

Lineare Oligophosphaalkane, XIX¹⁾Partielle Alkylierung von Phenylphosphan mit Dihalogenmethanen CH₂X₂ (X = Cl, Br) – eine einfache Synthese von Methylenebis(phenylphosphan), HPhP–CH₂–PPhH

Klaus P. Langhans und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

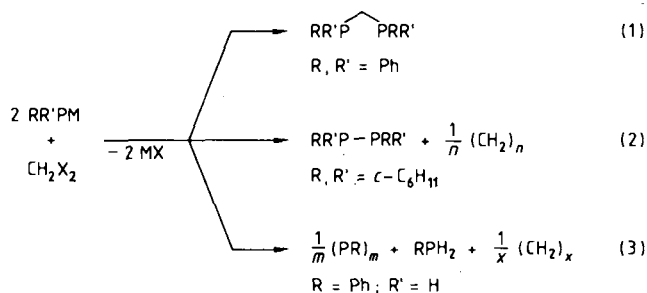
Eingegangen am 9. April 1987

Die Umsetzung von PhPHNa mit CH₂X₂ (X = Cl, Br) in Tetrahydrofuran liefert neben Methylenebis(phenylphosphan), HPhP–CH₂–PPhH (2), Phenylphosphan, Methylphenylphosphan, PhPHMe, und 1,2,3,4-Tetraphenylcyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphan, CH₂(PPh)₄ (3). Auf überraschend einfache Weise und in Ausbeuten bis zu 70% gelingt die Synthese von HPhP–CH₂–PPhH (2) durch Umsetzung von PhPH₂ mit CH₂Cl₂ und KOH in Dimethylsulfoxid/H₂O bzw. Dimethylformamid/H₂O. Das Auftreten von PhPHMe und CH₂(PPh)₄ deutet auf die intermediäre Bildung des reaktiven P-Phenylphosphaalkens PhP=CH₂ aus dem Primärprodukt HPhP–CH₂Cl hin. Der Ablauf der Reaktion zwischen PhPHM (M = Na, K) und CH₂Cl₂ bzw. CH₂Br₂ wurde durch unabhängige Experimente aufgeklärt.

Linear Oligophosphaalkanes, XIX¹⁾. – Partial Alkylation of Phenylphosphane with Dihalomethanes CH₂X₂ (X = Cl, Br) – A Facile Synthesis of Methylenebis(phenylphosphane), HPhP–CH₂–PPhH

The reaction of PhPHNa with CH₂X₂ (X = Cl, Br) in tetrahydrofuran affords methylenebis(phenylphosphane), HPhP–CH₂–PPhH (2), phenylphosphane, methylphenylphosphane, PhPHMe, and 1,2,3,4-tetraphenylcyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphane, CH₂(PPh)₄ (3). HPhP–CH₂–PPhH (2) may be obtained in a facile one-step synthesis with yields up to 70% by reaction of PhPH₂ with CH₂Cl₂ and KOH in dimethyl sulfoxide/H₂O or dimethylformamide/H₂O. The formation of PhPHMe and CH₂(PPh)₄ may be explained by a reaction scheme including P-phenylphosphaalkene PhP=CH₂ and HPhP–CH₂Cl as reactive intermediates. The reactions between PhPHM (M = Na, K) and CH₂Cl₂ or CH₂Br₂, respectively, have been studied by independent experiments.

Die Alkylierung von Alkalimetallphosphiden RR'PM (R, R' = H, Alkyl, Aryl; M = Li, Na, K) mit α,ω-Dihalogenalkanen X–[CH₂]_n–X (X = Cl, Br; n ≥ 2) stellt ein allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese zweizähliger Phosphanliganden RR'P–[CH₂]_n–PRR' dar. Versuche, die methylenverbrückten zweizähligen Phosphane RR'P–CH₂–PRR' in analoger Weise durch Umsetzung der Phosphide RR'PM mit geminalen Dihalogenverbindungen, z. B. CH₂X₂ (X = Cl, Br), darzustellen, scheiterten nach Berichten in der Literatur vielfach an den mit der P–C-Verknüpfung konkurrierenden Halogen-Metall-Austauschreaktionen (HMA)^{2–6a)}. Anstelle der P–C-Kopplungsprodukte [Gl. (1)] wurden Diphosphane bzw. Phosphane, RPH₂, und Cyclopolyphosphane, (PR)_m, [Gl. (2, 3)] neben Polymethylen, (CH₂)_x, und Alkalimetallhalogenid MX als Reaktionsprodukte identifiziert.



Erste orientierende eigene Versuche zeigten jedoch, daß, im Gegensatz zu den Befunden in der Literatur, Umsetzungen von PhPHNa und CH₂Cl₂ das disekundäre Phosphan HPhP–CH₂–PPhH^{7–9)} (2), das ausgehend von Cl₂P–CH₂–PCl₂^{10,11)} in Mehrstufensynthesen zugänglich ist, in ca. 50% Ausbeute liefern.

