

Neue Synthesen und Reaktionen von Phosphetaniumsalzen mit planarem C—C—C—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: Phosphetanium salts / Phosphoranes

Novel Syntheses and Reactions of Phosphetanium Salts with a Planar C—C—C—P Skeleton

Cleavage of the P—Si bond of silylphosphanes $R_2P-SiMe_3$ ($R = iPr, tBu, 2,4,6-Me_3C_6H_2$) with excess 1,3-dihalogenpropanes $X-[CH_2]_3-X$ ($X = Br, I$) affords phosphetanium salts $[R_2P-[CH_2]_3]^+X^-$ (**3**) in good yields. These strained four-membered ring systems are also obtained by alkylation of secondary phosphanes R_2PH with $X-[CH_2]_3-X$ followed by deprotonation of the intermediate phosphonium salts $[R_2P(H)-[CH_2]_3-X]^+X^-$ (R e.g. tBu ; $X = Br$, **7b**). Silylphosphanes and secondary phosphanes with less bulky substituents preferably form open-chain phosphonium salts with $[CH_2]_3-X$ or allyl substituents in these reactions. X-ray structural analysis of $[tBu_2P-[CH]_3]^+I^-$ (**3h**) reveals planar geometries for the PC_3 skeletons of the cations. The reactivity of **3b** towards

different types of nucleophiles $[F^-, NH_2^-, OH^-, OR^-, Fe(CO)_2Cp^-, NaN(SiMe_3)_2, RR'PLi]$ has been studied. Reaction with CsF or $NaNH_2$ leads to a stable monofluoro or monoamino phosphorane, respectively, with cyclic four-membered PC_3 skeletons. In all other cases opening of the phosphetanium ring system occurs leading to derivatives with $R_2P-[CH_2]_3$ 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 $MeLi$ 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.^[1] und Cremer et al.^[2,3] wurde die Chemie der Phosphetane und ihrer Derivate eingehend untersucht. Bislang wurden jedoch, von wenigen Ausnahmen abgesehen^[4], ausschließlich mehrfach substituierte Derivate beschrieben. Die Synthese von Phosphetanoxyden gelingt durch Cyclisierung verzweigter Olefine, z. B. 2,4,4-Trimethyl-2-penten oder 3,3-Dimethyl-1-buten mit Phosphor(III)-halogeniden (PCl_3 , PBr_3) in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid^[5,6]. Bei hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man die Oxide der Phosphetane, die nach bekannten Verfahren in mehrfach C-substituierte Phosphetaniumsalze des Typs A bzw. B übergeführt werden können.

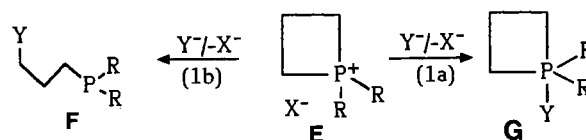
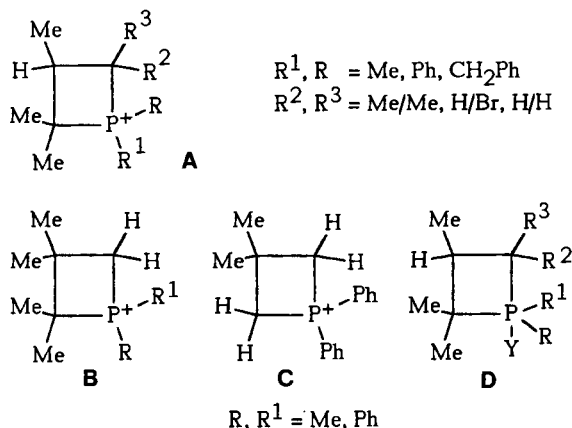
Die Darstellung von Phosphetaniumsalzen durch cyclisierende Alkylierung von Lithium-organophosphiden mit 1,3-

bifunktionellen Halogenalkanen wurde bislang nur an einem Beispiel untersucht. So liefert etwa die Umsetzung von $Me_2C(CH_2Cl)_2$ mit Ph_2PLi das zweifach C-substituierte Phosphetaniumsalz C in mäßiger Ausbeute^[7].

