sowie ein bis zwei Schwingungen der Kohlenstoffatome aus den Ebenen der Phenylringe, von denen die letzteren erfahrungsgemäß im Raman-Spektrum nicht oder nur sehr schwach auftreten¹⁴⁾. Der Vergleich mit dem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und mit anderen Silylphosphinen macht die Zuordnung der IR- bzw. Raman-Bande bei 443 cm^{-1} zu

⁹⁾ H. Bürger, Organometal. Chem. Rev., Section A **3**, 425 (1968); H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **26A**, 671 (1970).

¹⁰⁾ G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta **22**, 67 (1966).

¹¹⁾ E. D. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 53 (1962), dort weitere Literaturhinweise.

¹²⁾ J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 174 (1965).

¹³⁾ H. J. Becher und F. Höfler, Spectrochim. Acta **25A**, 1703 (1969).

¹⁴⁾ J.-M. Lebas, J. Chim. physique **59**, 1072 (1962).

einer überwiegend durch die SiP-Valenzkoordinate bestimmten Schwingung am wahrscheinlichsten. Tab. 1 gibt eine auf dieser Diskussion beruhende Zuordnung der für 1 beobachteten IR- und Raman-Banden wieder. Die darin als Schwingungen der Gruppe $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ charakterisierten Banden treten nahezu unverändert auf in den Spektren der Verbindungen 2–7. Ihre Zuordnung macht die Erkennung der den restlichen Molekülteilen zuzuordnenden Banden leicht. So läßt sich das von uns ebenfalls gemessene IR-Spektrum des schon bekannten Essigsäure-(diphenylphosphids) entweder Banden der Gruppe $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder Banden der Gruppe $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}$ zuordnen, wobei die letzteren bis auf eine stark erniedrigte νCO bei 1666 cm^{-1} nur Änderungen von weniger als 20 cm^{-1} gegenüber entsprechenden Banden beim $\text{CH}_3\text{COC}(\text{Cl})^{15)}$ zeigen (Tab. 2). Ebenso findet man in den IR-Spektren der Verbindungen 2–7 die den Acylresten zuzuordnenden Banden, von denen die wichtigsten in Tab. 2 aufgeführt sind, bis auf die erniedrigte νCO durchweg in Übereinstimmung mit den jeweiligen Säurechloriden. Die Schwingungen der $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen sind nur wenig mit denen der Restmoleküle gekoppelt. Dieser Befund kann in Übereinstimmung mit Schwingungszuordnungen an anderen Phosphinen¹²⁾ auf die nur wenig von 90° abweichenden Valenzwinkel am Phosphor zurückgeführt werden.

Tab. 1. Schwingungsspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1) im Bereich von 1600 – 200 cm^{-1}

1582 m, st	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}$	998 s, st	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}/\delta\text{R}$
1565 Sch, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}$	838 st, b/ms	$\text{PPh}_2, \gamma\text{CH}$ u. $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$
1478 m, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}$	746 st, ms	$\text{PPh}_2, \gamma\text{CH}$ u. $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$
1432 m, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}$	735 st, —	$\text{PPh}_2, \gamma\text{CH}$ u. $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$
1400 ms, —	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{Si})$	694 st, m	$\text{PPh}_2, \gamma\text{R}, \nu\text{PC}/\delta\text{R}^{13)}$ u. $\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$
1310 b/s, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{R}$	625 m, mst	$\nu_{\text{s}}\text{C}_3\text{Si}$
1261 s, ms	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Si})$	507 m, m	$\text{PPh}_2, \nu\text{PC}/\delta\text{R}^{13)}$
1246 st, ms	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Si})$	479 m, s	$\text{PPh}_2, \gamma\text{R}$
1180 s, ms	$\text{PPh}_2, \delta\text{CH}$	443 ms, m	$\nu\text{Si}-\text{P}$
1155 s, ms	$\text{PPh}_2, \delta\text{CH}$	425 s, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{PC}/\delta\text{R}(?)^{13)}$
1110 Sch, —	$\text{PPh}_2, \nu\text{PC}/\nu\text{R}^{13)}$	382 s, ms	$\text{PPh}_2, \gamma\text{R}$
1090 ms, st	$\text{PPh}_2, \nu\text{PC}/\nu\text{R}^{13)}$	276 ms, m	} $\delta\text{PC}_2, \delta\text{C}_3\text{Si}$
1065 ms, —	$\text{PPh}_2, \delta\text{CH}$	228 — m	
1025 ms, st	$\text{PPh}_2, \delta\text{CH}$	212 — m	

