

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>

DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN, EIN STERISCH HOCH GEHINDERTES SEKUNDÄRES PHOSPHIN. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN

Jens R. Goerlich^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Goerlich, Jens R. and Schmutzler, Reinhard(1993) 'DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN, EIN STERISCH HOCH GEHINDERTES SEKUNDÄRES PHOSPHIN. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 81: 1, 141 — 148

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034383

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034383>

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.

DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN, EIN STERISCH HOCH GEHINDERTES SEKUNDÄRES PHOSPHIN. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN

JENS R. GOERLICH und REINHARD SCHMUTZLER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig, Deutschland*

(Received March 30, 1993)

Di-1-adamantylphosphine **1** was synthesized by reduction of $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{Cl}$ with LiAlH_4 or HSiCl_3 . The reaction of **1** with H_2O_2 , elemental sulfur and selenium afforded the corresponding secondary phosphine oxides, sulfides and selenides, $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:X})\text{H}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). In the reaction of **1** with two equivalents of Me_3SiN_3 oxidation occurred with formation of $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:NSiMe}_3)\text{NHSiMe}_3$ **6**. Despite the steric hindrance, MeI quaternized the P-atom in **1** to give $[(1\text{-Ad})_2\text{PHMe}]_2$ **7**. The phosphine $(1\text{-Ad})_2\text{PMe}$ **8** was formed in the reaction of **7** with NEt_3 , and was oxidized by O_2 to give $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{Me}$ **9**.

Key words: Di-1-adamantylphosphine; Di-1-adamantylphosphine oxide, sulfide, selenide, NMR.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

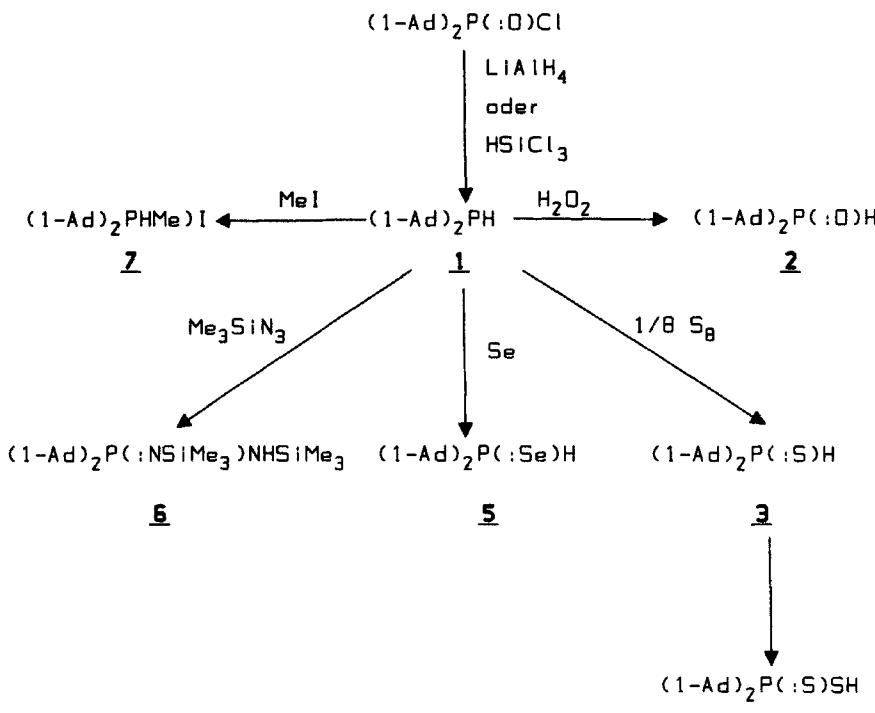
Die Darstellung von Di-1-adamantylphosphin **1** durch Reduktion von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid mit Lithiumalanat in Ether wurde erstmals von B. I. No *et al.* beschrieben.¹ Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift erhielten wir das gewünschte Produkt, jedoch häufig mit etwa 10% Di-1-adamantylphosphinoxid **2** (s. u.) verunreinigt, das sich durch Umkristallisation nicht von **1** abtrennen ließ. Somit erschien uns ein effektiveres Darstellungsverfahren wünschenswert.

