

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

OLIGOPHOSPHAN-LIGANDEN, XV¹ SYNTHES MEHRZÄHNIGER PHOSPHANE DURCH RADIKALISCHE PH-ADDITION AN OLEFINISCHE DOPPELBINDUNGSSYSTEME: STUDIEN ZUR ANWENDUNGSBREITE DER METHODE

Martin Antberg^a; Lutz Dahlenburg^a; Nils Höck^a; Constanze Prengel^a

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, FRG

To cite this Article Antberg, Martin , Dahlenburg, Lutz , Höck, Nils and Prengel, Constanze(1986) 'OLIGOPHOSPHAN-LIGANDEN, XV¹ SYNTHES MEHRZÄHNIGER PHOSPHANE DURCH RADIKALISCHE PH-ADDITION AN OLEFINISCHE DOPPELBINDUNGSSYSTEME: STUDIEN ZUR ANWENDUNGSBREITE DER METHODE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 2, 143 – 150

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608083087

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083087>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

OLIGOPHOSPHAN-LIGANDEN, XV¹ SYNTHESE MEHRZÄHNIGER PHOSPHANE DURCH RADIKALISCHE PH-ADDITION AN OLEFINISCHE DOPPELBINDUNGSSYSTEME: STUDIEN ZUR ANWENDUNGSBREITE DER METHODE

MARTIN ANTBERG, LUTZ DAHLENBURG*, NILS HÖCK und
CONSTANZE PRENGEL

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (FRG)*

(Received August 15, 1985)

The UV/azo-bis(isobutyronitrile)-initiated addition of several secondary phosphines R_2PH ($R = Ph; Me, i-Pr, t-Bu, Cy$) to the carbon-carbon double bonds of $R'P(CH_2CH=CH_2)_2$ ($R' = Me, t-Bu; Ph; CH_2CH=CH_2$), $P(CH_2CH_2CH=CH_2)_3$, $N(CH_2CH=CH_2)_3$, and $As(CH_2CH=CH_2)_3$ was investigated with the aim of exploring the reaction scope. $i-Pr_2PH$, $t-Bu_2PH$, and Cy_2PH failed to add, or to completely add, to the allylphosphines chosen. Similarly, the hoped-for tripod tetratertiary ligands $E(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ ($E = N, As$) could not be made accessible by coupling Me_2PH onto triallylamine and triallylsarsine, respectively. On the positive side, the facultative tri- and tetradentates $t-BuP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$ and $P(CH_2CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ have been obtained in high yields by irradiating mixtures of $t-BuP(CH_2CH=CH_2)_2$ or $P(CH_2CH_2CH=CH_2)_3$ and excess Me_2PH in the presence of catalytic amounts of azo-bis(isobutyronitrile). The rhodium complex $RhCl[t-BuP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$ derived from one of these ligands was characterized by X-ray diffraction.

Die von UV-Licht und Azo-bis(isobutyronitril) initiierte Addition mehrerer sekundärer Phosphane R_2PH ($R = Ph; Me, i-Pr, t-Bu, Cy$) an die C=C-Doppelbindungen von $R'P(CH_2CH=CH_2)_2$ ($R' = Me, t-Bu; Ph; CH_2CH=CH_2$), $P(CH_2CH_2CH=CH_2)_3$, $N(CH_2CH=CH_2)_3$ und $As(CH_2CH=CH_2)_3$ wurde untersucht mit dem Ziel, den Anwendungsbereich der Methode abzustecken. $i-Pr_2PH$, $t-Bu_2PH$ und Cy_2PH lagerten sich nicht oder nicht vollständig an die gewählten Allylphosphane an. Auch die angestrebten tripodal-tetratertiären Liganden $E(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ ($E = N, As$) konnten durch Kupplung von Me_2PH an Allylamin bzw. Allylsarsin nicht zugänglich gemacht werden. Dagegen wurden die potentiell drei- und vierzähligen Phosphane $t-BuP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$ und $P(CH_2CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ durch Bestrahlen von Mischungen aus $t-BuP(CH_2CH=CH_2)_2$ oder $P(CH_2CH_2CH=CH_2)_3$ und überschüssigem Me_2PH in Gegenwart katalytischer Mengen Azo-bis(isobutyronitrils) in hohen Ausbeuten erhalten. An dem von einem dieser Liganden abgeleiteten Rhodiumkomplex $RhCl[t-BuP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$ wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt.