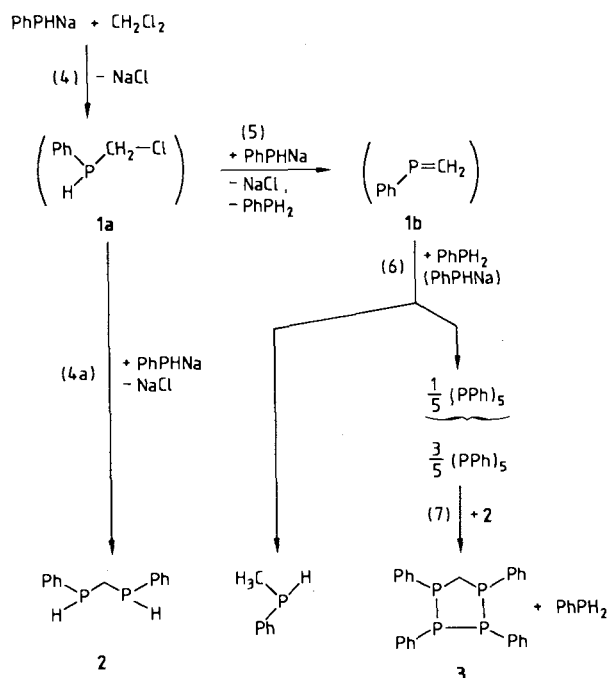
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Synthese funktioneller P–C–P-Liganden^{9,10,12)} sollte daher der Ablauf der Umsetzung von PhPHM und Dihalogenmethanen CH₂X₂ (X = Cl, Br) untersucht und die Bedingungen ermittelt werden, unter denen bevorzugt die P–C-Verknüpfung zweier PhPH-Gruppierungen über eine CH₂-Brücke erfolgt.

Umsetzung von Natriumphenylphosphid, PhPHNa, mit CH₂Cl₂

Natriumphenylphosphid, PhPHNa, reagiert mit Dichlor- bzw. Dibrommethan in Tetrahydrofuran selbst bei niedriger Temperatur (–78°C) rasch unter Abspaltung von NaCl bzw. NaBr und Bildung von Methylenebis(phenylphosphan) (2) (ca. 30%). Als weitere Reaktionsprodukte erhält man das 1,2,3,4-Tetraphenylcyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphan, CH₂(PPh)₄¹³⁾ (3) neben Methylphenylphosphan, PhPHMe¹⁴⁾, und Phenylphosphan, PhPH₂ (Schema 1).

Polymethylen, (CH₂)_x, 1,2-Diphenyldiphosphan^{6a–c)} bzw. (PPh)₅, die Produkte der Halogen-Metall-Austauschreaktionen nach

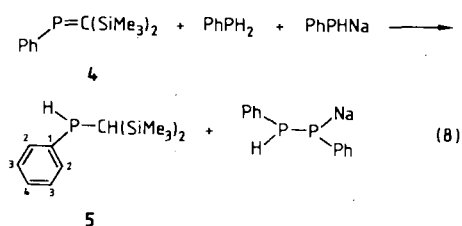
Schema 1



Gl. (2) bzw. (3) ($R = \text{Ph}$; $R' = \text{H}$), wurden nicht beobachtet. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen des Lösungsmittels (Tetrahydrofuran) sowie von 2, 3, PhPH_2 und PhPHMe keine weiteren Absorptionen signifikanter Intensität. Der unlösliche Bestandteil des Reaktionsgemisches wurde als NaCl bzw. NaBr identifiziert. Die Produktverteilung ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig vom molaren Verhältnis von PhPHNa zu CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

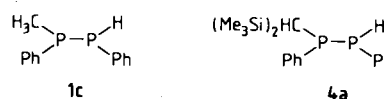
Wir erklären die Bildung von PhPHMe und $\text{CH}_2(\text{PPh})_4$ (3) neben 2 bei der Umsetzung von CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 mit PhPHNa durch die in Schema 1 angegebene Reaktionsfolge (4)–(7). Danach kommt es primär zur Bildung des (Chloromethyl)phosphans 1a, aus dem durch nucleophile Substitution des Cl-Atoms der CH_2Cl -Gruppe durch PhPH^- das disekundäre Phosphan 2 gebildet wird. Die Eliminierung von HCl aus 1a liefert in einer Konkurrenzreaktion zu (4a) das reaktive Methylene phosphan 1b [Gl. (5)]. Diese Reaktion wird durch die Synthese von 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂– $\text{P}=\text{CH}_2$ aus 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂– PH_2 , CH_2Cl_2 und KOH nach Appel et al.^{15) belegt und erinnert an die zu $\text{H}-\text{P}=\text{CF}_2$ führende HF-Abspaltung aus CF_3-PH_2 mit KOH ¹⁶⁾. In analoger Weise gelingt die Darstellung von $\text{CF}_3-\text{P}=\text{CF}_2$ ¹⁷⁾ durch Einwirkung von NMe_3 auf $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{H}$ ¹⁸⁾.}

Die Wasserstoffübertragung von PhPH_2 auf die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung in 1b erklärt die Bildung von PhPHMe neben 2 bei der Umsetzung von PhPHNa mit CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 [Gl. (6)].