Durch Reduktion von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid mit einem großen Überschuß Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen in THF ließ sich **1** in 86%iger Ausbeute ^{31}P -NMR-spektroskopisch rein erhalten (Schema 1). Die Methode der Wahl zur Darstellung von **1** scheint jedoch die Umsetzung von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid mit Silicochloroform HSiCl_3 bei Raumtemperatur zu sein.²

Diese Methode vermeidet bei milden Reaktionsbedingungen (RT, 14 d) die Verwendung großer Lösungsmittelmengen und des nicht ungefährlichen Reagenzes LiAlH_4 . Di-1-adamantylphosphin **1** wurde in 93% Ausbeute erhalten und ohne weitere Reinigung in den unten beschriebenen Folgereaktionen eingesetzt.

Di-1-adamantylphosphin ist ein weißer, hochschmelzender Feststoff, mäßig löslich in THF, Toluol und Dichlormethan, schwer löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ether. Es besitzt den typischen Phosphingeruch, ist aber, anders als sein 'Butylanalogon',³ an der Luft über Stunden stabil, so daß es bequem zu handhaben ist.

Der δ_{P} -Wert liegt mit 18.23 ppm in dem für sterisch gehinderte sekundäre Phosphine üblichen Bereich⁴ und ist gegenüber dem von $(^3\text{Bu})_2\text{PH}$ ⁵ um 1.9 ppm zu hohem Feld verschoben. Das Phosphinproton absorbiert bei $\delta_{\text{H}} = 2.70$, die Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{PH})$ beträgt 209.1 Hz.⁶ Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt



SCHEMA 1

die zu erwartenden vier Signale, von denen die der Kohlenstoffatome C¹ bis C³ zu Dubletts aufgespalten sind. Mit 15.29 Hz ist ¹J(PC) überraschend klein. Das Massenspektrum ist arm an Signalen, signifikant sind das Molekülion bei m/z 302 und das den Basispeak bildende 1-Adamantylkation bei m/z 135.

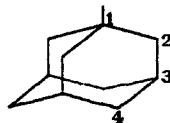
Durch Oxidation von **1** mit einer 30%igen wässrigen H_2O_2 -Lösung erhält man selektiv in quantitativer Ausbeute das bereits oben erwähnte Di-1-adamantylphosphinoxid **2**; die von No *et al.* beschriebene Darstellungsmethode¹ führte dagegen zu einem aus zahlreichen Verbindungen bestehenden Produktgemisch.

Der δ_{P} -Wert von **2** ist mit 60.23 ppm gegenüber dem der analogen ¹butyl-substituierten Verbindung um ca. 6.5 ppm hochfeldverschoben.⁷ Das an das Phosphoratom gebundene Proton absorbiert im ¹H-NMR-Spektrum bei 5.59 ppm, ¹J(PH) beträgt 427.06 Hz. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt vier Signale, lediglich diejenigen der Kohlenstoffatome C¹ und C³ sind zu Dubletts aufgespalten. ¹J(PC) beträgt 60.61 Hz (Tab. 1). Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 318 und den Basispeak bei m/z 135.

Eine weitergehende Oxidation von **1** mit H_2O_2 zu $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{OH}$ lässt sich auch bei Veränderung der Stöchiometrie der Edukte, bei Erhöhung der Reaktionstemperaturen oder Verlängerung der Reaktionsdauer nicht erreichen.

Die Einwirkung äquimolarer Mengen Schwefel auf **1** führt unter Oxidation des Phosphoratoms zu Di-1-adamantylphosphinsulfid **3**, überschüssiger Schwefel reagiert mit diesem unter Insertion in die P—H-Bindung zu Di-1-adamantylthiophosphinsäure **4**.