EINLEITUNG

Oligotertiäre Phosphane mit flexibler Ethylen- oder Trimethylen-Verknüpfung der Donatorzentren haben sich in Koordinations- und Organometallchemie als vielseitige Liganden bewährt.² Einer der gangbaren synthetischen Wege zu dieser Verbindungsklasse^{2b,g; 3-8} besteht in der radikalischen Addition PH-funktioneller

*Author to whom all correspondence should be addressed.

Mono- und Bisphosphane an Vinyl- oder Allylphosphane.^{2b, g; 5b, c; 7b, c; 8} Mit Hilfe dieser Methode konnten wir jüngst die bis dahin unbekannten linearen PPP-Liganden $R'P(CH_2CH_2CH_2PR_2)_2$ ($R = Me$: $R' = Me, t-Bu, Ph$; $R = Et$: $R' = Me$) und $R_2P-(CH_2)_3-PR'-(CH_2)_3-PR''_2$ ($R = Me, R'' = Ph$: $R' = Me, Ph$) sowie die vorher gleichfalls noch nicht beschriebenen tripodal-tetratertiären PP_3 -Phosphane $P(CH_2CH_2CH_2PR_2)_3$ ($R = Me, Et$) erschließen,^{7b, c} welche sich aufgrund der Anpassungsfähigkeit ihrer verknüpfenden C_3 -Ketten durch eine reichhaltige Übergangsmetallchemie auszeichnen.⁹ Um den Anwendungsbereich des Verfahrens zu erkunden, haben wir in weiteren Untersuchungen angestrebt,

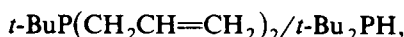
1. durch Addition der sekundären Phosphane Ph_2PH , $i-Pr_2PH$, $t-Bu_2PH$ und Cy_2PH an Di- und Triallylphosphane $RP(CH_2CH=CH_2)_2$ ($R = Me, t-Bu, Ph$; $CH_2CH=CH_2$) unter UV-Bestrahlung und Katalyse durch Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) auch PPP- und PP_3 -Liganden mit räumlich anspruchsvollen terminalen Phosphorsubstituenten zu gewinnen;
2. durch radikalische Dimethylphosphan/Triallylamin- bzw. Dimethylphosphan/Triallylsan-Kupplung tripodal-tetratertiäre NP_3 - und AsP_3 -Liganden zu synthetisieren; und
3. durch Umsetzung von Tris(3-butenyl)phosphan mit Me_2PH unter Radikalbedingungen den Einfluß wachsender Kettenlänge auf den Verlauf der Additionsreaktion kennenzulernen.

Über Ergebnisse und Mißerfolge unserer Bemühungen berichten wir in dieser Arbeit.

RESULTATE

Reaktion der Di- und Triallylphosphane $RP(CH_2CH=CH_2)_2$ ($R = Me, t-Bu, Ph$; $CH_2CH=CH_2$) mit Ph_2PH , $i-Pr_2PH$, $t-Bu_2PH$ und Cy_2PH

Folgende Reaktionspaare wurden untersucht: $MeP(CH_2CH=CH_2)_2/Cy_2PH$,



$t-BuP(CH_2CH=CH_2)_2/Ph_2PH$, $PhP(CH_2CH=CH_2)_2/Cy_2PH$, $P(CH_2CH=CH_2)_3/i-Pr_2PH$ und $P(CH_2CH=CH_2)_3/t-Bu_2PH$. Die Komponenten wurden im 10 mmol-Maßstab in Duran- oder Quarz-Schlenkrohren vorgelegt, mit ca. 100 mg AIBN versetzt und unter Rühren bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) zwei bis vier Tage von außen bestrahlt.

