

Vielelektronenliganden, VII¹⁾**Über eine einfache, variable Eintopfsynthese von unsymmetrisch substituierten Bis(phosphanen)***Thomas Kauffmann*, Elmar Antfang und Jürgen Olbrich*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. März 1984

Durch Ringöffnung des gut zugänglichen 1,2-Diphenyl-1,2-diphospholans (5) und 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphorinins (6) mit Organolithium-Verbindungen und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen (Alkylbromide, Oxirane, Spiro[2.4]hepta-4,6-dien) erhält man in Eintopfreaktionen Bis(phosphane) mit zwei oder drei verschiedenen Substituenten an den Phosphoratomen (Ausbeuten 62 – 88 %). Durch Umsetzung mit Oxiranen und dem Spiroheptadien wird eine zusätzliche Donorgruppe in das Molekül eingeführt, so daß dreizählige potentielle Übergangsmetall-Liganden gebildet werden.

Multi Electron Ligands, VII¹⁾**On a Simple and Variable One-Pot Synthesis of Unsymmetrically Substituted Bis(phosphanes)**

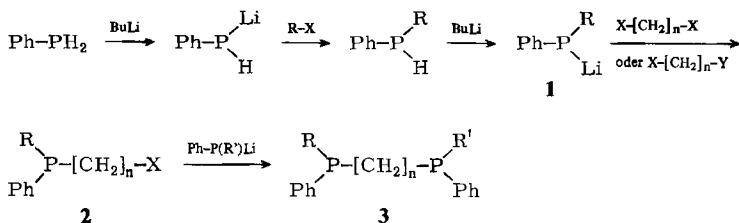
Bis(phosphanes) with two or three different substituents at the phosphorus atoms (yields 62 – 88 %) are obtained in one-pot reactions by ring opening of the well accessible 1,2-diphenyl-1,2-diphospholane (5) and 1,2-diphenyl-1,2-diphosphorinine (6) with organolithium compounds and subsequent reaction with electrophiles (alkyl bromides, oxiranes, spiro[2.4]hepta-4,6-diene). By reaction with oxiranes and the spiroheptadiene an additional donor group is introduced in the molecule giving tridentate potential ligands for transition metals.

Bis(phosphane) haben als Liganden in Übergangsmetall-Katalysatoren und -Reagenzien große Bedeutung erlangt. Besonders wichtig ist ihre Rolle als Bestandteil von Katalysatoren für asymmetrische Hydrierungen²⁾ sowie für die Kupplung von Alkenyl- und Arylhalogeniden mit Grignard-Reagenzien³⁾. Bei diesen Katalysatoren hat sowohl die Länge der Alkylenbrücke zwischen den Phosphoratomen als auch die Art der Substituenten an den Phosphoratomen Einfluß auf die katalytische Wirkung.

Bis(phosphane) mit unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen wurden bisher ausgehend von Dihalogeniden oder Ditosylaten nach oder analog dem in Schema 1 formulierten Verfahren⁴⁾ synthetisiert. Diese Synthese ist nicht nur wegen ihrer fünf Stufen, sondern auch wegen der schwierigen Handhabung der giftigen Vorstufen mit P – H-Bindungen und der Gefahr einer unerwünschten Doppelsubstitution im Reaktionsschritt 1 → 2 unelegant.

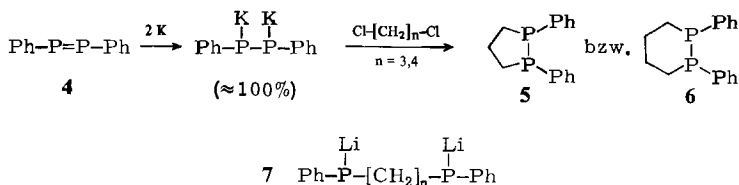
Wir beschreiben hier eine einfache Synthese von Bis(phosphanen) mit zwei und drei verschiedenen Resten an den Phosphoratomen. Diese Reste können Alkyl- oder Phenylreste sein oder aber eine zusätzliche Donorgruppe enthalten.

Schema 1



A) Unsymmetrische Bis(phosphane) ohne zusätzliche Funktionsgruppen

Günstige Vorstufen für die angestrebten Liganden **3** sind die cyclischen Diphosphane **4** und **5**, da sie nur schwach oxidationsempfindlich sowie hydrolysestabil sind und bei Raumtemperatur unter Argon ohne Zersetzung gelagert werden können. Diese Cyclen werden am besten nach dem in Schema 2 formulierten Verfahren von *Issleib* und *Krech*⁵⁾ aus „Phosphorbenzol“ **4** hergestellt. Diese Synthese ist wesentlich günstiger als die ältere, ebenfalls von *Issleib* und *Krech*⁶⁾ stammende Synthese, bei der im Prinzip nach Schema 1 eine Dilithiumverbindung **7** hergestellt und dann mit 1,2-Dibromethan cyclisiert wird.

