

# Neue Synthesen und Reaktionen von Phosphetiumsalzen mit planarem $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{P}$ -Gerüst

David J. Brauer, Antonella J. Ciccu, Gisbert Heßler und Othmar Stelzer\*

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

Eingegangen am 7. Januar 1992

**Key Words:** Phosphetium salts / Phosphoranes

## Novel Syntheses and Reactions of Phosphetium Salts with a Planar $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{P}$ Skeleton

Cleavage of the  $\text{P}-\text{Si}$  bond of silylphosphanes  $\text{R}_2\text{P}-\text{SiMe}_3$  ( $\text{R} = \text{iPr, tBu, 2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) with excess 1,3-dihalogenpropanes  $\text{X}-[\text{CH}_2]_3-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ ) affords phosphetium salts  $[\text{R}_2\text{P}-\text{[CH}_2]_3]^+\text{X}^-$  (**3**) in good yields. These strained four-membered ring systems are also obtained by alkylation of secondary phosphanes  $\text{R}_2\text{PH}$  with  $\text{X}-[\text{CH}_2]_3-\text{X}$  followed by deprotonation of the intermediate phosphonium salts  $[\text{R}_2\text{P}(\text{H})-\text{[CH}_2]_3-\text{X}]^+\text{X}^-$  ( $\text{R}$  e.g.  $\text{tBu}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ , **7b**). Silylphosphanes and secondary phosphanes with less bulky substituents preferably form open-chain phosphonium salts with  $[\text{CH}_2]_3-\text{X}$  or allyl substituents in these reactions. X-ray structural analysis of  $[\text{tBu}_2\text{P}-\text{[CH}_3]_3]^+\text{I}^-$  (**3h**) reveals planar geometries for the  $\text{PC}_3$  skeletons of the cations. The reactivity of **3b** towards

different types of nucleophiles  $[\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^-$ ,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{RR}'\text{PLi}$ ] has been studied. Reaction with  $\text{CsF}$  or  $\text{NaNH}_2$ , leads to a stable monofluoro or monoamino phosphorane, respectively, with cyclic four-membered  $\text{PC}_3$  skeletons. In all other cases opening of the phosphetium ring system occurs leading to derivatives with  $\text{R}_2\text{P}-\text{[CH}_2]_3$  terminal groups. Bidentate and polydentate ligands, e.g. **19–25**, with bulky substituents in terminal position have been synthesized in high yields by cleavage of **3b** with mono- and bifunctional lithium phosphides. By deprotonation of **3b** with  $\text{MeLi}$  the cyclic ylide **14** is formed. Treatment with acetone or benzaldehyde leads to the unsaturated open-chain phosphane oxides **15a** or **15b** in a Wittig-type reaction.

Seit den ersten Arbeiten von McBride et al.<sup>[1]</sup> und Cremer et al.<sup>[2,3]</sup> wurde die Chemie der Phosphetane und ihrer Derivate eingehend untersucht. Bislang wurden jedoch, von wenigen Ausnahmen abgesehen<sup>[4]</sup>, ausschließlich mehrfach substituierte Derivate beschrieben. Die Synthese von Phosphetanoxiden gelingt durch Cyclisierung verzweigter Olefine, z.B. 2,4,4-Trimethyl-2-penten oder 3,3-Dimethyl-1-buten mit Phosphor(III)-halogeniden ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ) in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid<sup>[5,6]</sup>. Bei hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man die Oxide der Phosphetane, die nach bekannten Verfahren in mehrfach C-substituierte Phosphetiumsalze des Typs **A** bzw. **B** übergeführt werden können.

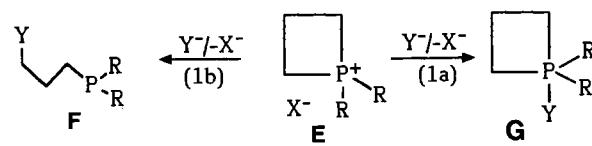
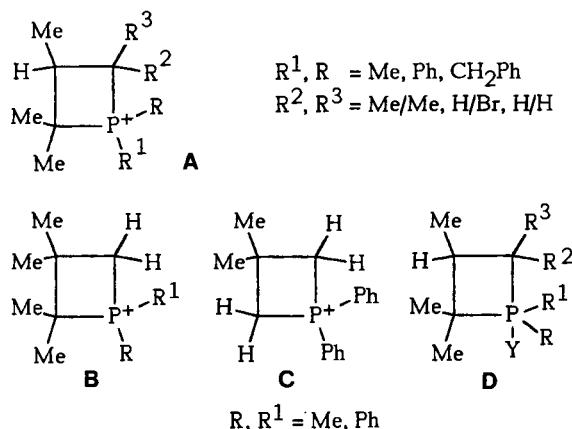
Die Darstellung von Phosphetiumsalzen durch cyclisierende Alkylierung von Lithium-organophosphiden mit 1,3-

bifunktionellen Halogenalkanen wurde bislang nur an einem Beispiel untersucht. So liefert etwa die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  mit  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  das zweifach C-substituierte Phosphetiumsalz **C** in mäßiger Ausbeute<sup>[7]</sup>.

Infolge der Spannung im viergliedrigen  $\text{PC}_3$ -Ringsystem zeigen selbst die hochsubstituierten Phosphetium-Ionen eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Nucleophilen ( $\text{Y}$ ) wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  und  $\text{CN}^-$ . Sie greifen Phosphetium-Ionen des Typs **A–C**, die infolge der sterischen Wechselwirkung der Substituenten gefaltet sind<sup>[8–12]</sup>, an den P-Atomen an. Unter Bildung pentakoordinierter Zwischenstufen **D** kommt es zur Öffnung bzw. Aufweitung der gespannten Vierringssysteme<sup>[13–15]</sup>.

Phosphetium-Ionen mit wenig abgeschirmten C-Atomen (**E**) sollten von Nucleophilen  $\text{Y}^-$  sowohl am Phosphor als auch an den  $\alpha$ -C-Atomen angegriffen werden. Während mit  $\text{Y} = \text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{NH}_2^-$  die Bildung von Tetraorganophosphoranen **G** zu erwarten war (Gl. 1a), sollten starke organische oder metallorganische Nucleophile  $[\text{PRR}'^-$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}^-$ ] dagegen bevorzugt am  $\alpha$ -C-Atom angreifen und in  $\gamma$ -Position funktionalisierte Phosphane **F** liefern (Gl. 1b).

Diese zweifache Reaktivität macht Phosphetiumsalze des Typs **E** zu interessanten Ausgangsverbindungen für die



Synthese neuartiger Verbindungen des drei- bzw. fünfbindingen Phosphors mit linearem oder cyclischem  $\text{PC}_3$ -Gerüst.

### Darstellung der Phosphetaniumsalze **3a–c**

Für die Darstellung der Phosphetaniumsalze des Typs **E** bot sich die cyclisierende Alkylierung sekundärer Phosphane  $\text{RR}'\text{PH}$  bzw. ihrer Li- oder Trimethylsilylderivate mit den 1,3-Dihalogenalkanen  $\text{X}-[\text{CH}_2]_3-\text{X}'$  ( $\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) an. So liefert etwa die Umsetzung der Silylphosphane **1a–c**<sup>[16]</sup> mit überschüssigem  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  bei Raumtemperatur in einer langsam verlaufenden Reaktion die Phosphetaniumsalze **3a–c** [Gl. (2a), (2b), Schema 1]. Während die Reaktion mit  $\text{I}-[\text{CH}_2]_3-\text{I}$  wesentlich rascher als mit  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  erfolgt, findet mit  $\text{Cl}-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$  unter den gleichen Bedingungen keine Umsetzung statt.

Die chemische Verschiebung  $\delta\text{P}$  der Phosphetaniumsalze des Typs **3** ist stark von den Substituenten  $\text{R}$  abhängig und liegt im Bereich von ca. 40–80 (Tab. 1). Die auf unendliche Verdünnung extrapolierte elektrische Leitfähigkeit  $\Lambda_M$  von **3a–c** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 20 °C entspricht der typischer 1:1-Elektrolyte<sup>[17]</sup> (ca.  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ). In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigen **3a–c** im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das  $\text{PC}_3$ -Ringsystem zwei Signale mit Dublettfeinstruktur [ $^1\text{J}(\text{PC})$  bzw.  $^2\text{J}(\text{PC})$ ] (Tab. 2).

Als Zwischenprodukte der Cyclisierungsreaktionen von **1a–c** nach Gl. (2a), (2b) treten  $\gamma$ -Brompropylphosphane des Typs  $\text{RR}'\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{X}$  [ $\text{R}, \text{R}' = i\text{Pr}_2, t\text{Bu}_2, (2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6$ -

$\text{H}_2)_2$ ] (**2a–c**) auf, die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich ihrer  $\delta\text{P}$ -Werte mit denen entsprechender Derivate  $\text{RR}'\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{X}$  [ $\text{X} = \text{OtBu}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{PR}'$ ; siehe Tab. 1] und  $\text{RR}'\text{P}-\text{R}''$  ( $\text{R}'' = \text{Alkylrest}$ )<sup>[18]</sup> charakterisiert wurden. Die Cyclisierung der Zwischenprodukte des Typs **2** wird durch den anchimeren Effekt<sup>[19]</sup> der  $\text{RR}'\text{P}$ -Gruppierungen mit den raumerfüllenden Substituenten  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  und reaktive C–X-Bindungen in  $\gamma$ -Position beschleunigt. So bleibt die Umsetzung von  $\text{Cl}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  mit **1b** auf der Stufe des  $\gamma$ -Chlorpropylphosphans  $t\text{Bu}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$  mit der im Vergleich zur C–Br- und C–I-Bindung reaktionsträgen C–Cl-Bindung stehen (Gl. 2a). Wird  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  mit dem weniger sperrigen Silylphosphoran ( $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{SiMe}_3$ )<sup>[1e]</sup> umgesetzt, so bildet sich neben geringen Mengen des Phosphetaniumsalzes **3e** vorwiegend das Phosphoniumsalz **4e** mit zwei  $\gamma$ -Brompropylsubstituenten (Gl. 2a, 3c). In analoger Weise führt die Reaktion von **1e** mit  $\text{I}-[\text{CH}_2]_3-\text{I}$  zu **4j**. Bei der Umsetzung von  $(\text{Me})\text{PhP}-\text{SiMe}_3$  (**1f**)<sup>[21a,b]</sup> mit  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  erhält man ausschließlich das Phosphoniumsalz **4f** (Gl. 2a, 3c). Die offenkettige Struktur von **4e** und **4f** mit zwei  $[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$ -Resten wird durch die Beobachtung von drei Signalen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich von ca. 10–40<sup>[22a]</sup> bestätigt (Tab. 2).