Unter diesen Bedingungen war Dicyclohexylphosphan überhaupt nicht zur Reaktion zu bringen, sondern wurde nach beendeter Bestrahlung durch Vakuumdestillation praktisch quantitativ zurückerhalten. Diisopropyl- und Di-*tert.*-butylphosphan setzten sich nur teilweise um. Dies äußerte sich darin, daß in den nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbleibenden viskosen Reaktionsgemischen 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch neben gebildeten $i-Pr_2P(CH_2)_3$ - und $t-Bu_2P(CH_2)_3$ -Fragmenten stets auch unabgesättigte Allylfunktionen zu erkennen waren. Versuche, durch hohe Überschüsse an sekundärem Phosphan und extensive Bestrahlung vollständige Umsätze zu erzielen, führten lediglich zu vermehrter Gemischbildung.

Diphenylphosphan reagierte mit $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ hingegen glatt zu dem erwünschten PPP-Liganden $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$. Vollständigkeit und einheitlicher Verlauf der Umsetzung ergaben sich aus den Kernresonanzdaten des mit praktisch quantitativer Ausbeute isolierten Trisphosphans. Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 -Lösung) waren alle Allylresonanzen gelöscht, Phenyl- und Trimethylen-Multipletts wurden im erwarteten Intensitätsverhältnis registriert, und die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$ -Protonen ergaben das charakteristische $t\text{-BuP}$ -Dublett bei δ 0.94 ($J(\text{PH})$ 11.4 Hz). Das an einer Toluol-Lösung aufgenommene ^{31}P -Spektrum zeigte zwei Singulets bei δ -17.6 ($\text{Ph}_2\text{P}-$)^{7b} und δ -7.2 ($t\text{-BuP}(\text{CH}_2-)_2$).^{7c} Die in C_6D_6 beobachteten ^{13}C -Signale wurden mit Hilfe von Vergleichsdaten^{7,10} und "attached proton test"-Experimenten¹¹ wie folgt zugeordnet: δ 27.8 (d; $J(\text{PC})$ 13 Hz), $\text{PC}(\underline{\text{CH}_3})_3$; 28.0 (d; $J(\text{PC})$ 11 Hz), PCMe_3 ; 24.5 (dd; $J(\text{PC})$ 17, 20 Hz), 26.4 (dd; $J(\text{PC})$ 12, 18 Hz), 30.2 (virt. t; $J(\text{PC})$ 13 Hz), je Trimethylen- $\underline{\text{C}}$; 139.2 (d; $J(\text{PC})$ 13 Hz), *ipso*- $\underline{\text{C}}$; 133.0 (d; $J(\text{PC})$ 18 Hz), *ortho*- $\underline{\text{C}}$; 128.7 (d; $J(\text{PC})$ 6 Hz) *meta*- $\underline{\text{C}}$; 128.8 (s), *para*- $\underline{\text{C}}$.

Das Trisphosphan setzte sich mit Ausbeuten bis zu 85% mit $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cyclo-C}_8\text{H}_{12})_2$ zum Chelatkomplex $\text{RhCl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ um. Eine Toluol-Lösung dieser Verbindung ergab folgendes ^{31}P -NMR-Spektrum: δ 34.6 (dt; $J(\text{RhP})$ 161, $J(\text{PP})$ 48 Hz), δ 9.5 (dd; $J(\text{RhP})$ 137 Hz, $J(\text{PP})$ wie vorstehend). Der Komplex konnte zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden, welche an einem aus Toluol gewachsenen Einkristall der ungefähren Abmessungen 0.2 mm \times 0.2 mm \times 0.3 mm durchgeführt wurde (Tabelle I).

TABELLE I

Röntgenographische Daten von $\text{RhCl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^a$ **Kristalldaten^b**

Summenformel und Molekulargewicht: $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{ClP}_3\text{Rh}$ (681.0)
 Kristallsystem und Raumgruppe: monoklin $\text{P}2_1/\text{n}$
 Zellparameter: $a = 1354.0(6)$, $b = 1769.5(13)$, $c = 1443.6(12)$ pm,
 $\beta = 107.13(5)^\circ$, $V = 3305 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$,
 $D = 1.37$ g/cm³, $F(000) = 1408$, $\mu = 6.8$ cm⁻¹.