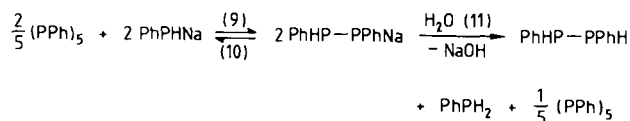
Das durch die sperrigen Me_3Si -Reste stabilisierte Phosphalken 4¹⁹⁾ reagiert mit PhPH_2 und PhPHNa analog wie 1b. Als Ergebnis dieser Modellreaktion für die Umsetzung nach Gl. (6) erhält man, neben $\text{PhHP}-\text{PPhNa}$ ^{6b,c)}, das dem $\text{PhHP}-\text{CH}_3$ entsprechende sekundäre Phosphan $\text{PhHP}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (5).

Die H-Übertragung von PhPH_2 auf 1b bzw. 4 verläuft wohl über die Addition einer PH -Bindung an das $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungssystem unter intermediärer Bildung der Diphosphane 1c bzw. 4a.



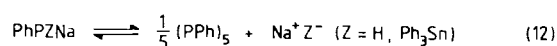
H-Acide Reagenzien, wie HCl ²⁰⁾, MeOH ²¹⁾ und $\text{Et}_2\text{N}-\text{H}$ ²²⁾, werden in analoger Weise an $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen in Phosphalkenen des Typs $\text{R}-\text{P}=\text{CR}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{R}' = \text{R}, \text{H}, \text{Me}_3\text{Si}$) addiert. Entsprechende Beobachtungen liegen für $\text{CF}_3-\text{P}=\text{CF}_2$ vor¹⁸⁾.

Die basenkatalysierte Spaltung der $\text{P}-\text{P}$ -Bindung von 1c bzw. 4a liefert neben PhPHMe bzw. $\text{PhHP}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (5) Cyclophosphane $(\text{PPh})_n$ ($n = 4-6$)²³⁾. Reaktionen dieses Typs wurden von Baudler und Mitarbeitern am Beispiel des 1,2-Diphenyldiphosphans^{6b,c)} und 1,1,2-Triphenyldiphosphans²⁴⁾ untersucht. $(\text{PPh})_n$ setzt sich mit PhPHNa im Gleichgewicht zu 1,2-Diphenyldiphosphannatrium $\text{PhHP}-\text{PPhNa}$ um, das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde^{6b,c)}. Nach Zugabe von H_2O zum Reaktionsgemisch der Umsetzung nach Gl. (8) werden PhPHNa bzw. $\text{PhHP}-\text{PPhNa}$ in PhPH_2 bzw. $\text{PhHP}-\text{PPhH}$ und $(\text{PPh})_5$ übergeführt.



Im Fall der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit PhPHNa führt der zu Reaktion (9) analoge nucleophile Abbau von $(\text{PPh})_5$ durch 2 zum Cyclocarbatetraphosphan 3. Durch ein unabhängiges Experiment konnte gezeigt werden, daß 2 unter dem Einfluß der katalytisch wirksamen Base PhPHNa mit $(\text{PPh})_5$ rasch zu 3 und PhPH_2 reagiert.

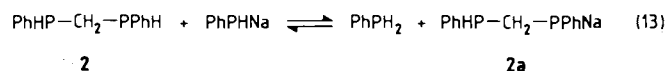
Nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verläuft die Bildung von PhPHNa aus PhPH_2 und Na glatt. Das Auftreten von $\text{PhNaP}-\text{PPhNa}$ und seinen Zerfallsprodukten wird nicht beobachtet²⁵⁾. Lösungen von PhPHNa in THF sind stabil. Ein Redoxzerfall nach Gl. (12), wie er für das Phenyl(triphenylstannyl)phosphid-Anion $[\text{Ph}_3\text{SnPPh}]^-$ angenommen wird²⁶⁾, tritt im Fall von PhPHNa in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbarem Umfang nicht auf.



Damit ist die Bildung von PhPHMe bei der Umsetzung von $\text{CH}_2\text{X}_2/\text{PhPHNa}$ durch H^- -Reduktion der CH_2Cl -Gruppe im Primärprodukt 1a wenig wahrscheinlich.

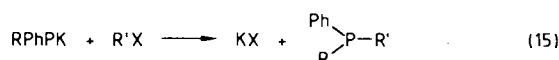
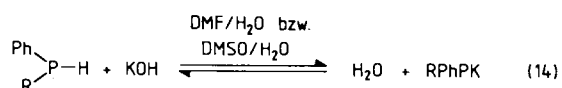
Das $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Skelett im disekundären Phosphan 2 und im Cyclocarbatetraphosphan 3 erweist sich unter den Be-

dingungen der Synthese von **2** als stabil gegenüber der Base PhPHNa. Die Bildung von PhPH₂ und PhPHMe durch Zerfall⁸⁾ des im Deprotonierungsgleichgewicht (13) in geringen Konzentrationen auftretenden Monophosphids **2a** kann somit ausgeschlossen werden.

