

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### ZUR KENNTNIS DES NatriumDiphenylphosphinoformiats

#### $\text{Ph}_2\text{PCOONa}^1$

Klaus Diemert<sup>a</sup>; Thomas Hahn<sup>a</sup>; Wilhelm Kuchen<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, Düsseldorf

**To cite this Article** Diemert, Klaus , Hahn, Thomas and Kuchen, Wilhelm(1991) 'ZUR KENNTNIS DES NatriumDiphenylphosphinoformiats  $\text{Ph}_2\text{PCOONa}^1$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 60: 3, 287 — 294

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426509108036793

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036793>

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.

# ZUR KENNTNIS DES NATRIUMDIPHENYLPHOSPHINOFORMIATS $\text{Ph}_2\text{PCOONa}^1$

KLAUS DIEMERT, THOMAS HAHN und WILHELM KUCHEN\*

Frau Prof. Marianne Baudler zum 70. Geburtstag gewidmet

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-  
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received October 26, 1990)

$\text{Ph}_2\text{PCOONa}$  2, hergestellt durch Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PNa}$  mit  $\text{CO}_2$ , wird in protischen Medien rasch unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und  $\text{CO}_2$  hydrolysiert. Die Hydrolyse verläuft in Natronlauge sehr viel langsamer und es bilden sich zusätzlich geringe Mengen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  und  $\text{HCOO}^-$ . Aus 2 und stöchiometrischen Mengen RI bilden sich tertiäre Phosphine  $\text{Ph}_2\text{PR}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , Et) während mit überschüssigem MeI das Phosphoniumsalz  $[\text{Ph}_2\text{PMe}_2]\text{I}$  erhalten wird.  $\text{Ph}_2\text{PCOOMe}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCOOSiMe}_3$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{PCSSNa}$  wurden durch Umsetzung von 2 mit  $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bzw.  $\text{CS}_2$  synthetisiert.  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$  und  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$  entstanden bei der Reaktion von 2 mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{S}_8$  in Benzol.

Concerning Sodiumdiphenylphosphinoformate  $\text{Ph}_2\text{PCOONa}^1$ .

$\text{Ph}_2\text{PCOONa}$  2, prepared from  $\text{Ph}_2\text{PNa}$  and  $\text{CO}_2$ , is readily hydrolyzed in protic media with formation of  $\text{Ph}_2\text{PH}$  and  $\text{CO}_2$ . Hydrolysis is much slower in NaOH and small quantities of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  and  $\text{HCOO}^-$  are additionally formed. Reactions of 2 with RI in stoichiometrical amounts gave tertiary phosphines  $\text{Ph}_2\text{PR}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , Et) while the phosphonium compound  $[\text{Ph}_2\text{PMe}_2]\text{I}$  resulted from 2 and MeI in excess.  $\text{Ph}_2\text{PCOOMe}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCOOSiMe}_3$  or  $\text{Ph}_2\text{PCSSNa}$  were obtained from 2 and  $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  or  $\text{CS}_2$ .  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$  were isolated when 2 was reacted with  $\text{O}_2$  or  $\text{S}_8$  in benzene.

**Key words:**  $\text{Ph}_2\text{PCOONa}$ ; hydrolysis; Esters  $\text{Ph}_2\text{PCOOR}$ ;  $\text{Ph}_2\text{PCSSNa}$ ;  $^{31}\text{P}^{[1\text{H}]}$ -NMR/ $^{13}\text{C}$ -NMR.

## EINLEITUNG

Vor längerer Zeit berichtete einer von uns (W.K.) über die Darstellung von Natriumdiphenylphosphid 1 und zeigte an einer Reihe von Beispielen das große Synthesepotential dieser Verbindung auf.<sup>1</sup> So entstand z. B. bei der Reaktion von 1 mit  $\text{CO}_2$  das Natriumsalz der Diphenylphosphinoameisensäure 2, das sich beim Ansäuern spontan unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu Diphenylphosphin zersetzte. Wir haben nunmehr die Hydrolyse von 2 unter unterschiedlichen Bedingungen eingehender untersucht und teilen darüber hinaus einige weitere Reaktionen dieser Substanz mit.