Intensitätsdaten^b

gemessene Reflexe: 6333 ($h, k, \pm 1$; $\theta/2\theta$ -Abtastung; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$)
 systematisch abwesende Reflexe: 225 ($h, 0, 1$ mit $h + 1 \neq 2n$ und $0, k, 0$ mit $k \neq 2n$)
 unabhängige Reflexe: 5847; davon benutzt: 4180 mit $|F_0| > 4\sigma(F_0)^d$.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen, 352 im Vollmatrix-Verfahren verfeinerte Parameter (alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Lagen nicht berücksichtigt).
 R-Werte R, R_g (aus SHELX): 0.057, 0.063 (Einheitsgewichte).

^a Tabellen der Atomkoordinaten, der Temperaturfaktoren und der F_0/F_c -Werte sind hinterlegt beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW. Sie können von dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

^b Bei ca. 20°C mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm).

^c Diffraktometrisch anhand von 15 Reflexen höherer Ordnung.

^d LP-, aber nicht absorptionskorrigiert.

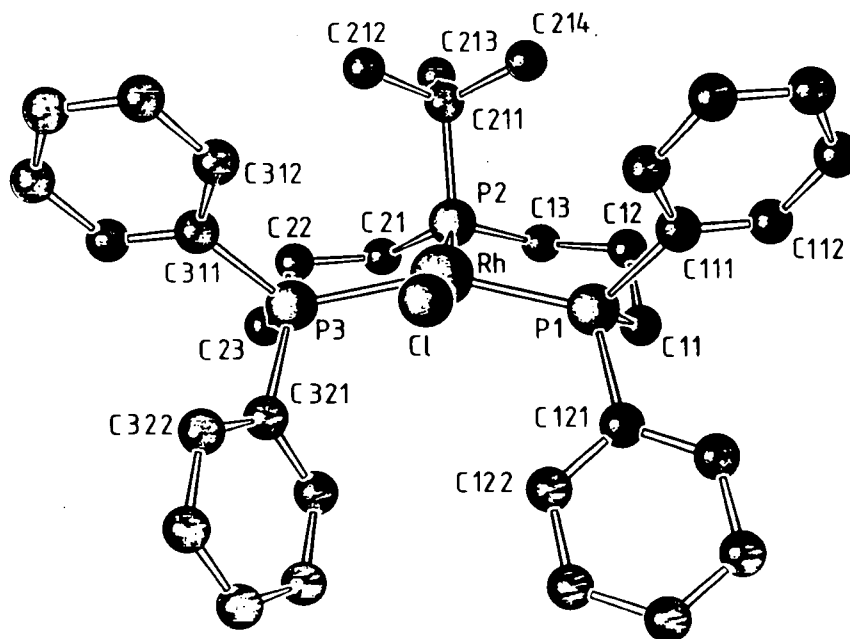
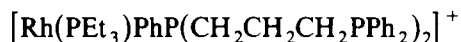


ABBILDUNG 1 Molekülansicht von $\text{RhCl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): P1—Rh, 229.5(2); P2—Rh, 223.4(2); P3—Rh, 230.1(2); Cl—Rh, 243.7(2). P2—Rh—P1, 94.5(1); P3—Rh—P1, 155.8(1); P3—Rh—P2, 93.4(1); Cl—Rh—P1, 89.1(1); Cl—Rh—P2, 165.7(1); Cl—Rh—P3, 88.8(1).

