

## Acyl- und Alkylidenphosphane. XXXIII [1]

Lithoxy-methylidenphosphan · DME und -methylidinphosphan · 2 DME –  
Synthese und Struktur

G. Becker\*, W. Schwarz, N. Seidler und M. Westerhausen

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1991.

**Inhaltsübersicht.** Das aus Lithium-dihydrogenphosphid · DME<sup>1)</sup> und Ethylformiat im Molverhältnis 2 : 1 mit 87proz. Ausbeute isolierte, flüssige Lithium-formylphosphid · DME liegt als Lithoxy-methylidenphosphan · DME (**1**) mit einem an den Sauerstoff der Carbonylgruppe gebundenen, DME-komplexierten Lithium vor. Nach Röntgenstrukturanalysen an kristallinen Derivaten [5, 6] dimerisieren Verbindungen dieses Typs unter Ausbildung eines viergliedrigen Li—O—Li—O-Ringes; die Auswertung der NMR-Spektren ergibt für die an der P=C-Gruppe E- und Z-konfigurierten Isomeren ( $\delta^1\text{H}-\text{P}$ : 3,87 u. 4,49;  $^1\text{J}_{\text{HP}}$ : 150,8 u. 136,5;  $\delta^1\text{H}-\text{C}$ : 11,4 u. 10,05;  $^2\text{J}_{\text{HP}}$ : 6,1 u. 81,2;  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 6,6 u. 13,9;  $\delta^{31}\text{P}$ : 38,6 u. 8,8;  $\delta^{13}\text{C}=\text{P}$ : 225,0 u. 215,4 ppm;  $^1\text{J}_{\text{C}=\text{P}}$ : 41,2 u. 65,0 Hz) des in 1,2-Dimethoxyethan gelösten Acylphosphids **1** ein Molverhältnis von 1,86 : 1.

Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 1,6 THF<sup>1)</sup> setzt

sich in 1,2-Dimethoxyethan mit Dimethylcarbonat im Überschuß nach einem bisher nicht völlig geklärten Mechanismus zu Lithoxy-methylidinphosphan · 2 DME (**2**) um. Die auch aus Lithium-dihydrogenphosphid · DME zugängliche Verbindung **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  { $a = 880,6(2)$ ;  $b = 1296,6(2)$ ;  $c = 1267,4(2)$  pm;  $\beta = 96,07(2)^\circ$  bei  $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $Z = 4$ }. Nach der Röntgenstrukturanalyse ( $R_w = 0,052$ ) weist der zu 155,5 pm bestimmte P—C-Abstand einen für die Dreifachbindung typischen Wert auf, während der C—O-Abstand mit 119,8 pm gegenüber dem für eine Einfachbindung gültigen Standard von 139 pm stark verkürzt ist. Mit Winkeln von  $178,5^\circ$  und  $170,7^\circ$  am Kohlenstoff- und Sauerstoffatom ist das  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Li}$ -Fragment erwartungsgemäß linear. Charakteristische NMR-Daten sind:  $\delta^{31}\text{P} - 384,2$ ;  $\delta^{13}\text{C} 166,6$  ppm;  $^1\text{J}_{\text{C}=\text{P}} 41,5$  Hz.

## Acyl- and Alkylidenephosphines. XXXIII

Lithoxy-methylidenephosphine · DME and -methylidynephosphine · 2 DME –  
Syntheses and Structures

**Abstract.** Lithium dihydrogenphosphide · DME<sup>1)</sup> and ethyl formate in a molar ratio of 2 : 1 react in 1,2-dimethoxyethane to give liquid lithium formylphosphide · DME in 87% yield. Since lithium complexed by the chelate ligand DME is bound to the oxygen atom of the carbonyl group, the compound has to be considered as lithoxy-methylidenephosphine · DME (**1**). According to x-ray structure analyses of crystalline derivatives [5, 6], molecules of this type dimerize forming a four membered Li—O—Li—O ring. Characteristic nmr-data show the presence of an E- and Z-isomer ( $\delta^1\text{H}-\text{P}$ : 3.87 and 4.49;

$^1\text{J}_{\text{HP}}$ : 150.8 and 136.5;  $\delta^1\text{H}-\text{C}$ : 11.4 and 10.05;  $^2\text{J}_{\text{HP}}$ : 6.1 and 81.2;  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 6.6 and 13.9;  $\delta^{31}\text{P}$ : 38.6 and 8.8;  $\delta^{13}\text{C}=\text{P}$ : 225.0 and 215.4 ppm;  $^1\text{J}_{\text{C}=\text{P}}$ : 41.2 and 65.0 cps); in 1,2-dimethoxyethane an E : Z ratio of 1.86 : 1 is found.