TABELLE 1
¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 1 bis 4 und 7 bis 9.



	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^1)$ $^1\text{J}(\text{PC})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^2)$ $^2\text{J}(\text{PC})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^3)$ $^3\text{J}(\text{PC})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^4)$ $^4\text{J}(\text{PC})$	
(1-Ad) ₂ PH 1	34.07 15.29	43.37 9.85	28.76 7.97	36.71 —	
(1-Ad) ₂ P(:O)H 2	37.68 60.61	36.62 —	27.47 9.61	36.56 —	
(1-Ad) ₂ P(:S)H 3	39.70 41.18	36.43 1.53	28.13 10.14	38.52 1.02	
(1-Ad) ₂ P(:S)SH 4	47.17 56.29	37.68 2.04	28.48 10.35	36.32 1.95	
[(1-Ad) ₂ PHMe]I 7	36.72	38.10	28.43	36.06	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3) = -4.53$ $^1\text{J}(\text{PC}) = 46.75$
(1-Ad) ₂ PM _e 8	38.96 62.36	36.67 —	27.74 8.94	36.63 —	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3) = 5.61$ $^1\text{J}(\text{PC}) = 58.95$
(1-Ad) ₂ P(O)Me 9	38.92 62.13	36.61 —	27.70 9.07	36.57 —	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3) = 5.49$ $^1\text{J}(\text{PC}) = 59.19$

Alle δ -Werte sind in ppm, alle Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

Als Lösungsmittel diente CDCl_3 , lediglich die Spektren von **7** wurden in CD_3CN aufgenommen.

Verbindung **3** ist ein hochschmelzender weißer Feststoff, der δ_{P} -Wert von 69.17 ppm unterscheidet sich kaum von dem des 'Butyl-Analogons⁸ ($\delta_{\text{P}} = 71$ ppm), **4** absorbiert im ³¹P-NMR-Spektrum bei 103.48 ppm. Die ermittelten ¹H-NMR-Daten für das P(:S)H-Proton in **3** ähneln mit $\delta_{\text{H}} = 5.42$ ppm und $^1\text{J}(\text{PH}) = 415.62$ Hz den entsprechenden Werten für **2**. Die ¹³C-NMR-Spektren beider Verbindungen (Tab. 1) zeigen jeweils vier Dubletts, die Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{PC})$ beträgt 41.18 Hz (**3**) bzw. 56.29 Hz (**4**). Das Massenspektrum von **3** zeigt das Molekülion bei m/z 334 sowie als Basispeak das 1-Adamantylkation bei m/z 135. Das mit Hilfe der EI-Methode für **4** aufgenommene Massenspektrum zeigt kein Molekülion, signifikant ist allein der Peak bei m/z 135.

Ähnlich verläuft die Reaktion von elementarem Selen mit **1**: es bildet sich Di-1-adamantylphosphinselenid **5**, welches allerdings nicht rein dargestellt werden

konnte, da es sich beim Versuch der Umkristallisation in schwarzes Selen und phosphorhaltige Verbindungen unbekannter Identität zersetzte.

Der δ_p -Wert liegt mit 61.82 ppm in dem auch für **2** und **3** beobachteten Bereich. Die Größe von $^1J(PSe)$ mit 691.97 Hz weist auf das Vorliegen einer P—Se-Doppelbindung hin.⁹ Die für das P—H-Proton ermittelten 1H -NMR-Parameter ($\delta_H = 5.04$, $^1J(PH) = 408.27$ Hz) sind erwartungsgemäß den entsprechenden Werten für **2** und **3** ähnlich. $\delta_H(PH)$ und $^1J(PH)$ nehmen von der Sauerstoffverbindung **2** zur Selenverbindung **5** hin ab. Das Massenspektrum von **5** zeigt das Molekülion bei m/z 382, der Basispeak ist bei m/z 135 zu beobachten.