Das Molekül weicht von der ideal planaren Koordinationsgeometrie ab (Abbildung 1). Deutlich wird dies an der Aufweitung der *cis*-Winkel P2—Rh—P1 und P3—Rh—P2 von 90.0 auf 94.5 bzw. 93.4 $^\circ$ sowie an der Stauchung der *trans*-Winkel P3—Rh—P1 und Cl—Rh—P2 von 180.0 auf 155.8 und 165.7 $^\circ$. Die beobachteten Deformationen werden auf räumliche Wechselwirkungen zwischen dem sperrigen *tert*-Butylsubstituenten und den von C111 sowie von C311 ausgehenden Phenylringen zurückgeführt. Ganz ähnliche Effekte wurden bereits früher für die vergleichbaren Rhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ (*trans*-N—Rh—P, 169.6 $^\circ$; *trans*-P—Rh—P, 158.7 $^\circ$) und



(*trans*-Et₃P—Rh—P, 162.1 $^\circ$; *trans*-P—Rh—P, 147.4 $^\circ$) gefunden.¹² Demgegenüber ist das sterisch weniger gehinderte Chloroderivat $\text{RhCl}[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (*trans*-Cl—Rh—P, 178.8; *trans*-P—Rh—P, 171.1 $^\circ$) praktisch planar.^{5a}

Umsetzung von Triallylamin und Triallylarsan mit Dimethylphosphan

Die Zielmoleküle $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ und $\text{As}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ließen sich durch UV/AIBN-initiierte Me_2PH -Addition an die Allylderivate $\text{E}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (E = N, As) nicht synthetisieren.

Bei der Bestrahlung des $\text{As}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3/\text{Me}_2\text{PH}$ -Gemischs schieden sich alsbald schwarze Arsenniederschläge ab. Daraufhin vorgenommene Blindversuche

ergaben, daß bereits die Ausgangskomponente Triallylarsan außerordentlich UV-empfindlich ist und insofern kein geeignetes Substrat für die Additionsreaktion darstellt.

Triallylamin setzte sich unter Radikalbedingungen mit Dimethylphosphan zwar unter vollständiger Absättigung seiner $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ -Funktionen um (^1H -NMR), ergab aber ein nicht trennbares Gemisch von Additions- und/oder Folgeprodukten, welches ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch vier Singulets bei δ -14.0 , -52.8 (Hauptsignal), -54.1 und -55.8 gekennzeichnet war. Während die bei -14 ppm gelegene Resonanz unerklärt bleiben muß, können die unterhalb -52 ppm auftretenden Signale mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3$ -Fragmenten in Verbindung gebracht werden, da sie in ihren Verschiebungswerten denen von $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ und $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (δ ca. -54)^{7c} nahekommen. Eine weiterreichende Identifizierung der zugrundeliegenden Verbindungen gelang allerdings nicht. Hinweise auf einen β -Allylangriff des Dimethylphosphans im Sinne einer Markownikoff-Addition ergaben sich nicht, denn die dann gebildeten $\text{Me}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Gruppen hätten ^{31}P -Signale in der Nähe desjenigen von $\text{Me}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ hervorrufen sollen. Letzteres wird aber bei δ -38 beobachtet.¹³

Darstellung und Eigenschaften von $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$

Die UV/AIBN-gestützte Synthese des Titelposphans bereitete keine Schwierigkeiten. $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ist bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff mit folgenden NMR-Daten: ^1H (C_6D_6); δ 0.84 (d; $J(\text{PC})$ 2.6 Hz; 18 H), $\text{P}(\text{CH}_3)_2$; 1.2 – 1.4 (m; 24 H), $(-\text{CH}_2-)_4$. ^{31}P (Toluol); δ -53.6 (s), $-\text{PMe}_2$; -32.7 (s), $\text{P}(\text{CH}_2-)_3$. ^{13}C (C_6D_6)¹¹ δ 14.6 (d; $J(\text{PC})$ 15 Hz), $\text{P}(\text{CH}_3)_2$; 28.6 (d; $J(\text{PC})$ 15 Hz), $\text{P}(\text{CH}_2-)_3$; 28.7 , 28.9 (je dd; $J(\text{PC})$ je 9 u. 11 Hz), $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P})_3$; 32.7 (d; $J(\text{PC})$ 12 Hz), $-\text{H}_2\text{CPMe}_2$.