Interessant ist 2 u.a. deshalb, weil in ihr eine Carboxylgruppe dem Diphenylphosphinrest unmittelbar benachbart ist und dadurch für das Anion die Möglichkeit einer Resonanz gemäß Abbildung 1 besteht. Hieraus ergibt sich die Frage, ob einige für P(III)-Verbindungen typische Reaktionen wie Oxidation, Umsetzung mit Schwefel, Quarternisierung, auch mit 2 glatt ablaufen, da sie ja auf der Nukleophilie des Phosphors beruhen. Falls dem Mesomer **b** einige Bedeutung zu-

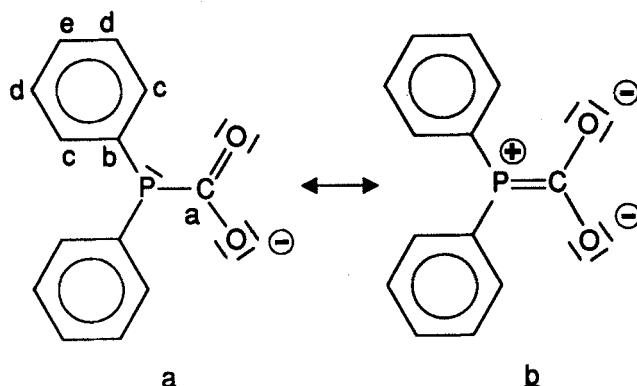


ABBILDUNG 1 Mesomere Grenzformen des Anions von 2 sowie Kennzeichnung der C-Atome in Bezug auf das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

kommt, sollten darüber hinaus 2 auch elektrophile Eigenschaften, z. B. gegenüber  $\text{OH}^-$ -Ionen zugesprochen werden.

Unter diesem Aspekt haben wir einige seiner Reaktionen näher untersucht, nachdem wir zunächst die Darstellungsvorschrift für diese Verbindung verbessert und ihre Konstitution NMR-spektroskopisch erhärtet hatten. Hierüber wird im folgenden berichtet.

### 1. Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von 2

Die Reindarstellung von 2 erfolgt zweckmäßigerweise aus 1, das durch Spaltung der P-P-Bindung in Tetraphenyldiphosphin mit einem geringen stöchiometrischen Unterschub an Natrium erhalten und in situ mit  $\text{CO}_2$  nach Gleichung (2) umsetzt wird.



Die Ausbeute war, bezogen auf das eingesetzte Natrium praktisch quantitativ. 2, ein farbloser Feststoff, der an feuchter Luft allmählich zerfließt, löst sich einigermaßen gut in THF und Dioxan, in Wasser jedoch nur spärlich. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösungen weist in allen Fällen ein Singulett zwischen  $\delta_p = -4.8$  ppm bis  $-5.8$  ppm auf. Es liegt damit in einem Bereich, in dem auch die Resonanzen von Verbindungen des Typs  $\text{RP}(\text{COOR}')_2$  bzw.  $\text{P}(\text{COOR})_3$  auftreten.<sup>2,3</sup>

Die dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entnommenen Daten sind in Tabelle I zusammengestellt. Erwartungsgemäß tieffeldverschoben ist die Resonanz des C-Atoms (a) der Carboxylgruppe. Zu Vergleichszwecken wurde von uns das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des nach Vorschrift von K. Issleib et. al.<sup>4</sup> leicht zugänglichen Esters  $\text{Ph}_2\text{PCOOEt}$  aufgenommen. Hier findet sich das entsprechende Signal bei 179.5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 13$  Hz. Das IR-Spektrum von 2 (KBr) zeigt die für Carboxylationen typischen starken Absorptionsbanden bei  $\nu = 1536 \text{ cm}^{-1}$  (asymme-

TABELLE I

Chemische Verschiebungen  $\delta_C$  und Kopplungskonstanten  $^nJ_{CP}$  von **2** (BRUKER AM 200, 200 MHz; 20%ige Lösung in 2n NaOH); Indizierung der C-Atome gemäß Abbildung (1).