Infolge der Spannung im viergliedrigen PC_3 -Ringsystem zeigen selbst die hochsubstituierten Phosphetanium-Ionen eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Nucleophilen (Y) wie OH^- , NH_2^- und CN^- . Sie greifen Phosphetanium-Ionen des Typs A–C, die infolge der sterischen Wechselwirkung der Substituenten gefaltet sind^[8–12], an den P-Atomen an. Unter Bildung pentakoordinierter Zwischenstufen D kommt es zur Öffnung bzw. Aufweitung der gespannten Vierringsysteme^[13–15].

Phosphetanium-Ionen mit wenig abgeschirmten C-Atomen (E) sollten von Nucleophilen Y^- sowohl am Phosphor als auch an den α -C-Atomen angegriffen werden. Während mit $Y = F^-$, OH^- oder NH_2^- die Bildung von Tetraorganophosphoranen G zu erwarten war (Gl. 1a), sollten starke organische oder metallorganische Nucleophile $[PRR'^-]$ bzw. $(C_5H_5)(CO)_2Fe^-$ dagegen bevorzugt am α -C-Atom angreifen und in γ -Position funktionalisierte Phosphane F liefern (Gl. 1b).

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



Synthese neuartiger Verbindungen des drei- bzw. fünfbindigen Phosphors mit linearem oder cyclischem PC₃-Gerüst.

Darstellung der Phosphetaniumsalze 3a–c

Für die Darstellung der Phosphetaniumsalze des Typs E bot sich die cyclisierende Alkylierung sekundärer Phosphane RR'PH bzw. ihrer Li- oder Trimethylsilylderivate mit den 1,3-Dihalogenalkanen X–[CH₂]₃–X' (X, X' = Cl, Br, I) an. So liefert etwa die Umsetzung der Silylphosphane 1a–c^[16] mit überschüssigem Br–[CH₂]₃–Br bei Raumtemperatur in einer langsam verlaufenden Reaktion die Phosphetaniumsalze 3a–c [Gl. (2a), (2b), Schema 1]. Während die Reaktion mit I–[CH₂]₃–I wesentlich rascher als mit Br–[CH₂]₃–Br erfolgt, findet mit Cl–[CH₂]₃–Cl unter den gleichen Bedingungen keine Umsetzung statt.

Die chemische Verschiebung δP der Phosphetaniumsalze des Typs 3 ist stark von den Substituenten R abhängig und liegt im Bereich von ca. 40–80 (Tab. 1). Die auf unendliche Verdünnung extrapolierte elektrische Leitfähigkeit Λ_M von 3a–c in CH₃OH bei 20°C entspricht der typischer 1:1-Elektrolyte^[17] (ca. 100 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigen 3a–c im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für das PC₃-Ringsystem zwei Signale mit Dublettfeinstruktur [¹J(PC) bzw. ²J(PC)] (Tab. 2).

Als Zwischenprodukte der Cyclisierungsreaktionen von 1a–c nach Gl. (2a), (2b) treten γ -Brompropylphosphane des Typs RR'P–[CH₂]₃–X [R, R' = *i*Pr₂, *t*Bu₂, (2,4,6-Me₃C₆-