Wellenzahlangaben in cm^{-1} . Die erste Intensitätsangabe bezeichnet jeweils die IR-Bande, die zweite die Raman-Bande. Schwingungen der $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe sind durch die Angabe PPh_2 und die angenäherte Charakterisierung der Schwingungsform gekennzeichnet. νR und δR = Schwingungsformen im C_6 -Ring.

Bei der Auswertung des IR-Spektrums von 2 stellte sich die Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül. Wie Röntgenstrukturanalysen ergaben, liegen in kristalliner Oxalsäure und in Oxamid die Atome der Moleküle in Ebenen mit einer *trans*-Position der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen^{17,18)}. Nach spektroskopischen Untersuchungen ist für festes Oxalylchlorid ebenfalls eine planare *trans*-Konfiguration anzunehmen, während in flüssiger und gasförmiger Phase diese Form nur in einem Gleichgewicht mit einer anderen, wahrscheinlich der *cis*-Form, überwiegt¹⁹⁾. Aus den bereits veröffent-

¹⁵⁾ J. A. Ramsey und J. A. Ladd, J. chem. Soc. [London] **B** 1968, 118.

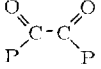
¹⁶⁾ H. Bock, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 457 (1965).

¹⁷⁾ E. G. Cox, M. W. Dongill und G. A. Jeffrey, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4854.

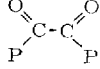
¹⁸⁾ E. M. Ayerst und J. R. Duke, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 588 (1954).

¹⁹⁾ R. G. Kagarise, J. chem. Physics **21**, 1615 (1953); J. R. Durig und S. E. Hannum, ebenda **52**, 6089 (1970).

die ν_{CC} IR-aktiv und zwischen $600-800\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1000/1100\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. In den gleichen Bereichen treten auch IR-Banden der Phenylschwingungen auf. Vergleicht man aber deren Bandenform und Intensität mit der Beobachtung an **1** und an Essigsäure-(diphenylphosphid), so fällt bei **2** die im Vergleich zu den Phenylbanden bei 1180 und 1157 cm^{-1} vergrößerte Intensität der Phenylbande bei 1067 cm^{-1} auf. Alle drei Banden gehören zu δ_{CH} -Schwingungen der C_6H_5 -Gruppe. Wir schließen aus den Intensitätsveränderungen, daß in **2** bei 1067 cm^{-1} eine Überlagerung der inneren

Phenylschwingung mit einer Schwingung des Molekülteils  stattfindet,

d. h. daß deren ν_{CC} infrarotaktiv ist. Ferner registriert man bei **2** für die Schwingungen der Gruppe $-P(C_6H_5)_2$ im Bereich von $678-760\text{ cm}^{-1}$ anstelle der sonst auftretenden zwei bis vier Banden sechs Bandenmaxima und 2 Schultern. Das rechtfertigt die

Annahme, daß hier die für eine *cis*-Form erwarteten zwei ν_{CP} der Gruppe  zusätzlich auftreten.

3. Die auch unter Berücksichtigung des zuvor Gesagten noch unerwartet große Bandenzahl bei $678-760\text{ cm}^{-1}$, wo für die Gruppe $P-C_6H_5$ eine γ_{CH} , ein γ_{C_6} -Ring und eine gekoppelte Schwingung aus der PC-Valenzkoordinate und der Ringdeformation der Gruppe $P-C_6H_5$ zu erwarten sind, spricht für eine starke Wechselwirkung der beiden $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen, wie sie bei *cis*-Stellung zu erwarten ist.