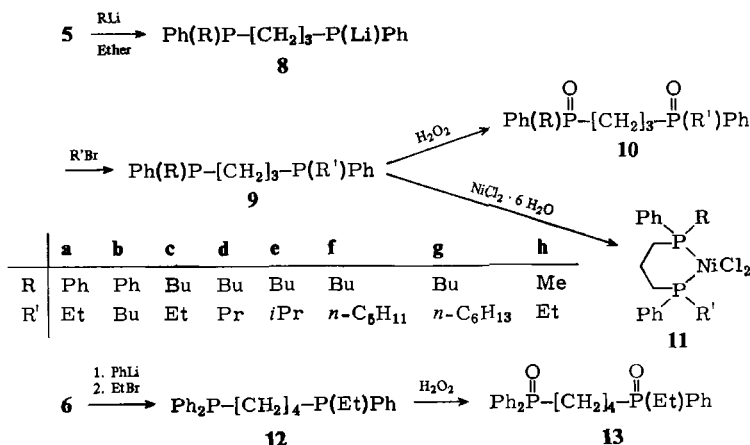
Schema 2⁵⁾

Die genannten Autoren zeigten⁵⁾, daß die P–P-Bindung in **5** leicht mit Dimethylmagnesium, Triethylaluminium oder Phenyllithium gespalten werden kann, nutzten aber die nucleophile Aktivität der dabei entstehenden Metallverbindungen nicht für weitere Reaktionen.

Hier beginnt unsere Tätigkeit⁷⁾: Wir setzten die cyclischen Diphosphane **5** und **6** in Diethylether mit verschiedenen Organolithium-Verbindungen und anschließend, nach Austausch des Ethers gegen Tetrahydrofuran, mit verschiedenen Alkylbromiden um und erhielten so nach Schema 3 in Eintopfreaktionen unsymmetrische Bis(phosphane) des Typs **9** sowie das Bis(phosphan) **12**.

Die Bis(phosphane) wurden zur Bestimmung der Ausbeute mit H₂O₂ zu den P,P'-Dioxiden **10** und **13** oxidiert. Einige wurden außerdem in Ni-Komplexe des Typs **11** übergeführt. Die erhaltenen Bis(phosphane), Bis(phosphan)-dioxide und Ni-Komplexe mit R und R' ≠ Ph enthalten zwei Chiralitätszentren und dürften daher jeweils als Gemisch zweier Diastereomerer vorliegen; auf eine Trennung wurde verzichtet. Bei den Bis(phosphan)-dioxiden geht das Vorliegen zweier Diastereomerer aus den ¹H-NMR-Spektren klar hervor; von den Ni-Komplexen wurden wegen Bandenverbreiterung durch paramagnetische Anteile, die nicht abgetrennt werden konnten, keine gut aufgelösten ¹H-NMR-Spektren erhalten.

Schema 3



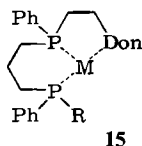
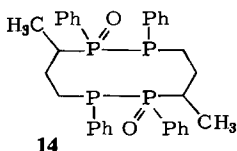
Bei diesen Synthesen war der Lösungsmittelwechsel zwischen der Ringspaltung (in Ether) und der Reaktion mit dem Elektrophil R' – Br (in Tetrahydrofuran) sehr wichtig. Führt man die Ringspaltung in Tetrahydrofuran durch, so entstehen bei der anschließenden Zugabe des Elektrophils die Bis(phosphane) **9** nur in geringer Menge. Wird andererseits die Umsetzung der Li-Verbindungen **8** mit Elektrophilen in Ether vorgenommen, so bilden sich die Bis(phosphane) **9** ebenfalls nur in geringem Maße oder gar nicht.

Tab. 1. Eintopfsynthese unsymmetrischer Bis(phosphane), Bis(phosphan)-dioxide und Ni-Komplexe nach Schema 3

5/6	Edukte		Bis(phosphan)-dioxid			Ni ^{II} -Komplex		
	R – Li	R' – Br	Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
5	PhLi	Et – Br	10a	71	143			
5	PhLi	Bu – Br	10b	62	129			
5	BuLi	Et – Br	10c	88	130			
5	BuLi	Pr – Br	10d	80	130	11d	77	163
5	BuLi	iPr – Br	10e	86	(Öl)	11e	76	81
5	BuLi	n-C ₅ H ₁₁ – Br	10f	85	132	11f	78	165
5	BuLi	n-C ₆ H ₁₃ – Br	10g	84	133	11g	78	162
5	MeLi	Et – Br	10h	67	153			
6	PhLi	Et – Br	13	76	155			

Die Spaltung der Cyclen **5** und **6** – eine Reaktion, die zu den Organoelement-Li-Austausch-Reaktionen⁸⁾ gehört – ist durch Farbwechsel (farblos → grüngelb) gut zu beobachten; die Spaltungsgeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß in der Reihe BuLi > PhLi > CH₃Li ab.