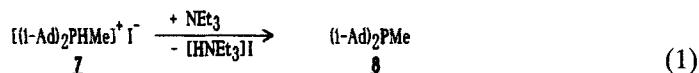
Des weiteren wurde **1** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylazid umgesetzt, wobei sich unter Abspaltung von elementarem Stickstoff Di-1-adamantylphosphinsäure-(*N*-trimethylsilylamid)-*N*-trimethylsilylimid **6** bildete.¹⁰

Verbindung **6** ist ein hochschmelzender, an Luft stundenlang stabiler, weißer Feststoff, schwerlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Der δ_p -Wert beträgt 24.77 ppm, liegt also in dem für λ^4 -Phosphorverbindungen üblichen Bereich.⁴ Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die beiden Trimethylsilylgruppen, die Resonanz des N—H-Protons ist bei $\delta_H = 1.22$ ppm zu beobachten. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 476, der Basispeak wird wiederum durch das 1-Adamantylkation bei m/z 135 hervorgerufen. Phosphorverbindungen dieses Typs besitzen aufgrund der drei reaktiven Zentren, der beiden Trimethylsilylgruppen und des aziden Protons, ein beträchtliches synthetisches Potential. Derartige Reaktionen wurden von Scherer *et al.* beschrieben.^{11,12}

Trotz der erheblichen sterischen Hinderung reagiert **1** mit Methyliodid bereits bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde in 93%iger Ausbeute zum entsprechenden Phosphoniumsalz **7**.

Die Verbindung zeigt $\delta_p = 28.37$ ppm, gegenüber dem Wert des Edukts **1** um ca. 10 ppm zu tiefem Feld verschoben. Auffällig ist die mit der Änderung der Koordinationszahl des Phosphoratoms von drei auf vier einhergehende Tieffeldverschiebung von $\delta_H(PH)$ bei **7** um etwa 3 ppm auf 5.70 ppm im Vergleich zum Edukt **1** ($\delta_H(PH) = 2.70$ ppm). Zudem nimmt $^1J(PH)$ im Vergleich zum freien Phosphin **1** um etwa 250 Hz auf 461.58 Hz zu. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Dubletts für die Kohlenstoffatome des 1-Adamantylkäfigs, das Kohlenstoffatom der Methylgruppe absorbiert bei -4.53 ppm als Dublett mit $^1J(PC) = 46.75$ ppm (Tab. 1).

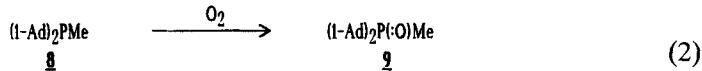
Das Phosphoniumsalz **7** reagiert mit Triethylamin in Toluol unter Abspaltung von HI als $[HNEt_3]I$ zum freien Phosphin **8** (Gl. 1):



Di-1-adamantylmethylphosphin **8** ist ein weißer, extrem oxidationsempfindlicher Feststoff, dessen Reindarstellung nicht gelang. Der δ_p -Wert von 7.99 ppm entspricht nahezu dem von Whitesides *et al.* für diese Verbindung ermittelten (8.4 ppm)¹³ und ist damit gegenüber dem von $(^4\text{Bu})_2PMe$ ¹⁴ um 2.4 ppm zu hohem Feld verschoben. Im 1H -NMR-Spektrum absorbiert die Methylgruppe bei $\delta_H = 0.90$ ppm als Singulett, eine Kopplung mit dem Phosphoratom tritt nicht auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die vier Resonanzen des Adamantylkäfigs zu erkennen, von denen die der Kohlenstoffatome C¹ und C³ zu Dubletts aufgespalten sind

(Tab. 1). Die Methylgruppe in **8** absorbiert gegenüber der in **7** um ca. 11 ppm tieffeldverschoben bei 5.61 ppm. $^1J(\text{PC})$ beträgt 58.95 Hz. Das EI-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 316 sowie wieder das 1-Adamantylkation als Basispeak bei m/z 135.