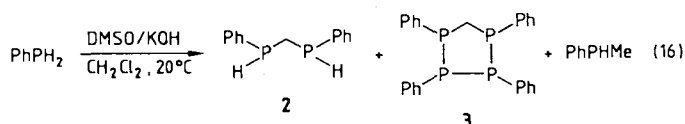


Reaktion von PhPH₂ mit CH₂Cl₂ und KOH im System DMSO bzw. DMF/H₂O

Nach Arbeiten von Tsvetkov, Bondarenko, Malakhova und Kabachnik²⁷⁾ ist im System Dimethylsulfoxid (DMSO)/Wasser bzw. Dimethylformamid (DMF)/Wasser die Acidität phenylsubstituierter primärer²⁸⁾ oder sekundärer²⁹⁾ Phosphane RPhPH (R = H, Alkyl, Aryl) bis zu 9 pK-Einheiten größer als die von H₂O (pK = 31.4)³⁰⁾. Im alkalischen Bereich dieser polaren Medien liegen daher die Phosphid-Anionen RPhP⁻ in größerer Konzentration im Gleichgewicht mit den Phosphanen RPhPH vor und lassen sich durch Alkylierung in die sekundären (R'PhPH) bzw. tertiären Derivate (RR'PPh) überführen.

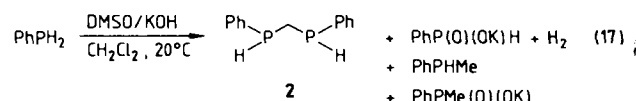


Wird ein Gemisch von CH₂Cl₂ und PhPH₂ in DMSO im molaren Verhältnis von 1:2 mit konzentrierter wäßriger KOH versetzt, so kommt es in einer rasch verlaufenden Reaktion zur Kopplung der im Deprotonierungsgleichgewicht (14) vorliegenden Phosphido-Anionen PhPH⁻ über eine CH₂-Brücke [Gl. (16)], und man erhält Methylenebis(phenylphosphan), HPhP-CH₂-PPhH (**2**), in ca. 50proz. Ausbeute. Als Nebenprodukte lassen sich Methylphenylphosphan und 1,2,3,4-Tetraphenylcyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphan (**3**) ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisen und entsprechend der im experimentellen Teil angegebenen Vorschrift in 20–30% Ausbeute isolieren.

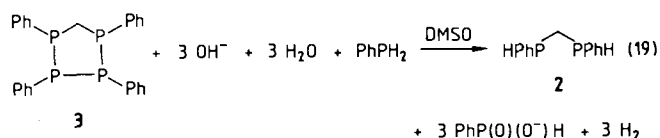
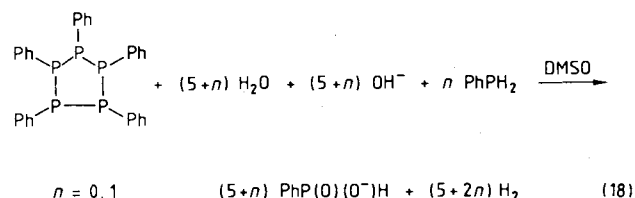


Die Bildung der Nebenprodukte **3** und PhPHMe nach Gl. (16) läßt sich durch eine zu Gl. (4–7) (Schema 1) analoge Reaktionsfolge plausibel machen. Die beiden ersten Reaktionsschritte werden durch das Ergebnis der Umsetzung sterisch behinderter primärer Phosphane, z.B. (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan, mit CH₂Cl₂/KOH belegt. Die Reaktion bleibt hier jedoch auf der Stufe des stabilen Phosphaalkens 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂-P=CH₂¹⁵⁾ stehen. Durch die Abschirmung des P-Atoms im Reaktionsprodukt und in der Ausgangsverbindung werden Redoxprozesse nach Gl. (6) (Schema 1) unterbunden.

Kehrt man die Reihenfolge der Zugabe von CH₂Cl₂ und KOH zu PhPH₂ um, d.h. legt man ein Gemisch aus KOH und PhPH₂ in DMSO vor und gibt CH₂Cl₂ langsam zu, so unterbleibt die Bildung des Cyclocarbatetraphosphans. Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt nun das Vorliegen von **2**, PhPHMe und [PhP(=O)(O)]⁻³¹⁾ im Verhältnis von ca. 7:3:3 neben sehr geringen Mengen an [PhPMe(=O)(O)]⁻³²⁾ an.



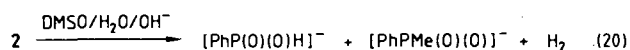
Als Quelle für Phenylphosphonigsäure, PhP(O)(OH)H, bzw. ihr Anion [PhP(=O)(O)H]⁻ kommt der nucleophile Abbau von intermediär gebildetem (PPh)₅ [vgl. Gl. (7), Schema 1] bzw. **3** in Betracht. In getrennten Experimenten konnte gezeigt werden, daß (PPh)₅ bzw. **3** in Gegenwart von PhPH₂ mit KOH in DMSO unter Gasentwicklung zu PhP(O)(O⁻)H [Gl. (18)] bzw. PhP(O)(O⁻)H und **2** [Gl. (19)] abreagieren. Das frei werdende Gas wurde massenspektroskopisch als Wasserstoff identifiziert. Im Fall von **3** wurden 3 mol H₂ pro Formelansatz entsprechend Gl. (19) entwickelt, während (PPh)₅ pro Formeleinheit ca. 6 mol H₂ lieferte.