In a similar reaction of lithium bis(trimethylsilyl)phosphide · 1.6 THF<sup>1)</sup> with excess dimethyl carbonate lithoxy-methylidynephosphine · 2 DME (**2**) is formed via an up to now poorly understood mechanism. The compound can also be prepared from lithium dihydrogenphosphide · DME; it crystallizes in the monoclinic space group  $\text{P}2_1/n$  { $a = 880.6(2)$ ;  $b = 1296.6(2)$ ;  $c = 1267.4(2)$  pm;  $\beta = 96.07(2)^\circ$  at  $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $Z = 4$ }. An x-ray structure analysis ( $R_w = 0.052$ ) gives a P—C distance of 155.5 pm which is typical for a triple bond. The C—O bond length of 119.8 pm, however, is

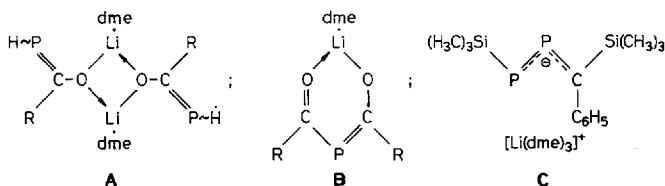
<sup>1)</sup> 1,2-Dimethoxyethan (DME; dme); Tetrahydrofuran (THF; thf); Tetramethylsilan (TMS); Lösungsmittel (L.M.).

extremely short compared to the standard value of a single bond (139 pm). Angles of 178.5° and 170.7° at the carbon and oxygen correspond with the expected linear configuration of the  $P\equiv C-O-Li$  backbone of the molecule. Characteristic nmr-data are as follow:  $\delta^{31}P$  -384.2;  $\delta^{13}C$  166.6 ppm;  $^1J_{C=P}$  41.5 cps.

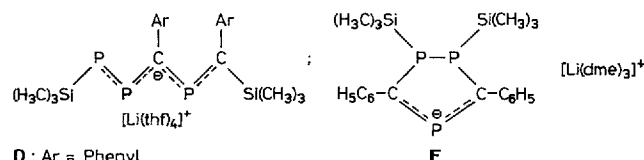
## Einleitung

Lithium-dihydrogen- [2, 3] und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME<sup>1)</sup> [3, 4] setzen sich mit Carbonsäurechloriden oder -estern in Abhängigkeit vom Substituenten R im Acylrest und den gewählten Bedingungen zu einer bemerkenswerten Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen mit niederkoordinierten Phosphoratomen um.

Aus der Reaktion dieser Acylderivate mit Lithiumdihydrogenphosphid · DME im Molverhältnis 1 : 2 lassen sich die dimeren, als Alkyldenphosphane zu formulierenden Lithiummonoacylphosphide · DME (**A**) isolieren [5, 6]. Bei Vorgabe eines Molverhältnisses von 2 : 3 erhält man Lithiumdiacylphosphide · DME (**B**), wobei auch Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid · DME eingesetzt werden kann [1, 7–9].



Die Umsetzungen von Benzoesäure-ethylester mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid · DME nehmen aber insofern einen völlig andersartigen Verlauf, als hierbei intermediär Phenylmethylidnphosphan entsteht. Bei einem Molverhältnis von 1 : 3 läßt sich Lithium-3-phenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphapropenid · 3 DME (**C**) gewinnen [10]; mit äquimolaren Mengen entsteht unter Zyklisierung des wohl intermediär gebildeten, aber bisher nicht isolierbaren Lithium-3,5-diphenyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphapentadienids (**D**) in befriedigender Ausbeute Lithium-3,5-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphospholenid · 3 DME (**E**) [5, 10]. Verbindung **D'** konnten wir als das mit vier Molekülen THF<sup>1)</sup> pro Formeleinheit kristallisierende 3,5-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-Derivat aus der entsprechenden Reaktion mit 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid



**D**: Ar = Phenyl  
**D'**: Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl

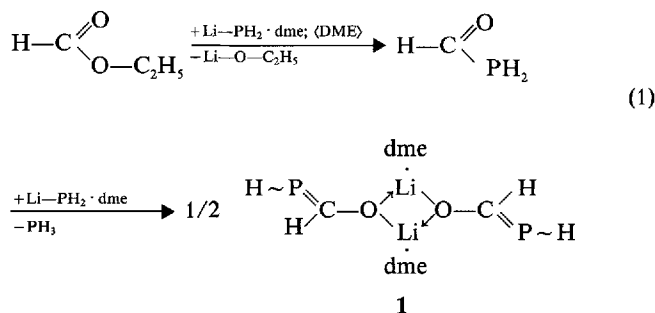
**Key words:** Lithoxy-methylidnephosphine · DME; lithium formyl-phosphide · DME; E/Z-configuration; lithoxy-methylidynephosphine · 2 DME; P—C double and triple bond; x-ray structure analysis

im Molverhältnis 2 : 3 erhalten [11]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die ähnliche Darstellung des Lithium-3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphospholids · 3 DME [5] verwiesen.

Vor diesem präparativen Hintergrund stellte sich uns die Frage, in welcher Weise einfache Verbindungen wie Ethylformiat und Dimethylcarbonat reagieren.

## Synthese und Charakterisierung des E/Z-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidnphosphans (**1**)

Lithiumdihydrogenphosphid · DME und Ethylformiat im Molverhältnis 2 : 1 setzen sich in 1,2-Dimethoxyethan beim Erwärmen des Ansatzes von -45 auf +20 °C langsam zu Lithiumformylphosphid um. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus nehmen wir an, daß nach einem nukleophilen Angriff des Phosphid-Anions am Carbonyl-Kohlenstoffatom die Alkoxy-Gruppe substituiert wird und daß das dabei gebildete, im Vergleich zu Phosphorwasserstoff acidere Formylphosphan über einen Lithium-Wasserstoff-Austausch sofort weiterreagiert. Allerdings geht Lithium nicht mit Phosphor, sondern im Sinne des Pearson-Konzeptes mit Sauerstoff unter Ausbildung eines Alkyldenphosphans eine Bindung ein (Gl. (1)).



Das in 1,2-Dimethoxyethan verhältnismäßig schwerlösliche Lithiumethanolat läßt sich von der eingegangenen Lösung weitgehend abtrennen; nach der üblichen Aufarbeitung des Ansatzes bleibt Verbindung **1** als nicht weiter zu reinigendes, gelbliches Öl zurück. Wird der Gehalt an komplexierendem 1,2-Dimethoxyethan zu stark ernied-



Wert annimmt<sup>3)</sup>. Die  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten in den Z-Isomeren der Verbindungen **1** und **H** betragen hingegen nur 136,5 und 144,0 Hz, die entsprechenden  $^1J_{\text{C-P}}$  Werte in den E-Isomeren 41,2 und 50,0 Hz. Vom [1-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-2,2-dimethylpropyliden]phosphan [13] und -1-(2,4,6-trimethylphenyl)methyliden]phosphan [12] konnte nur das jeweilige Z-Isomer annähernd vollständig vermessen werden; die bisher zugänglichen Kopplungskonstanten fügen sich mit 143,0 bzw. 135,4 Hz für die  $^1J_{\text{HP}}$ -Werte und 74,0 Hz für den  $^1J_{\text{C-P}}$ -Parameter der erstgenannten Verbindung sehr gut ein. Die  $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungskonstante der Methyliden-Gruppe im E- und Z-Isomer von Verbindung **1** entspricht mit 154,8 bzw. 152,7 Hz der Erwartung.