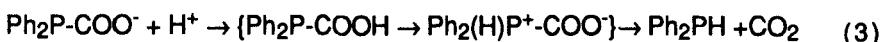
C-Atom	$\delta_C$ /ppm	$^nJ_{CP}$	/Hz
a	183.7	$^1J_{CP}$	: 18
b	134.3	$^1J_{CP}$	: 161
c	134.4	$^2J_{CCP}$	: 18
d	128.4	$^3J_{CCCP}$	: 7
e	130.3		

trische) und  $\nu = 1320 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Valenzschwingung).<sup>5</sup> Eine weitere starke Absorption bei  $1433 \text{ cm}^{-1}$  wird der P-Ph-Valenzschwingung zugeordnet.<sup>6</sup>

## 2. Reaktionen von **2**

### a) mit Alkoholen und Säuren.

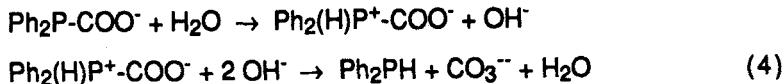
Lösungen von **2** in Methanol bzw. Ethanol zersetzen sich bereits nach wenigen Minuten. Beim Ansäuern der alkoholischen Lösungen, bzw. einer wässrigen Suspension von **2**, aus der sich allmählich ölige Tröpfchen abscheiden, wird  $\text{CO}_2$  spontan entbunden und es kann, sofern Sauerstoff ausgeschlossen wurde, einzig Diphenylphosphin  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Die Zersetzung von **2** in protischen Medien lässt sich durch eine Reaktionsfolge gemäß Gleichung (3) wiedergeben:



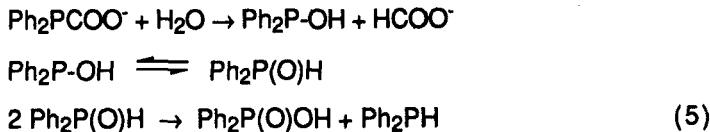
Demnach bildet sich intermediär durch elektrophilen Angriff eines Protons auf den Phosphor ein instabiles Betain, das sofort zerfällt.

### b) mit wässriger Natronlauge.

Die klare Lösung von **2** in 2 n NaOH ist  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopischen Befunden zufolge einige Stunden unzersetzt haltbar. Erst dann beginnt sie sich allmählich unter Abscheidung ölicher Tröpfchen zu zersetzen. Extrahiert man diese Emulsionen unter Sauerstoffausschluß mit Ether, so lässt sich im Extrakt  $\text{Ph}_2\text{PH}$  identifizieren.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch lassen sich zusätzlich geringe Mengen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  in der wässrigen Phase nachweisen. Mit steigender  $\text{OH}^-$ -Konzentration nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit ab, während der prozentuale Anteil von Diphenylphosphinat gegenüber dem des  $\text{Ph}_2\text{PH}$  zunimmt. Dieser Sachverhalt, der quantitativ an Lösungen von **2** in Ethanol- $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen (95:5) unterschiedlicher  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt wurde,<sup>7</sup> lässt auf zwei Konkurrenzreaktionen schließen, die nach Gleichung (4)



bzw. nach Gleichung (5) verlaufen:



Bei letzterer Reaktion, die nur in sehr untergeordnetem Maße abläuft, wird für die Bildung des  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  zunächst ein nukleophiler Angriff von  $\text{OH}^-$  auf das Phosphoratom in 2 angenommen. Im Intermediärprodukt sollte es dann durch Anlagerung eines Protons aus dem Wasser an den Kohlenstoff der Carboxylgruppe zur Spaltung der P-COO-Bindung und dann zur Bildung von Formiationen  $\text{HCOO}^-$  und Diphenylphosphinigsäure  $\text{Ph}_2\text{POH}$  kommen, die mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  im Tautomerengleichgewicht steht.  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  disproportioniert in der alkalischen Lösung weiter zu  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  und  $\text{Ph}_2\text{PH}$ .