H₂)₂] (2a–c) auf, die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch durch Vergleich ihrer δP -Werte mit denen entsprechender Derivate RR'P–[CH₂]₃–X [X = *Ot*Bu, N(SiMe₃)₂, PRR'; siehe Tab. 1] und RR'P–R" (R" = Alkylrest)^[18] charakterisiert wurden. Die Cyclisierung der Zwischenprodukte des Typs 2 wird durch den anchimeren Effekt^[19] der RR'P-Gruppierungen mit den raumerfüllenden Substituenten R, R' und reaktive C–X-Bindungen in γ -Position beschleunigt. So bleibt die Umsetzung von Cl–[CH₂]₃–Br mit 1b auf der Stufe des γ -Chlorpropylphosphans *t*Bu₂P–[CH₂]₃–Cl mit der im Vergleich zur C–Br- und C–I-Bindung reaktionsträgen C–Cl-Bindung stehen (Gl. 2a). Wird Br–[CH₂]₃–Br mit dem weniger sperrigen Silylphosphan (*t*Bu)PhP–SiMe₃ (1e)^[20] umgesetzt, so bildet sich neben geringen Mengen des Phosphetaniumsalzes 3e vorwiegend das Phosphoniumsalz 4e mit zwei γ -Brompropylsubstituenten (Gl. 2a, 3c). In analoger Weise führt die Reaktion von 1e mit I–[CH₂]₃–I zu 4j. Bei der Umsetzung von (Me)PhP–SiMe₃ (1f)^[21a,b] mit Br–[CH₂]₃–Br erhält man ausschließlich das Phosphoniumsalz 4f (Gl. 2a, 3c). Die offenkettige Struktur von 4e und 4f mit zwei [CH₂]₃–Br-Resten wird durch die Beobachtung von drei Signalen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im Bereich von ca. 10–40^[22a] bestätigt (Tab. 2).

Die Spaltung der P–Si-Bindungen in Ph₂P–SiMe₃^[21a,b] bzw. Cy₂P–SiMe₃^[21c] durch Br–[CH₂]₃–Br (Gl. 2a) ist überraschenderweise mit der Eliminierung von HBr aus den

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen 2a–25. Chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H₃PO₄, Kopplungskonstanten in Hz in Klammern (Lösungsmittel CH₂Cl₂, sofern keine anderen Angaben)

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

^[a] Lösungsmittel Br–[CH₂]₃–Br bzw. I–[CH₂]₃–I, Reaktionsgemisch. – ^[b] δF (PF₆[–]) = –143.4, ¹J(PF) = 712 Hz. – ^[c] ¹J(PH). – ^[d] Lösungsmittel THF. – ^[e] Lösungsmittel Petrolether (40–60°C). – ^[f] δF = –38.3, ¹J(PF) = 663 Hz. – ^[g] ¹J(PP).

–[CH₂]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 ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß Signale um ca. 20 und 123–125 für die CH₂–CH₂=CH₂-Substituenten^[22b] (Tab. 2).

Phosphetaniumsalze lassen sich auch ausgehend von sekundären Phosphanen R₂PH mit sperrigen Resten R (z.B. *t*Bu)^[23a] darstellen. Das primär durch Umsetzung von R₂PH mit Br–[CH₂]₃–Br erhaltene Phosphoniumsalz (z.B. **7b**,

Gl. 4a) bildet bei Deprotonierung, z.B. mit K₂CO₃ (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^[23a,c] bzw. Cy₂PH^[23b] mit Br–[CH₂]₃–Br (bzw. I–[CH₂]₃–I) führt jedoch nicht zur Bildung der viergliedrigen Ringsysteme des Typs **3**. Primär erhält man γ-Brom- bzw. γ-Iodpropylphosphoniumsalze (**7e**, **7j**, Gl. 4a) bzw. unter HBr-Eliminierung Allylphosphoniumsalze (z.B. **5g**, Gl. 4a, b, 3a). Das Vorliegen von [CH₂]₃–Br-Seitenketten in **7b** und **7e** wird durch jeweils drei Signale im Bereich von ca. 10–40 im ¹³C{¹H}-

Tab. 2. ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen **3–7**, **9–13** und **15–18**; Chemische Verschiebung rel. zu TMS; Kopplungskonstanten ⁿJ(PC) [Hz] in Klammern; Indizierung der C-Atome siehe Schema 2; Lösungsmittel CDCl₃ (**3a**, **b**, **4e**, **f**, **5d**, **g**, **6g**, **11**, **15a**, **b**), D₂O (**3c**), CD₂Cl₂ (**7b**, **e**) bzw. C₆D₆ (**9**, **10**, **12**, **13**, **16–18**)

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

Natriumamid reagiert mit **3b** analog wie 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^[27] (Tab. 2). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein verbreitertes Signal bei $\delta = 6.7$, das der NH_2 -Gruppierung entspricht.