(PPh)₅ bzw. **3** werden unter den Bedingungen der Synthese von **2** durch H₂O/OH⁻ zu [PhP(=O)(O)H]⁻ bzw. [PhP(=O)(O)H]⁻ und **2** unter Wasserstoffentwicklung oxidiert. Im Verlauf des nucleophilen Abbaus von (PPh)₅ konnte die Bildung von HPhP-PPhH (**2**) ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

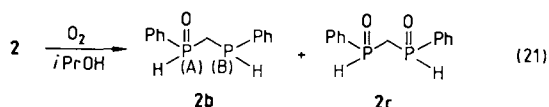
Die Abbaureaktion von (PPh)₅ entsprechend der Bruttogleichung (18) erinnert an die unter PH₃- und H₂-Entwicklung ablaufende alkalische Hydrolyse des weißen Phosphors bzw. des polymeren „Phosphorsuboxids“ H_nP_{4n}(OH)_n³³⁾, die über das Phosphinophosphit HP(=O)(O⁻)-PH₂ verläuft³⁴⁾.

Das diskundäre Phosphan **2** erweist sich als äußerst stabil gegenüber H₂O/OH⁻ in DMSO. Erst bei längerer Reaktionsdauer erfolgt oxidative Spaltung des P-C-P-Skeletts unter Bildung von [PhP(=O)(O)H]⁻³¹⁾, [PhPMe(=O)(O)]⁻³²⁾ und H₂. In Gegenwart von PhPH₂ unterbleibt diese Reaktion.



Unter den Bedingungen der Synthese von **2** entsprechend Gl. (16) und (17) kommt es zur Bildung geringfügiger Mengen des Monoxids **2b**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachtet man für **2b** die intensitätsschwachen Liniensätze zweier AB-Spinsysteme bei $\delta\text{P}(\text{A}) = 21.8, 19.9$ (PO); $\delta\text{P}(\text{B}) = -76.7, -77.6$, $^2J(\text{PP}) = 22.6, 17.1$ Hz, die sich durch Vergleich mit den entsprechenden NMR-Parametern von $\text{PhHP}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{PhH}$ (**2c**)⁸⁾ [$\delta\text{P} = 15.8, 15.3$, $|N(\text{PH})| = 497$ Hz] und **2** [$\delta\text{P} = -56.3, -57.6$] der Verbindung **2b** zuordnen lassen. Die Linien der AB-Quartetts der beiden Diastereomeren von **2b** spalten unter Protonenkopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum in Dubletts mit Feinstruktur [Kopplungen $^1J(\text{P}(\text{A},\text{B})-\text{H})$, $^3J(\text{P}(\text{A},\text{B})-\text{H})$, $^2J(\text{P}(\text{A},\text{B})-\text{H}(\text{CH}_2))$, $^nJ(\text{P}(\text{A},\text{B})-\text{H}(\text{Ph}))$, $n = 3-5$] auf. **2b** konnte auf unabhängige Weise neben **2c** durch Oxidation von **2** mit Luftsauerstoff entsprechend Gl. (21) dargestellt werden. Eine Reindarstellung von **2b** gelang jedoch nicht.



Verwendet man bei der Umsetzung des Gemisches von PhPH_2 und CH_2Cl_2 mit KOH Dimethylformamid als Lösungsmittel, so erhält man unter schwacher H_2 -Entwicklung **2** in ca. 70proz. Ausbeute. Neben **2b** werden $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$ bzw. ihr K-Salz, PhPHMe sowie $\text{PhPMe}(\text{O})\text{H}$ nur noch in geringen Mengen beobachtet. Das System $\text{PhPH}_2/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ weist im Vergleich zur $\text{PhPH}_2/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ -Lösung eine geringere Konzentration an $\text{PhPH}^- \text{K}^+$ auf^{27,28)}. Damit wird das Ausmaß der HCl -Eliminierung aus **1a** unter Bildung von **1b** zurückgedrängt³⁵⁾. Die nun bevorzugt ablaufende nucleophile Substitution des Cl-Atoms der CH_2Cl -Gruppe in **1a** durch PhPH^- liefert **2** in Ausbeuten bis zu 70%. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist $\text{PhHP}-\text{CH}_2-\text{PPhH}$ derzeit das präparativ am besten zugängliche PH-funktionelle Methylenbisphosphan.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.¹⁾. Die Ausgangsverbindungen PhPH_2 ³⁶⁾ und $(\text{PPh})_3$ ³⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Umsetzung von Natriumphenylphosphid, PhPHNa , mit Dichlormethan: Eine Lösung von 13.2 g (0.1 mol) Natriumphenylphosphid in 100 ml Tetrahydrofuran (THF), hergestellt durch Umsetzung von 2.53 g (0.11 mol) Natrium und 11.0 g (0.1 mol) PhPH_2 , wurde bei -78°C im Verlauf von 2 h zu 4.25 g (0.05 mol) CH_2Cl_2 in 30 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren bei -78°C wurde auf Raumtemp. erwärmt und vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Der Filtrationsrückstand war in Wasser vollständig löslich und wurde als

NaCl identifiziert. Im Filtrat lagen nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchung Methylphenylphosphan [$\delta\text{P} = -72.2$ (-72.3)¹⁴⁾; $^1J(\text{PH}) = 210$ Hz (222 Hz¹⁴⁾], **2** und **3** [$\delta\text{P} = 46.6, 17.3$ (48.12, 21.10¹³⁾] im Verhältnis von ca. 3:3:1 neben PhPH_2 vor.