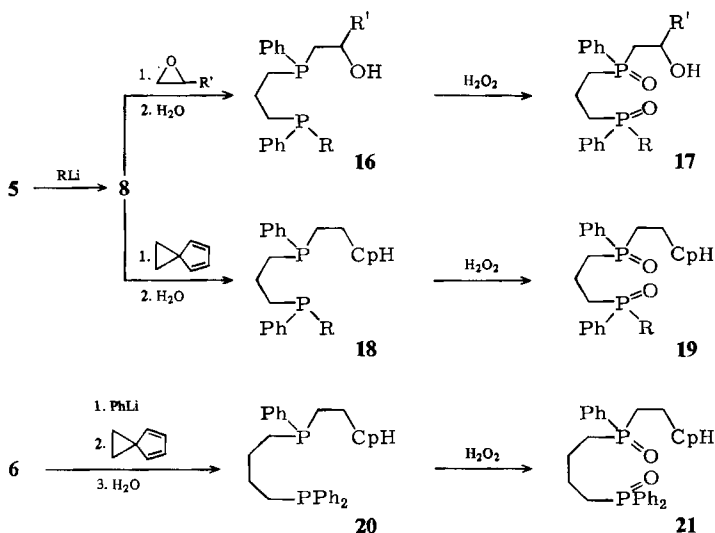
Bei der Umsetzung von **5** mit Methylolithium in Tetrahydrofuran und anschließend mit Brombenzol wurde nach oxidativer Aufarbeitung in 76proz. Ausbeute der 10gliedrige Heterocyclus **14** erhalten. Der Bildungsmechanismus ist unklar.



B) Unsymmetrische Bis(phosphane) mit zusätzlicher Funktionsgruppe

Das vorgestellte Syntheseprinzip eignet sich auch für die Synthese von dreizähligen Liganden, wie sie für die Herstellung von Komplexen des Typs **15** benötigt werden. Um dies zu zeigen, haben wir Umsetzungen nach Schema 4 – jeweils zwei Ringöffnungen in einem Eintopfverfahren – durchgeführt und dabei die gewünschten Verbindungen **16**⁹⁾, **18**⁷⁾ und **20**⁷⁾ erhalten. Die Ausbeuten (Tab. 2) wurden wiederum durch Überführung in die *P,P'*-Dioxide bestimmt. Wie bei Synthesen von As-haltigen Vielelektronenliganden¹⁰⁾ bewährte sich auch hier Spiro[2.4]hepta-4,6-dien ausgezeichnet als Synthesebaustein. Analoge Synthesen wie mit den Oxiranen (Oxiran selbst ist wegen

Schema 4 (CpH = 1,3- und 2,5-Cyclopentadien-1-yl)



Tab. 2. Eintopfsynthese dreizähliger Bis(phosphan)-Liganden nach Schema 4

5/6	Edukte RLi	Elektrophil	Nr.	Bis(phosphan)-dioxid Ausb. (%)	Schmp. (°C)
5	PhLi	Methyloxiran	17a	81	204
5	PhLi	Ethyloxiran	17b	73	209
5	BuLi	Methyloxiran	17c	88	149
5	BuLi	Ethyloxiran	17d	79	154
5	PhLi	Spiro[2.4]- hepta-4,6-dien	19	81	(Öl)
6	PhLi	Spiro[2.4]- hepta-4,6-dien	21	76	159

seiner Polymerisationstendenz wenig geeignet) sind vermutlich auch mit entsprechenden Thiiranan möglich. Von den aus Oxiranan erhaltenen Liganden **16** konnten noch keine Übergangsmetallkomplexe gewonnen werden. Dagegen gelang es, die Liganden **18** ($R = Ph$) und **20** mit Ruthenium und Eisen zu komplexieren⁷⁾. Über die dabei erhaltenen Ruthenium-Komplexe und ihre katalytischen Eigenschaften wurde in einer Kurzmiteilung berichtet¹¹⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/36-2) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter Ar in trockenen, Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2\text{ M}$) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung ($\approx 2\text{ M}$), Methylolithium als Ether-Lösung ($\approx 1.6\text{ M}$). – IR: Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 298, 421. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (interner Standard TMS, $\delta = 0.00\text{ ppm}$). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Siedebereich: Benzin 60–90°C.