Aminophosphorane des Typs R_4P-NH_2 ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) wurden bislang nur vereinzelt beschrieben. So erhielten Hellwinkel und Wilfinger^[29] durch Umsetzung des Spirophosphoniumsalzes Bis-2,2'-biphenylylenphosphoniumiodid mit Natriumamid das Amino-bis-2,2'-biphenylylenphosphoran.

3b reagiert mit 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 OH⁻-Ionen wesentlich geringer ist^[32], erfolgt keine Reaktion. Das ³¹P{¹H}-NMR-Signal von **11** ist im Vergleich zu dem von **9**, **10**, **12** und **13** stark nach niedrigerem Feld verschoben (Tab. 1) und liegt in dem für Phosphan-oxide R'R₂P(O) typischen Bereich. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt **11** für die [CH₂]₃-Gruppierung erwartungsgemäß drei Signale mit Dublettfeinstruktur (Tab. 2). Im IR-Spektrum wird eine intensive Bande bei 1150 cm⁻¹ beobachtet, die der ν(P=O)-Valenzschwingung zugeordnet wird.

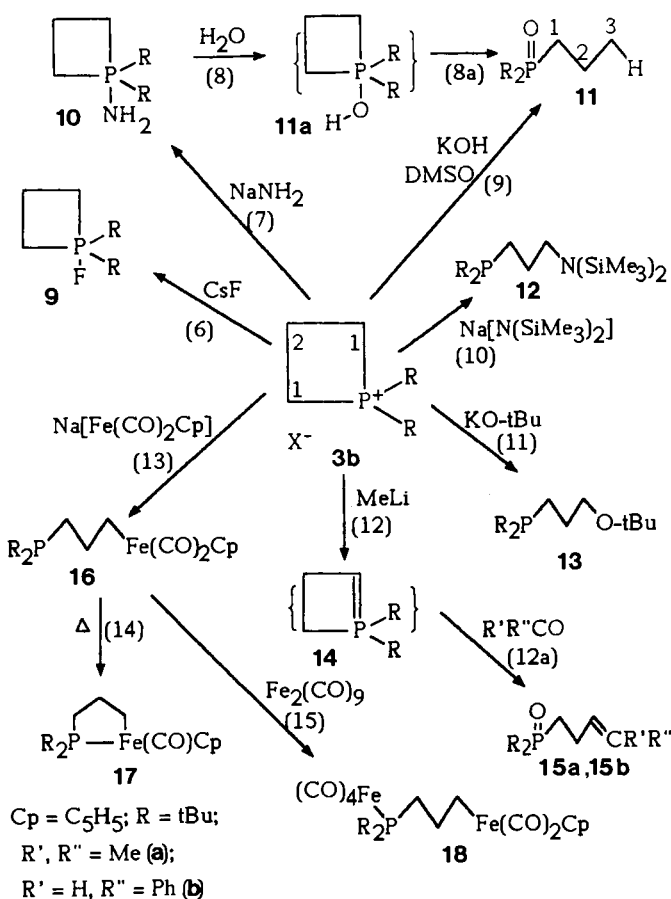
Tragen die O- bzw. N-Nucleophile raumerfüllende Reste (*t*Bu, SiMe₃), so erfolgt der Angriff an den sterisch weniger abgeschirmten α-C-Atomen unter Öffnung des Phosphetanium-Ringsystems. Die Umsetzung von Na[N(SiMe₃)₂]^[33] bzw. KO(*t*Bu) mit **3b** liefert dementsprechend die Phosphane **12** bzw. **13** mit γ-ständigen N(SiMe₃)₂- bzw. (*t*Bu)O-Gruppierungen (Gl. 10, 11). **12** und **13** zeigen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett in dem für Phosphane des Typs R₂PR' (R = *t*Bu; R' = Alkyl) typischen Bereich (**12**: δP = 24.9; **13**: δP = 25.6, vgl. auch **20–25** weiter unten). **12** und **13** weisen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß drei Signale für die [CH₂]₃-Kette im Bereich von δ = 16–26 bzw. 16–67^[22b] auf.