Die Spaltung der P–Si-Bindungen in  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{SiMe}_3$ <sup>[21a,b]</sup> bzw.  $\text{Cy}_2\text{P}-\text{SiMe}_3$ <sup>[21c]</sup> durch  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  (Gl. 2a) ist überraschenderweise mit der Eliminierung von HBr aus den

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a–25**. Chemische Verschiebungen rel. zu 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Kopplungskonstanten in Hz in Klammern (Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sofern keine anderen Angaben)

	$\delta\text{P}$		$\delta\text{P}$		$\delta\text{P}$		$\delta\text{P}$	
<b>2a</b> <sup>[a]</sup>	0.8	<b>4e</b>	39.2		<b>14</b>	53.3	<b>20a</b>	0.7
<b>2b</b> <sup>[a]</sup>	24.7	<b>4f</b>	26.3		<b>15a</b>	59.4	<b>21</b> <sup>[d]</sup>	25.6 R2P
<b>2c</b> <sup>[a]</sup>	-25.2	<b>4j</b>	39.3		<b>15b</b>	60.3	-72.5	PH
<b>2e</b> <sup>[a]</sup>	0.4	<b>5d</b>	22.2		<b>16</b> <sup>[e]</sup>	29.0	(195) <sup>[c]</sup>	
<b>2f</b> <sup>[a]</sup>	-37.9	<b>5g</b>	16.3 (475) <sup>[c]</sup>		<b>17</b>	93.1	<b>22</b> <sup>[d]</sup>	25.0 R2P
<b>2g</b> <sup>[a]</sup>	-7.1	<b>6g</b>	28.7		<b>18</b> <sup>[e]</sup>	87.5	15.4	R-P-P
<b>3a</b>	74.7	<b>7b</b>	42.3 (464) <sup>[c]</sup>		<b>19a</b> <sup>[d]</sup>	-142.0 PH2	(228) <sup>[g]</sup>	
<b>3b</b>	80.3	<b>7e</b>	18.3 (487) <sup>[c]</sup>			(192) <sup>[c]</sup>	-39.7	R-P-P
<b>3c</b>	41.9	<b>7j</b>	17.0 (460) <sup>[c]</sup>			25.5 R2P	(228) <sup>[g]</sup>	
<b>3e</b>	65.8	<b>8e</b> <sup>[d]</sup>	0.6		<b>19b</b> <sup>[d]</sup>	-20.4 RPH	<b>23</b>	25.2 R2P
<b>3h</b>	80.9	<b>8g</b> <sup>[d]</sup>	-6.8			(197) <sup>[c]</sup>	-105.7	P-SiMe <sub>3</sub>
<b>3i</b>	39.8	<b>9</b> <sup>[e]</sup>	-23.7 (663) <sup>[f]</sup>			25.8 R2P	<b>24</b>	-18.5 Ph2P
<b>3j</b>	65.8	<b>10</b> <sup>[e]</sup>	12.8		<b>19c</b> <sup>[d]</sup>	-73.2 RPH	-46.5	PM
<b>3k</b>	82.7 <sup>[b]</sup>	<b>11</b>	60.4			(221) <sup>[c]</sup>	25.4	R2P
<b>3l</b>	82.7	<b>12</b> <sup>[e]</sup>	24.9			28.2 R2P	<b>25</b> <sup>[d]</sup>	26.6 R2P
<b>3m</b>	42.3	<b>13</b>	25.6		<b>20</b>	24.5 R2P	-44.4	PM
						-54.8 P-SiMe <sub>3</sub>		

<sup>[a]</sup> Lösungsmittel  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  bzw.  $\text{I}-[\text{CH}_2]_3-\text{I}$ , Reaktionsgemisch. — <sup>[b]</sup>  $\delta\text{F}(\text{PF}_6^-) = -143.4, ^1\text{J}(\text{PF}) = 712 \text{ Hz.} - ^{[c]} ^1\text{J}(\text{PH}) = 712 \text{ Hz.} - ^{[d]} ^1\text{J}(\text{PP}) = 663 \text{ Hz.} - ^{[e]} ^1\text{J}(\text{PP}) = 663 \text{ Hz.} - ^{[f]} ^1\text{J}(\text{PP}) = 663 \text{ Hz.} - ^{[g]} ^1\text{J}(\text{PP}) = 663 \text{ Hz.}$

$-[\text{CH}_2]_2$ -Br-Substituenten der Zwischenprodukte verbunden. Man erhält die Allylphosphoniumsalze **5d** bzw. **6g** (Gl. 2a, 3a, 3b), die Bildung von Phosphetaniumsalzen wird nicht beobachtet. Die ungesättigten Phosphoniumsalze **5d** bzw. **6g** zeigen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß Signale um ca. 20 und 123–125 für die  $\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ -Substituenten<sup>[22b]</sup> (Tab. 2).

Phosphetaniumsalze lassen sich auch ausgehend von sekundären Phosphanen  $\text{R}_2\text{PH}$  mit sperrigen Resten R (z.B. *t*Bu)<sup>[23a]</sup> darstellen. Das primär durch Umsetzung von  $\text{R}_2\text{PH}$  mit  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  erhaltene Phosphoniumsalz (z.B. **7b**,

Gl. 4a) bildet bei Deprotonierung, z.B. mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Gl. 4b), durch interne Alkylierung das Phosphetaniumsalz (z.B. **3b**, Gl. 2b). Die entsprechende Umsetzung der weniger sperrigen sekundären Phosphane, z.B. *t*Bu(Ph)PH<sup>[23a,c]</sup> bzw. Cy<sub>2</sub>PH<sup>[23b]</sup> mit  $\text{Br}-[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$  (bzw. I– $[\text{CH}_2]_3-\text{I}$ ) führt jedoch nicht zur Bildung der viergliedrigen Ringsysteme des Typs 3. Primär erhält man  $\gamma$ -Brom- bzw.  $\gamma$ -Iodpropylphosphoniumsalze (**7e**, **7j**, Gl. 4a) bzw. unter HBr-Eliminierung Allylphosphoniumsalze (z.B. **5g**, Gl. 4a, b, 3a). Das Vorliegen von  $[\text{CH}_2]_3-\text{Br}$ -Seitenketten in **7b** und **7e** wird durch jeweils drei Signale im Bereich von ca. 10–40 im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3–7**, **9–13** und **15–18**; Chemische Verschiebung rel. zu TMS; Kopplungskonstanten  $^3J(\text{PC})$  [Hz] in Klammern; Indizierung der C-Atome siehe Schema 2; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  (**3a**, **b**, **4e**, **f**, **5d**, **g**, **6g**, **11**, **15a**, **b**),  $\text{D}_2\text{O}$  (**3c**),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**7b**, **e**) bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**9**, **10**, **12**, **13**, **16–18**)