In einem weiteren Experiment wurde das Reaktionsgemisch aus 13.2 g (0.1 mol) PhPHNa und 4.25 g (0.05 mol) CH_2Cl_2 in 30 ml THF mit 100 g 30proz. wäßriger KOH-Lösung und 32.0 g (0.4 mol) Brom zur Oxidation der phosphororganischen Verbindungen PhPH_2 , PhPHMe , **2** und **3** versetzt. Aus dem Pentanextrakt des Produktgemisches verblieb nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. ($20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) kein Rückstand. Die Bildung von Polymethylen bei den Umsetzungen von PhPHNa mit CH_2Cl_2 konnte somit ausgeschlossen werden.

Umsetzung von **4 mit $\text{PhPH}_2/\text{PhPHNa}$:** Eine Lösung von 0.55 g (5.0 mmol) Phenylphosphan und 0.66 g (5.0 mmol) PhPHNa in 5 ml THF wurde bei 25°C im Verlauf von 5 min zu 1.33 g (5.0 mmol) **4**, gelöst in 5 ml THF, getropft. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben dem Signal von **5** [$\delta\text{P} = -61.7$] die Signale von PhPH_2 und $[\text{PhHP}-\text{PPh}]^-$ [$\delta\text{P} = -72.9, -84.6$; $^1J(\text{PP}) = 360$ Hz; $\delta\text{P} = -67.1, -89.5$ ^{6b,c)}; $J(\text{PP}) = 359$ Hz^{6b,c)}]. Nach 0.5 h Rühren wurde mit 0.1 ml H_2O versetzt und THF anschließend bei Normaldruck abdestilliert. Die flüchtigen Anteile wurden bei $80^\circ\text{C}/0.1$ mbar in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. Die Destillation des Kondensats i. Vak. (Sdp. $59-60^\circ\text{C}/0.1$ mbar) lieferte [Bis(trimethylsilyl)methyl]phenylphosphan (**5**); Ausb. 1.1 g (82%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta\text{P} = -61.7$. — ^{31}P -NMR: $\delta\text{P} = -61.7$; $J(\text{PH}) = 204$ Hz (CDCl_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta\text{C} = 0.77, 1.04$ (s, Me_3Si), 7.94 (d), $^1J(\text{PC}) = 41.9$ Hz (CH); C-1 138.0 (d), $^1J(\text{PC}) = 18.0$ Hz; C-2 133.9 (d), $^2J(\text{PC}) = 17.8$ Hz; C-3, C-4 128.3 (s); Indizierung der C-Atome siehe Gl. (8). — ^1H -NMR: $\delta = 0.0, 0.1$ (Me_3Si), 0.4 (m, CH), 4.3 (dd, PH); $N(\text{PH}) = 207$ Hz; 7.3 (m, Ph).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{PSi}_2$ (268.5) Ber. C 58.16 H 9.39 P 11.54
Gef. C 57.02 H 9.26 P 10.99

Der Rückstand wurde mit 10 ml CHCl_3 extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. ($20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) abgezogen. Es verblieben 0.53 g (0.98 mmol) Pentaphenylcyclopentaphosphan, $(\text{PPh})_5$, das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Reaktion von **2 mit Pentaphenylcyclopentaphosphan:** Zur Lösung von 3.24 g (6.0 mmol) $(\text{PPh})_5$ und 2.34 g (10.0 mmol) **2** in 20 ml THF wurden 0.13 g (1.0 mmol) PhPHNa , gelöst in 1 ml THF gegeben. Nach Abklingen der rasch verlaufenden Reaktion (5 min) wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges PhPH_2 bei $20-80^\circ\text{C}/0.01$ mbar abgezogen, der verbleibende farblose Rückstand aus 20 ml Ethanol umkristallisiert und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch als 1,2,3,4-Tetraphenylcyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphan (**3**)¹³⁾ charakterisiert; Ausb. 4.35 g (98%).

Umsetzung von Phenylphosphan und Dichlormethan mit KOH in Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylformamid

Methode A: Phenylphosphan (2.64 g; 24 mmol) und 1.02 g (12 mmol) Dichlormethan, gelöst in 30 ml DMSO, wurden bei 0°C innerhalb 1 h mit 3.2 g (32.0 mmol) 56proz. wäßriger KOH-Lösung versetzt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, daß **2** neben **3**¹³⁾ und Methylphenylphosphan [$\delta\text{P} = -72.2$ (-72.3)¹⁴⁾; $^1J(\text{PH}) = 210$ Hz (222 Hz¹⁴⁾] im Verhältnis von ca. 3:1:3 vorlag. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt und anschließend mit zweimal 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 verbleibende Rückstand wurde in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen und abfiltriert; Ausb. 0.55 g **3** (21%). Fraktionierende Destil-

lation des Filtrats lieferte 0.7 g (24%) PhPHMe und 1.25 g (45%) **2**.