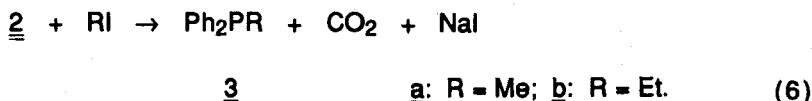
Zum Nachweis der im Verlauf von Gleichung (5) in nur geringer Konzentration entstandenen Formiationen wurde die alkalische Reaktionslösung durch Ausethern von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  befreit. Die so vorbehandelte Lösung zeigte ein Resonanzsignal bei  $\delta_{\text{H}} = 8.47$  ppm, das durch Aufstockungsversuche mit Ameisensäure auf das Proton des  $\text{HCOO}^-$ -Ions zurückgeführt werden konnte.

Technisch problematisch war dieser Nachweis deshalb, weil das Signal des nur in geringer Konzentration vorliegenden Natriumformiats wegen des sehr starken Resonanzsignals des Lösungsmittels Wasser zu intensitätsarm war, und deshalb zunächst nicht beobachtet wurde. Durch Anwendung der speziellen NMR-spektroskopischen Technik der "Sättigung des Lösungsmittelsignals" (hier: Wasser) konnte das Problem gelöst werden und zwar mit Hilfe des Programms "PRESAT" der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten-Forchheim, unter Verwendung eines 200 MHz-Multikernresonanzspektrometers AM 200 dieser Firma.

Herrn Dr. W. Peters danken wir für die Durchführung dieses Experiments.

### 3. Reaktion mit Alkyliodiden, Dimethylsulfat und Trimethylchlorsilan

Bei der Umsetzung von 2 mit einer äquimolaren Menge Alkyliodid entstanden nicht, wie zunächst erwartet, die entsprechenden Diphenylphosphinoameisensäureester  $\text{Ph}_2\text{PCOOR}$  sondern es bildeten sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung gemäß Gleichung (6)



die Alkyldiphenylphosphine **3**. Läßt man  $\text{CH}_3\text{I}$  im Überschuß auf **2** einwirken, so erhält man Diphenyldimethylphosphoniumiodid  $[\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{P}]I$ .

Eine ähnliche Beobachtung machten Prishenko et al.,<sup>8</sup> als sie versuchten den Phosphor im Dibutylphosphinoameisensäuremethylester mit Methyliodid zu quaternisieren: Unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$  entstand hierbei nämlich  $\text{Bu}_2\text{MeP}$  bzw.  $[\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{P}]I$ , wobei die intermediäre Bildung eines Betains postuliert wurde. Letzteres würde bei einer entsprechenden Reaktion von **2** die Konstitution  $\text{Ph}_2(\text{R})\text{P}^+ \text{COO}^-$  haben und unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{Ph}_2\text{PR}$  zerfallen.

Cyclohexylchlorid bzw. t-Butylchlorid hatten mit **2** selbst nach mehreren Stunden in siedendem Toluol oder Benzol nicht merklich reagiert. Diphenylphosphinoameisensäuremethylester konnte jedoch mit ca. 25% Ausb. durch Umsetzung von **2** mit Dimethylsulfat nach Gleichung (7) erhalten werden.



