

Über ein neues Darstellungsverfahren und eine ungewöhnliche Spaltung der Methylenbis(diorganylphosphane) durch Alkali-metalle¹⁾

Rolf Appel*, Klaus Geisler und Heinz-Friedrich Schöler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 24. April 1978

Bis(diorganylphosphino)methane **3** können leicht durch Halosilanabspaltung aus Diorganyl-[(trimethylsilyl)methyl]phosphanen **1** und Chlororganylphosphanen **2** gewonnen werden. Neben ungleich substituierten Di(phosphino)methan-Derivaten (**3b, c**) und dem ersten methylen-verbrückten Triphosphoran **4** wurde auch ein gemischt arsino-phosphino-substituiertes Methan (**3d**) hergestellt. Die Einwirkung von Alkalimetallen auf Bis(diphenylphosphino)methan (**3a**) führt wider Erwarten nicht zur Abspaltung eines Phenylrestes sondern zur Spaltung der P–C–P-Atomsequenz.

On a New Synthesis of Methylenebis(diorganylphosphanes) and an Unusual Decomposition by Alkali Metals¹⁾

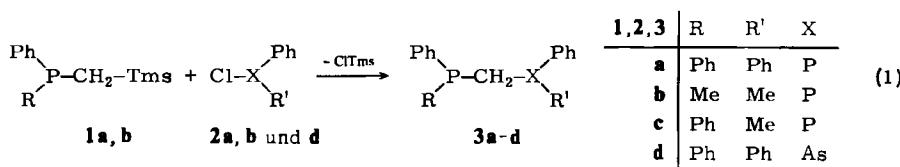
Bis(diorganylphosphino)methanes **3** are easily obtained by halosilane elimination from diorganyl-[(trimethylsilyl)methyl]phosphanes **1** and chloro(organyl)phosphanes **2**. Besides unequally substituted diphosphinomethane derivatives (**3b, c**) and the first methylene-bridged triphosphane **4** a mixed arsino-phosphino-substituted methane (**3d**) was prepared. Action of alkali metals on bis(diphenylphosphino)methane (**3a**) does not result in elimination of a phenyl substituent, as expected, but in fission of the P–C–P sequence.

Ditertiäre Phosphane haben in der Chemie der Übergangsmetalle aufgrund ihrer ausgezeichneten Komplexbildungstendenz und ihrer Eignung als Bausteine heterocyclischer Verbindungen erheblich an Interesse gewonnen. Die bisher bekannten Darstellungsverfahren gingen von Alkali-phosphiden und α,ω -Dihalogenalkanen^{2,3)} oder von Methanbis(phosphonigsäuredichlorid) und Organometallverbindungen^{4,5)} aus, wobei nach der letzten Methode nur symmetrisch substituierte Bis(phosphino)methan-Derivate erhalten werden. Erst in jüngster Zeit gelang es, unsymmetrisch substituierte Methylenbiphosphane durch Umsetzung von lithiierten Methylphosphanen mit Chlororganylphosphanen zu synthetisieren⁶⁾.

Wir haben uns im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Verhalten von Polyhalogenalkanen gegenüber Phosphanen jetzt auch für die ditertiären Phosphane interessiert und nach einer vielseitig anwendbaren Darstellungsmethode, speziell für die bisher nur schwierig zugänglichen Methylendiphosphane⁷⁾ gesucht.

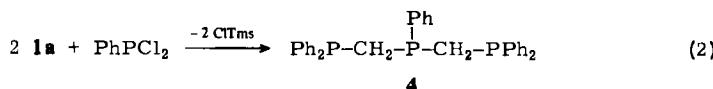
Ein geeignetes Verfahren, das auch die Synthese von unsymmetrisch substituierten Bis(diorganylphosphino)methan-Derivaten und methylenverbrückten gemischten Phosphoran-Arsanen erlaubt, fanden wir in der Halosilan-Kondensation zwischen Diorganyl-[(trimethylsilyl)methyl]phosphanen (**1**) und Chlororganylphosphanen(-arsanen) (**2**). Die

unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung verlaufende Umsetzung entsprechend Gl. (1) setzt erst bei dessen Siedetemperatur ein und führt in über 80proz. Ausbeute zu den Verbindungen **3**, die hierbei frei von Nebenprodukten anfallen.