Beim Kontakt mit Luft geht **8** unter erheblicher Wärmeentwicklung in das entsprechende tertiäre Phosphinoxid **9** über (Gl. 2):



Röhrt man eine Lösung von **8** in Toluol an der Luft, so ist diese Reaktion nach 2 h vollständig abgelaufen. Di-1-adamantylmethylphosphinoxid ist ein weißer hochschmelzender Feststoff, mit $\delta_{\text{P}} = 52.72$ ppm ($(^3\text{Bu})_2\text{P}(\text{:O})\text{Me}$: 60 ppm¹⁵). Die Protonen der Methylgruppe absorbieren im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.22 ppm als Dublett mit $^2J(\text{PH}) = 10.69$ Hz. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Doublets für die Kohlenstoffatome C¹ und C³ der 1-Adamantylgruppe sowie zwei Singulets für C² und C⁴ (Tab. 1). Die Methylgruppe absorbiert bei $\delta_{\text{C}} = 5.49$ ppm mit $^1J(\text{PC}) = 59.19$ Hz. Im Massenspektrum von **9** sind das Molekülion bei m/z 332 und der Basispeak bei m/z 135 auszumachen.

Die Knüpfung einer P—P-Bindung durch Umsetzung von **1** mit 4,5-Benzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-phosphol¹⁶ unter Zusatz von Triethylamin als Base gelang nicht. Nach siebentätigem Röhren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale der Edukte.

Umsetzungen von (1-Ad)₂PH **1** mit Metallcarbonylen sind von uns bereits an anderer Stelle beschrieben worden.¹⁷

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeitsbedingungen entsprechen den in Lit.¹⁸ angegebenen. Die verwendeten Ausgangsverbindungen waren im Handel erhältlich bzw. am Institut vorhanden, (1-Ad)₂P(:O)Cl wurde nach Lit.¹ dargestellt.

*Umsetzung von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid mit Lithiummalanat; Darstellung von Di-1-adamantylphosphin **1**.* Zu einer auf – 60°C gekühlten Suspension von 80.0 g (0.227 mol) (1-Ad)₂P(:O)Cl in 1.6 l THF wurden innerhalb von 3 h 50 g (1.317 mol) LiAlH₄ in Portionen von jeweils 5 g gegeben, wobei die Suspension anfangs stark aufschäumte. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und 16 h röhren. Dann wurden weitere 15 g (0.395 mol) LiAlH₄ zugegeben und bei RT weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde mit 1.5 l eiskalter 0.1 N H₂SO₄ vorsichtig hydrolysiert, die Phasen getrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des MgSO₄ wurde das THF am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert und der verbliebene weiße Feststoff i. V. (0.1 mm Hg) getrocknet.

Ausbeute: 59.04 g (86%). Fp.: 134°C.

C₂₀H₃₁P (302.44).

– ^1H NMR (CDCl₃): $\delta = 1.55\text{--}1.93$ [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 2.70 [d, $^1J(\text{PH}) = 209.1$ Hz, 1 H, PH]. – ^{31}P NMR (CDCl₃): $\delta = 18.23$ [s]. – MS (70 eV): m/z (%) = 302 (4) [M⁺], 135 (100) [1-Ad⁺].

*Umsetzung von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid mit Silicochloroform HSiCl₃; Darstellung von Di-1-adamantylphosphin **1**.* Zu einer Suspension von 5.34 g (0.0151 mol) (1-Ad)₂P(:O)Cl in 40 ml Toluol wurden bei RT 15 g (0.111 mol) HSiCl₃ gegeben und das Gemisch 11 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. (0.1 mm Hg) entfernt, der verbliebene weiße Feststoff zweimal mit jeweils 15 ml Ether gewaschen und dann i. V. (0.1 mm Hg) getrocknet. Die Verbindung wurde anhand ihrer ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten identifiziert.

Ausbeute: 4.25 g (93%). Fp.: 133°C.

Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit Wasserstoffperoxid (30%ig in Wasser); Darstellung von Di-1-adamantylphosphinoxid 2. Zu einer Lösung von 3.02 g (0.01 mol) 1 in 80 ml Toluol wurden bei – 10°C innerhalb von 5 min tropfenweise 10 ml 30%ige wässrige H₂O₂-Lösung gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 1 h. Dann wurden die Phasen getrennt und von der organischen Phase das Lösungsmittel bei 0.1 mm Hg entfernt, wobei 2 als weißer Feststoff ³¹P-NMR-spektroskopisch rein zurückblieb.

Ausbeute: 3.16 g (99.3%). Fp.: 251°C.

C₂₀H₃₁OP (318.44).

—¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.53–1.94 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 5.59 [d, ¹J(PH) = 27.06 Hz, 1 H, P(:O)H]. —³¹P NMR (CDCl₃): δ = 60.23 [s]. — MS (70 eV): m/z (%) = 318 (18) [M⁺], 135 (100) [1-Ad⁺].

Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit elementarem Schwefel; Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsulfid 3 und Di-1-adamantylldithiophosphinsäure 4. Ein Gemisch von 1.71 g (5.65 mmol) 1, 0.185 g (5.8 mmol) S₈ und 2 ml Pyridin in 70 ml Toluol wurde 14 h bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bei 0.1 mm Hg entfernt, der Rückstand mit 60 ml Ethanol aufgekocht und heiß filtriert, wobei 1.24 g (65.6%) 3 als hellbrauner Feststoff (Fp.: 142°C) zurückblieben. Das Filtrat wurde mit 0.2 g (6.2 mmol) S₈ und 2 ml Pyridin versetzt und 48 h bei RT gerührt. Danach wurde überschüssiger Schwefel abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt (0.1 mm Hg) und der verbliebene Feststoff zweimal aus Toluol/Dichlormethan 1:5 umkristallisiert, wobei man 0.33 g (15.9%) 4 als hellgelben Feststoff (Fp.: 168°C) erhielt.

3: C₂₀H₃₁PS (334.50), gef.: C, 70.87; H, 9.46; S, 10.02; ber.: C, 71.81; H, 9.34; S, 9.59.

—¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.72–2.16 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 5.42 [d, ¹J(PH) = 415.62 Hz, 1 H, P(:S)H]. —³¹P NMR (CDCl₃): δ = 69.17 [s]. — MS (70 eV): m/z (%) = 334 (12) [M⁺], 135 (100) [1-Ad⁺].

4: C₂₀H₃₁PS₂ (366.57), gef.: C, 65.67; H, 8.86; ber.: C, 65.53; H, 8.52.

—¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.74–2.18 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 8.8 [s, 1 H, P(:S)SH]. —³¹P NMR (CDCl₃): δ = 103.48 [s]. — MS (70 eV): m/z (%) = 302 (>1) [M⁺ – 2 S], 135 (100) [1-Ad⁺].

Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit elementarem Selen; Bildung von Di-1-adamantylphosphinselenid 5. Ein Gemisch von 1.51 g (5.0 mmol) 1 und 0.45 g (5.7 mmol) schwarzes Selen in 70 ml Toluol wurde 72 h bei RT gerührt, wobei das Gemisch eine intensiv gelbe Farbe annahm. Anschließend ließ man von überschüssigem Selen absitzen und entfernte die überstehende Lösung mittels einer Spritze. Von dieser wurde die Lösungsmittel i. V. (0.1 mm Hg) bei RT ab kondensiert und der verbliebene gelbe Feststoff ¹H-, ³¹P-NMR- und massenspektroskopisch untersucht. Beim Versuch der Umkristallisation aus Ethanol zersetzte sich 5 in zahlreiche, nicht identifizierte phosphorhaltige Verbindungen und schwarzes Selen.

Rohausbeute: 1.25 g (65.8%). Fp.: 241°C.

C₂₀H₃₁PSe (381.40).

—¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.73–2.34 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 5.04 [d, ¹J(PH) = 408.27 Hz, 1 H, P(:Se)H]. —³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 61.82 [s, ¹J(PSe) = 691.97 Hz]. — MS (70 eV): m/z (%) = 382 (4) [M⁺], 135 (100) [1-Ad⁺].

Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit Trimethylsilylazid; Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsäure-(N-trimethylsilylamid)-N-trimethylsilylimid 6. Zu einer Suspension von 3.02 g (0.01 mol) 1 in 50 ml Toluol wurden bei RT innerhalb von 10 min 5 g (0.043 mol) Me₃SiN₃ getropft und das Gemisch 72 h unter Rückfluß erhitzt wobei, beginnend nach 2 h, das Ausfallen eines weißen Feststoffes zu beobachten war. Anschließend ließ man auf RT abkühlen, filtrierte den weißen Niederschlag (6) ab und kühlte das Filtrat auf – 18°C, wobei weiteres 6 ausfiel und abfiltriert wurde. Die vereinigten Niederschläge wurden zweimal mit jeweils 20 ml Ether gewaschen und bei 0.1 mm Hg i. V. getrocknet.

Ausbeute: 4.24 g (88.9%). Fp.: > 250°C.

C₂₆H₄₉N₂Si₂P (476.83), gef.: C, 65.39; H, 10.48; N, 6.28; ber.: C, 65.49; H, 10.36; N, 6.28.

—¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.03 [s, 9 H, NHSi(CH₃)₃], 0.16 [s, 9 H, P(:NSi(CH₃)₃)], 1.22 [s, 1 H, NH], 1.68–1.95 [m, 30 H, C₁₀H₁₅]. —³¹P NMR (CDCl₃): δ = 24.77 [s]. — MS (70 eV): m/z (%) = 476 (22) [M⁺], 461 (44) [M⁺ – CH₃], 404 (8) [M⁺ – Si(CH₃)₃ + 2 H], 389 (10) [M⁺ – Si(CH₃)₃ – CH₃ + 2 H], 135 (100) [1-Ad⁺].

Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit Methyliodid; Darstellung von Di-(1-adamantyl)methylphosphoniumiodid 7. Zu einer Lösung von 3.02 g (0.01 mol) 1 in 80 ml Toluol wurden bei

Raumtemperatur 4 g (0.028 mol) Methyliodid getropft und 24 h gerührt. Nach 10 min begann ein weißer Niederschlag auszufallen. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml Ether gewaschen und bei 0.1 mm Hg i. V. getrocknet.

Ausbeute: 4.13 g (93%). Fp.: > 240°C.

$C_{21}H_{34}IP$ (444.37), gef.: C, 56.50; H, 8.02; P, 6.98; ber.: C, 56.76; H, 7.71; P, 6.97.

— 1H NMR (CD_3CN): δ = 1.73 [dd, $^2J(PH)$ = 13.12 Hz, $^3J(HH)$ = 6.04 Hz, 3 H, PCH_3], 1.77–2.12 [m, 30 H, $C_{10}H_{15}$], 5.70 [dq, $^1J(PH)$ = 461.58 Hz, $^3J(HH)$ = 6.10 Hz, 1 H, PH]. — ^{31}P NMR (CD_3CN): δ = 28.37 [s].

Umsetzung von Di-1-adamantylmethylphosphoniumiodid 7 mit Triethylamin; Darstellung von Di-1-adamantylmethylphosphin 8. Zu einer Lösung von 10 g (0.10 mol) Triethylamin in 50 ml sorgfältig entgastem Toluol wurden bei –50°C 2.22 g (0.005 mol) 7 gegeben und das Gemisch 8 h gerührt, wobei man es binnen 1 h auf RT kommen ließ. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. (0.1 mm Hg) entfernt, wonach 8 als weißer Feststoff zurückblieb. Bei der Umkristallisation von 8 kam es trotz sorgfältigem Entgasen des Lösungsmittels (Ethanol) stets zur Bildung des Oxidationsproduktes 9.

Ausbeute (Rohprodukt): 1.36 g (86%).