Starke metallorganische Basen, wie MeLi, deprotonieren das Phosphetaniumsalz **3b** in α -Position (Gl. 12). Dabei erhält man das cyclische Ylid **14** ($\delta P = 53.3$), das jedoch nicht in Substanz isoliert werden konnte. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal von **14** liegt in dem für Ylide typischen Bereich^[34]. Mit Ketonen und Aldehyden $R'R''CO$ ($R' = R'' = Me$; $R' = H$, $R'' = Ph$) reagiert **14** im Sinne einer Wittig-Reaktion unter Öffnung des Phosphetan-Ringsystems zu den γ,δ -ungesättigten Phosphanoxiden **15a** bzw. **15b** (Gl. 12a). **15b** ($R' = H$, $R'' = Ph$) fällt als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren an, wie die Beobachtung von je zwei Signalen für C-Atome des $[CH_2]_3-CH=CR'R''$ -Restes und der Substituenten R im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt (Tab. 2).

Der Angriff stark nucleophiler metallorganischer Anionen der Übergangsmetalle^[35], 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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 29.0$ zeigt. Die offenkettige Struktur von **16** wird durch die Beobachtung von drei $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -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°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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Signals der $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Gruppen verbunden (Tab. 1).

Zu **16** bzw. **17** analoge Verbindungen wurden von Lindner und Mitarbeitern^[36] ausgehend von den γ -Chloralkylphosphanen $R_2P-[CH_2]_n-Cl$ ($R = Ph, C_6H_{11}$)^[24a,37] dargestellt.

Schema 2



Mit Wasser reagiert **10** unter Abspaltung von NH_3 und Öffnung des Phosphetanringsystems zum Phosphanoxid $(t\text{Bu})_2\text{P}(\text{O})-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{H}$ (**11**) (Gl. 8, 8a). Seine Bildung erfolgt wohl über ein intermediäres Hydroxyphosphoran^[14,30,31] **11a**.

Δ $-C_4H_{10}$; $R = tBu$ (17a) \rightarrow $R-P-P-R$ **20a**
 $\xrightarrow[2) Me_3SiCl]{1) nBuLi \quad R' = tBu \quad (17)}$
 $\xrightarrow[LiPHR' \quad (16)]{CH_3OH \quad R' = tBu \quad (18)}$ $R_2P-P(SiMe_3)R'$ **20**
 $\xrightarrow[Ph_2P-PMeLi \quad (21)]{(19)}$ $R_2P-P(Ph)_2-PMeLi$ **24**
 $\xrightarrow[Li_2PH \quad (20)]{LiPHR' \quad (16)}$ $[R_2P-P]_2PH$ **21**
 $\xrightarrow[Li_2PH \quad (20)]{\Delta \quad -C_4H_{10} \quad (22)}$ $R-P-P-P-P-PR_2$ **22**
 $\xrightarrow[2) Me_3SiCl \quad (23)]{1) nBuLi}$ $[R_2P-P]_2PSiMe_3$ **23**
 $\xrightarrow[LiMeP-PMeLi \quad (24)]{1) nBuLi \quad 2) Me_3SiCl}$ $Me-P-P-P-P-Me$ **25**

$R = tBu$; $R' = H$ (**a**),
 tBu (**b**), 2,4,6- $tBu_3C_6H_2$ (**c**)

[CH₂]₃–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 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum neben einem Singulett bei δ = 25.0 für die *t*Bu₂P-Gruppierung das Vierlinienmuster eines AX-Spinsystems mit δP = 15.4 bzw. –39.7 (Tab. 1). Die Signale bei 15.4 bzw. –39.7 entsprechen der *t*BuP- bzw. PC₃H₆-Gruppierung. Die Zuordnung der Resonanz bei δ = –39.7 wird durch den Vergleich mit den δP-Werten der von Issleib et al.^[40] beschriebenen *n*-butyl-substituierten 1,2-Diphospholane belegt.