Die ν_{CO} in **2** und **4** liegt im Vergleich zu den ihnen entsprechenden Säureestern sehr niedrig. Hierauf hat am Beispiel der Säurephosphide monofunktioneller Carbonsäuren schon *Issleib* hingewiesen²⁾. Die Ursache muß in einem positiven induktiven Effekt zu sehen sein, der vom Phosphor auf die Bindungen am angrenzenden Kohlenstoffatom ausgeübt wird. Eine zusätzliche Erniedrigung der ν_{CO} kann durch Wechselwirkung zwischen freien d-Zuständen am Phosphoratom und π -Zuständen der benachbarten $C=O$ -Bindung bedingt sein¹⁶⁾. Eine entsprechende Deutung wurde für die niedrige ν_{CO} in Silylketonen gegeben^{7,8)}.

Wenn die Phosphinogruppe von der Carbonylgruppe durch eine weitere Bindung getrennt ist, wie in **5**, **6** und **7**, findet man die ν_{CO} nur wenig niedriger als bei den als Ausgangsprodukten verwandten Chlorderivaten. Daher beobachtet man in **3**, wo eine $C=O$ -Gruppe der $-P(C_6H_5)_2$ -Gruppe direkt benachbart, die andere durch eine weitere Bindung davon getrennt ist, zwei ν_{CO} mit einer Wellenzahldifferenz von $\sim 60\text{ cm}^{-1}$.

Aus der in Tab. 2 angegebenen Zuordnung der $\nu_{C=C}$ in **7** sowie aus der Lage der höchsten Valenzschwingung in den Cyclobutenringen von **5** und **6** ist zu entnehmen, daß der Ersatz von Chlor durch die $-P(C_6H_5)_2$ -Gruppe nur einen geringen Einfluß auf eine angrenzende $C-C$ -Bindung ausübt. Von einer lokalisierten Doppelbindung kann man im Cyclobutenring von **5** offensichtlich ebenso wenig sprechen wie im entsprechenden Dichlorid des Cyclobutendions¹⁾.

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225 aufgenommen, feste Substanzen, soweit nicht anders angegeben, als KBr-Preßlinge, flüssige Substanzen kapillar oder in 0,25 mm Schichtdicke zwischen CsBr-Fenstern. Für die Messung von Raman-Spektren stand das Gerät LR-1 der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. ^1H -NMR-Spektren wurden an Lösungen der Substanzen in DCCl_3 mit einem Varian-A60-Gerät, Massenspektren mit einem Atlas CH 4 im Institut für Organische Chemie der Universität Münster gemessen.

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren hergestellt:

Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1): Nach *Kuchen*⁵⁾ wurde aus 1 mol Diphenylchlorphosphin und Natrium in Dibutyläther eine Lösung von Natrium-(diphenylphosphid) hergestellt und hierzu unter Schutzgas 1 mol Trimethylchlorsilan in der fünffachen Äthermenge getropft. Das Silylphosphin wurde nach Filtration durch Destillation isoliert. Sdp. $126^\circ/0.5$ Torr.

1,2-Dichlorcyclobutendion: Aus 1,2-Dihydroxycyclobutendion (Chemische Werke Hüls) mit Thionylchlorid²²⁾. Die schwankenden Ausbeuten (zwischen 30 und 60%) erreichten in keinem Fall den in der Literatur angegebenen Wert von 70%.

1-Chlor-2-phenylcyclobutendion: Nach Literaturangaben aus 1,2-Dichlorcyclobutendion durch Arylierung mit überschüssigem Benzol in Gegenwart der zur Ausgangsverbindung äquimolaren Menge Aluminiumtrichlorid²³⁾. Die Literaturangabe, wonach katalytische Mengen an AlCl_3 ausreichen, konnten wir nicht bestätigen.

2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylester: Aus käuflichem 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid durch Verestern mit Methanol in HCl-gesättigter Lösung.

Darstellung der Säurephosphide

Soweit nicht anders angegeben, wurde immer das folgende Verfahren angewandt: Zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit wurde in Zweihalskolben unter Argon gearbeitet. Die aus der Reaktionslösung ausgeschiedenen festen Produkte wurden durch ein seitliches Ansatzrohr des Kolbens mit leichtem Argonüberdruck auf eine damit verbundene eingeschmolzene Fritte gebracht. Schmelzpunktsbestimmungen erfolgten in mit Argon gespülten und dann zugeschmolzenen Kapillaren. Mol.-Masse-Bestimmungen, soweit nicht anders angegeben, kryoskopisch in Benzol, wobei die lichtempfindlichen Lösungen abdunkelt gehalten wurden.

