

Alkylsubstituierte Diphosphinomethane: Gemischte Cl/*t*-Bu- und Me/CH₂SiMe₃- Derivate [1]

Alkyl Substituted Diphosphinomethanes:
Mixed Cl/*t*-Bu and Me/CH₂SiMe₃
Derivatives [1]

Hans H. Karsch

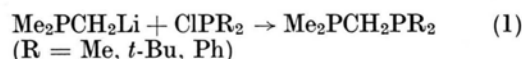
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **38b**, 1027–1030 (1983);
eingegangen am 25. April 1983

Diphosphinomethanes, NMR Spectra

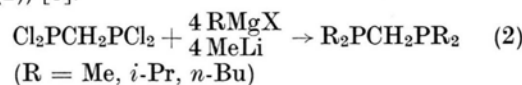
The syntheses of (*t*-Bu)₂PCH₂P(*t*-Bu)₂ and (PhO)₂PCH₂P(Oph)₂ and an improvement of the synthesis of Me₂PCH₂PMe₂ are described. Mixed Me/CH₂SiMe₃ and Cl/*t*-Bu diphosphinomethane derivatives are characterized by means of NMR spectroscopy.

Wir berichteten vor einiger Zeit über die erstmalige Darstellung von alkylsubstituierten Diphosphinomethanen. Von den drei angegebenen Verfahren ist dabei folgendes Reaktionsprinzip am breitesten anwendbar (Gl. (1)) [2].

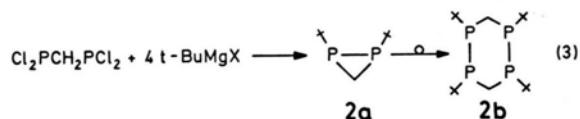


Auf diesem Weg gelang auch die Darstellung von Me(Ph)PCH₂P(Ph)Me [3]. Alternative Verfahren für derartige Verbindungen fanden S. O. Grim *et al.* [4] und R. Appel *et al.* [5].

Von Fild *et al.* [6] und Lutsenko *et al.* [7] wurde ein Weg beschrieben, der nochmals eine weitergehende Variation der Substituenten R ermöglicht (Gl. (2)) [8].



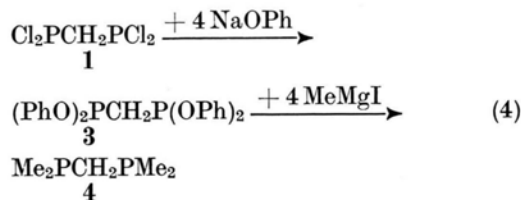
Im Falle R = *t*-Bu wurde jedoch nicht das erwartete (*t*-Bu)₂PCH₂P(*t*-Bu)₂, sondern **2** isoliert (Gl. (3)) [9].



Ergebnisse

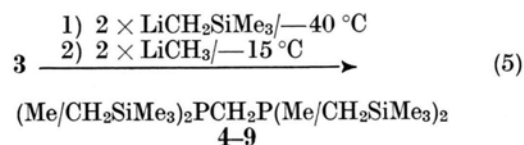
Me₂PCH₂PMe₂ (**4**) ist nach Gl. (2) nach unseren [10] und anderen Untersuchungen [11] nur in

mäßigen Ausbeuten zugänglich. Ein Umweg über **3** führt jedoch – ähnlich wie bei der Darstellung von PMe₃ über P(OPh)₃ [12] – zu einer Erhöhung der Ausbeute auf über 70% (Gl. (4)).



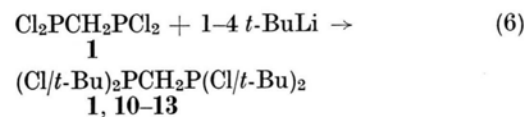
Das Zwischenprodukt **3** läßt sich als viskose, gelbliche Flüssigkeit isolieren.