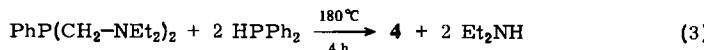


Tms = Si(CH₃)₃

Durch Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf Dichlorphenylphosphan gemäß Gl. (2) ließ sich als erstes methylenverbrücktes tritiäres Phosphan Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan (**4**) gewinnen.



4 soll nach Lit.⁷⁾ auch durch Diethylamin-Kondensation aus Bis(diethylaminomethyl)phenylphosphan und Diphenylphosphan entstehen [Gl. (3)].

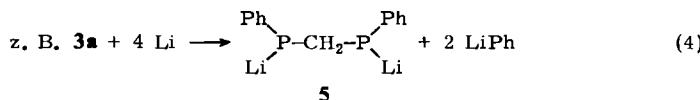


Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift konnte dieser Befund aber nicht bestätigt werden. Statt dessen wurde stets nur das in der analytischen Zusammensetzung ähnliche Tetraphenyldiphosphan gefunden⁸⁾, was mit einem späteren Widerruf der noch in Lit.⁷⁾ angenommenen, unter N-C-Spaltung verlaufenden Kondensation übereinstimmt⁹⁾. Auch im Falle der Umsetzung gemäß Gl. (3) findet anstelle der N-C eine P-C-Spaltung statt, wie dies von den Autoren für die Umsetzungen von Phenylphosphan mit Bis(diethylaminomethyl)phenylphosphan und von Diphenylphosphan mit (Diethylaminomethyl)diphenylphosphan richtiggestellt wurde.

Zusammensetzung und Molekülgröße der neu dargestellten Verbindungen sind durch Elementaranalysen und massenspektrometrische Molmassen-Bestimmungen, in denen das Molekül-Ion als Basispeak auftritt, gesichert. Die angegebene Konstitution steht mit den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren im Einklang.

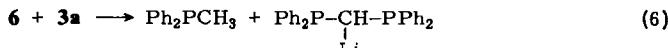
Spaltung des Bis(diphenylphosphino)methans (3a) durch Lithium

Triphenyl- und Alkyldiphenylphosphane werden von Natrium in flüssigem Ammoniak oder Lithium in Tetrahydrofuran an der Phosphor-Aryl-Bindung zu Phenylalkali und den entsprechenden Alkaliphosphiden gespalten¹⁰⁻¹³⁾. Ähnliches Verhalten wurde auch von den ditertiären Phosphanen Ph₂P-[CH₂]₁₋₄-PPh₂ berichtet, deren Spaltreaktion mit Natrium oder Lithium nach Gl. (4) verlaufen soll³⁾.

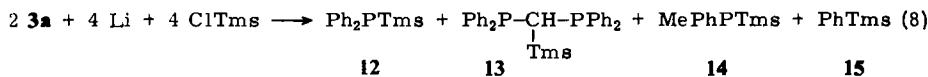


Für die Tetramethylenverbindung können wir dies bestätigen, nicht dagegen für das Bis(diphenylphosphino)methan (**3a**). Bei dem Versuch, das nach Gl. (4) lithiierte **3a** mit Chlortrimethylsilan zum Bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino]methan umzusetzen, erhielten wir lediglich ein Produktgemisch aus Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (**12**), Bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)methan (**13**), Methylphenyl(trimethylsilyl)phosphan (**14**) und (Trimethylsilyl)benzol (**15**).

Wir führen diesen Befund darauf zurück, daß der primäre Bindungsbruch bei der Einwirkung von Lithium nicht an der Phosphor-Phenyl- sondern an der Phosphor-Alkylen-Bindung erfolgt [Gl. (5)].