Das C_4 -verbrückte Tetrakisphosphan ergab mit Eisen(II)halogeniden sowie mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ keine den $\text{cis-MX}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$ -Derivaten ($\text{M} = \text{Fe}^{9a,b}$, Ru^{9c}) entsprechenden Chelatkomplexe. Hierfür ist vermutlich die Anhäufung konformativ ungünstiger Siebenringe im hypothetischen $\text{cis-M}[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$ -Fragment verantwortlich.

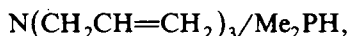
DISKUSSION

Die im ersten Teil der Arbeit dargelegten Ergebnisse sowie frühere Befunde zeigen, daß die primären Phosphane PhPH_2^{7b} und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{PH}_2$,⁸ ihre sekundären Homologen Me_2PH ,^{7c} Et_2PH ,^{7c} Ph_2PH (s.o) und $\text{PhP}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ¹⁴ sowie die MePH - und PhPH -Endgruppen sekundär-tertiärer 1,3-Propandiylbisphosphane^{7b} unter Radikalbedingungen von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{P}$ -Funktionen entsprechend einer anti-Markownikoff-Addition angelagert werden, während die sperrigeren Phosphane $i\text{-Pr}_2\text{PH}$, $t\text{-Bu}_2\text{PH}$ und Cy_2PH nicht oder nicht vollständig reagieren. Dieser für die Synthese sterisch anspruchsvoller Oligophosphanliganden hinderliche Effekt kann mit älteren Resultaten von Rauhut *et al.*¹⁵ verglichen werden. Diese Autoren fanden in den durch radikalische Addition von PH_3 an Olefine erhaltenen *prim./sek./tert.*-Phosphangemischen eine in der Reihenfolge der Substrate 1-Octen,

Isobuten, Cyclohexen anteilmäßig von 17 über 9 auf 0% absinkende Ausbeute des Tertiärprodukts. Auch hier erweist sich Dicyclohexylphosphan unter Radikalbedingungen gegenüber einer C=C-Bindung also als völlig inert!

Die beim Versuch der Darstellung von $\text{As}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ beobachtete UV-Instabilität des Triallylarsans kam überraschend, da arsenorganische Verbindungen selbst bei Einstrahlung durch Quarz meist nicht abgebaut werden (vgl. z.B. Zit. 16). Ihr photochemischer Zerfall unter Abscheidung elementaren Arsens ist nur für ganz vereinzelte Vertreter wie etwa $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ ¹⁷ dokumentiert; häufig können As—C-Bindungen sogar unter UV-Einwirkung geknüpft werden.^{2g, 5c, 18}

Auch der unübersichtliche Reaktionsverlauf im System



aus welchem der geplante NP_3 -Ligand $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ nicht isoliert werden konnte, war recht unerwartet, denn Meek hatte schon früher gezeigt, daß PhPH_2 mit Allylamin unter UV/AIBN-Katalyse je nach molarem Verhältnis der Reaktanden zu $\text{PhP}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ oder aber auch zu $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ umgesetzt werden kann. In entsprechender Weise sind auch die PPN-Liganden $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}-(\text{CH}_2)_3-\text{NR}_2$ mit $\text{R} = \text{H}$ und Me aus $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NR}_2$ zugänglich.^{5c} Es bleibt demnach weiterhin offen, in welchem Rahmen Phosphane in eindeutiger Reaktion an Allylelement-Verbindungen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{E}$ angelagert werden können. Bislang symbolisiert E u.W. in diesem Sinne nur die Gruppen OH ,^{5b, 6a} OPh ,^{5c} NH_2 ,^{5b, c} NMe_2 ,^{5c} PR_2 ,^{7b, c; 8; 14} $\text{P}(\text{O})(\text{OPr}')_{2-n}\text{R}_n$ ($n = 0, 1$)^{6a, b} und SiR_3 .¹⁹ In anderen Fällen ($\text{E} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, s.o., Cl sowie nicht genauer spezifizierte Mercapto- und Phosphanofunktionen^{5c}) wird zwar ebenfalls die Addition beobachtet, doch laufen hier auch nicht bekannte Neben- und/oder Folgereaktionen ab, welche zur Gemischbildung führen.