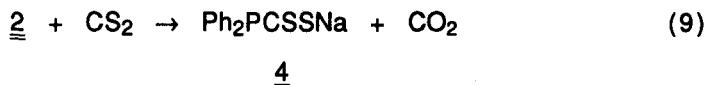
In glatter Reaktion entstand dagegen nach Gleichung (8) Diphenylphosphinoameisensäuretrimethylsilylester.



#### 4. Umsetzung mit $\text{CS}_2$ zum Natriumsalz der Diphenylphosphinodithioameisensäure **4**

Beim Versuch **2** in  $\text{CS}_2$  zu lösen, wurde spontan  $\text{CO}_2$  freigesetzt und es resultierte ein orange gefärbter Feststoff, der als **4** identifiziert wurde.

Rein formal war bei diesem Vorgang also gemäß Gleichung (9)  $\text{CO}_2$  gegen  $\text{CS}_2$  ausgetauscht worden.



**4** lässt sich zur Reinigung leicht aus Dioxan-Ether umfällen und löst sich mit tiefroter Farbe in Dioxan oder THF, auch in alkoholischer Lösung ist es einige Zeit stabil. Wässrige Lösungen hingegen zersetzen sich bereits nach kurzer Zeit.

Alkalialze der Diphenylphosphinodithioameisensäure waren zuvor bereits entweder durch Insertion von  $\text{CS}_2$  in die P-M-Bindung von Diphenylphosphinalkalien gemäß Gleichung (10) als Dioxanaddukte<sup>9</sup> oder durch Umsetzung von Diphenylphosphin mit  $\text{CS}_2$  in Gegenwart wässriger Kaliumhydroxidlösung nach Gleichung (11)<sup>10</sup> erhalten worden. Die Verwendung von Triethylamin bzw. Kaliumphenolat an Stelle von KOH bei letzterer Reaktion beschreiben Dahl et al.<sup>11</sup>



$\text{M} = \text{Li, Na, K}$



Diese Art der Darstellung von Alkalidiphenylphosphinodithioformiaten erfordert jedoch längere Reaktionszeiten, während die Umsetzung nach Gleichung (9) bereits nach wenigen Minuten beendet ist.

### 5. Reaktion mit Sauerstoff oder Schwefel

Leitet man während ca. 40 Stunden Sauerstoff in eine Lösung von **2** in Dioxan, so fällt allmählich ein farbloser Feststoff aus, der sich in THF löst. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte Singulets bei  $\delta_{\text{P}} = 17.9$  ppm und 14.2 ppm, das Signal des Edukts **2** bei  $\delta_{\text{P}} = -5.8$  ppm hingegen war völlig verschwunden. Ersteres Signal entsprach dem des Natriumdiphenylphosphinats  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$  (Literatur 12):  $\delta_{\text{P}} = 19.5$  ppm). Säuerte man eine alkalische Lösung des Feststoffs an, so fiel ein farbloser Niederschlag aus, der nach Umkristallisation aus Ethanol durch Schmelzpunktbestimmung (194°C) als Diphenylphosphinsäure  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  identifiziert wurde. Ob das Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = 14.2$  ppm auf das eigentlich erwartete Oxidationsprodukt von **2**, nämlich  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{COONa}$ , zurückzuführen ist, bleibt zunächst noch offen.

Erwärmte man **2** mit Schwefel während 6 Stunden in Benzol zum Sieden, so wird  $\text{CO}_2$  frei und es entsteht Natriumdiphenyldithiophosphinat  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$  ( $\delta_{\text{P}} = 60.9$  ppm, in THF; Literatur 12):  $\delta_{\text{P}} = 62$  ppm). Beim Ansäuern einer alkalischen Lösung des Feststoffes fällt Diphenyldithiophosphinsäure aus, die durch Schmp. (55°C, Literatur 13): 55–56°C, sowie durch ihr IR-Spektrum identifiziert wurde.