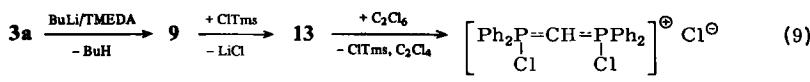


Das stark basische (Lithiomethyl)diphenylphosphan (**6**)^{14, 15)} dürfte anschließend mit **3a** unter Metall-Wasserstoff-Austausch zu **9** und Methyldiphenylphosphan (**8**) reagieren [Gl. (6)], das darauf in bekannter Weise von 2 Äquivalenten Lithium an der P-Phenyl-Bindung nach Gl. (7) gespalten wird. Schließlich setzen sich Chlortrimethylsilan und die lithiierten Verbindungen **7**, **9**, **10** und **11** zu den entsprechenden Silylderivaten **12**, **13**, **14** und **15** um [Bruttogl. (8)].



Eine Lithiierung in der Methylenbrücke von **3a** durch intermediär entstandenes Phenyllithium ist auszuschließen, da unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung gemäß Gl. (8) Benzol nicht nachzuweisen war.

In reiner Form und im präparativen Maßstab kann **13** durch Metallierung von **3a** mit BuLi/TMEDA¹⁵⁾ und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan erhalten werden. Daß **13** in der Methylenbrücke und nicht im aromatischen Kern silyliert ist, zeigt neben den NMR-Spektren auch dessen Umsetzung mit Hexachlorethan¹⁶⁾, bei der neben Chlortrimethylsilan noch das Salz **16** entsteht.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Analysen und Spektren: Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium F. Pascher, Bonn. — Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi, abgeschmolzene Kapillaren. — $^1\text{H-NMR}$: Spektrometer A 56/60 D Varian, 60 MHz, Standard TMS (intern). — $^{31}\text{P-NMR}$: Spektrometer CFT-20 Varian, 32.19 MHz mit Protonen-Breitbandentkopplung, Standard 85 proz. H_3PO_4 (extern). — $^{13}\text{C-NMR}$: Spektrometer Bruker WH 90, 22.628 MHz mit Protonen-Breitbandentkopplung, Standard TMS (intern). Bezogen auf den Standard gelten für Tieffeldverschiebungen allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt.

Ausgangsmaterialien: Diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphan¹⁷⁾ (**1a**), Methylphenyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphan¹⁸⁾ (**1b**), Chlormethylphenylphosphan¹⁹⁾ (**2b**) und Chlordiphenylarsan²⁰⁾ (**2d**) wurden nach Literaturangaben erhalten. Alle weiteren Chemikalien sind Handelsware. Sämtliche Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Darstellung der di- und trertiären Phosphane **3a–d, **4**:** Zu 0.1 mol Phosphan (**1a, b**) werden 0.1 mol **2a, b, d** bzw. 0.05 mol Dichlorphenylphosphan gegeben. Die Temperatur wird langsam erhöht, bis ein kräftiges Refluxieren eintritt (CITms-Abspaltung). Nach 1 h Sieden unter Rückfluß wird bei den fest anfallenden Reaktionsprodukten (**3a, c, d; 4**) wie folgt aufgearbeitet: Nach dem Abziehen des Chlortrimethylsilsans fügt man ca. 150 ml Pentan hinzu und führt 10–15 min. Die Phosphane **3a, c, d** und **4** werden aus Ethanol umkristallisiert. Das flüssige Diphosphan **3b** wird i. Ölpumpenvak. fraktioniert.

Bis(diphenylphosphino)methan (3a**):** Ausb. 32.3 g (86%), Schmp. 120–122 °C (Lit.²¹⁾ 120–121 °C).