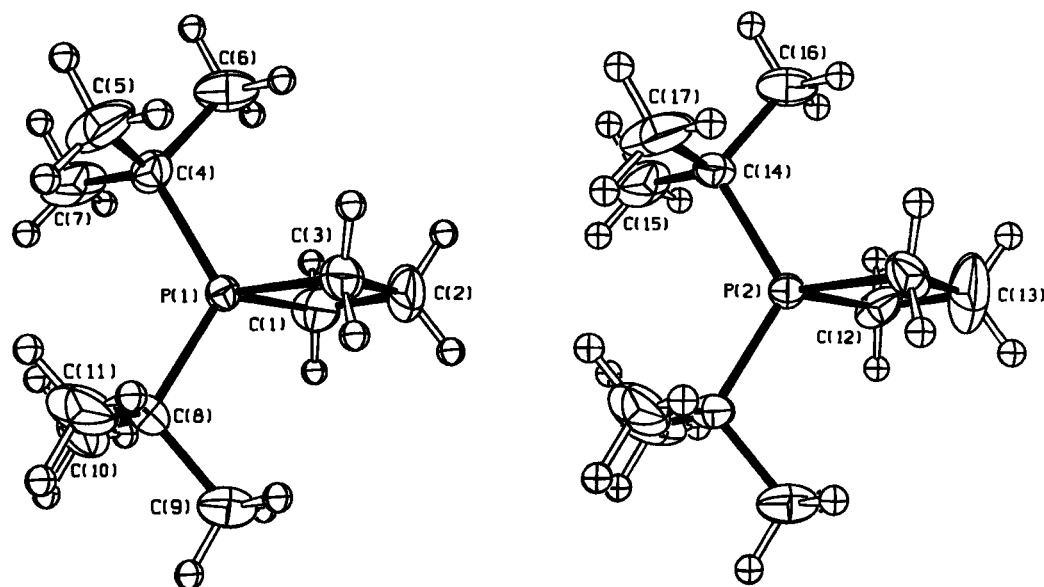
Das Triphosphaalkan **24** mit drei unterschiedlich substituierten P-Atomen ist entsprechend Gl. (21) durch Alkylierung von $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}^{[41,42]}$ mit dem Phosphetaniumsalz **3b** zugänglich. Durch Umsetzung von **3b** mit dem zweizähligen Phosphid $\text{LiMeP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}^{[41,43]}$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

Phosphetaniumsalze des Typs **3b** erweisen sich somit als vielseitige Synthone für den Aufbau mehrzähliger Phosphanliganden mit $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3$ -Endgruppen [$\text{R}_2 = i\text{Pr}_2$, $t\text{Bu}_2$, (2,4,6-Me₃C₆H₂)₂]. Den synthesesäquivalenten (γ -Chlorpropyl)phosphanen $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$ ^[24a,37] sind sie aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Sauerstoff und unkontrollierten Quaternisierungsreaktionen überlegen.

C-substituierte Phosphetanium-Ionen sind infolge konformativer Wechselwirkung der Substituenten stets gefaltet und weisen unterschiedlich aufgeweitete C—C- und P—C-Bindungslängen auf^[3]. 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 *i*Pr-Derivates **3a** zu ermitteln, scheiterten an Fehlordnungsproblemen der *i*Pr-Gruppe und des viergliedrigen Ringsystems^[44].

Chem. Ber. **1992**, 125, 1987–1997

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')^[a] 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)°

^[a] $x', y', z' = 0.5 - x, y, 1.5 - z$.

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 PC₃-Vierringsystemen konformativ sehr beweglich ist. Beim Vergleich der Strukturdaten (Abb. 1) mit denen C-substituierter Phosphetanium-Ringsysteme mit Me-, Ph- und Bz-Substituenten^[3,8–10] an den P-Atomen fallen insbesondere die großen exocyclischen C–P–C-Winkel in **3h** auf. Diese Winkelaufweitung 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.^[42] Die Silylphosphane **1a–g**^[16,20,21] und Phosphane *t*Bu₃PH^[23a], Cy₂PH^[23b], *t*BuPh-PH^[23a,c], RPH₂ (R = *t*Bu^[38a,b], 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂^[38c]) und Ph₂P–[CH₂]₃–PMeH^[42], HMeP–[CH₂]₃–PMeH^[43] 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' = C₆H₁₁) 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 CH₂Cl₂ 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/CH₂Cl₂ (1:1) mit 50 g (0.36 mol) sorgfältig getrocknetem K₂CO₃ versetzt und 15 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 250 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, und unlösliche Anteile wurden abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden im Falle der Umsetzung von **7b** mit K₂CO₃ 9.2 g des Phosphetaniumsalzes **3b** isoliert (62%). Die Verbindungen **8e** und **8g** wurden ³¹P{¹H}-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 ausgefallenen Niederschläge **4e, 4f, 4j, 5d** wurden abfiltriert und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. **6g** fiel nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus dem Reaktionsgemisch zunächst als farbloses Öl, nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/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 NH₄PF₆ (0.65 g) bzw. LiBF₄ (0.42 g), gelöst in 10 ml Wasser, zugegeben. Die Phosphet-