Methode B: Eine Lösung von 110.0 g (1.0 mol) PhPH₂ in 500 ml DMSO wurde mit 130 g einer 56proz. wäßrigen KOH-Lösung (ca. 1.3 mol) versetzt. Zu der auf 0°C abgekühlten Reaktionsmischung wurden unter kräftigem Rühren innerhalb 1 h 42.5 g (0.5 mol) CH₂Cl₂ gelöst in 100 ml DMSO, gegeben. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von **2**, [PhHP(=O)O]⁻ und PhPHMe im Verhältnis von ca. 7:3:3 an. Daneben konnten geringe Mengen an [PhPMe(=O)O]⁻ nachgewiesen werden. Nach 2 h Rühren wurde mit 600 ml H₂O versetzt und das Reaktionsgemisch zweimal mit je 200 ml *n*-Pentan extrahiert. In der verbleibenden DMSO/H₂O-Phase konnten PhP(O)(OK)H und PhPMe(O)(OK) ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch^{31,32} nachgewiesen werden. Der *n*-Pentan-Extrakt wurde zweimal mit je 100 ml H₂O gewaschen und bei Normaldruck bis auf 100 ml eingengt. Die fraktionierende Destillation lieferte 32.5 g (26%) PhPHMe (Sdp. 59–60°C/1 mbar) und 54.2 g (47%) **2** (Sdp. 110–115°C/0.1 mbar).

Methode C: Die Lösung von 110 g (1.0 mol) Phenylphosphan und 42.5 g (0.5 mol) CH₂Cl₂ in 1.2 l Dimethylformamid wurde bei 0°C innerhalb von 1 h mit 150 ml einer 56proz. wäßrigen KOH-Lösung versetzt und 3 h gerührt. Das im Verlauf der Reaktion gebildete Gas (650 ml) wurde in einer Gasbürette aufgefangen und massenspektroskopisch als H₂ identifiziert. Nach Zugabe von 800 ml H₂O zum Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 200 ml *n*-Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt wurden das Lösungsmittel und PhPHMe bei 20–80°C/760–0.1 mbar abgezogen. Die fraktionierende Destillation des Kondensats bzw. des verbleibenden Rückstands lieferte Methylenebis(phenylphosphan) (**2**) (Sdp. 110–115°C/0.1 mbar) und PhPHMe (Sdp. 59–60°C/0.1 mbar). Ausb. 80.8 g (70%) **2**, 13.7 g (11%) PhPHMe.

Nucleophiler Abbau von (PPh)₃ bzw. CH₂(PPh)₄ (3) in Gegenwart von PhPH₂: 0.54 g (1.0 mmol) Pentaphenylcyclopentaphosphan bzw. 0.45 g (1.0 mmol) Tetraphenylcyclocarbatetraphosphan (**3**) wurden in 15 ml DMSO gelöst und jeweils mit 1.1 g (10.0 mmol) PhPH₂ versetzt. Nach Zugabe von 1.09 g (10.0 mmol) 56proz. wäßriger KOH-Lösung entwickelte sich nach kurzer Zeit ein Gas, das in einer Gasbürette aufgefangen und massenspektroskopisch als H₂ identifiziert wurde [5.9 mmol H₂, (PPh)₃; 3.0 mmol H₂, CH₂(PPh)₄]. Im Reaktionsgemisch der Umsetzung von (PPh)₃ mit KOH in Gegenwart von PhPH₂ konnte neben nicht umgesetztem Phenylphosphan das Anion [PhP(O)(O)H]⁻ und PhHP–PPhH ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Umsetzung von CH₂(PPh)₄ mit KOH/PhPH₂ lieferte nach ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Befunden neben **2** [PhP(O)(O)H]⁻ im Verhältnis von ca. 1:3.

Nach Zugabe von 20 ml H₂O zu den Reaktionsgemischen wurde mit 10 ml *n*-Pentan extrahiert und das Lösungsmittel aus den Extrakten bei Normaldruck abdestilliert. Im Fall der Hydrolyse von (PPh)₃ verblieben 0.3 g (2.72 mmol) PhPH₂. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von CH₂(PPh)₄ mit KOH und PhPH₂ lieferte neben 0.8 g (7.3 mmol) PhPH₂ 0.22 g (0.95 mmol) **2**.

Nucleophiler Abbau von **2:** 0.23 g (1.0 mmol) Methylenebis(phenylphosphan) (**2**) wurden in 15 ml DMSO gelöst und mit 1.0 g (10.0 mmol) 56proz. wäßriger KOH-Lösung versetzt. Im Verlauf von 24 h wurden bei 25°C 5.6 ml (0.25 mmol) H₂ abgespalten. Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, daß 25% des eingesetzten **2** unter Bildung von [PhP(O)(O)H]⁻ (Identifizierung siehe oben) und Methylphenylphosphinat [PhPMe(=O)(O)]⁻ ³² [δP = 22.8] umgesetzt waren.