(Diphenylphosphino)methylphenylphosphino)methan (3c**):** Ausb. 29.1 g (90%), Schmp. 45–47 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.25$ (pseudo-d, CH_3 , $J = 5$ Hz), 2.2–2.4 (m, CH_2), 7.0–7.7 (m, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -24.8$ (d, P^\bullet , $J(\text{P}^\bullet\text{P}^\bullet) = 115.1$ Hz), -42.4 (d, P^\bullet , $J(\text{P}^\bullet\text{P}^\bullet) = 115.1$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 12.9$ (pseudo-t, $J(\text{PC}) + ^3J(\text{PCPC}) = 19.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_3$), 30.1 (t, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, $\text{P}-\text{C}-\text{P}$), 130.8 (m, Ph).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{P}_2$ (322.2) Ber. C 74.53 H 6.25 P 19.22 Gef. C 74.55 H 6.21 P 19.12

Bis(methylphenylphosphino)methan (3b**):** Ausb. 21.6 g (83%), Sdp. 165–167 °C/0.8 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.2$ –1.4 (m, CH_3), 1.8–2.1 (m, CH_2), 7.1–7.6 (m, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -42.2$ und -42.8 (siehe Lit.²¹⁾ Diastereomere). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.3$ (pseudo-t, $J(\text{PC}) + ^3J(\text{PCPC}) = 8.1$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_3$), 32.6 (t, $J_1(\text{PC}) = 24.2$ Hz, $\text{P}-\text{C}-\text{P}$), 33.4 (t, $J_2(\text{PC}) = 23.0$ Hz, $\text{P}-\text{C}-\text{P}$, Diastereomere), 128.4 (m, C^2, C^4), 131.6 (pseudo-t, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) + ^5J(\text{PCPC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 19.8$ Hz, C^3), 141.5 (pseudo-q, $J(\text{PC}^1) + ^3J(\text{PCPC}^1) = 14.7$ Hz, C^1).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{P}_2$ (160.3) Ber. C 69.23 H 6.97 P 23.80 Gef. C 69.22 H 6.95 P 23.75

(Diphenylarsino)(diphenylphosphino)methan (3d**):** Ausb. 33.6 g (81%), Schmp. 90–92 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.7$ (d, $J(\text{PCH}) = 2.2$ Hz, CH_2), 7.0–7.8 (m, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -23.9$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.1$ (d, $J(\text{PC}) = 26.8$ Hz, PCH_2), 128.4 (m, C^2, C^4), 132.4 (d, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 19.2$ Hz, $(\text{P})\text{C}^3$), 132.8 (s, $(\text{As})\text{C}^3$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{AsP}$ (428.4) Ber. C 70.08 H 5.14 As 17.48 P 8.87

Gef. C 69.78 H 5.26 As 17.21 P 8.76

Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphoran (4**):** Ausb. 42.5 g (82%), Schmp. 122–123 °C.

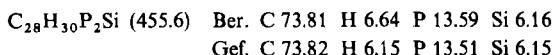
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.3$ –2.8 (m, CH_2), 7.1–7.7 (m, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -36.4$ (P, $J(\text{AB}) = 173.6$ Hz), -25.9 (P, $J(\text{AB}) = 173.6$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 29.8$ (m, CH_2), 123.1 (m, Ph).

$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}_3$ (506.8) Ber. C 75.89 H 5.73 P 18.38 Gef. C 75.81 H 5.65 P 18.16

Spaltung von 3a durch Lithium und weitere Umsetzung mit Chlortrimethylsilan: Zu 38.4 g (0.1 mol) 3a in 125 ml THF werden in einem Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Gaseinlaß und magnetischem Rührer, 1.45 g (0.21 mol) Lithiumdraht gegeben, die Apparatur mit einem Hg-Überdruckventil verschlossen und die Mischung 6 h gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich nach einer Induktionsphase (Rotfärbung). Anschließend werden 22.0 g (0.22 mol) Chlortrimethylsilan zugetropft, dabei erhitzt sich die Lösung zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Lithiumchlorid abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. fraktioniert. Die bei 35–40°C/0.4 Torr übergehende Fraktion ist (Trimethylsilyl)benzol (15). Die Fraktion zwischen 60–120°C/0.4 Torr enthält 12 und 14, identifiziert durch ^1H -, ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten.

Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert, dabei handelt es sich um reines 13. Ausb. 14.1 g (26%), Schmp. 140–142°C.