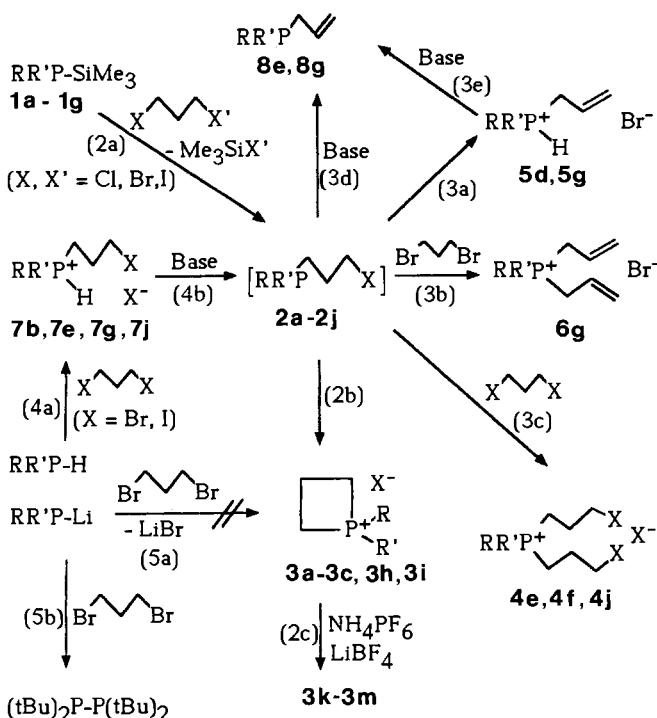
	C1	C2	C3	R, R'					
<b>3a</b>	17.0 d (46)	18.6 d (23)		23.1 d <sup>[a]</sup> (29)	16.1 d <sup>[b]</sup> (2)				
<b>3b</b>	16.2 d (43)	18.4 d (23)		33.9 d <sup>[a]</sup> (20)	26.1 d <sup>[b]</sup> (1)				
<b>3c</b>	33.2 d (47)	21.3 d (22)		22.1 d <sup>[c]</sup> (7)	20.8 s <sup>[c]</sup> (62)	115.2 d <sup>[d]</sup> (10)	142.8 d (11)	132.0 d (3)	145.8 d (3)
<b>4e</b>	14.5 d (46)	24.9 s (18)	33.7 d (45)	31.6 d <sup>[a]</sup> (4)	25.8 d <sup>[b]</sup> (76)	114.0 d <sup>[d]</sup> (8)	133.0 d (11)	130.0 d (3)	134.5 d (3)
<b>4f</b>	20.9 d (52)	24.6 d (3)	32.2 d (20)	5.8 d (53)		117.0 d <sup>[d]</sup> (81)	131.4 d (10)	129.9 d (12)	134.3 d (3)
<b>5d</b>	26.4 d (49)	124.6 d (13)	122.9 d (10)			116.6 d <sup>[d]</sup> (83)	124.6 d (12)	129.9 d (12)	134.1 d (3)
<b>5g</b>	19.7 d (43)	123.4 d (12)	125.1 d (9)	28.2 d <sup>[d]</sup> (41)	26.9 d (24)	25.6 d (13)	24.6 d (2)		
<b>6g</b>	22.4 d (44)	124.2 d (12)	124.4 d (9)	30.1 d <sup>[d]</sup> (41)	25.6 d (22)	26.0 d (17)	25.0 d (1)		
<b>7b</b>	13.3 d (42)	29.6 s (13)	33.9 d (35)	32.8 d <sup>[a]</sup> (42)	26.8 s <sup>[b]</sup> (35)				
<b>7e</b>	14.0 d (43)	24.8 d (1)	32.8 d (17)	30.1 d <sup>[a]</sup> (42)	26.2 d <sup>[b]</sup> (3)	113.5 d <sup>[d]</sup> (74)	134.1 d (9)	129.9 d (2)	134.7 d (3)
<b>9</b>	39.3 s <sup>[e]</sup> (7)	12.8 d (82)		35.7 d <sup>[a]</sup> (2)	26.2 d <sup>[b]</sup> (2)				
<b>10</b>	18.9 s <sup>[e]</sup> (13)	17.2 d (45)		37.6 d <sup>[a]</sup> (45)	28.9 s <sup>[b]</sup>				
<b>11</b>	23.7 d (57)	16.7 d (5)	16.1 d (12)	35.4 d <sup>[a]</sup> (59)	26.5 s <sup>[b]</sup>				
<b>12</b>	21.4 d (2)	16.2 d (3)	26.6 s (24)	28.0 d <sup>[a]</sup> (24)	26.4 d <sup>[b]</sup> (15)	2.6 s <sup>[f]</sup>			
<b>13</b>	21.4 d (2)	16.2 d (3)	67.7 s (24)	28.0 d <sup>[a]</sup> (24)	26.4 d <sup>[b]</sup> (15)	68.1 s <sup>[g]</sup>	25.7 s		
<b>15a</b>	21.5 d (54)	21.7 d (4)	124.3 d <sup>[i]</sup> (13)	35.4 d <sup>[a]</sup> (59)	26.4 s <sup>[b]</sup> (59)	132.0 d (1)	25.4 s (1)	17.5 s <sup>[h]</sup>	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	C1	C2	C3	R, R'
<b>15b</b>	21.4	d[j] 22.1d 132.1d[i] 35.5	d[a] 26.3	s[b] 136.9 s[h,k]
(55)	(4)	(12)	(59)	
21.0	d[j] 26.6	132.1d[i] 35.5	d[a] 26.4	s[b] 137.1 s[h,k]
(54)	(4)	(12)	(59)	
<b>16</b>	27.4	d 39.3 d 5.8 d	31.2 d[a] 29.9	d[b] 85.3 s[1] 218.1 s[m]
(25)	(25)	(12)	(23)	(14)
<b>17</b>	21.0 d	21.9 s 57.2 s	39.3 d[a,n] 30.9	d[b,n] 87.0 s[1] 224.4 d[m]
(22)			(15) (3)	(24)
			38.9 d[a,n] 29.9	d[b,n]
			(13) (3)	
<b>18</b>	26.8 d	21.0 s 16.4 d	38.6 d[a] 29.7	s[b] 88.7 s[1] 218.0 s[m] 216.2 s[m]
(27)		(14)	(16)	

[a] CH bzw. C von *i*Pr bzw. *t*Bu. — [b] CH<sub>3</sub> von *i*Pr bzw. *t*Bu. — [c] CH<sub>3</sub> in *o*- bzw. *p*-Position von 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. — [d] C-Atome des aromatischen Rings bzw. der C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Substituenten, Reihenfolge C-1' bis C-4'. — [e] Verbreitertes Signal (gemessen bei 20°C). — [f] Me<sub>3</sub>Si. — [g] O*t*Bu. — [h] =CR'R"-Gruppe. — [i] =C—H-Atom. — [j] *cis-trans*-Isomere. — [k] Ph: 129.2 d (1), 128.4 s, 128.0 s, 126.4 s bzw. 129.2 s, 128.2 s, 125.7 s, 126.8 s. — [l] C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. — [m] CO-Liganden. — [n] *t*Bu-Gruppen diastereotop.

Schema 1



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
R	iPr	<i>t</i> Bu	Mes	Ph	<i>t</i> Bu	Me	Cy	<i>t</i> Bu	Mes	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Mes
R'	iPr	<i>t</i> Bu	Mes	Ph	Ph	Ph	Cy	<i>t</i> Bu	Mes	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Mes
X	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	I	I	I	PF <sub>6</sub>	BF <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub>

NMR-Spektrum belegt<sup>[22a]</sup>. **5g** zeigt für den Allylrest im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß Signale um  $\delta = 20$  und 123–125<sup>[22b]</sup>. Bei der Deprotonierung von **5g** bzw. **7e** mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bilden sich die Allylphosphane **8g** bzw. **8e** (Gl. 3e bzw. 3d, 4b), die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den  $\delta$ -Werten der Phosphane Cy<sub>2</sub>P—R<sup>[24]</sup> bzw. Ph(*t*Bu)P—R<sup>[18]</sup> identifiziert wurden.

Die Umsetzung von Lithium-organophosphiden mit Br—[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>—Br eignet sich nicht zur Darstellung von Phosphetaniumsalzen. Wie am Beispiel von *t*Bu<sub>2</sub>PLi gezeigt werden konnte, bildet sich dabei durch Halogenmetallaustausch<sup>[25]</sup> vorwiegend das Diphosphan (*t*Bu)<sub>2</sub>P—P(*t*Bu)<sub>2</sub><sup>[26]</sup> (Gl. 5b).

Die Phosphetaniumhalogenide, z. B. **3b**, **c**, lassen sich durch Metathesereaktionen mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> oder LiBF<sub>4</sub> in die Hexafluorophosphate oder Tetrafluoroborate **3k**–**m** überführen.

### Reaktionen der Phosphetiumsalze mit Nucleophilen

Caesiumfluorid reagiert mit dem Phosphetiumsalz **3b** glatt unter Bildung des Tetraorganofluorophosphorans **9** (Gl. 6, Schema 2), das sich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan, ausgezeichnet löst. Es zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum jeweils ein Dublett [<sup>1</sup>J(PF) = 663 Hz] bei  $\delta_P = -23.7$  bzw.  $\delta_F = -38.3$ . Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden bei 20°C zwei Signale bei  $\delta = 39.3$  und 12.8 beobachtet, die wir den Ring-C-Atomen C-1 bzw. C-2 zuordnen. Das stark verbreiterte Signal bei  $\delta = 39.3$  spaltet beim Abkühlen auf 0°C in ein Dublett (53 Hz) auf<sup>[27]</sup>.

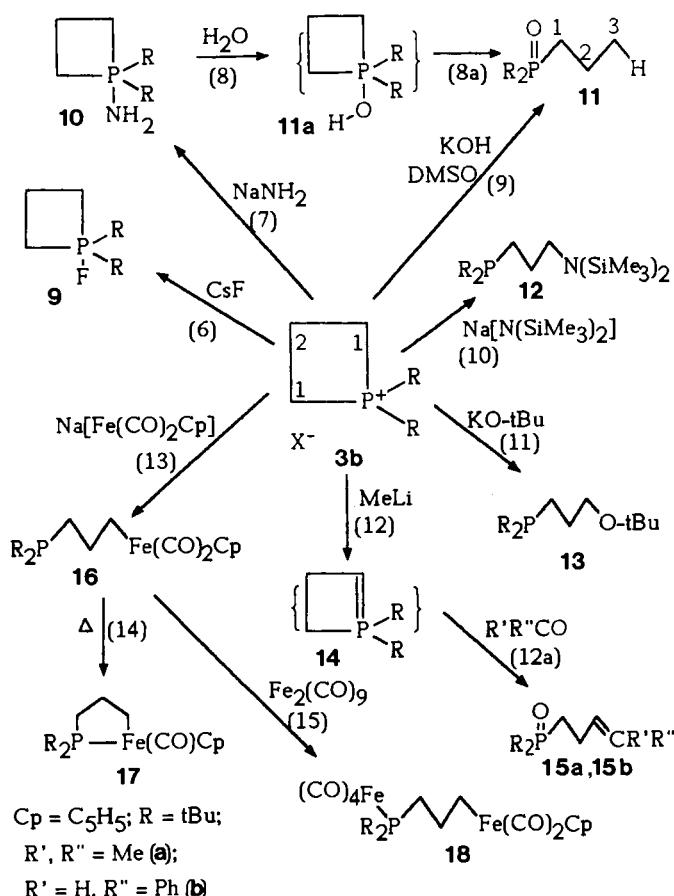
Im Gegensatz zu den wenigen bekannten R<sub>4</sub>PF-Verbindungen<sup>[28]</sup> ist **9** stabil gegenüber F-Austausch und zeigt keine Neigung, ionische Isomere (z. B. das Phosphetiumfluorid)

zu bilden. Die Anlagerung von  $\text{F}^-$  an das Kation von **3b** wird durch die Abnahme der Spannung im axial-äquatorial angeordneten Phosphetanringssystem in **9** und die im Vergleich zu **3b** geringere sterische Wechselwirkung der sterigen *tert*-Butylgruppen begünstigt.