Dimeres E/Z-[1-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methyliden]phosphan (**1**) zeigt eine überraschend hohe thermische Stabilität gegenüber Di- oder Oligomerisierung an der P=C-Gruppe. Auch die kürzlich von *Grobe* und Mitarb. [16] dargestellten Fluor(diorganylamino)methyliden- $\{H \sim P=C(F)NR_2\}$  sowie die im Arbeitskreis von *Markovskii* [23] synthetisierten Bis(diorganylamino)methylidenphosphane sind ähnlich beständig. Im Vergleich hierzu dimerisiert das bereits angesprochene E/Z-2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidenphosphan (**H**) im Laufe von etwa zwei Wochen zu einem 1,3-Diphosphetan [13, 24]. Auch das in unserem Arbeitskreis dargestellte E/Z-(Dimethylamino)methylidenphosphan  $H \sim P=C(H)N(CH_3)_2$  [25] reagiert innerhalb weniger Stunden bei +20 °C rasch weiter; Difluormethylidenphosphan [26] verhält sich ähnlich.

Wir führen die Beständigkeit von Verbindung **1** zum einen auf die sterische Abschirmung der P=C-Gruppe durch den voluminösen, aus zwei Sauerstoff- und zwei DME-komplexierten Lithiumatomen aufgebauten viergliedrigen Ring und die Ausbildung des elektronisch ausgewogenen Heteroallyl-Anions  $[H \sim P=C(H)-O]^-$  zurück. Beide Faktoren erschweren einen Angriff vor allem am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom. Versuche, das DME-komplexierte Lithiumatom am Sauerstoff durch Reaktion mit Chlortrimethylsilan oder Protonendonatoren [8] zu substituieren, führen zur vollständigen Zersetzung des P=C—O-Systems; 1-(Trimethylsiloxy)- $\{(H_3C)_3Si-O-CH=P \sim H\}$  und Hydroxymethylidenphosphan  $HO-CH=P \sim H$  (Enolform des Formylphosphans) waren bisher nicht nachzuweisen. Bemerkenswerterweise ist aber die  $H_2C$ -analoge Verbindung  $HO-CH=CH_2$  (Enolform des Acetaldehyds) bekannt und NMR-spektroskopisch eingehend charakterisiert worden [27].

### Synthese und Charakterisierung des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (**2**)

Bei der Reaktion von Lithium-dihydrogenphosphid · DME mit Dimethylcarbonat im Molverhältnis 2 : 1 hatten wir Gl. (1) entsprechend die Bildung des dimeren

[1-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-1-methoxy]methylidiphosphans erwartet, isolierten aber überraschenderweise Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphan  $P \equiv C-O-Li \cdot 2DME$  (**2**). Diese Verbindung stellt das Phosphor-Homologe des Lithiumcyanats dar, muß aber in Anbetracht der großen Ähnlichkeit von Alkylden- und Alkylidiphosphanen mit Alkenen und Alkinen [8] dem Lithium-ethinolat, dem am Sauerstoff lithinierten Enol-Tautomeren des Ketens [28–30], gegenübergestellt werden:

Lithium-Verb.	Wasserstoff-Verb.	zugeh. Tautomer
$P \equiv C-O-Li$	$P \equiv C-O-H$	$H-P=C=O$
$N \equiv C-O-Li$	$N \equiv C-O-H$	$H-N=C=O$
$H-C \equiv C-O-Li$	$H-C \equiv C-O-H$	$H_2C=C=O$

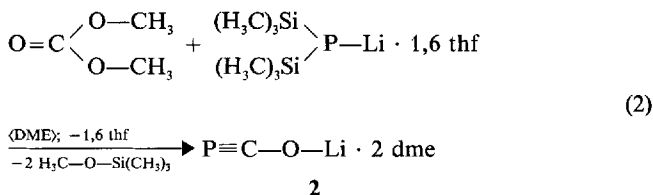
Da bei der Synthese von Lithium-diacylphosphiden · DME aus Carbonsäurechloriden nicht nur von Lithium-dihydrogenphosphid · DME, sondern auch vom entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-Derivat ausgegangen werden kann [8], wurde dieses Edukt in die anschließenden Bemühungen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen und des Molverhältnisses die Ausbeute an Verbindung **2** wesentlich zu erhöhen, einbezogen. Dabei zeigte sich, daß aus derartigen Ansätzen Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphan (**2**) besonders einfach und in größeren Mengen isoliert werden kann.