Die Verbindung **3** ist auch das geeignete Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Tetraalkyldiphosphinomethane. Dabei war für uns vor allem der mögliche orientierende Effekt unterschiedlich raumbeanspruchender Alkylgruppen von Interesse. Hierzu wurde **3** nacheinander mit 2 Äquivalenten LiCH₂SiMe₃ (–40 °C) bzw. LiCH₃ (–15 °C) umgesetzt. Nach Gl. (5) wird ein Gemisch aller 6 möglicher, gemischt Me/CH₂SiMe₃-substituierter Diphosphinomethane erhalten, auf dessen vollständige Auftrennung verzichtet wurde.



Die Gemische wurden statt dessen mittels Massenspektrometrie und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert (s. Tab. I). Das Ergebnis zeigt, daß in diesem System praktisch kein orientierender Einfluß des CH₂SiMe₃-Substituenten wirksam wird.

Eine solche Orientierung kommt hingegen im System Cl/*t*-Bu zum Tragen. Zwar werden bei der Umsetzung von Cl₂PCH₂PCl₂ (**1**) mit 1–4 Äquivalenten *t*-BuLi ebenfalls Gemische isoliert (auch hier wurde auf eine Auftrennung verzichtet), doch fehlt insbesondere das „asymmetrische“ Substitutionsprodukt (*t*-Bu)₂PCH₂PCl₂ (Gl. (6)).



Bei der Umsetzung mit 4 Äquivalenten *t*-BuLi wird auch **2** in wechselnden (kleinen) Mengen gebildet. Im Unterschied zu der analogen, von Lutsenko *et al.* beschriebenen Reaktion nach Gl. (3) konnten wir aber als Hauptprodukt (*t*-Bu)₂PCH₂P(*t*-Bu)₂ (**13**) – eine farblose Flüssigkeit – nachweisen und rein isolieren [13]. Die Verwendung des Organolithium- anstelle des Grignard-reagens ermöglicht auch den Nachweis und die

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (C_6D_6 , $+30^\circ\text{C}$, H_3PO_4 ext.) der Diphosphinomethane **1**–**13**^a.

Verbindung	Nr.	δP_A	δP_B	$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
	3 ^b		+ 194,2	–
	4		– 55,7	–
	5	– 49,8	– 57,3	94,6
	6	– 43,6	– 57,4	97,7
	7		– 50,3	–
	8	– 44,1	– 50,2	102,2
	9		– 56,5	–
	1 ^c		+ 174,7	–
	10	+ 185,3	+ 107,2	101
	11 ^d		+ 114,8	–
	12	+ 125,4	+ 13,9	137,3
	13		+ 20,5	–
[^t BuPCH ₂ P ^t Bu]	2 a ^e		– 169,3	–
[^t BuPCH ₂ P ^t Bu] ₂	2 b ^e		– 26,7	–

^a (Si) = CH_2SiMe_3 ; ^b in CDCl_3 ; ^c z. Vergl., s. Lit. [7]; ^d z. Vergl., s. Lit. [8]; ^e z. Vergl., s. Lit. [9].

spektroskopische Charakterisierung der unsymmetrischen Derivate **10** und **12**. **11** wurde bereits beschrieben [8].

Weder bei **11** noch bei **7** lassen sich NMR-spektroskopisch Racemat- bzw. Meso-form unterscheiden; auch wird bei **10** und **12** im ^1H -NMR-Spektrum nicht die erwartete Diastereotopie der Methylenprotonen gefunden. Ansonsten entsprechen die spektroskopischen Daten den Erwartungen. Die Darstellung von **13** ist aus komplexchemischer Sicht deshalb interessant, weil damit ein zwar raumerfüllender, aber (am Methylenkohlenstoff) metallischer [14] Vierringchelatlignand zur Verfügung steht. **10**–**12** sind zur Darstellung von gemischt substituierten Diphosphinomethanen und **11** insbesondere für Ringschlußreaktionen geeignet [10].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

1. Bis(diphenoxyphosphino)methan (**3**)

a) Zu 3,0 g $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCl}_2$ [7] (13,8 mmol) in 50 ml Ether/5 ml $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wird eine Lösung von 5,2 g Phenol (55,2 mmol) in 30 ml Ether bei -30°C unter Rühren zugetropft. Man läßt erwärmen und rührt noch 2 h. Dann wird filtriert und die leicht flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Es bleibt ein blaßgelbes Öl zurück, 4,2 g (68%).

b) Zu 3,0 g $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCl}_2$ [7] (13,8 mmol) in 50 ml THF wird portionsweise 6,4 g (55,2 mmol) festes

Tab. II. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (C_6D_6 , + 30 °C, TMS ext.) der Diphosphinomethane **1**, **3**, **10**, **11**, **12**, **13**.