Natriumamid reagiert mit **3b** analog wie  $\text{CsF}$ . Man erhält das außerordentlich hydrolyseempfindliche, im unpolaren Lösungsmittel, wie Petrolether, gut lösliche Aminophosphoran **10** (Gl. 7), das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta = 12.8$  aufweist. Im Massenspektrum wird der Molekülpeak bei  $m/z = 203$  beobachtet. Die cyclische Struktur von **10** wird durch das Auftreten von nur zwei Signalen für die  $[\text{CH}_2]_3$ -Einheit im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur belegt<sup>[27]</sup> (Tab. 2). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein verbreiteres Signal bei  $\delta = 6.7$ , das der  $\text{NH}_2$ -Gruppierung entspricht.

Aminophosphorane des Typs  $\text{R}_4\text{P}-\text{NH}_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ) wurden bislang nur vereinzelt beschrieben. So erhielten Hellwinkel und Wilfinger<sup>[29]</sup> durch Umsetzung des Spirophosphoniumsalzes Bis-2,2'-biphenylenphosphoniumiodid mit Natriumamid das Amino-bis-2,2'-biphenylenphosphoran.

Schema 2



Mit Wasser reagiert **10** unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und Öffnung des Phosphetanringssystems zum Phosphanoxid  $(\text{R}_2\text{P}-\text{O})-\text{[CH}_2]_3-\text{H}$  (**11**) (Gl. 8, 8a). Seine Bildung erfolgt wohl über ein intermediäres Hydroxyphosphoran<sup>[14,30,31]</sup> **11a**.

**3b** reagiert mit  $\text{KOH}$  nur in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln, z.B. DMSO, unter Bildung von **11**. Als Zwischenprodukt wird ebenfalls ein Hydroxyphosphoran, **11a**, angenommen. Im wässrigen Medium, in dem die Nucleophilie der  $\text{OH}^-$ -Ionen wesentlich geringer ist<sup>[32]</sup>, erfolgt keine Reaktion. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **11** ist im Vergleich zu dem von **9**, **10**, **12** und **13** stark nach niedrigem Feld verschoben (Tab. 1) und liegt in dem für Phosphanoxide  $\text{R}'\text{R}_2\text{P}(\text{O})$  typischen Bereich. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **11** für die  $[\text{CH}_2]_3$ -Gruppierung erwartungsgemäß drei Signale mit Dublettfeinstruktur (Tab. 2). Im IR-Spektrum wird eine intensive Bande bei  $1150 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die der  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Valenzschwingung zugeordnet wird.

Tragen die O- bzw. N-Nucleophile raumerfüllende Reste ( $\text{tBu}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ), so erfolgt der Angriff an den sterisch weniger abgeschirmten  $\alpha$ -C-Atomen unter Öffnung des Phosphetanium-Ringsystems. Die Umsetzung von  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[33]</sup> bzw.  $\text{KO}(\text{tBu})$  mit **3b** liefert dementsprechend die Phosphane **12** bzw. **13** mit  $\gamma$ -ständigen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ - bzw.  $(\text{tBu})\text{O}$ -Gruppierungen (Gl. 10, 11). **12** und **13** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett in dem für Phosphane des Typs  $\text{R}_2\text{PR}'$  ( $\text{R} = \text{tBu}$ ;  $\text{R}' = \text{Alkyl}$ ) typischen Bereich (**12**:  $\delta\text{P} = 24.9$ ; **13**:  $\delta\text{P} = 25.6$ , vgl. auch **20**–**25** weiter unten). **12** und **13** weisen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß drei Signale für die  $[\text{CH}_2]_3$ -Kette im Bereich von  $\delta = 16$ – $26$  bzw.  $16$ – $67$ <sup>[22b]</sup> auf.

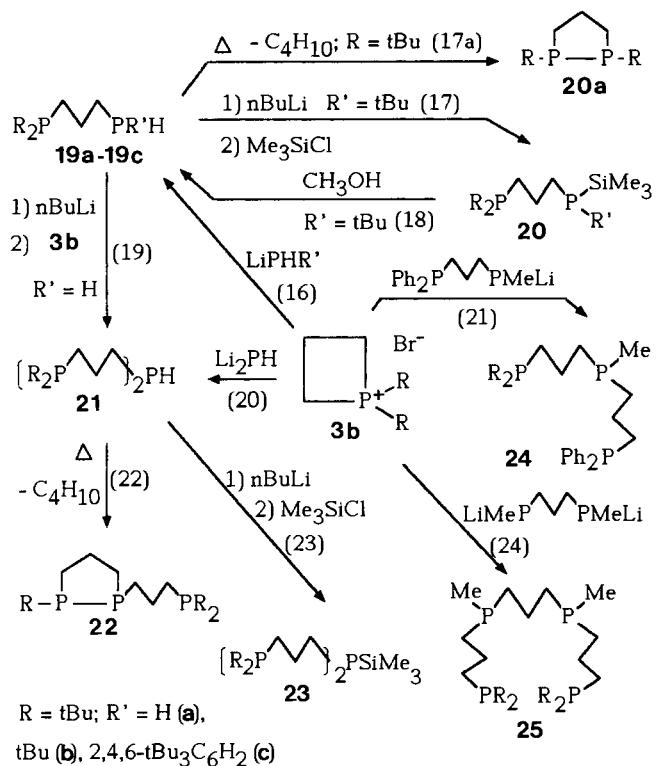
Starke metallorganische Basen, wie  $\text{MeLi}$ , deprotonieren das Phosphetaniumsalz **3b** in  $\alpha$ -Position (Gl. 12). Dabei erhält man das cyclische Ylid **14** ( $\delta\text{P} = 53.3$ ), das jedoch nicht in Substanz isoliert werden konnte. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **14** liegt in dem für Ylide typischen Bereich<sup>[34]</sup>. Mit Ketonen und Aldehyden  $\text{R}'\text{R}''\text{CO}$  ( $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ ;  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{Ph}$ ) reagiert **14** im Sinne einer Wittig-Reaktion unter Öffnung des Phosphetan-Ringsystems zu den  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Phosphanoxiden **15a** bzw. **15b** (Gl. 12a). **15b** ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{Ph}$ ) fällt als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren an, wie die Beobachtung von je zwei Signalen für C-Atome des  $[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CR}'\text{R}''$ -Restes und der Substituenten  $\text{R}$  im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt (Tab. 2).

Der Angriff stark nucleophiler metallorganischer Anionen der Übergangsmetalle<sup>[35]</sup>, wie z.B.  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^-$ , führt dagegen direkt zur Öffnung des Phosphetaniumringes in **3b**. Es bildet sich **16**, das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 29.0$  zeigt. Die offenkettige Struktur von **16** wird durch die Beobachtung von drei  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen ( $\delta = 27.4$ ,  $39.9$ ,  $5.8$ ) mit Dublettfeinstruktur für die  $[\text{CH}_2]_3$ -Einheit bestätigt. Beim Erhitzen von **16** auf  $100^\circ\text{C}$  bildet sich unter intramolekularer Substitution das fünfgliedrige Ringsystem **17** mit chiralem Eisenatom (Gl. 14). Durch Umsetzung von **16** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhält man den dimetallischen Komplex **18** (Gl. 15). Die Koordination des terminalen P-Atoms in **16** bei Bildung von **17** bzw. **18** ist mit einer starken Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals der  $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Gruppen verbunden (Tab. 1).

Zu **16** bzw. **17** analoge Verbindungen wurden von Lindner und Mitarbeitern<sup>[36]</sup> ausgehend von den  $\gamma$ -Chloralkylphosphanen  $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_11$ )<sup>[24a,37]</sup> dargestellt.

Lithiumphosphide  $\text{LiPH}_2$  und  $\text{LiPHR}$ , dargestellt durch Metallierung der entsprechenden Phosphane  $\text{PH}_3$  bzw.  $\text{RPH}_2$ <sup>[38]</sup> ( $\text{R} = t\text{Bu}$ , 2,4,6-*t*- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit Organolithiumverbindungen, reagieren als starke Nucleophile mit dem Phosphetanium-Ion in **3b** ähnlich wie  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^-$  unter Ringöffnung. Man erhält tertiar-primäre bzw. tertiar-sekundäre Phosphane des Typs  $t\text{Bu}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}'\text{H}$  ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $t\text{Bu}$ , 2,4,6-*t*- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) (**19a–c**) (Gl. 16, Schema 3). **19b** ist thermisch instabil. Beim Versuch, das Rohprodukt durch fraktionierende Destillation im Vakuum zu reinigen, erfolgt ab 70 °C Abspaltung von Isobutan. Dabei bildet sich das 1,2-Diphospholan  $t\text{BuP}-\text{P}(t\text{Bu})-\text{[CH}_2]_3$  (**20a**), dessen  $\delta\text{P}$ -Wert mit dem der analogen Isopropylverbindung ( $\delta\text{P} = -8.3$ <sup>[39]</sup>) vergleichbar ist. Durch längeres Erhitzen (15 h) auf 100 °C wird **19b** vollständig in **20a** umgewandelt. Zur Reindarstellung von **19b** wurde das Rohprodukt der Umsetzung entsprechend Gl. (16) zunächst in das Silylphosphan **20** übergeführt und dieses anschließend fraktionierend destilliert. Die Methanolyse von **20** lieferte analytisch reines **19b** (Gl. 17, 18). Im Massenspektrum von **19b** werden als Peaks größter Masse Signale beobachtet, die den Fragmenten **19** –  $\text{C}_4\text{H}_9$  (relative Intensität 3.3%) bzw. **19** –  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (relative Intensität 26.6%) entsprechen.