1. Synthese unsymmetrischer Bis(phosphane) ohne zusätzliche Funktionsgruppen

1.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV)*: Die Lösung von 1.29 g (5.00 mmol) **5**⁵⁾ bzw. 1.36 g (5.00 mmol) **6**⁵⁾ in 50 ml Ether wurde mit 5.00 mmol Li-Reagenz versetzt und so lange bei Raumtemp. gerührt, bis die gelbgrüne Lösung klar war (15 min bis 3 h). Danach wurde der Ether abdestilliert und durch 50 ml THF ersetzt, die erhaltene rote Lösung mit 5.00 mmol Halogenid versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt (ca. 0.5 h). Nach Zusatz von 2 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung wurde so viel konz. NaHSO_3 -Lösung zugesetzt, bis keine Peroxide mehr nachweisbar waren (Peroxid-Teststäbchen). Aus der eingeeengten, mit CHCl_3 aufgenommenen, mit Wasser gewaschenen und über MgSO_4 getrockneten Lösung wurde das entsprechende unsymmetrische Bis(phosphan)-dioxid säulenchromatographisch (Säule $40 \times 3\text{ cm}$; SiO_2 ; $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol } 20:1$) isoliert.

1.2. *[3-(Diphenylphosphino)propyl]ethylphenylphosphan-P,P'-dioxid (10a)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol PhLi und 0.54 g (5.00 mmol) Bromethan umgesetzt. Ausb. 1.41 g (71 %), farblos, Schmp. 143°C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.97\text{--}1.15\text{ (m; 3H, CH}_3\text{)}, 1.72\text{--}2.06\text{ (m; 4H, CH}_2\text{)}, 2.06\text{--}2.24\text{ (m; 2H, CH}_2\text{)}, 2.32\text{--}2.56\text{ (m; 2H, CH}_2\text{)}, 7.32\text{--}7.57\text{ (m; 9H, Aromaten-H)}, 7.57\text{--}7.80\text{ (m; 6H, Aromaten-H)}$. – MS: $m/e = 396\text{ (35\%, M}^+\text{)}, 367\text{ (90)}, 319\text{ (47)}, 243\text{ (27)}, 229\text{ (100)}, 215\text{ (50)}, 201\text{ (35)}, 181\text{ (40)}, 153\text{ (65)}, 125\text{ (42)}, 77\text{ (24)}$. Hochauflösung: M^+ ber. 396.141497, gef. 396.140975.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2$ (396.4) Ber. C 69.69 H 6.61 Gef. C 69.82 H 6.70

1.3. *Butyl[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10b)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol PhLi und 0.68 g (5.00 mmol) 1-Brombutan umgesetzt. Ausb. 1.32 g (62 %), farblos, Schmp. 129°C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.84\text{ (t, } J = 6\text{ Hz; 3H, CH}_3\text{)}, 1.24\text{--}1.47\text{ (m; 3H, CH}_2\text{)}, 1.47\text{--}1.64\text{ (m; 1H, CH}_2\text{)}, 1.72\text{--}2.04\text{ (m; 4H, CH}_2\text{)}, 2.06\text{--}2.21\text{ (m; 2H, CH}_2\text{)}, 2.28\text{--}2.54\text{ (m; 2H, CH}_2\text{)}, 7.36\text{--}7.58\text{ (m; 9H, Aromaten-H)}, 7.58\text{--}7.80\text{ (m; 6H, Aromaten-H)}$. – MS: $m/e = 424\text{ (2\%, M}^+\text{)}, 395\text{ (10)}, 367\text{ (19)}, 347\text{ (24)}, 304\text{ (4)}, 291\text{ (12)}, 229\text{ (61)}, 201\text{ (35)}, 167\text{ (42)}, 149\text{ (100)}, 125\text{ (33)}, 91\text{ (29)}, 77\text{ (43)}, 58\text{ (66)}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$ (424.5) Ber. C 70.74 H 7.12 Gef. C 70.75 H 7.29

1.4. *Butyl[3-(ethylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10c)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol BuLi und 0.54 g (5.00 mmol) Bromethan umgesetzt. Ausb.

1.66 g (88 %), farblos, Schmp. 130 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 0.76–0.93 (m; 3 H, CH_3), 0.98–1.18 (m; 3 H, CH_3), 1.18–1.67 (m; 4 H, CH_2), 1.67–2.22 (m; 9 H, CH_2), 2.38–2.70 (m; 1 H, CH_2), 7.34–7.75 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 376 (3 %, M^+), 375 (4), 348 (21), 347 (82), 334 (12), 320 (34), 319 (49), 291 (62), 243 (25), 223 (23), 209 (58), 195 (31), 181 (100), 154 (43), 125 (51).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$ (376.4) Ber. C 67.01 H 8.03 Gef. C 66.78 H 8.08

1.5. *Butylphenyl[3-(phenylpropylphosphino)propyl]phosphan-P,P'-dioxid (10d)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol BuLi und 0.61 g (5.00 mmol) 1-Brompropan umgesetzt. Ausb. 1.56 g (80 %), farblos, Schmp. 130 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 0.77–1.06 (m; 6 H, CH_3), 1.23–2.20 (m; 16 H, CH_2), 7.34–7.77 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 390 (4 %, M^+), 348 (27), 347 (44), 333 (49), 313 (19), 291 (72), 223 (28), 209 (100), 195 (97), 181 (30), 154 (48), 125 (94), 91 (58), 77 (28), 49 (66).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$ (390.4) Ber. C 67.68 H 8.26 **10d**: Gef. C 67.70 H 8.29