Zu 0,0195 mol des angegebenen Dichlorids bzw. 0,039 mol im Falle eines Monochlorids, gelöst in 70 ml absol. Äther, wurde eine Lösung von 0,039 mol **1** in 40 ml absol. Äther bei -78° unter Rühren im Verlauf von 1–2 h zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend über Nacht bei -78° unter weiterem Rühren belassen. Dann wurden die feinpulvrig ausgefallenen Säurephosphide auf der Fritte gesammelt, zweimal mit Äther gewaschen und im Vakuum-exsikkator unter Lichtausschluß getrocknet. Abweichend hiervon wurde das flüssige Essigsäure-(diphenylphosphid) nach Filtration des Reaktionsansatzes aus der Lösung durch Destillation gewonnen. Das entstandene Trimethylchlorsilan und nicht umgesetztes Acetylchlorid wurden zuvor i. Vak. abgesaugt.

Essigsäure-(diphenylphosphid): Aus Acetylchlorid + **1**. Ausb. 60%, bezogen auf **1**. Sdp. $129-132^\circ/0.5$ Torr (Sdp. $143-146^\circ/2.5$ Torr²⁾). n_D^{20} 1.623.

MS: m/e = 228 (Molekül-Ion) und Spaltstücke.

^1H -NMR (Lösungsmittelfrei, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als äußerer Standard): $\tau(\text{CH}_3)$ 8.50 d mit $J_{\text{P-H}}$ = 6.0 Hz.

²²⁾ R. C. DeSelms, C. J. Fox und R. C. Riordan, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 781.

²³⁾ G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. **78**, 927 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 888 (1966).

IR: 1666 (st); 1582 (ms); 1568 (s); 1478 (m); 1433 (mst); 1415 (Sch); 1342 (m); 1310 (s); 1265 (ss), 1180 (s); 1155 (s); 1116 (mst); 1096 (m); 1068 (ms); 1025 (ms); 998 (ms); 932 (ms); 845 (s); 742 (st); 693 (st); 605 (m); 546 (m); 500 (mst); 485 (Sch); 450 (s); 420 (ms); 303 cm^{-1} (s).

Oxalsäure-bis(diphenylphosphid) (2): Aus Oxalsäure-dichlorid + 1. Ausb. 55%. Violett, feinpulvrig. Schmp. 77° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}_2$ (426.4) Ber. C 73.2 H 4.69 P 14.55

Gef. C 72.8 H 4.90 P 14.25 Mol.-Masse 435

IR: 1670 (st); 1642 (st); 1582 (m); 1569 (ms); 1478 (mst); 1432 (st); 1310 (ms); 1180 (m); 1157 (ms); 1110 (Sch); 1090 (m); 1067 (m); 1026 (ms); 998 (ms); 920 (ms); 843 (ms); 760 (st); 749 (st); 742 (Sch); 730 (st); 712 (st); 700 (Sch); 692 (st); 678 (st); 505 (mst); 496 (mst); 487 (m); 477 (mst); 459 (m); 403 (st); 340 cm^{-1} (m).

Oxalsäure-äthylester-(diphenylphosphid) (3): Aus Oxalsäure-äthylester-chlorid + 1. Ausb. 65%. Gelb, feinpulvrig.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (286.3) Ber. C 67.1 H 5.28 P 10.82

Gef. C 66.8 H 5.33 P 10.52 Mol.-Masse 280

IR: 1714 (st); 1658 (st); 1580 (s); 1560 (s); 1475 (mst); 1454 (mst); 1430 (st); 1383 (m); 1365 (m); 1310 (Sch); 1294 (st); 1250 (sst); 1180 (mst); 1155 (m); 1112 (ms); 1090 (st); 1068 (mst); 1012 (st); 950 (st); 921 (ms); 850 (mst); 810 (mst); 780 (ms); 745 (st); 735 (mst); 695 (st); 607 (m); 554 (m); 504 (mst); 484 (mst); 468 (ms); 447 (m); 410 (m); 366 (m); 317 cm^{-1} (m).