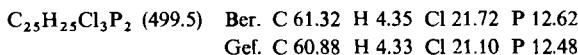
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.2$ (s, Tms), 2.3 (t, C–H, $^2J(\text{PCH}) = 1.5$ Hz), 7.0–7.6 (m, Ph). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -15.3$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.5$ (t, $^3J(\text{PCSiC}) = 5.0$ Hz, SiCH_3), 17.6 (t, $J(\text{PC}) = 45.7$ Hz, P–C–P), 127.4 (pseudo-q, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) + ^5J(\text{PCPC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 21.9$ Hz, C³), 127.6 (s, C¹), 133.1 (pseudo-q, $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) + ^4J(\text{PCPC}^1\text{C}^2) = 14.6$ Hz, C²).



Darstellung von Bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)methan (13) durch die Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan (3a) mit Butyllithium: Zu einer Lösung von 7.7 g (0.02 mol) 3a in 50 ml Benzol werden 2.8 g (0.025 mol) TMEDA gegeben und langsam 14 ml einer 15proz. Lösung von BuLi in Hexan (0.03 mol) zugetropft. Unter Rotfärbung läuft die exotherme Reaktion ab. Nach 2 h Röhren werden 3.2 g (0.03 mol) Chlortrimethylsilan zugefügt. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 6.7 g (84%), Schmp. 141–142°C.

Chlor/[chlordiphenylphosphoranylidene]methyl)diphenylphosphonium-chlorid (16): Zu 7.8 g (0.02 mol) 13 in 100 ml CH_2Cl_2 werden 9.6 g (0.04 mol) Hexachlorethan gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des Chlortrimethylsilans wird der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Et_2O ausgefällt. Ausb. 8.75 g (87%), Schmp. 150 bis 152°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.2$ –8.0 (m, Ph), 5.4 (t, C–H, $^2J(\text{PCH}) = 2.1$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 57.8$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 26.18$ (t, $J(\text{PC}) = 216.3$ Hz, P–C–P), 124.90 (pseudo-quint, $J(\text{PC}^1) + ^3J(\text{PCPC}^1) = 114.2$ Hz, C¹), 130.3 (pseudo-t, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) + ^5J(\text{PCPC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 16.1$ Hz, C³), 132.3 (pseudo-t, $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) + ^4J(\text{PCPC}^1\text{C}^2) = 13.2$ Hz, C²), 134.9 (s, C⁴).



Literatur

- ¹⁾ 12. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 11. Mitteil.: R. Appel und H.-D. Whiler, Chem. Ber. **111**, 2054 (1978).
- ²⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- ³⁾ K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 37 (1970).
- ⁴⁾ M. Fild, J. Heinze und W. Krüger, Chem.-Ztg. **101** (5), 259 (1977).
- ⁵⁾ Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **47**, (109) 4, 775 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135606 u].
- ⁶⁾ H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).
- ⁷⁾ L. Maier, Helv. Chim. Acta **48**, 1034 (1965).

- ⁸⁾ H. Prior, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1976.
⁹⁾ W. C. Kaska und L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2550 (1974).
¹⁰⁾ D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Org. Chem.* **23**, 1063 (1958).
¹¹⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
¹²⁾ K. Issleib, *Z. Chem.* **2**, 163 (1962).
¹³⁾ J. Chatt und F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378.
¹⁴⁾ D. J. Peterson und H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **30**, 1939 (1965).
¹⁵⁾ D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **8**, 199 (1967).
¹⁶⁾ R. Appel und H.-F. Schöler, *Chem. Ber.* **110**, 2382 (1977).
¹⁷⁾ B. E. Cooper und W. J. Owen, *J. Organomet. Chem.* **21**, 329 (1970).
¹⁸⁾ R. Appel und J. Peters, in Vorbereitung.
¹⁹⁾ R. Appel, K. Geisler und H.-F. Schöler, *Chem. Ber.* **110**, 376 (1977).
²⁰⁾ W. Steinkopf, J. Schubart und S. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 678 (1928).
²¹⁾ L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 275 (1962).

[166/78]