10e: Gef. C 67.35 H 8.28

1.6. *Butyl[3-(isopropylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10e)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol BuLi und 0.61 g (5.00 mmol) 2-Brompropan umgesetzt. Ausb. 1.68 g (86 %), farblos, n_D^{20} = 1.5396. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 0.78–0.92 (m; 3 H, CH_3), 0.92–1.08 (m; 3 H, CH_3), 1.08–2.24 (m; 16 H, CH, CH_2 , CH_3), 7.34–7.76 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 390 (3 %, M^+), 348 (20), 347 (68), 333 (22), 292 (15), 291 (82), 257 (18), 223 (25), 209 (66), 195 (100), 167 (16), 154 (25), 140 (40), 125 (70), 91 (42), 77 (18), 49 (67).

1.7. *Butyl[3-(pentylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10f)*: Nach 1.1. wurden 0.26 g (1.00 mmol) **5**, 1.00 mmol BuLi und 0.12 ml (1.00 mmol) 1-Brompentan umgesetzt. Ausb. 0.35 g (85 %), farblos, Schmp. 132 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 0.76–0.94 (m; 6 H, CH_3), 1.14–2.17 (m; 20 H, CH_2), 7.36–7.80 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 419 (1.8 %, $\text{M} + 1$), 418 (5, M^+), 417 (7), 389 (20), 375 (22), 362 (30), 361 (42), 348 (29), 347 (50), 341 (21), 320 (12), 292 (16), 291 (88), 223 (100), 209 (75), 181 (40), 154 (49), 125 (91), 91 (56).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$ Ber. 418.2190418 Gef. 418.2184761 (MS)

1.8. *Butyl[3-(hexylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10g)*: Nach 1.1. wurden 0.26 g (1.00 mmol) **5**, 1.00 mmol BuLi und 0.14 ml (1.00 mmol) 1-Bromhexan umgesetzt. Ausb. 0.36 g (84 %), farblos, Schmp. 133 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 0.76–0.96 (m; 6 H, CH_3), 1.12–2.16 (m; 22 H, CH_2), 7.37–7.75 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 434 (4 %, $\text{M} + 2$), 433 (10, $\text{M} + 1$), 432 (7, M^+), 404 (18), 403 (22), 376 (37), 375 (46), 348 (36), 347 (47), 291 (58), 251 (28), 237 (49), 209 (77), 181 (46), 154 (47), 125 (100), 91 (56), 47 (56).

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2$ Ber. 432.234691 Gef. 432.234031 (MS)

1.9. *Ethyl[3-(methylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (10h)*: Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5**, 5.00 mmol MeLi und 0.54 g (5.00 mmol) Bromethan umgesetzt. Ausb. 1.12 g (67 %), farblos, Schmp. 153 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 1.00–1.18 (m; 3 H, CH_3), 1.58–2.25 (m; 11 H, CH_2 , CH_3), 7.38–7.76 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: m/e = 335 (4 %, $\text{M} + 1$), 334 (8, M^+), 319 (18), 306 (13), 305 (42), 258 (4), 257 (18), 196 (18), 181 (100), 167 (67).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ (334.3) Ber. C 64.67 H 7.24 Gef. C 64.71 H 7.21

1.10. *[4-(Diphenylphosphino)butyl]ethylphenylphosphan-P,P'-dioxid (13)*: Nach 1.1. wurden 1.36 g (5.00 mmol) **6**, 5.00 mmol PhLi und 0.54 g (5.00 mmol) Bromethan umgesetzt. Ausb. 1.56 g (76 %), farblos, Schmp. 155 °C (aus Ethanol/Benzin). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 1.00–1.18 (m; 3 H, CH_3), 1.40–2.10 (m; 10 H, CH_2), 7.40–7.58 (m; 9 H, Aromaten-H),

7.58–7.76 (m; 6H, Aromaten-H). – MS: m/e = 410 (18%, M^+), 381 (21), 333 (21), 257 (74), 229 (67), 209 (100), 201 (58), 181 (56), 153 (36), 125 (33), 77 (28), 47 (31).

$C_{24}H_{28}O_2P_2$ (410.4) Ber. C 70.23 H 6.88 Gef. C 69.84 H 6.96

2. 5,10-Dimethyl-1,2,6,7-tetraphenyl-1,2,6,7-tetraphosphacan-1,6-dioxid (**14**): Die Lösung von 1.29 g (5.00 mmol) **5** in 50 ml THF wurde mit 5.00 mmol MeLi versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 0.78 g (5.00 mmol) Brombenzol zugegeben, worauf sich die Lösung dunkelrot färbte. Es wurde noch 2 h bei Raumtemp. weitergerührt und dann analog 1.1. aufgearbeitet. Ausb. 1.10 g (76 %) **14** als Öl mit $n_D^{20} = 1.5132$. – 1H -NMR (300 MHz): δ = 1.18–1.32 (m; 6H, CH_3), 1.44–1.92 (m; 8H, CH_2), 2.06–2.18 (m; 2H, CH), 7.14–7.68 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: m/e = 576 (1%, M^+), 413 (2), 412 (3, $M - 164$), 352 (19), 351 (35), 336 (85), 335 (100), 289 (40), 274 (43), 273 (52), 227 (15), 185 (37), 183 (71), 91 (41). Hochauflösung des Fragmentes $C_{22}H_{23}O_2P_3^+$: ber. 412.0911, gef. 412.0912.