Oxidation von **2:** Durch eine Lösung von 0.23 g (10 mmol) **2** in 5 ml Isopropylalkohol wurde bei 20°C trockene Luft geblasen. Die Aufnahme des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung zeigte, daß **2b** und **2c** bereits zu Beginn der Oxidation von **2** nebeneinander gebildet wurden [**2b**: δP(A) = 21.8, 19.9; N(PH) ≈ 500, 480 Hz; δP(B) = -76.7, -77.6; ²J(P(A) – P(B)) = 22.6, 17.1 Hz; N(PH) ≈ 210, 220 Hz; **2c**: δP = 15.8, 15.3 (15.8, 15.3³³)]. Nach 12 h Reaktionsdauer war **2** vollständig umgesetzt. **2b** und **2c** lagen im Verhältnis von 3:7 nebeneinander vor. Versuche, **2b** und **2c** durch Kristallisation aus THF bzw. CH₂Cl₂ voneinander zu trennen, schlugen fehl.

CAS-Registry-Nummern

2: 28240-64-4 / **2b**: 109152-84-3 / **2c**: 103457-47-2 / **3**: 40425-94-3 / **4**: 78928-41-3 / **5**: 109152-83-2 / (PPh)₃: 3376-52-1 / CH₂Cl₂: 75-09-2 / PhPH₂: 638-21-1 / PhPHNa: 51918-31-1 / PhPHMe: 6372-48-1 / PhHP–PPhNa: 109152-82-1 / [PhP(O)(O)H]⁻ K⁺: 16263-37-9 / [PhPMe(O)(O)]⁻ K⁺: 73276-99-0

- ¹ XVIII. Mitteilung: D. J. Brauer, G. Hasselkuß, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **321** (1987) 339.
- ² K. Issleib, W. Böttcher, *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **6** (1976) 179.
- ³ K. Issleib, D. W. Müller, *Chem. Ber.* **92** (1959) 3175.
- ⁴ K. Issleib, D. Jacob, *Chem. Ber.* **94** (1961) 107.
- ⁵ H. Sommer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3414.
- ^{6a} J. P. Albrand, D. Gagnaire, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8630. – ^{6b} M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch, P. K. Medda, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1210. – ^{6c} B. Carlsohn, *Dissertation*, Univ. Köln, 1978.
- ⁷ S. Schnatterer, *Dissertation*, Technische Univ. München, 1985.
- ⁸ H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2832.
- ⁹ F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁰ S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3400.
- ¹¹ Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 712 [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 20617 p].
- ¹² D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2767.
- ¹³ M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes, H. Sandmann, *Angew. Chem.* **83** (1971) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 940; J. Lex, M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431** (1977) 49; M. Baudler, J. Vesper, B. Kloth, D. Koch, H. Sandmann, *ibid.* **431** (1977) 39.
- ¹⁴ L. Maier, *Chem. Ber.* **94** (1961) 3056.
- ¹⁵ R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 895.
- ¹⁶ H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- ¹⁷ J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze, J. Szameitat, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 239.
- ¹⁸ A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3734.
- ¹⁹ K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 85.
- ²⁰ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4886.
- ²¹ R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1679; Z. M. Xie, P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Organometallics* **4** (1985) 339.
- ²² B. L. Li, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 358.
- ²³ W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2462; M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 558.
- ²⁴ W. Böhm, *Dissertation*, Univ. Köln, 1975.
- ²⁵ K. Issleib, A. Balszuweit, P. Thoraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **437** (1977) 5.
- ²⁶ A. Schmidpeter, *Nova Acta Leopold., Neue Folge* **264**, **59** (1985) 69.
- ²⁷ E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, 198.
- ²⁸ M. I. Terekhova, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, E. N. Tsvetkov, E. N. Petrov, A. I. Shatenshtein, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 516 [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 199811 a].

- ²⁹⁾ E. N. Tsvetkov, M. I. Terekhova, E. N. Petrov, R. A. Malevanaya, S. P. Mesyats, A. I. Shatenshtein, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 1981 [*Chem. Abstr.* **90** (1979) 38411 f].
- ³⁰⁾ W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3295.
- ³¹⁾ J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5715; J. Reuben, D. Samuel, B. L. Silver, *ibid.* **85** (1963) 3093; A. W. Frank, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 850.
- ³²⁾ K. Moedritzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4381; PhMe-P(O)(OK) wurde durch Oxidation von PhPHMe mit H₂O₂/KOH dargestellt; $\delta_P = 22.8$ (gemessen in DMSO).
- ³³⁾ H. Harmisdi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **300** (1959) 261.
- ³⁴⁾ G. Grossmann, G. Ohms, B. Thomas, H. A. Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465** (1980) 127.
- ³⁵⁾ E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie*, S. 579, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- ³⁶⁾ F. Pass, H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.* **90** (1959) 148.
- ³⁷⁾ L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1583.

[117/87]