In 1,2-Dimethoxyethan vorgelegtes Dimethylcarbonat und im gleichen Solvens gelöstes Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 1,6 THF<sup>4)</sup> setzen sich bei –20 °C sofort unter Gelbfärbung des Ansatzes um. Erst nach einiger Zeit beginnt sich ein farbloser Festkörper abzuscheiden, der nach beendeter Reaktion abfiltriert und über die Protolyse mit schwerem Wasser, wobei NMR-spektroskopisch leicht identifizierbares  $d_1$ -Methanol entsteht, als Lithium-methanolat identifiziert wird. Die Lösung enthält nach Aussage der NMR-Spektren neben dem Hauptprodukt **2** und wenig Tris(trimethylsilyl)phosphan vor allem Methoxy-trimethylsilan. Beim Einengen des Ansatzes ändert sich die Farbe langsam nach rot. Da sich Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphan (**2**) unter Abgabe des komplexierenden Ethers leicht zersetzt, sollte man dabei die flüchtigen Anteile im Vakuum nicht vollständig, sondern nur bis auf einen geringen Rest entfernen. Aus dem gleichen Grund darf der Rückstand anschließend nicht mit reinem *n*-Pentan, sondern nur mit einem Lösungsmittelgemisch aus 1,2-Dimethoxyethan und *n*-Pentan aufgenommen werden. Beim Umkristallisieren scheidet sich dann Verbindung **2** in farblosen, quaderförmigen Kristallen ab; auch bei deren Isolierung führt zu starkes Evakuieren unter Rotbraunfärbung zur Zersetzung des Produktes. Aus diesem Grund konnten wir die kryoskopische Bestimmung der Molmasse in Benzol und eine Elementaranalyse nicht durchführen.

<sup>3)</sup> In diesem Zusammenhang sei auf Untersuchungen aus den Arbeitskreisen von *Grobe* [16] und *Markovskii* [22] verwiesen.

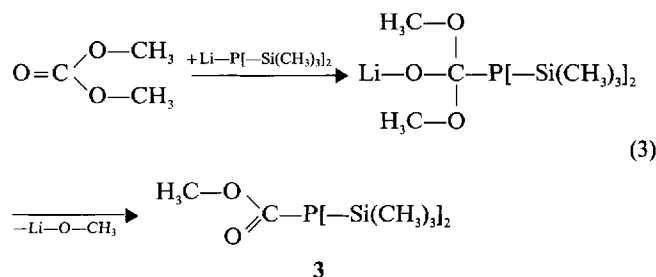
<sup>4)</sup> Der THF-Gehalt wird NMR-spektroskopisch ermittelt.

Bei der Formulierung eines Reaktionsmechanismus ist zunächst davon auszugehen, daß Dimethylcarbonat und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 1,6 THF im Molverhältnis 1 : 1 quantitativ nach Gl. (2) zu Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidinphosphan (2) und Methoxy-trimethylsilan reagieren sollten. Die Abschei-



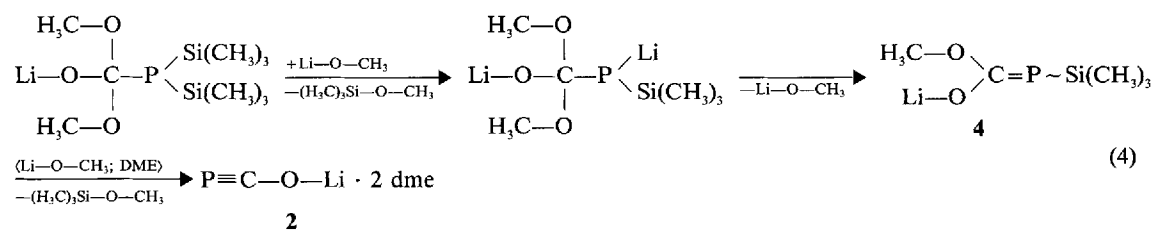
dung von Lithium-methanolat und das Auftreten geringer Mengen an Tris(trimethylsilyl)phosphan weisen aber auf konkurrierende Nebenreaktionen hin. Sie lassen sich jedoch nach den bisher vorliegenden Untersuchungen durch Vorgabe einer zwei- bis dreifachen Menge an später wieder leicht zu entfernendem Ester soweit zurückdrängen, daß das gewünschte Produkt 2 mit guten Ausbeuten erhalten werden kann.