3. Synthese unsymmetrischer Bis(phosphane) mit zusätzlicher Funktionsgruppe

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Es wurde bis zum Lösungsmittelwechsel Ether \rightarrow THF nach 1.1. gearbeitet. Die erhaltene rote Lösung wurde mit 5.00 mmol Oxiran versetzt (exotherm) und bis zur vollständigen Umsetzung (Entfärbung, DC-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt (ca. 2 1/2 h). Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. entfernt und \approx 50 ml Aceton hinzugefügt. Nach Zusatz von 2 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung bei 0°C wurde nach 1 h so viel konz. $NaHSO_3$ -Lösung zugesetzt, bis keine Peroxide mehr nachweisbar waren (Peroxid-Teststäbchen). Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog 1.1.

3.2. 1-[[3-(Diphenylphosphinoyl)propyl]phenylphosphinoyl]-2-propanol (**17a**): Nach 3.1. wurden 2.22 g (8.59 mmol) **5**, 8.59 mmol PhLi und 0.58 ml (8.59 mmol) Propylenoxid umgesetzt. Ausb. 2.96 g (81 %), farblos, Schmp. 204°C (aus Ethanol/Benzin). – IR (KBr): 3320 (OH), 3050, 2960, 2930, 1440, 1170, 1120, 1070, 1025, 950, 940, 805, 730, 720, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR (300 MHz): δ = 1.16–1.45 (m; 3H, CH_3), 1.80–2.53 (m; 8H, CH_2), 4.03–4.31 (m; 2H, CH, OH), 7.37–7.77 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: m/e = 427 (2%, $M + 1$), 426 (1, M^+), 425 (4), 411 (28), 368 (67), 367 (60), 349 (30), 304 (15), 229 (100), 201 (60), 77 (63), 39 (45), 33 (64).

$C_{24}H_{28}O_3P_2$ (426.4) Ber. C 67.59 H 6.61 Gef. C 67.27 H 6.81

3.3. 1-[[3-(Diphenylphosphinoyl)propyl]phenylphosphinoyl]-2-butanol (**17b**): Nach 3.1. wurden 1.51 g (5.84 mmol) **5**, 5.84 mmol PhLi und 0.50 ml (5.84 mmol) 1,2-Butenoxid umgesetzt. Ausb. 1.88 g (73 %), farblos, Schmp. 209°C (aus Ethanol/Benzin). – IR (KBr): 3330 (OH), 3050, 2960, 2920, 1440, 1170, 1165, 1120, 1070, 970, 950, 810, 730, 720, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR (300 MHz): δ = 0.83–0.95 (m; 3H, CH_3), 1.37–1.65 (m; 2H, CH_2), 1.84–2.50 (m; 8H, CH_2), 3.77–4.05 (m; 2H, CH, OH), 7.37–7.77 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: m/e = 442 (1%, $M + 2$), 441 (2, $M + 1$), 440 (1, M^+), 439 (3), 423 (10), 412 (26), 411 (96), 368 (66), 367 (79), 363 (34), 291 (23), 229 (100), 215 (40), 201 (68), 91 (34), 77 (45), 47 (28).

$C_{25}H_{30}O_3P_2$ (440.4) Ber. C 68.17 H 6.86 Gef. C 67.75 H 6.85

3.4. 1-[[3-(Butylphenylphosphinoyl)propyl]phenylphosphinoyl]-2-propanol (**17c**): Nach 3.1. wurden 1.69 g (6.54 mmol) **5**, 6.54 mmol BuLi und 0.44 ml (6.54 mmol) Propylenoxid umgesetzt. Ausb. 2.33 g (88 %), farblos, Schmp. 149°C (aus Ethanol/Benzin). – IR (KBr): 3310 (OH), 3060, 3040, 2960, 2920, 2860, 1440, 1165, 1110, 1065, 1040, 950, 930, 810, 800, 745, 730, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR (300 MHz): δ = 0.81–0.98 (m; 3H, CH_3), 1.18–2.37 (m; 17H, CH_2 , CH_3), 3.76–4.16 (m; 2H, CH, OH), 7.34–7.67 (m; 10H, Aromaten-H). – MS: m/e = 408 (2%, $M + 2$), 407 (6, $M + 1$), 406 (3, M^+), 391 (34), 377 (14), 349 (36), 348 (48), 347 (60), 291 (100), 211 (47), 209 (67), 181 (36), 125 (58), 91 (52), 77 (36), 47 (46).