Schema 3



Nach dem für die Synthese von **19a–c** beschriebenen Verfahren gelingt es, auch unterschiedlich substituierte Oligophosphaalkane, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind, darzustellen. So liefert etwa die Umsetzung von  $\text{Li}_2\text{PH}$  mit **3b** das Phosphan **21** in einem Schritt (Gl. 20). Das ditertiär-sekundäre Phosphan **21** ist alternativ durch Alkylierung des von **19a** abgeleiteten Li-Salzes  $\text{R}_2\text{P}-$

[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub> – PHLi mit **3b** zugänglich. **21** ist, ähnlich wie **19b**, thermisch instabil. Beim Versuch, das Rohprodukt der Umsetzung entsprechend Gl. (19) bzw. (20) durch fraktionierende Destillation zu reinigen, erfolgte ab ca. 150°C Abspaltung von Isobutan unter Bildung von **22** (Gl. 22). Dieses zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum neben einem Singulett bei  $\delta = 25.0$  für die *t*Bu<sub>2</sub>P-Gruppierung das Vierlinienmuster eines AX-Spinsystems mit  $\delta_P = 15.4$  bzw. –39.7 (Tab. 1). Die Signale bei 15.4 bzw. –39.7 entsprechen der *t*BuP- bzw. PC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Gruppierung. Die Zuordnung der Resonanz bei  $\delta = -39.7$  wird durch den Vergleich mit den  $\delta_P$ -Werten der von Issleib et al.<sup>[40]</sup> beschriebenen *n*-butyl-substituierten 1,2-Diphospholane belegt.

Im Gegensatz zu **21** ist das Silylderivat **23**, das entsprechend Gl. (23) mit 46% Ausbeute zugänglich ist, thermisch stabil.

Das Triphosphaalkan **24** mit drei unterschiedlich substituierten P-Atomen ist entsprechend Gl. (21) durch Alkylierung von  $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$ <sup>[41,42]</sup> mit dem Phosphetaniumsalz **3b** zugänglich. Durch Umsetzung von **3b** mit dem zweizähnigen Phosphid  $\text{LiMeP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$ <sup>[41,43]</sup> erhält man das vierzähnige Phosphan **25** mit sperrigen Substituenten an den terminalen P-Atomen (Gl. 24).

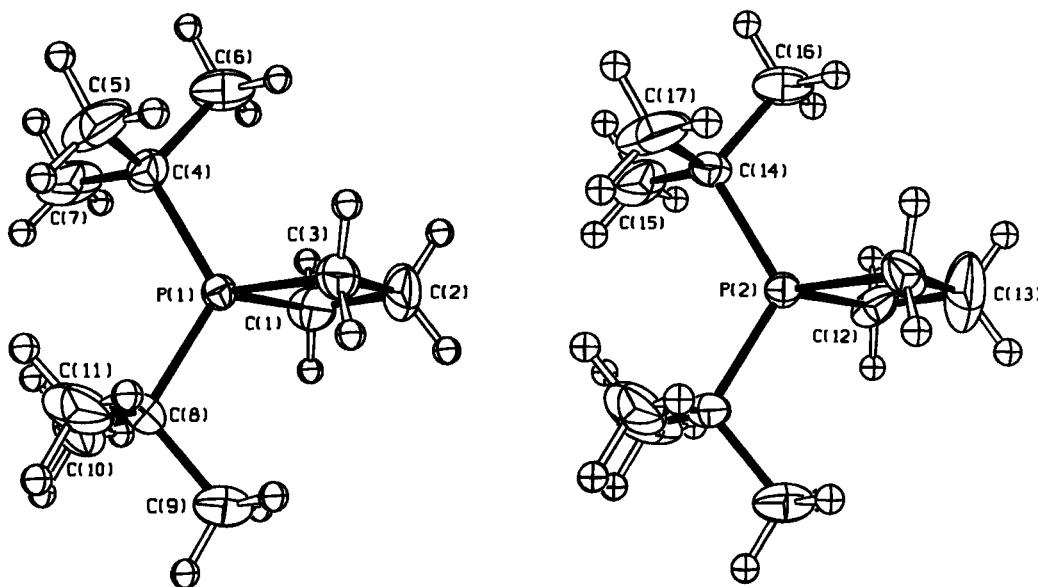
Phosphetiumsalze des Typs **3b** erweisen sich somit als vielseitige Synthone für den Aufbau mehrzähniger Phosphanliganden mit  $R_2P-[CH_2]_3$ -Endgruppen [ $R_2 = iPr_2, tBu_2, (2,4,6-Me_3C_6H_2)_2$ ]. Den syntheseäquivalenten ( $\gamma$ -Chlorpropyl)phosphanen  $R_2P-[CH_2]_3-Cl^{[24a,37]}$  sind sie aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Sauerstoff und unkontrollierten Quaternisierungsreaktionen überlegen.

## Röntgenstrukturanalyse von 3h

C-substituierte Phosphetanium-Ionen sind infolge konformativer Wechselwirkung der Substituenten stets gefaltet und weisen unterschiedlich aufgeweitete C—C- und P—C-Bindungslängen auf<sup>[3]</sup>. Für die Winkel zwischen den Ebenen C—P—C und C—C—C wurden in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten Werte von 16—30° gefunden.

Die Kristallstrukturanalyse des Phosphetanium-Ringsystems in **3h** war im Zusammenhang mit der Klärung der Frage, durch welche Faktoren die Geometrie viergliedriger heterosubstituierter Ringsysteme bestimmt wird, von grundlegender Bedeutung. Versuche, die Ringgeometrie des *iPr*-Derivates **3a** zu ermitteln, scheiterten an Fehlordnungsproblemen der *iPr*-Gruppe und des viergliedrigen Ringsystems<sup>[44]</sup>.

Die Elementarzelle von **3h** enthält drei kristallographisch unabhängige Kationen. Während das Kation mit P(1) als Zentrum keine kristallographische Symmetrie besitzt, liegen die beiden anderen Kationen [mit P(2) und P(3)] auf zweizähligen Achsen. Das Kation mit P(3) ist fehlgeordnet. Einzelheiten seiner Struktur, insbesondere aber die Lagen der Atome im Phosphetanium-Ringsystem konnten, wie im Fall von **3a**, nicht ermittelt werden. Die beiden nicht fehlgeordneten Kationen von **3h** besitzen einen weitgehend analogen Aufbau, wie die perspektivische Darstellung in Abb. 1 zeigt. Die kristallographische Symmetrie erfordert einen planaren

Abb. 1. Struktur der P(1)- bzw. P(2)-Kationen in **3h**

1. Kation: P(1)–C(1) 1.80 (1), P(1)–C(3) 1.79(1), P(1)–C(4) 1.84(1), P(1)–C(8) 1.83(1), C(1)–C(2) 1.55(2), C(2)–C(3) 1.57(2) Å; C(1)–P(1)–C(3) 81.7(7), C(1)–P(1)–C(4) 112.9(6), C(1)–P(1)–C(8) 113.1(6), C(3)–P(1)–C(4) 112.9(6), C(3)–P(1)–C(8) 112.9(5), C(4)–P(1)–C(8) 117.9(6), P(1)–C(1)–C(2) 90.2(9), P(1)–C(3)–C(2) 90.1(9), C(1)–C(2)–C(3) 98.0(11)°
2. Kation: P(2)–C(12) 1.83(1), P(2)–C(14) 1.83(1), C(12)–C(13) 1.57(2) Å; C(12)–P(2)–C(12')<sup>[a]</sup> 82.4(10), C(12)–P(2)–C(14) 114.0(5), C(12)–P(2)–C(14') 112.1(5), C(14)–P(2)–C(14') 117.4(6), P(2)–C(12)–C(13) 88.5(11), C(12)–C(13)–C(12') 101(2)°

<sup>[a]</sup>  $x', y', z' = 0.5 - x, y, 1.5 - z$ .

Vierring für das Kation mit P(2). Allerdings deuten die thermischen Ellipsoide von C(13) auf starke Auslenkung senkrecht zur Ringebene hin. Andererseits ist der P(1)-Phosphetaniumring innerhalb 0.01 Å planar. Hier sind die thermischen Bewegungen der C-Atome senkrecht zur Ringebene deutlich weniger ausgeprägt.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß der Phosphetaniumring ohne Substituenten an den C-Atomen im Grundzustand planar und im Gegensatz zu den bislang untersuchten  $PC_3$ -Vierringsystemen konformativ sehr beweglich ist. Beim Vergleich der Strukturdaten (Abb. 1) mit denen  $C$ -substituierter Phosphetanium-Ringsysteme mit Me-, Ph- und Bz-Substituenten<sup>[3,8–10]</sup> an den P-Atomen fallen insbesondere die großen exocyclischen C–P–C-Winkel in **3h** auf. Diese Winkelauflösung um ca. 8° ist wohl auf die sterische Wechselwirkung der beiden raumerfüllenden *t*Bu-Gruppen zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der Fa. Bayer AG und Hoechst AG danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.<sup>[42]</sup> Die Silylphosphane **1a–g**<sup>[16,20,21]</sup> und Phosphane  $t$ Bu<sub>2</sub>PH<sup>[23a]</sup>, Cy<sub>2</sub>PH<sup>[23b]</sup>,  $t$ BuPh- $PH$ <sup>[23a,c]</sup>, RPH<sub>2</sub> (R = *t*Bu<sup>[38a,b]</sup>, 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[38c]</sup>) und Ph<sub>2</sub>P–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PMeH<sup>[42]</sup>, HMeP–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PMeH<sup>[43]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

*Darstellung der Phosphetaniumsalze 3a–c, 3h, 3i und der Phosphoniumsalze 5g, 7b, 7e, 7j:* Die in Tab. 3 angegebenen Mengen

der Silylphosphane **1a–c** bzw. sekundären Phosphane RR'PH (R, R' = *t*Bu; R = Ph, R' = *t*Bu; R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) wurden in überschüssigem 1,3-Dihalogenalkan gelöst und bei Raumtemp. gerührt. **3a–c**, **h** und **i** sowie **5g**, **7b**, **e** und **j** fielen aus den Reaktionsgemischen in kristalliner Form an. Nach vollständiger Umsetzung der Silylphosphane bzw. sekundären Phosphane wurden die Reaktionsprodukte abfiltriert, i. Vak. (20°C/0.01 mbar) getrocknet und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Ansätze, Reaktionsdauer, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 3.