Wir danken dem "Fonds der Chemie" für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

#### Beschreibung der Versuche:

Sämtliche Versuche wurden unter inerten Bedingungen in sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung: Schmelzpunktbestimmungsapparat 510 der Fa. BÜCHI, Flawil (Schweiz). Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Röhrchen ermittelt und sind nicht korrigiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR: 90 MHz-Multikernresonanzspektrometer HX 90R;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 200 MHz-Multikernresonanzspektrometer AM 200; beide von der Fa. BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK GmbH, Rheinstetten-Forchheim.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85% ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR) und TMS ( $^{13}\text{C}$ -NMR) und sind nach tiefem Feld positiv angegeben.

IR-Spektren: IR-Spektrophotometer 283, Fa. PERKIN-ELMER, Überlingen. Eine Auflistung der IR-Daten findet sich in Literatur 7.

Die Darstellung von Tetraphenyldiphosphin erfolgte nach Literatur 14.

#### 1. Darstellung von Natriumdiphenylphosphinoformiat $\text{Ph}_2\text{PCOONa}$ **2**

In Anlehnung an eine Vorschrift von W. Kuchen und H. Buchwald wurde wie folgt verfahren:

18.5 g (0.05 mol) Tetraphenyldiphosphin  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  und 2.1 g (0.09 mol) sorgfältig von Krusten befreites Natrium werden in 250 ml Dibutylether solange unter Rühren

zum Sieden erhitzt (ca. 6 h), bis sämtliches Natrium umgesetzt ist. Schon nach wenigen Minuten färbt sich hierbei die Reaktionsmischung durch entstandenes Natriumdiphenylphosphid  $\text{Ph}_2\text{PNa}$  intensiv gelb. Nach beendeter Umsetzung leitet man in das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur während ca. 15 min. in langsamem Strom trockenes  $\text{CO}_2$ -Gas ein, bis eine farblose Suspension entstanden ist. Der Feststoff wird abfiltriert, mehrmals gründlich zunächst mit Benzol, dann mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. ca. 95%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Natriums.

Zers. 235–240°C, Literatur 1: 240°C

## 2. Umsetzung von 2 mit Alkyliodid

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

4 g (16 mmol) des Natriumsalzes **2** werden in 50 ml THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden während 60 min. 16 mmol Alkyliodid getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1h bei Raumtemperatur gerührt, das Natriumiodid abfiltriert und nach Abdampfen des Lösungsmittels das entstandene Alkyldiphenylphosphin durch Destillation gereinigt.

Methyldiphenylphosphin  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  **3a**:

Sdp. 109°C/0.6 Torr

Literatur 15: 160°C/15 Torr

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}} = -28.0$  ppm (s)

Literatur 16:  $\delta_{\text{P}} = -28.0$  ppm

Ethyldiphenylphosphin  $\text{Ph}_2\text{PEt}$  **3b**:

Sdp. 113°C/0.4 Torr

Literatur 17: 104–110°C/0.3 Torr

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}} = -12.6$  ppm (s)

Literatur 18:  $\delta_{\text{P}} = -12$  bis  $-13$  ppm

3. Umsetzung von **2** mit überschüssigem Methyliodid: 1 g (4 mmol) **2** versetzt man unter Eiskühlung und Rühren mit 25 ml Methyliodid. Nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beläßt man das Reaktionsgemisch noch ca. 2h bei Raumtemperatur. Man filtriert sodann das entstandene  $[\text{Ph}_2\text{PMe}_2]$  I über eine G3-Fritte ab, wäscht mit Pentan und kristallisiert aus Ethanol.

4. Diphenylphosphinoameisensäuremethylester  $\text{Ph}_2\text{PCOOMe}$

Zu 12.6 g (0.05 mol) **2** in 250 ml THF tropft man während 2h unter Eiskühlung 3.1 g (0.025 mol) Dimethylsulfat. Nach beendeter Zugabe wird noch 3h bei Raumtemperatur gerührt, die gallertartige Reaktionsmischung über eine G3-Fritte filtriert und der Feststoff mit THF gewaschen. Das Filtrat wird vom THF befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. ca. 25%.