Die bereitwillige Anlagerung von Me_2PH an die nichtaktivierten terminalen C=C-Funktionen des Tris(3-butenyl)phosphan-Moleküls entspricht dem glatten Verlauf zahlreicher PH/Olefin-Additionen.²⁰ Eine vergleichbare Reaktion ist in Form der intramolekularen Cyclisierung von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{PH}_2$ zu 1-Phosphabicyclo[3,3,1]-nonan auch für die Doppelbindungen eines P-ständigen 4-Alkenylsubstituenten beschrieben.²¹

EXPERIMENTELLES

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf den Bruker-Instrumenten WP 80 (80.13 MHz-¹H und 20.15 MHz-¹³C; jeweils TMS als externer Standard) und WH 90 (36.44 MHz-³¹P; H_3PO_4 als äußere Referenz) aufgenommen. Positive δ -Werte zeigen relativ zum Bezugssignal hochfrequent verschobene Resonanzen an. Die Strukturanalyse wurde auf einem Syntex-Diffraktometer P2₁ durchgeführt. Folgende Programme wurden benutzt: SHELX 76²² und SCHAKAL.²³

Bis(3-diphenylphosphanopropyl)tert.-butylphosphan. 5.0 g (26.9 mmol) Diphenylphosphan,²⁴ 2.3 g (13.5 mmol) *t*-BuP(CH₂CH=CH₂)₂^{7c} und 0.1 g AIBN wurden in einem Duran-Schlenkrohr vorgelegt und unter Rühren ca. 70 h mit einer UV-Lampe des Typs Philips HPK 125 W von außen bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile bei etwa 50°C im Diffusionspumpenvakuum abgezogen. Das Triphosphan hinterblieb in einer Ausbeute von 7.2 g (99%) als viskose farblose Flüssigkeit. Es wurde NMR-spektroskopisch (s.o.) sowie durch seine Reaktion mit $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ zu $\text{RhCl}[\textit{i}$ -BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] charakterisiert.

[*Bis*(3-diphenylphosphanopropyl)*tert*-butylphosphan]chlororhodium(I). In einem typischen Ansatz wurde die Lösung von 2.29 g (4.64 mmol) $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2^{25}$ und 5.13 g (9.45 mmol) *t*-BuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ in 60 ml Toluol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei kristallin ausfallende orange Titelkomplex wurde nach Filtration mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.46 g (55%). $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{ClP}_3\text{Rh}$ (681.0): Ber.: C, 59.97; H, 6.07; Cl, 5.21; Rh, 15.11. Gef.: C, 59.86; H, 6.05; Cl, 5.47; Rh, 15.13%.

Aus den eingegangenen Mutterlaugen dieser und weiterer Präparationen konnte durch Fällung mit Hexan zusätzlicher Komplex gewonnen werden. Die Gesamtausbeuten schwankten zwischen ca. 72 und 86%.