*Deprotonierung der Phosphoniumsalze 5g, 7b und 7e:* Jeweils 50 mmol der Phosphoniumsalze **5g** (15.9 g), **7b** (17.4 g) und **7e** (18.4 g) wurden in 500 ml THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) mit 50 g (0.36 mol) sorgfältig getrocknetem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und 15 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, und unlösliche Anteile wurden abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden im Falle der Umsetzung von **7b** mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 9.2 g des Phosphetaniumsalzes **3b** isoliert (62%). Die Verbindungen **8e** und **8g** wurden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

*Umsetzung der Silylphosphane 1d–g mit 1,3-Dihalogenpropanen:* Die in Tab. 4 angegebenen Mengen der Silylphosphane **1d–g** wurden in 1,3-Dibrom- bzw. 1,3-Diodpropan gelöst und die Reaktionsmischungen bei Raumtemp. intensiv gerührt. Die im Verlauf der in Tab. 4 angegebenen Reaktionsdauer ausgesunkenen Niederschläge **4e**, **4f**, **4j**, **5d** wurden abfiltriert und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. **6g** fiel nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus dem Reaktionsgemisch zunächst als farbloses Öl, nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan in farblosen Kristallen an. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 4.

*Metathesereaktionen zur Darstellung von 3k–m:* Je 4 mmol der Phosphetaniumbromide **3b** (1.1 g) bzw. **3c** (1.6 g) wurden in 15 ml Wasser gelöst und die äquimolare Menge von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.65 g) bzw. LiBF<sub>4</sub> (0.42 g), gelöst in 10 ml Wasser, zugetropft. Die Phosphe-

Tab. 3. Experimentelle und analytische Daten von **3a–c, h, i und 5g, 7b, e, j**

RR'PH/Silyl- phosphan g (mmol)	X(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> X (ml)	Rk.- zeit (h)	Summenf. (Molmasse)	Analyse		Ausb. g (%)
				Gef. (Ber.) (%)	C H	
<b>3a</b>	7.6 (40)	100	24 h	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> PBr	44.46 8.01	2.3
	1a	X = Br		(239.1)	(45.20) (8.43)	(23)
<b>3b</b>	15.7 (72)	150	24 h	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> PBr	49.36 9.11	14.6
	1b	X = Br		(267.2)	(49.45) (9.05)	(76)
<b>3c</b>	18.6 (54)	150	96 h	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> PBr	63.85 7.13	15.3
	1c	X = Br		(391.3)	(64.45) (7.21)	(72)
<b>3h</b>	4.4 (20)	40	10 min	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> PI	41.20 7.69	5.3
	1b	X = I		(314.2)	(42.05) (7.70)	(84)
<b>3i</b>	6.9 (20)	40	0.5 h	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> PI	57.13 6.61	6.6
	1c	X = I		(438.2)	(57.54) (6.44)	(75)
<b>5g</b>	3.8 (19)	50	3 d	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> PBr	55.35 8.95	3.4
	Cy <sub>2</sub> PH	X = Br		(319.3)	(56.43) (8.84)	(56)
<b>7b</b>	12 (82)	150	1 h	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> PBr <sub>2</sub>	37.96 6.93	18.2
	tBu <sub>2</sub> PH	X = Br		(348.1)	(37.95) (7.24)	(64)
<b>7e</b>	10 (60)	100	6 d	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> PBr <sub>2</sub>	42.18 5.77	16.2
	Ph(tBu)PH	X = Br		(368.1)	(42.42) (5.75)	(63)
<b>7j</b>	2 (12)	20	0.5 h	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> PI <sub>2</sub>	33.63 4.60	4.5
	Ph(tBu)PH	X = I		(462.1)	(33.79) (4.58)	(81)

taniumsalze **3k–m** fielen aus den Reaktionslösungen aus. Sie wurden abfiltriert, mit 10 ml Wasser gewaschen und i. Vak. (20 °C/0.01 mbar) getrocknet. Ausb. 1.17 g (88%) **3k**, 1.01 g (92%) **3l**, 1.53 g (96%) **3m**.

**3k:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (332.2) Ber. C 39.77 H 7.28

Gef. C 39.13 H 7.18

**3l:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>P (274.1) Ber. C 48.20 H 8.83

Gef. C 47.69 H 8.76

**3m:** C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>P (398.2) Ber. C 63.33 H 7.09

Gef. C 64.22 H 7.24

**Darstellung der Phosphorane 9 und 10:** Zur Suspension von 1.0 g (3.7 mmol) bzw. 2.7 g (10 mmol) **3b** in 20 ml THF wurden 1.2 g (8 mmol) CsF bzw. 0.4 g (10 mmol) NaNH<sub>2</sub> gegeben, und es wurde 24 h gerührt. Gebildetes CsBr bzw. NaBr wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel bei 20 °C/0.1 mbar abkondensiert. Der Rückstand wurde i. Vak. (0.01 mbar) fraktionierend destilliert. Ausb. 0.60 g (78%) **9**, 1.7 g (83%) **10**.

**9:** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>FP (206.3) Ber. C 64.05 H 11.73 P 15.01

Gef. C 63.95 H 11.31 P 15.22  
Molmasse 206 (MS)

**10:** C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>NP (203.3) Ber. C 64.99 H 12.89 N 6.91

Gef. C 64.81 H 12.65 N 6.55  
Molmasse 203 (MS)

**Hydrolyse des Phosphetaniumsalzes 3b:** Die Lösung von **3b** (1.6 g, 6.0 mmol) in 30 ml DMSO wurde mit 1.0 g (18 mmol) KOH versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 20 ml Wasser zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Aus dem Extrakt wurden alle flüchtigen

Anteile i. Vak. (60 °C/0.1 mbar) entfernt. Die Sublimation des öigen Rückstands bei 80 °C/0.01 mbar lieferte **11** in reiner Form. Ausb. 0.60 g (49%).

C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>OP (204.3) Ber. C 64.67 H 12.33

Gef. C 64.11 H 11.83 Molmasse 204 (MS)

**Darstellung der Phosphane 12 und 13:** Zu einer Suspension von 1.3 g (5.0 mmol) bzw. 1.0 g (3.7 mmol) **3b** in 20 ml THF wurden 1.1 g (6.0 mmol) NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. 0.6 g (5.0 mmol) KOtBu gegeben. Es wurde 1.5 bzw. 2 d bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. (25 °C/0.1 mbar) entfernt, und die öigen farblosen Rohprodukte wurden bei 80 °C/0.01 mbar in einer Kurzwegdestillationsapparatur umkondensiert. Ausb. 0.42 g (24%) **12**, 0.60 g (62%) **13**.

**12:** C<sub>17</sub>H<sub>42</sub>NPSi<sub>2</sub> (347.7) Ber. C 58.73 H 12.18

Gef. C 59.20 H 12.07

**13:** C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>OP (260.4) Ber. C 69.19 H 12.77

Gef. C 68.65 H 12.43

**Wittig-Olefinierungsreaktionen mit 3b:** Zu einer Suspension von 2.6 g (10 mmol) **3b** in 30 ml THF wurden im Verlauf von 1 h 6.3 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Diethylether getropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung (CH<sub>4</sub>) wurden zu der intensiv gelben Lösung 2 ml (1.58 g, 27.2 mmol) Aceton bzw. 1.1 g (10.4 mmol) Benzaldehyd getropft, und 14 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (30 °C/0.1 mbar) entfernt und die farblosen öigen Rückstände durch Kurzwegdestillation gereinigt. Ausb. 1.3 g (53%) **15a**, 2.4 g (83%) **15b**.

**15a:** C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OP (244.4) Ber. C 68.81 H 11.98

Gef. C 67.96 H 11.89

Molmasse 244 (MS)

**15b:**  $C_{18}H_{29}OP$  (292.4) Ber. C 73.94 H 10.00  
Gef. C 72.96 H 9.02  
Molmasse 292 (MS)

*Umsetzung von 3b mit  $Na[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$  und Folgereaktionen:* 25 ml einer 0.2 M Lösung von  $Na[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$  (5 mmol) in THF (dargestellt durch Spaltung von  $[Fe(CO)_2(C_5H_5)]_2$  mit überschüssigem Na-Amalgam) wurden im Verlauf von 1 h zu einer Suspension von 1.3 g (5 mmol) **3b** in 20 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (25°C/0.1 mbar) wurde der Rückstand in 50 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert. Nach Einengen verblieb eine rote hochviskose Flüssigkeit (**16**). Ausb. 1.4 g (77%). — IR [v(CO)] (n-Hexan): 2004 (s), 1958 (b)  $\text{cm}^{-1}$  (s = stark, b = breit).

$C_{18}H_{29}FeO_2P$  (364.3) Ber. C 59.35 H 8.03  
Gef. C 59.17 H 8.21 Molmasse 364 (MS)

*Decarbonylierung von 16:* Eine Lösung von 1.8 g (5 mmol) **16** in 20 ml Toluol wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende gelbe Rückstand wurde aus Petrolether (40–60°C) bei –20°C umkristallisiert. Dabei fiel **17** in gelben Kristallen an. Ausb. 1.1 g (65%). — IR [v(CO)] (n-Hexan): 1955 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$C_{17}H_{29}FeOP$  (336.2) Ber. C 60.72 H 8.69 Gef. C 60.97 H 8.18

*Komplexierung von 16:* Die Suspension von 1.9 g (5 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  in 50 ml Toluol wurde mit 1.8 g (5 mmol) **16** versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurde der Rückstand i. Vak. (0.01 mbar) sublimiert. **18** fiel dabei als wachsartiger roter Feststoff an. Ausb. 1.9 g (71%). — IR [v(CO)] (n-Hexan): 2064 (s), 2008 (s), 1972 (b), 1961 (b), 1941 (b)  $\text{cm}^{-1}$ .