$C_{22}H_{32}O_3P_2$ (406.4) Ber. C 65.00 H 7.93 Gef. C 64.52 H 7.96

3.5. 1-[3-(*Butylphenylphosphinoyl*)propyl]phenylphosphinoyl]-2-butanol (**17d**): Nach 3.1. wurden 1.62 g (6.27 mmol) **5**, 6.27 mmol BuLi und 0.53 ml (6.27 mmol) 1,2-Butenoxid umgesetzt. Ausb. 2.08 g (79%), farblos, Schmp. 154 °C (aus Ethanol/Benzin). – IR (KBr): 3320 (OH), 3070, 3065, 2955, 2930, 2870, 1440, 1410, 1170, 1115, 1070, 945, 905, 810, 730, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 0.76–1.09 (m; 5 H, CH₃), 1.11–2.41 (m; 17 H, CH₂), 3.53–4.58 (m; 2 H, CH, OH), 7.34–7.67 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 420 (2%, M⁺), 419 (3), 404 (3), 403 (7), 391 (100), 364 (9), 363 (20), 348 (38), 347 (62), 292 (20), 291 (81), 209 (66), 181 (40), 154 (42), 125 (66), 91 (58), 77 (32), 47 (50).

C₂₃H₃₄O₃P₂ (420.4) Ber. C 65.69 H 8.15 Gef. C 65.48 H 8.04

3.6. [2-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)ethyl][3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (**19**): Nach 1.1. wurden 1.29 g (5.00 mmol) **5** mit 5.00 mmol PhLi umgesetzt. Danach wurde das Lösungsmittel durch 50 ml THF ersetzt und 0.46 g (5.00 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien zugegeben. Dann wurde bis zur vollständigen Umsetzung (DC: SiO₂, CHCl₃/Hexan 10:3) bei Raumtemp. gerührt (ca. 1.5 h). Die Reaktionslösung wurde mit 2 ml Wasser hydrolysiert und nach 1.1. aufgearbeitet. Ausb. 1.86 g (81%) farbloses Öl mit *n*_D²⁰ = 1.5469. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.13–3.00 (m; 11 H, CH₂), 3.17–3.83 (m; 1 H, CH), 5.80–6.43 (m; 3 H, Cp), 7.03–7.93 (m; 15 H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 460 (62%, M⁺), 444 (10), 367 (58), 325 (16), 304 (23), 291 (21), 243 (25), 229 (100), 215 (52), 201 (70), 183 (16), 125 (21), 91 (32), 77 (46). Hochauflösung von M⁺: ber. 460.1721, gef. 460.1732.

C₂₈H₃₀O₂P₂ (460.5) Ber. C 73.03 H 6.57 Gef. C 72.72 H 6.32

3.7. [2-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)ethyl][4-(diphenylphosphino)butyl]phenylphosphan-P,P'-dioxid (**21**): Nach 1.1. wurden 1.36 g (5.00 mmol) **6**, 5.00 mmol PhLi und 0.46 g (5.00 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien umgesetzt. Ausb. 1.80 g (76%), farblos, Schmp. 159 °C (aus CHCl₃/Cyclohexan). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.13–3.00 (m; 14 H, CH₂), 5.87–6.43 (m; 3 H, Cp), 7.20–7.90 (m; 15 H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 474 (16%, M⁺), 458 (12), 430 (4), 381 (22), 257 (93), 229 (100), 201 (94), 183 (13), 155 (8), 125 (18), 91 (18), 77 (47), 51 (16), 47 (30).

C₂₉H₃₂O₂P₂ (474.5) Ber. C 73.40 H 6.80 Gef. C 73.22 H 6.79

4. Synthese von Ni^{II}-Komplexen mit unsymmetrischen Bis(phosphanen)

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Die Synthese erfolgte bis zum Oxidationsschritt gemäß der AAV 1.1. Danach wurde das THF abdestilliert, durch ≈ 50 ml Toluol ersetzt und die Lösung durch eine mit ca. 5 cm SiO₂ bedeckte Inertgasfritte gedrückt. Von der erhaltenen klaren Lösung wurde das Toluol im Ölpumpenvak. abgezogen und durch ca. 40 ml Isopropylalkohol ersetzt. Zur erhaltenen Lösung gab man bei ca. 40 °C NiCl₂·6H₂O, gelöst in möglichst wenig Methanol. Man ließ die Lösung erkalten und bewahrte sie noch ca. 12 h bei –20 °C auf, wobei der jeweilige Nickelkomplex als rötliches Kristallpulver ausfiel. Dieses wurde unter Inertgas abgesaugt, mit Isopropylalkohol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Dann wurde umkristallisiert.