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

	RR'PH/Silyl- phosphan g (mmol)	X(CH ₂) ₃ X (ml)	Rk.- zeit	Summenf. (Molmasse)	Analyse Gef. (Ber.) (%) C H	Ausb. g (%)
3a	7.6 (40)	100	24 h	C ₉ H ₂₀ PBr (239.1)	44.46 8.01 (45.20) (8.43)	2.3 (23)
1a		X = Br				
3b	15.7 (72)	150	24 h	C ₁₁ H ₂₄ PBr (267.2)	49.36 9.11 (49.45) (9.05)	14.6 (76)
1b		X = Br				
3c	18.6 (54)	150	96 h	C ₂₁ H ₂₈ PBr (391.3)	63.85 7.13 (64.45) (7.21)	15.3 (72)
1c		X = Br				
3h	4.4 (20)	40	10 min	C ₁₁ H ₂₄ PI (314.2)	41.20 7.69 (42.05) (7.70)	5.3 (84)
1b		X = I				
3i	6.9 (20)	40	0.5 h	C ₂₁ H ₂₈ PI (438.2)	57.13 6.61 (57.54) (6.44)	6.6 (75)
1c		X = I				
5g	3.8 (19)	50	3 d	C ₁₅ H ₂₈ PBr (319.3)	55.35 8.95 (56.43) (8.84)	3.4 (56)
Cy₂PH		X = Br				
7b	12 (82)	150	1 h	C ₁₁ H ₂₅ PBr ₂ (348.1)	37.96 6.93 (37.95) (7.24)	18.2 (64)
tBu₂PH		X = Br				
7e	10 (60)	100	6 d	C ₁₃ H ₂₁ PBr ₂ (368.1)	42.18 5.77 (42.42) (5.75)	16.2 (63)
Ph(tBu)PH		X = Br				
7j	2 (12)	20	0.5 h	C ₁₃ H ₂₁ PI ₂ (462.1)	33.63 4.60 (33.79) (4.58)	4.5 (81)
Ph(tBu)PH		X = I				

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: C₁₁H₂₄F₆P₂ (332.2) Ber. C 39.77 H 7.28
Gef. C 39.13 H 7.18

3l: C₁₁H₂₄BF₄P (274.1) Ber. C 48.20 H 8.83
Gef. C 47.69 H 8.76

3m: C₂₁H₂₈BF₄P (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) NaNH₂ 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: C₁₁H₂₄FP (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: C₁₁H₂₆NP (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 öligen Rückstands bei 80°C/0.01 mbar lieferte **11** in reiner Form. Ausb. 0.60 g (49%).

C₁₁H₂₅OP (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(SiMe₃)₂ bzw. 0.6 g (5.0 mmol) KOrBu gegeben. Es wurde 1.5 bzw. 2 d bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. (25°C/0.1 mbar) entfernt, und die öligen 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: C₁₇H₄₂NPSi₂ (347.7) Ber. C 58.73 H 12.18
Gef. C 59.20 H 12.07

13: C₁₅H₃₃OP (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 (CH₄) 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 öligen Rückstände durch Kurzwegdestillation gereinigt. Ausb. 1.3 g (53%) **15a**, 2.4 g (83%) **15b**.