Phthalsäure-bis(diphenylphosphid) (4): Aus Phthalsäure-dichlorid + 1. Ausb. 65%. Gelb, feinpulvrig. Schmp. 65° (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ (502.5) Ber. C 76.5 H 4.81 P 12.33 Gef. C 74.4 H 4.82 P 12.04

MS: m/e = 502 (Molekül-Ion) und Spaltstücke.

IR: 1656 (st); 1640 (st); 1581 (ms); 1560 (m); 1479 (m); 1432 (mst); 1290 (ms); 1190 (mst); 1180 (mst); 1160 (m); 1112 (m); 1095 (ms); 1069 (ms); 1026 (ms); 998 (ms); 968 (s); 911 (st); 865 (s); 841 (ms); 785 (mst); 742 (st); 736 (st); 690 (st); 661 (st); 638 (m); 560 (m); 522 (ms); 500 (mst); 479 (m); 415 cm^{-1} (ms).

1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion (5): Aus 1,2-Dichlorcyclobutendion + 1. Ausb. 55%. Gelblich, feinpulvrig.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}_2$ (450.4) Ber. C 74.6 H 4.48 P 13.75

Gef. C 74.0 H 4.60 P 13.65 Mol.-Masse 443

IR: 1770 (st); 1760 (st); 1720 (ms); 1582 (s); 1566 (s); 1480 (ms); 1447 (mst); 1432 (mst); 1335 (s); 1310 (s); 1260 (s); 1185 (s); 1158 (s); 1128 (m); 1110 (s); 1096 (ms); 1068 (m); 1024 (s); 998 (s); 855 (s); 750 (m); 737 (m); 722 (m); 699 (m); 691 (m); 555 (s); 542 (ms); 506 (mst); 472 (ms); 380 (s); 368 cm^{-1} (s).

1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion (6): Aus 1-Chlor-2-phenylcyclobutendion + 1. Ausb. 95%. Gelb, feinpulvrig. Schmp. 161°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (342.3) Ber. C 77.2 H 4.39 P 9.04

Gef. C 75.6 H 4.60 P 8.80 Mol.-Masse 350

IR: 1780 (st); 1760 (st); 1738 (m); 1715 (ms); 1593 (m); 1568 (s); 1528 (m); 1472 (m); 1443 (m); 1432 (m); 1320 (s); 1303 (ms); 1252 (ms); 1181 (ms); 1158 (s); 1090 (s); 1078 (ms); 1062 (m); 1025 (s); 997 (s); 925 (s); 872 (s); 850 (s); 816 (s); 765 (m); 756 (m); 739 (mst); 690 (m); 662 (s); 590 (s); 535 (ms); 505 (m); 470 (ms); 420 (s); 380 (s); 328 cm^{-1} (s).

MS: m/e = 342 (Molekül-Ion) und Spaltstücke.

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-dimethylester (7)

a) Aus 2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylester + **1**. Ausb. schwankend zwischen 20 und 50%.

b) Unter Argon wurde eine frisch bereitete Lösung von 0.04 mol Lithium-(diphenylphosphid) in 80 ml Äther im Lauf von 2 h zu 0.02 mol 2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylester in 80 ml Äther getropft. Nach 14 h wurde die Lösung unter vermindertem Druck konzentriert und dann das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Ausb. 20%. Farblose, blättchenförmige Kristalle (aus Dioxan). Schmp. 204° (Zers.).

$C_{30}H_{26}O_4P_2$ (512.5) Ber. C 70.2 H 5.08 P 12.08 Gef. C 70.0 H 5.12 P 11.2

MS: m/e = 512 (Molekül-Ion) und Spaltstücke.

IR: 1718 (st); 1675 (s); 1582 (ms); 1566 (s); 1480 (m); 1432 (mst); 1325 (s); 1306 (ms); 1272 (ms); 1225 (st); 1184 (ms); 1155 (s); 1120 (s); 1088 (ms); 1065 (s); 1025 (s); 1000 (mst); 886 (m); 834 (m); 746 (mst); 740 (mst); 720 (mst); 692 (mst); 620 (s); 545 (ms); 503 (m); 483 (ms); 438 (ms); 400 (s); 344 cm^{-1} (ms).

$^1\text{H-NMR}$: τ (CH_3) 6.9 (6H); τ (C_6H_5) 2.6 (20H), Multiplett.

[315/72]