Tris(4-dimethylphosphanobutyl)phosphan. Die Mischung von 9.8 g (50 mmol) $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3^{26}$ und 11.3 g (182 mmol) $\text{Me}_2\text{PH}^{27}$ wurde in Gegenwart von 100 mg AIBN in einem Duran-Schlenkrohr mit aufgesetztem Rückflußkühler (ca. -30°C) 24 h wie oben beschrieben bestrahlt. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylphosphans bei 50°C im Ölpumpenvakuum verblieben 19.0 g (99%) $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ als weißer Feststoff (Fp. 38°C). $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{P}_4$ (382.4): Ber.: C, 56.53; H, 11.07. Gef.: C, 55.81; H, 11.21%.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- Teil XIV: Ref. 9e.
- (a) R. Morrassi, I. Bertini und L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 343 (1973); (b) D. W. Meek, D. L. DuBois und J. A. Tiethof, *Adv. Chem. Ser.*, **150**, 335 (1976); (c) R. Mason und D. W. Meek, *Angew. Chem.*, **90**, 195 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 183 (1978); (d) C. A. McAuliffe und W. Levason, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements* (Elsevier, Amsterdam, 1979) pp. 310–335; (e) D. W. Meek und T. J. Mazanec, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 266 (1981); (f) J. Niewahner und D. W. Meek, *Adv. Chem. Ser.*, **196**, 257 (1982); (g) D. W. Meek, in L. H. Pignolet (Ed.), *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes* (Plenum Press, New York und London, 1983) pp. 257–296.
- Ref. 2d, pp. 21–33.
- (a) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 177 (1972); (b) R. B. King und P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4158 (1973); (c) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr. und P. N. Kapoor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2226 (1973); (d) R. B. King und J. C. Cloyd, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 46, 53 (1975); (e) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr. und R. H. Reimann, *J. Org. Chem.*, **41**, 972 (1976); (f) R. B. King und W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4001 (1977); (g) R. B. King, J. Bakos, C. D. Hoff und L. Marko, *J. Org. Chem.*, **44**, 3095 (1979); (h) R. B. King, *Adv. Chem. Ser.*, **196**, 313 (1982).
- (a) T. E. Nappier, D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4194 (1973). (b) D. L. DuBois, W. H. Myers und D. W. Meek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1011 (1975); (c) R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau und D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **19**, 79 (1980); (d) R. D. Waid und D. W. Meek, *Organometallics*, **2**, 932 (1983); (e) R. D. Waid und D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **23**, 778 (1984).
- (a) M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, *Chem. Ber.*, **113**, 1356 (1980); (b) M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **114**, 2568 (1981); (c) H. Sommer, S. Hietkamp und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **117**, 3414 (1984).
- E. Arpac und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch.*, **B35**, 146 (1980); E. Arpac und L. Dahlenburg, *Angew. Chem.*, **94**, 929 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 931 (1982); *Angew. Chem., Suppl.*, 1950 (1982); (c) M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, **23**, 4170 (1984).
- (a) B. N. Diel, R. C. Haltiwanger und A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4700 (1982); (b) B. N. Diel und A. D. Norman, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 227 (1982).
- (a) M. Antberg und L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta*, **104**, 51 (1985); (b) M. Antberg und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Veröffentlichung angenommen; (c) M. Antberg und L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck; (d) M. Antberg, Arbeiten zur Dissertation, Universität Hamburg, 1985; (e) L. Dahlenburg und B. Pietsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Veröffentlichung eingereicht; (f) B. Pietsch, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1984; (g) C. Prengel, Dissertation, Universität Hamburg, 1985.
- J. C. Briggs, C. A. McAuliffe, W. E. Hill, D. M. Minahan und G. Dyer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 321 (1982).

11. L. S. Patt und J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.*, **46**, 535 (1982).
12. G. G. Christoph, P. Blum, W. C. Liu, A. Elia und D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **18**, 894 (1979).
13. R. Fields, R. N. Haszeldine und N. F. Wodd, *J. Chem. Soc., Sect. C*, 1370 (1970).
14. E. Steininger und M. Sander, *Angew. Chem.*, **75**, 88 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 46 (1963).
15. M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel und V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, **26**, 5138 (1961).
16. L. Horner und W. Hofer, *Tetrahedron Lett.*, 3323 (1966).
17. H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine und E. G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.*, 1552 (1953).
18. G. P. Schiemenz, in E. Müller (Ed.), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, (Georg Thieme Verlag, 4. Aufl., Stuttgart, 1975), Bd. IV/5b (Photochemie II) pp. 1346–1366.
19. H. Niebergall, *Makromol. Chem.*, **52**, 218 (1962).
20. F. W. Stacey und J. F. Harris, Jr., *Org. Reactions*, **13**, 150 (1963).
21. F. Krech und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 209 (1976).
22. G. Sheldrick, *SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination*; University of Cambridge, England, 1976.
23. E. Keller, SCHAKAL. Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg (FRG), 1981.
24. W. Gee, R. A. Shaw und B. C. Smith, *Inorg. Synth.*, **9**, 19 (1967).
25. G. Giordano und R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **19**, 218 (1979).
26. P. W. Clark, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou und G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.*, **52**, 1714 (1974).
27. A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Inorg. Synth.*, **21**, 180 (1982).