$C_{22}H_{29}Fe_2O_6P$  (532.1) Ber. C 49.66 H 5.49  
Gef. C 49.35 H 6.20 Molmasse 532 (MS)

*Darstellung von 19a:* 250 ml Diethylether wurden bei 0°C mit  $PH_3$  gesättigt ( $PH_3$ -Überdruck 100 mbar) und anschließend mit 10 ml einer 2.0 M Phenyllithiumlösung versetzt. Aus der Reaktionslösung fiel unter Verbrauch von  $PH_3$  Lithiumphosphid  $LiPH_2$  als weißer kristalliner Feststoff aus. Nach Beendigung des  $PH_3$ -Verbrauchs wurde das Reaktionsgefäß mit  $N_2$  gespült, 5.4 g (20 mmol) **3b** wurden zugegeben, und es wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt.

Aus dem Filtrat der Reaktionslösung wurden anschließend alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. **19a** konnte nicht analytisch rein erhalten werden. Es enthielt geringe Mengen Biphenyl, die durch Destillation nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Ausb. 2.8 g (64%).

$C_{11}H_{26}P_2$  (220.3) Molmasse 220 (MS)

*Synthese von 19b, 20 und 20a:* *tert*-Butylphosphan (6.1 g, 68 mmol), gelöst in 250 ml THF, wurde bei –78°C mit 43 ml einer 1.6 M  $nBuLi$ -Lösung metalliert. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden 18.1 g (68 mmol) **3b** zugegeben, und es wurde 4 h gerührt. Zur Silylierung des dabei gebildeten **19b** wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C nacheinander mit 43 ml einer 1.6 M  $nBuLi$ -Lösung und 7.6 g (70 mmol)  $Me_3SiCl$  versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (25°C/0.01 mbar) verbleibende Rückstand wurde in 100 ml Diethylether aufgenommen, die Li-Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation gereinigt. Sdp. 105–107°C/0.01 mbar. Dabei erhielt man **20** als blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 17.6 g (74%).

Zur Darstellung von analytisch reinem **19b** wurden 5.2 g (15 mmol) **20** bei 0°C mit 1 ml Methanol versetzt, und das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verblieb **19b** als farblose bewegliche Flüssigkeit. Ausb. 3.9 g (95%).

Durch Erhitzen auf 100°C (15 h) konnte **19b** (1.0 g, 3.6 mmol) vollständig in **20a** übergeführt werden. Kurzwegdestillation bei 70°C/0.1 mbar lieferte analytisch reines **20a**. Ausb. 0.70 g (88%).

**19b:**  $C_{15}H_{34}P_2$  (276.4) Ber. C 65.19 H 12.40  
Gef. C 64.85 H 11.84  
**20:**  $C_{18}H_{42}P_2Si$  (348.6) Ber. C 62.02 H 12.15  
Gef. C 62.18 H 12.19  
**20a:**  $C_{11}H_{24}P_2$  (218.3) Ber. C 60.53 H 11.08  
Gef. C 61.26 H 11.07

*Darstellung von 19c:* Eine Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (7.0 g, 25 mmol) in 100 ml THF wurde bei –78°C mit 12.5 ml einer 2.0 M  $nBuLi$ -Lösung versetzt. Anschließend wurden 6.7 g (25 mmol) **3b** bei Raumtemp. zugegeben, und 16 h wurde gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (40°C/0.01

Tab. 4. Umsetzung der Silylphosphane  $RR'PSiMe_3$  mit 1,3-Dihalogenpropan  $X-[CH_2]_3-X$  ( $X = Br, I$ )

Silylphos- phan g (mmol)	X ( $CH_2$ ) <sub>3</sub> X ml	Rk.- zeit (Molmasse)	Summenformel		Analyse		Ausb. g (%)
			Gef. (Ber.)	C H	C H		
<b>4e</b> 1e	11.9 (50) X = Br	100	72 h	$C_{16}H_{26}PBr_3$ (489.1)	39.98 (39.29)	5.51 (5.35)	18.0 (74)
<b>4f</b> 1f	9.7 (50) X = Br	100	48 h	$C_{13}H_{20}PBr_3$ (447.0)	34.68 (34.93)	4.52 (4.51)	15.1 (68)
<b>4j</b> 1e	2.4 (10) X = I	20	0.5 h	$C_{16}H_{26}PI_3$ (630.1)	30.20 (30.50)	4.12 (4.16)	5.5 (87)
<b>5d</b> 1d	11.7 (45) X = Br	100	10 d	$C_{15}H_{16}PBr$ (307.2)	58.65 (58.65)	5.55 (5.25)	8.7 (63)
<b>6g</b> 1g	3.6 (13) X = Br	25	4 d	$C_{18}H_{32}PBr$ (359.3)	59.69 (60.16)	9.02 (8.98)	2.1 (45)

mbar) wurde der Rückstand mit 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Das nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb. 9.4 g (81%).

$C_{29}H_{54}P_2$  (464.7) Ber. C 74.95 H 11.71  
Gef. C 74.03 H 10.86 Molmasse 464 (MS)

*Darstellung von 21.*

*Methode A:* 200 ml Diethylether wurden bei 20°C mit  $PH_3$  gesättigt und anschließend mit 15 ml einer 2.0 M Phenyllithiumlösung versetzt. Dabei fiel aus der Reaktionslösung ein gelber Niederschlag aus. Anschließend wurden 6.7 g (25 mmol) **3b** zugegeben, und es wurde 54 h gerührt. Nach dieser Zeit war das eingesetzte  $PH_3$  quantitativ unter Bildung von **21** umgesetzt, wie die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte.

*Methode B:* Das tertiär-sekundäre Phosphan **19a** (4.4 g, 20 mmol) wurde bei  $-78^\circ C$  mit 1.6 M *n*BuLi-Lösung (13 ml) metalliert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit 5.3 g (20 mmol) **3b** versetzt und 4 h gerührt.

Die Bildung von **21** nach Methode A bzw. B erfolgte, wie die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte, quantitativ. Beim Versuch, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibenden Rohprodukte durch fraktionierende Destillation zu reinigen, bildete sich unter Abspaltung von Isobutan **22**.

*Pyrolyse von 21:* Das Phosphan **21** (2.0 g, 5 mmol) wurde in einer Kurzwegdestillationsapparatur 1 h auf  $150^\circ C$  erhitzt. Aus dem verbleibenden Reaktionsgemisch konnte anschließend i. Vak. (0.01 mbar) bei einer Badtemp. von  $135^\circ C$  eine farblose Flüssigkeit (**22**) abdestilliert werden. Ausb. 0.60 g (34%).

$C_{18}H_{39}P_3$  (348.4) Ber. C 62.05 H 11.28 Gef. C 63.08 H 11.74

*Darstellung von 23:* Die etherische Lösung von 10 g (25 mmol) **21**, dargestellt nach Methode A, wurde bei  $-78^\circ C$  mit 16 ml einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung versetzt. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. wurden 3.0 g (28 mmol)  $Me_3SiCl$  zugesetzt, und es wurde 14 h gerührt. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. ( $25^\circ C/0.1$  mbar) verbleibende Rückstand wurde in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen, die Lithiumhalogenide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. ( $20^\circ C/0.1$  mbar) entfernt. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. ( $195^\circ C/0.01$  mbar) fraktionierend destilliert. Ausb. 5.5 g (46%).

$C_{25}H_{57}P_3Si$  (478.7) Ber. C 62.72 H 12.00  
Gef. C 62.09 H 11.88

*Darstellung der tertiären Phosphane 24 und 25:* Das tertiär-sekundäre Phosphan  $Ph_2P-[CH_2]_3-PMeH$  (4.8 g, 18 mmol) bzw. sekundäre Phosphan  $HMeP-[CH_2]_3-PMeH$  (3.4 g, 25 mmol), gelöst in 50 bzw. 100 ml THF, wurde bei  $-78^\circ C$  mit 9 ml bzw. 32 ml einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung metalliert. Nach Zugabe von 4.8 g (18 mmol) bzw. 13.4 g (50 mmol) **3b** wurde 4 h bzw. 12 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in  $CH_2Cl_2$  bzw. Petrolether aufgenommen und das Li-Salz abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus  $CH_2Cl_2/EtOH$  (1:1) erhielt man **24** als wachsartige Substanz. **25** konnte nicht analytisch rein erhalten werden. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende ölige farblose Rohprodukt wies einen Gehalt von ca. 6% LiCl auf. Ausb. 4.9 g (59%) **24**, 9.7 g (76%) **25**.

**24:**  $C_{27}H_{43}P_3$  (460.6) Ber. C 70.41 H 9.41  
Gef. C 69.53 H 9.05

**25:**  $C_{27}H_{60}P_4$  (508.7) Molmasse 509 (MS)

*Kristallstrukturanalyse von 3b:* Tab. 5 und 6 enthalten kristallographische Daten und Atomkoordinaten.

Tab. 5. Kristallographische Daten von **3b**<sup>[45]</sup>

Formel  $C_{11}H_{24}IP$ ;  $M_r$  314.2;  
Kristallsystem monoklin; Raumgruppe  $P2/n$ ;  $Z = 8$ ;  
 $a = 15.263(4)$ ;  $b = 13.057(3)$ ;  $c = 15.990(4)$  Å;  
 $\beta = 114.63(2)^\circ$ ;  $V = 2896.6$  Å $^3$ ;  $d_{ber} = 1.44$  g·cm $^{-3}$ ;  
 $\mu = 22.6$  cm $^{-1}$ ;  $\lambda = 0.71073$  Å;  $F(000) = 1264$  e;  
Siemens AED-1 Diffraktometer; Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ;  
 $Mo-K\alpha$ -Strahlung;  $[\sin \theta/\lambda]_{max} = 0.594$ , Temperatur 296 K;  
gemessene Reflexe 5602 [ $\pm hkl$ ]; unabhängige Reflexe 5070;  
davon beobachtete Reflexe 2691 [ $F > 4\sigma(F)$ ];  
 $\mu(Mo-K\alpha) = 22.6$  cm $^{-1}$ ; Kristallgröße 0.16 x 0.14 x 0.35 mm $^3$ ;  
Transmission 0.5302 - 0.7178; verfeinerte Parameter 253;  
 $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.066$  [ $w = (\sigma^2(F) + 0.0004 F^2)^{-1}$ ];  
 $EOF = 1.79$ ; max. Restelektronendichte 1.0 Å $^3$  um I(1);  
Lösung der Struktur durch direkte Methoden;  
Wasserstoffpositionen berechnet nur für geordnete Kationen.