15a: C₁₄H₂₉OP (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 $Na[Fe(CO)_2(C_3H_5)]$ und Folgereaktionen: 25 ml einer 0.2 M Lösung von $Na[Fe(CO)_2(C_3H_5)]$ (5 mmol) in THF (dargestellt durch Spaltung von $[Fe(CO)_2(C_3H_5)]_2$ 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 Petroether (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) 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 Petroether (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) 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) 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 *n*BuLi-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 *n*BuLi-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 *n*BuLi-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)	$X(CH_2)_3X$ ml	Rk.- zeit	Summenformel (Molmasse)	Analyse		Ausb. g (%)
					Gef. (Ber.) C	H	
4e	11.9 (50)	100	72 h	$C_{16}H_{26}PBr_3$ (489.1)	39.98 (39.29)	5.51 (5.35)	18.0 (74)
1e		X = Br					
4f	9.7 (50)	100	48 h	$C_{13}H_{20}PBr_3$ (447.0)	34.68 (34.93)	4.52 (4.51)	15.1 (68)
1f		X = Br					
4j	2.4 (10)	20	0.5 h	$C_{16}H_{26}PI_3$ (630.1)	30.20 (30.50)	4.12 (4.16)	5.5 (87)
1e		X = I					
5d	11.7 (45)	100	10 d	$C_{15}H_{16}PBr$ (307.2)	58.65 (58.65)	5.55 (5.25)	8.7 (63)
1d		X = Br					
6g	3.6 (13)	25	4 d	$C_{18}H_{32}PBr$ (359.3)	59.69 (60.16)	9.02 (8.98)	2.1 (45)
1g		X = Br					

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°C mit 1.6 M *n*BuLi-Lösung (13 ml) metallisiert. 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 Reaktionsgemische 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°C erhitzt. Aus dem verbleibenden Reaktionsgemisch konnte anschließend i. Vak. (0.01 mbar) bei einer Badtemp. von 135°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°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°C/0.1 mbar) verbleibende Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lithiumhalogenide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. (195°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. diskundäre Phosphan $HMeP-[CH_2]_3-PMeH$ (3.4 g, 25 mmol), gelöst in 50 bzw. 100 ml THF, wurde bei -78°C mit 9 ml bzw. 32 ml einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung metallisiert. 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**^[45]

Formel $C_{11}H_{24}IP$; M_r 314.2;
Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $Z = 8$;
 $a = 15.263(4)$; $b = 13.057(3)$; $c = 15.990(4)$ Å;
 $\beta = 114.63(2)^\circ$; $V = 2896.6$ Å³; $d_{ber} = 1.44$ 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 α -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 mm³;
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 Å³ um I(1);
Lösung der Struktur durch direkte Methoden;
Wasserstoffpositionen berechnet nur für geordnete Kationen.

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **3b**.
 $U = U_{iso}$ für C(18A)··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] [16a] D. Fenske, H. Prokscha, P. Stock, H. J. Becher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 1075. — [16b] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 854. — [16c] 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] [21a] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61. — [21b] R. Appel, K. Geisler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 376. — [21c] E. Lindner, R. D. Merkle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 1580.
- [22] [22a] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, S. 150, 213. — [22b] S. 152, 203.
- [23] [23a] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1134. — [23b] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 704. — [23c] L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583.
- [24] [24a] R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 79. — [24b] R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203.
- [25] K. Issleib, *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. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1320.
- [27] Über das dynamische Verhalten von **9** und **10** wird an anderer Stelle berichtet.
- [28] [28a] 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. — [28b] 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] [38a] G. Elsner, Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, *Organische Phosphorverbindungen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1982**, S. 106. — [38b] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42. — [38c] K. Issleib, 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. Issleib, P. Thoraus, *Phosphorus Sulfur* **1978**, *4*, 137.
- [41] Die Organolithiumphosphide $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$ bzw. $\text{Li-MeP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeLi}$ wurden durch Metallierung der entsprechenden Phosphanliganden^[42,43] 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 / Cy_2PH : 829-84-5 / $t\text{Bu}_2\text{PH}$: 819-19-2 / $\text{Ph}(t\text{Bu})\text{PH}$: 6002-31-9 / $\text{Br}[\text{CH}_2]_3\text{Br}$: 109-64-8 / $[\text{CH}_2]_3\text{I}$: 627-31-6