Verbindung	Nr.	^1H δCH_2 [$^2J(\text{P}_A/\text{P}_B\text{H})$]	$\delta\text{P}_A\text{CCH}_3$ [$^3J(\text{P}_A\text{H})$; N ^b]	$\delta\text{P}_B\text{CCH}_3$ [$^3J(\text{P}_B\text{H})$; N ^b]	^{13}C δCH_2 [$^1J(\text{P}_A/\text{P}_B\text{C})$]	δPCCH_3 [$^1J(\text{PC})$, N ^b]	δPCCCH_3 [$^2J(\text{PC})$, N ^b]
	3 ^a	3,21 t [9,0]	—	—	38,94 t [37,2/37,2]	—	—
	1 ^c	4,43 t [16,8]	—	—	55,12 t [67,1/67,1]	—	—
	10	2,66 d,d [17,6/8,8]	—	0,84 [14,6]	—	—	f
	11 ^d	2,38 t [9,3/9,3]	1,10 „t“ [N = 14,5]	1,10 „t“ [N = 14,5]	45,64 t [57,6/57,6]	33,95 „t“ [N = 98,6]	24,98 „t“ [N = 18,4]
	12	2,01 d [9,3/0]	1,27 d [12,2]	1,28 d [11,6]	—	—	f
	13	1,66 t [1,6/1,6]	1,25 „t“ [N = 11,1]	1,25 „t“ [N = 11,1]	13,15 t [38,1/38,1]	32,58 „t“ [N = 23,4]	30,31 „t“ [N = 16,6]
	— ^e	1,55 dd [3,0/1,2]	—	1,43 d [11,2]	25,29 dd [19,5/39,0]	32,04 dd [26,8 ^g]	30,63 d [14,6]

^a In CDCl_3 ; ^1H : $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7,69$ m; ^b N = Abstand der äußeren Linien im symmetrischen Pseudotriplett „t“ der Spinsysteme $\text{X}_9\text{AA}'\text{X}'_9$ (^1H) bzw. $\text{AA}'\text{X}$ (^{13}C); ^c z. Vergl. s. Lit. [7]; ^d z. Vergl. s. Lit. [8]; ^e z. Vergl. s. Lit. [2]; ^f nicht gemessen; ^g $^3J(\text{P}_B\text{CP}_A\text{CCH}_3) = 7,3$.

Natriumphenolat bei -30 °C dazugegeben. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit wäßriger NH_4Cl -Lösung/Ether aufgearbeitet. Nach dem Trocknen der Etherlösung und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt wie bei a) ein schwer flüchtiges Öl, 5,9 g (95%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2$ (448,4)

Ber. C 66,97 H 4,95,
Gef. C 65,73 H 4,78.

2. Darstellung von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (**4**) nach Gl. (4)

3,0 g **3** (6,7 mmol) in 50 ml Ether werden bei -30 °C unter Rühren zu 100 ml einer CH_3MgI -Lösung (aus 0,95 g CH_3I und 165 mg Mg) langsam getropft. Man rührt noch 1 h, dann wird wie üblich hydrolytisch aufgearbeitet. Durch Destillation (60 °C/15–20 Torr) erhält man 750 mg **4** (82%).