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å $^2$ ] von **3b**.  
 $U = U_{iso}$  für  $C(18A) \cdots C(19B)$ , sonst  $1/3 \sum_i \sum_j \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j a_i^* a_j^* U_{ij}$

Atom	x	y	z	U
I(1)	0.35549(6)	0.23127(6)	0.49013(6)	0.0801(4)
I(2)	0.59862(6)	0.25383(6)	-0.06798(5)	0.0727(4)
P(1)	0.4984(2)	0.0725(2)	0.2691(2)	0.049(1)
P(2)	0.2500	0.3834(3)	0.7500	0.050(2)
P(3)	0.7500	0.4768(5)	0.7500	0.130(3)
C(1)	0.3828(8)	0.088(1)	0.2728(9)	0.096(8)
C(2)	0.373(1)	-0.029(1)	0.277(1)	0.11(1)
C(3)	0.472(1)	-0.0598(8)	0.2777(8)	0.083(7)
C(4)	0.4965(9)	0.1057(9)	0.1569(8)	0.074(6)
C(5)	0.578(1)	0.045(2)	0.1445(9)	0.14(1)
C(6)	0.402(1)	0.067(1)	0.0817(8)	0.110(8)
C(7)	0.507(2)	0.216(1)	0.145(1)	0.18(2)
C(8)	0.5988(8)	0.1206(8)	0.3726(8)	0.067(6)
C(9)	0.587(1)	0.080(1)	0.4564(8)	0.095(7)
C(10)	0.598(1)	0.237(1)	0.375(1)	0.13(1)
C(11)	0.6906(9)	0.078(1)	0.376(1)	0.15(1)
C(12)	0.3248(9)	0.2779(9)	0.7412(9)	0.091(6)
C(13)	0.2500	0.201(2)	0.7500	0.18(2)
C(14)	0.3048(8)	0.4560(9)	0.8570(7)	0.064(5)
C(15)	0.381(1)	0.527(1)	0.8547(9)	0.131(9)
C(16)	0.3495(8)	0.383(1)	0.9360(8)	0.094(7)
C(17)	0.226(1)	0.513(1)	0.8724(9)	0.15(1)
C(18A)	0.603(4)	0.500(4)	0.751(5)	0.23(2)
C(18B)	0.669(3)	0.511(3)	0.848(3)	0.13(1)
C(19A)	0.717(2)	0.625(2)	0.754(2)	0.082(8)
C(19B)	0.662(3)	0.610(3)	0.817(2)	0.14(1)
C(20)	0.650(1)	0.417(1)	0.675(1)	0.14(1)
C(21)	0.645(2)	0.307(1)	0.687(1)	0.20(1)
C(22)	0.669(2)	0.434(2)	0.583(1)	0.25(2)
C(23)	0.560(2)	0.481(3)	0.649(2)	0.35(3)

[1] J. J. McBride, E. Jungermann, J. V. Killheffer, J. R. Clutter, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1833.

[2] S. E. Cremer, R. J. Chorvat, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 4066.

[3] Mazhar-ul-Haque, W. Horne, S. E. Cremer, P. W. Kremer, P. K. Kafarski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 1138.

[4] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1990**, S. 627.

[5] C. Symmes, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1250.

[6] J. Emsley, T. B. Middleton, J. K. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 979.

[7] G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109.

[8] C. Moret, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2255.

[9] J. A. Campbell, L. Larsen, C. Campana, S. E. Cremer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 340.

[10] Mazhar-ul-Haque, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, *35*, 2601.

[11] A. Fitzgerald, J. A. Campbell, G. D. Smith, C. N. Caughlan, S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3513.

[12] Mazhar-ul-Haque, W. Horne, S. E. Cremer, P. W. Kremer, P. K. Kafarski, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **1989**, *19*, 267.

[13] W. Hawes, S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1465.

[14] K. L. Marsi, J. E. Oberlander, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 200.

[15] J. R. Corfield, M. J. P. Harger, J. R. Shutt, S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1855.

[16] <sup>[16a]</sup> D. Fenske, H. Prokscha, P. Stock, H. J. Becher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 1075. — <sup>[16b]</sup> H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 854. — <sup>[16c]</sup> P. C. Knüppel, Dissertation, Universität-GH Wuppertal, **1988**.

[17] R. D. Feltham, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4587; R. K. Boggess, D. A. Zatko, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 649; S. Balt, G. du Chattel, W. de Kieviet, A. Tieleman, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 745.

[18] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 1 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**, S. 1.

[19] N. Neamati-Mazraeh, S. P. McManus, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 837.

[20] H. Schumann, R. Fischer, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 272.

[21] <sup>[21a]</sup> R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61. — <sup>[21b]</sup> R. Appel, K. Geisler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 376. — <sup>[21c]</sup> E. Lindner, R. D. Merkle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 1580.

[22] <sup>[22a]</sup> H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, S. 150, 213. — <sup>[22b]</sup> S. 152, 203.

[23] <sup>[23a]</sup> H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1134. — <sup>[23b]</sup> K. Isseib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 704. — <sup>[23c]</sup> L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583.

[24] <sup>[24a]</sup> R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 79. — <sup>[24b]</sup> R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203.

[25] K. Isseib, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 205; L. Maier, *Prog. Inorg. Chem.* **1963**, *5*, 27; L. K. Montgomery, J. Matt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6556.

[26] K. Isseib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1320.

[27] Über das dynamische Verhalten von **9** und **10** wird an anderer Stelle berichtet.

[28] <sup>[28a]</sup> H. Schmidbaur, K. H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler, J. Weidlein, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1226; H. Schmidbaur, P. Holl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 249. — <sup>[28b]</sup> S. J. Brown, J. H. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1256; S. J. Brown, J. H. Clark, D. J. McQuarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 277.

[29] D. Hellwinkel, H. J. Wilfinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 742, 163.

[30] S. E. Cremer, R. J. Chorvat, B. C. Trivedi, *Chem. Commun.* **1969**, 769.

[31] S. E. Cremer, C. H. Chang, *Chem. Commun.* **1969**, 1456.

[32] W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 304.

[33] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540.

[34] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**, S. 1.

[35] R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 417; J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 1.

[36] E. Lindner, F. Bouachir, R. Fawzi, D. Hübner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 345; E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 569; E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 63.

[37] S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 327.

[38] <sup>[38a]</sup> G. Elsner, *Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, *Organische Phosphorverbindungen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1982**, S. 106. — <sup>[38b]</sup> G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42. — <sup>[38c]</sup> K. Isseib, H. Schmidt, C. Wickner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 75.

[39] K. Diemert, W. Kuchen, J. Kutter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1947.

[40] K. Isseib, P. Thorausch, *Phosphorus Sulfur* **1978**, *4*, 137.

[41] Die Organolithiumphosphide  $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$  bzw.  $\text{Li}-\text{MeP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$  wurden durch Metallierung der entsprechenden Phosphanliganden<sup>[42,43]</sup> mit MeLi dargestellt.

[42] S. Hietkamp, T. Lebbe, G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 177.

[43] M. Baacke, O. Stelzer, V. Wray, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1356.

[44] A. Ansorge, D. J. Brauer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[45] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56180, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4/92]

## CAS-Registry-Nummern

**1a:** 76182-05-3 / **1b:** 42491-34-9 / **1c:** 142132-82-9 / **1d:** 17154-34-6 / **1e:** 65420-64-6 / **1f:** 59877-21-3 / **1g:** 104202-80-4 / **2a:** 142132-40-9 / **2b:** 142132-41-0 / **2c:** 142132-42-1 / **2e:** 142132-43-2 / **2f:** 142132-44-3 / **2g:** 142132-45-4 / **3a:** 142132-46-5 / **3b:** 142132-47-6 / **3c:** 142132-48-7 / **3e:** 142132-49-8 / **3h:** 142132-50-1 / **3i:** 142132-51-2 / **3j:** 142132-52-3 / **3k:** 142132-54-5 / **3l:** 142132-55-6 / **3m:** 142132-57-8 / **4e:** 142132-58-9 / **4f:** 142160-10-9 / **4j:** 142132-59-0 / **5d:** 142132-60-3 / **5g:** 142132-61-4 / **6g:** 142132-62-5 / **7b:** 142132-63-6 / **7e:** 142132-64-7 / **7j:** 142132-65-8 / **8e:** 76637-78-0 / **8g:** 93634-91-4 / **9:** 142160-11-0 / **10:** 142132-66-9 / **11:** 142132-67-0 / **12:** 142132-68-1 / **13:** 142132-69-2 / **14:** 142132-70-5 / **15a:** 142132-71-6 / **(Z)-15b:** 142132-72-7 / **(E)-15b:** 142132-83-0 / **16:** 142132-84-1 / **17:** 142132-85-2 / **18:** 142132-86-3 / **19a:** 142132-73-8 / **19b:** 142132-74-9 / **19c:** 142132-75-0 / **20:** 142132-76-1 / **20a:** 142132-77-2 / **21:** 142132-78-3 / **22:** 142132-79-4 / **23:** 142132-80-7 / **24:** 142132-81-8 / **25:** 142160-12-1 /  $\text{Cy}_2\text{PH}$ : 829-84-5 /  $\text{tBu}_2\text{PH}$ : 819-19-2 /  $\text{Ph}(\text{tBu})\text{PH}$ : 6002-31-9 /  $\text{Br}[\text{CH}_2]_3\text{Br}$ : 109-64-8 /  $\text{I}[\text{CH}_2]_3\text{I}$ : 627-31-6