$C_{21}H_{33}P$ (316.47).

— 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 [s, 3 H, PCH_3], 1.71–2.02 [m, 30 H, $C_{10}H_{15}$]. — ^{31}P NMR ($CDCl_3$): δ = 7.99 [s]. — MS (70 eV): m/z % = 316 (22) [M^+], 135 (100) [1-Ad $^+$].

Umsetzung von Di-1-adamantylmethylphosphin 8 mit Luftsauerstoff; Darstellung von Di-1-adamantylmethylphosphinoxid 9. Eine Lösung von 0.98 g (3.0 mmol) 8 in 50 ml Toluol wurde bei RT 2 h an der Luft gerührt, wobei 8 unter anfänglich deutlicher Wärmeentwicklung zu 9 oxidiert wurde. Danach wurde das Lösungsmittel i. V. (0.1 mm Hg) entfernt und der verbliebene weiße Feststoff aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.57 g (57%). Fp.: 155°C (Zers.).

$C_{21}H_{33}OP$ (332.47), gef.: C, 75.41; H, 9.84; ber.: C, 75.87; H, 10.00.

— 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 1.22 [d, $^2J(PH)$ = 10.69 Hz, 3 H, PCH_3], 1.74–2.00 [m, 30 H, $C_{10}H_{15}$]. — ^{31}P NMR ($CDCl_3$): δ = 52.72 [s]. — MS (70 eV): m/z % = 332 (8) [M^+], 135 (100) [1-Ad $^+$].

Versuch der Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin 1 mit 4,5-Benzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-phosphol. Ein Gemisch von 1.51 g (0.005 mol) 1, 0.88 g (0.005 mol) 4,5-Benzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-phosphol und 0.8 g (0.008 mol) Triethylamin in 80 ml Toluol wurde bei RT 7 d gerührt. Ein danach aufgenommenes ^{31}P NMR-Spektrum zeigte lediglich die Eduktsignale.

DANKSAGUNG

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL AG, DEGUSSA AG und HOECHST AG für Chemikalienspenden und dem Fonds der chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. B. I. No, Yu. L. Zotov und V. N. Karev, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1795 (1990).
2. H. Fritzsche, U. Hasseroth und F. Korte, *Chem. Ber.*, **98**, 1681 (1965).
3. H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, **99**, 1134 (1966).
4. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in “Topics in Phosphorus Chemistry,” Hrsg. M. Grayson und E. J. Griffith, Bd. 5, S. 227 ff; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1970); L. Maier, P. J. Diel und J. C. Tebby in “Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data,” ed. John C. Tebby, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1991, chapter 6 pp. 127–132.
5. S. O. Grim, A. W. Yankowsky, S. A. Bruno, W. J. Bailey, E. F. Davidoff und T. J. Marks, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 497 (1970).
6. L. C. Thomas, “The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Chemistry,” S. 73 ff; Academic Press, London, New York, San Francisco (1974).
7. V. I. Dmitriev und B. V. Timokhin, *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 1533 (1978).

8. V. L. Foss, P. L. Khukmisterov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1063 (1982).
9. H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, in "NMR of Newly Accessible Nuclei," Hrsg. P. Laszlo, Bd. 2, S. 287 f; Academic Press, New York, London, Paris, San Diego, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1983).
10. K. L. Paciorek und R. H. Kratzer, *J. Org. Chem.*, **31**, 2426 (1966).
11. O. J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, **101**, 4184 (1968).
12. O. J. Scherer, G. Schnabl und Th. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **449**, 167 (1979).
13. M. Hackett und G. M. Whitesides, *Organometallics*, **6**, 403 (1987).
14. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 2466 (1981).
15. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1086 (1982).
16. L. Anschütz, W. Broeker R. Neher und A. Ohnheiser, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **76**, 218 (1943).
17. J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Polyhedron*, **12**, 000 (1993).
18. J. R. Goerlich, J. V. Weiss, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 223 (1992).