4.2. {Butylphenyl[3-(phenylpropylphosphino)propyl]phosphan-P,P'}dichloronickel(II) (**11d**): Nach 4.1. wurden 1.60 g (4.48 mmol) **9d** mit 1.06 g (4.48 mmol) NiCl₂·6H₂O umgesetzt. Ausb. 1.68 g (77%), rötlich, Schmp. 163 °C (aus Isopropylalkohol/Hexan). – IR (KBr): 3040, 2950, 2915, 2855, 1430, 1145, 1095, 970, 840, 780, 735, 690, 645 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 488 (4%, M⁺), 454 (10), 452 (27), 451 (32), 423 (3), 385 (8), 357 (8), 331 (7), 329 (25), 315 (96), 301 (70), 281 (24), 207 (11), 149 (13), 123 (22), 109 (100), 91 (31), 78 (17), 55 (13).

C₂₂H₃₂Cl₂NiP₂ (488.0) Ber. C 54.14 H 6.60 Gef. C 53.88 H 6.56

4.3. {Butyl[3-(isopropylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P'}dichloronickel(II) (**11e**): Nach 4.1. wurden 1.57 g (4.39 mmol) **9e** mit 1.04 g (4.39 mmol) NiCl₂·6H₂O umgesetzt. Ausb.

1.63 g (76 %), rötlich, Schmp. 81 °C (aus Isopropylalkohol/Hexan). – IR (KBr): 3050, 2950, 2920, 2865, 1430, 1150, 1100, 995, 970, 745, 690, 630 cm^{-1} . – MS: m/e = 490 (0.6 %, $M + 2$), 488 (1.5, M^+), 455 (4), 453 (13), 451 (19), 347 (9), 316 (21), 315 (100), 301 (17), 281 (7), 209 (5), 139 (8), 123 (10), 109 (40), 91 (15), 78 (11), 65 (6).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$ (488.0) Ber. C 54.14 H 6.60 Cl 14.52 P 12.69

Gef. C 54.10 H 6.70 Cl 14.47 P 12.59

4.4. *[Butyl[3-(pentylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P']dichloronickel(II)* (11f): Nach 4.1. wurden 1.59 g (4.14 mmol) **9f** mit 0.98 g (4.14 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Ausb. 1.67 g (78 %), rötlich, Schmp. 165 °C (aus Isopropylalkohol/Hexan). – IR (KBr): 3040, 2950, 2920, 2860, 1430, 1150, 1100, 975, 890, 835, 785, 735, 690, 645 cm^{-1} . – MS: m/e = 518 (1 %, $M + 2$), 517 (1, $M + 1$), 516 (2, M^+), 481 (26), 479 (33), 441 (8), 439 (9), 385 (5), 373 (4), 343 (7), 330 (20), 329 (94), 315 (100), 309 (20), 123 (21), 109 (65), 91 (19), 78 (12), 42 (17).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$ (516.0) Ber. C 55.85 H 7.03 Gef. C 55.66 H 6.95

4.5. *[Butyl[3-(hexylphenylphosphino)propyl]phenylphosphan-P,P']dichloronickel(II)* (11g): Nach 4.1. wurden 1.63 g (4.08 mmol) **9g** mit 0.97 g (4.08 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Ausb. 1.69 g (78%), rötlich, Schmp. 162 °C (aus Isopropylalkohol/Hexan). – IR (KBr): 3050, 2950, 2920, 2865, 2850, 1430, 1150, 1100, 970, 895, 835, 785, 735, 720, 690, 648 cm^{-1} . – MS: m/e = 532 (5 %, $M + 2$), 531 (3, $M + 1$), 530 (10, M^+), 495 (42), 493 (59), 344 (20), 343 (76), 315 (100), 235 (14), 207 (24), 139 (18), 123 (28), 109 (96), 91 (32), 55 (23), 42 (33).

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$ (530.1) Ber. C 56.63 H 7.22 Gef. C 56.04 H 7.22

- 1) VI. Mitteil.: *Th. Kauffmann, E. Anfang und J. Olbrich*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1963 (1984).
- 2) Vgl. *L. Horner*, *Kontakte (Merck)* **1979** (3), 3; **1980** (1) 37.
- 3) Vgl. *J. P. Collman und L. S. Hegedus* in *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1980.
- 4) *S. O. Grim, J. D. Gaudio, R. P. Molenda, C. A. Tolman und J. P. Jesson*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3416 (1974).
- 5) *K. Issleib und K. Krech*, *Chem. Ber.* **99**, 1310 (1966).
- 6) *K. Issleib und K. Krech*, *Chem. Ber.* **94**, 2656 (1961).
- 7) *J. Olbrich*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 8) Vgl. *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **94**, 401 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 410 (1982).
- 9) *E. Anfang*, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1985.
- 10) *Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann*, *Angew. Chem.* **92**, 321 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 328 (1980).
- 11) *Th. Kauffmann und J. Olbrich*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1967 (1984).

[79/84]