Sdp. 169–171°C/0.1 Torr, Literatur 20: >170°C/0.15 Torr

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}} = -4.2$  ppm (s, in THF)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{Ph}) = 7.0$  ppm (m),  $\delta_{\text{H}}(\text{OMe}) = 3.2$  ppm (s)

IR: Carbonylbande bei  $\tilde{\nu} = 1692$   $\text{cm}^{-1}$ , Literatur 20:  $\tilde{\nu} = 1695$   $\text{cm}^{-1}$

5. Diphenylphosphinoameisensäuretrimethylsilylester  $\text{Ph}_2\text{PCOOSiMe}_3$

Zu einer Suspension von 10.1 g (0.04 mol) **2** in 250 ml Toluol tropft man bei Raumtemperatur 4.3 g (0.04 mol) Trimethylchlorsilan. Die Reaktionsmischung wird ca. 15h bei Raumtemperatur gerührt, über eine G3-Fritte filtriert und das

Filtrat eingedampft. Als Rückstand verbleibt ein farbloses Öl, das sich beim Versuch einer Destillation zersetzt. Ausb. ca. 65%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta_{\text{P}} = -3.2$  ppm (s)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{Ph}) = 7.2$  ppm (m<sub>c</sub>),  $\delta_{\text{H}}(\text{SiMe}_3) = 0.19$  ppm (s)

Das IR-Spektrum stimmt mit den Literaturdaten<sup>21</sup> überein.

## 6. Natriumdiphenylphosphinodithioformiat $\text{Ph}_2\text{PCSSNa}$ 4

2 g (8 mmol) 2 werden mit 50 ml frisch gereinigtem Schwefelkohlenstoff versetzt. Unter heftiger  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bildet sich innerhalb weniger Minuten ein orange gefärbter Feststoff. Man beläßt sodann das Reaktionsgemisch unter Rühren noch für 30 min bei Raumtemperatur und filtriert über eine G3-Fritte. Der Feststoff wird zunächst mit  $\text{CS}_2$ , dann mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. ca. 90%. Zers. 135–138°C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_{\text{P}} = 45.3$  ppm (s), Literatur 22:  $\delta_{\text{P}} = 43.8$  ppm (K-Salz).

## LITERATUR

1. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **92**, 227 (1959).
2. E. Fluck und R. Thamm, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 910 (1981).
3. A. W. Frank und G. L. Drake, *J. Org. Chem.*, **36**, 3461 (1971).
4. K. Issleib und H. Anhöck, *Z. Naturforsch.*, Teil B **16**, 837 (1961).
5. M. S. C. Flett, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1537 (1962).
6. L. W. Daasch und D. C. Smith, *Anal. Chem.*, **23**, 853 (1951).
7. T. Hahn, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1988.
8. A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, S. A. Moshnikow und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **57**, 1664 (1987).
9. R. Kramolowsky, *Angew. Chem.*, **81**, 182 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 202 (1969).
10. R. Kramolowsky, J. Kopf, R. Lenck und S. N. Olafsson, *Angew. Chem.*, **88**, 811 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 768 (1976).
11. O. Dahl, N. C. Gelting und O. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 3369 (1969).
12. A. Schmidpeter und H. Brecht, *Angew. Chem.*, **79**, 946 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 945 (1967); A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.*, Teil B **23**, 1529 (1968).
13. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Graig, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1864 (1955).
14. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871 (1959).
15. K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. 12/1, Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.
16. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1073 (1962).
17. A. Henderson und S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5794 (1960).
18. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 249 (1967).
19. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 1118 (1959).
20. B. D. Dombeck, *J. Organomet. Chem.*, **169**, 315 (1979).
21. E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc.*, A, 1105 (1968).
22. K. J. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.*, **209**, 355 (1981).