3. Reaktion von **3** mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ und LiCH_3 nach Gl. (5)

Zu 10,0 g **3** (22,3 mmol) in 70 ml Ether werden nacheinander 45 ml 1 N $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ -Lösung (Pentan) bei -40 °C und 30 ml 1,5 N LiCH_3 -Lösung (Ether) bei -15 °C unter Rühren getropft. Man

läßt 2 h bei Raumtemperatur nachrühren, dann wird hydrolytisch aufgearbeitet. Die Destillation bei 10^{-2} Torr liefert eine farblose Flüssigkeit, die NMR-spektroskopisch als Gemisch aus **4–9** zu identifizieren ist (**4**: 5%, **5**: 4%, **6**: 19%, **7**: 22%, **8**: 41%, **9**: 9%). Durch fraktionierte Destillation des Gemisches lassen sich die Einzelkomponenten anreichern, deren NMR-spektroskopische Zuordnung durch das jeweilige Massenspektrum (30 °C/70 eV) [15] – es wird für **4–9** jeweils der Molpeak gefunden – zusätzlich überprüft wird.

4. Reaktion von $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$ (**1**) mit *t*-BuLi nach Gl. (6); Darstellung von Bis(ditertiärbutylphosphino)methan (**13**)

a) Zu 5,0 g $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCL}_2$ (23,0 mmol) in 60 ml Ether werden a) 15,7; b) 31,3; c) 47,0; d) 62,7 ml 1,5 N *t*-BuLi/Hexan bei -30 °C zugetropft. Man läßt jeweils auf Raumtemperatur kommen, rührt noch 1 h und filtriert die Lösung. Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Destillation des Rückstandes ergibt eine gelbliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung NMR-spektroskopisch ermittelt wurde. Eine Anreicherung der jeweils gewünschten Produkte durch fraktionierte Destillation ist zwar möglich, völlig rein wurden **10–12** aber nicht erhalten.

Einige weitere Produkte dieser Reaktionen konnten noch nicht identifiziert werden.

b) Bei analoger Arbeitsweise, aber mit 4,5 Äquivalenten 1,5 N *t*-BuLi (71 ml) und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung wird durch wiederholte Destillation bei 10^{-2} Torr eine farblose Flüssigkeit (3,3 g, 47%) mit schleppendem Siedebereich (80–105 °C) erhalten.

$C_{17}H_{38}P_2$ (304,4)

Ber. C 67,07 H 12,58,
Gef. C 66,20 H 11,99.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Auszugsweise vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Duke University, Durham N. C., USA 1981; s. auch: ACS Symposium Series **171**, 141 (1981), American Chemical Society, Washington D. C., 1981.
- [2] H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **32b**, 762 (1977).
- [3] I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 368.
- [4] S. O. Grim und J. D. Mitchell, *Inorg. Chem.* **16**, 1762, 1770 (1977).
- [5] R. Appel, K. Geisler und H.-F. Schöler, *Chem. Ber.* **112**, 648 (1979).
- [6] M. Fild, J. Heinze und W. Krüger, *Chem. Z.* **101**, 259 (1977).
- [7] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **47**, 707 (1977); *Zh. Obshechi. Khim.* **47**, 775 (1977).
- [8] A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **47**, 2451 (1977); *Zh. Obshechi. Khim.* **47**, 2689 (1977); Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **49**, 616 (1979); *Zh. Obshechi. Khim.* **49**, 712 (1979); Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Otkrytiya Izobret. Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* **1980**, 104; *CA* **93**, 239654y (1980); A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshechi. Khim.* **50**, 949, 1881 (1980); *CA* **93**, 71875v, 239536m (1980).
- [9] A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshechi. Khim.* **50**, 689 (1980); *CA* **93**, 168342g (1980).
- [10] H. H. Karsch, noch unveröffentlicht.
- [11] S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Angew. Chem.* **94**, 368 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 376 (1982).
- [12] H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **4**, 149 (1974).
- [13] **13** wurde inzwischen auch von anderer Seite auf dem hier beschriebenen Weg dargestellt: L. Weber, persönliche Mitteilung.
- [14] Siehe hierzu: H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, Manuskript eingereicht.
- [15] Wir danken Dr. F. R. Kreißl für diese Messungen.