Wir nehmen an, daß in den Ansatz eingebrachtes Phosphid sofort unter nukleophilem Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom des Esters zu einem Addukt reagiert. Dieses Intermediat eliminiert in geringem Anteil das für den weiteren Verlauf wichtige, zunächst noch in Lösung verbleibende Lithium-methanolat (Gl. (3)). Über eine durch dieses Reagenz in bekannter Weise



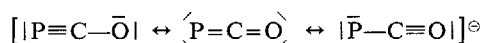
katalysierte Eliminierung von Methoxy-trimethylsilan entsteht dann aus dem Addukt direkt Verbindung 2 (Gl. (4)); allerdings ließ sich das hierbei zu formulierende Alkylidenphosphan 4 bisher NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Inwieweit das zuvor in Gl. (3) formulierte, durch Arbeiten von *Petrosyan* und Mitarb. [31] bekannte Methoxycarbonyl-bis(trimethylsilyl)phosphan (3) weiter in die Reaktion eingreift, wird von uns gegenwärtig geprüft.

Durch die mit fortschreitender Reaktion verstärkt einsetzende Abscheidung von Lithium-methanolat wird dem



Ansatz die Lithium-Komponente entzogen, und die nach Gl. (2) zu berechnende Ausbeute muß entsprechend absinken. In gleicher Weise wirkt sich auch ein Verbrauch des Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphids · 1,6 THF durch Austausch von Lithium gegen eine Trimethylsilyl-Einheit unter Bildung von Tris(trimethylsilyl)phosphan aus.

In  $d_8$ -Tetrahydrofuran gelöstes Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidinphosphan (2) weist bei sehr hohem Feld ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal mit einem  $\delta$ -Wert von  $-384,2$  ppm auf; lediglich das zugehörige Hydroxy-Derivat  $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$  zeigt mit  $-392$  ppm eine noch stärkere Hochfeldverschiebung (Tab. 1). Im Gegensatz hierzu findet sich das Singulett der Trimethylsilyl-Verbindung tiefelfeld bei  $+96$  ppm, so daß die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Alkylidenphosphane einen weiten Bereich von etwa 500 ppm überstreichen. Wenn auch der Einfluß der Substituenten auf die chemische Verschiebung nur schwer zu deuten ist [vgl. [41]], so sehen wir doch im Auftreten stark negativer  $\delta$ -Werte einen Hinweis auf eine starke Wechselwirkung zwischen p-Orbitalen am Sauerstoffatom und dem (p/d-p) $\pi$ -System der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Gruppe. Auch die noch zu diskutierenden Bindungslängen sprechen für eine starke Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand dieser 16-Valenzelektronen-Spezies:



Aus dem Befund, daß sich in diesen Grenzstrukturen die formale Ladung des mittleren Kohlenstoffatoms nicht ändert, läßt sich der bei Alkylidenphosphanen verhältnismäßig geringe Einfluß der Substituenten auf die chem. Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz verstehen. Verbindung 2 zeigt ein mit 41,5 Hz zu einem Dublett aufgespaltenes Signal bei 166,6 ppm. Somit variieren in dieser Verbindungsklasse die  $\delta$ -Werte zwischen  $+126$  und  $+201$  ppm, die  $^1J_{\text{C}=\text{P}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 14 und 56 Hz (Tab. 1). Die Zuordnung von IR-Banden im Erwartungsbereich der  $\text{P}\equiv\text{C}$ - [34] und  $\text{C}-\text{O}$ -Streckschwingung wäre wegen starker Absorptionen von komplexierendem und dem Festkörper anhaftendem 1,2-Dimethoxyethan nur unter großem Vorbehalt möglich. Wir verzichten deshalb auf die Wiedergabe der IR-Daten.

Bereits 1974 berichtete *Matveev* [[33], s. auch [42]] in einer seinerzeit kaum beachteten Publikation über die Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Bromcyan. Nach Angaben des Autors bildet sich dabei unter elektrophilem Angriff der Cyanogruppe an den Phosphor und offenbar gleichzeitiger Verschiebung von drei Wasserstoffatomen zum Stickstoff die Verbindung

**Tabelle 1** Charakteristische NMR-Parameter des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) im Vergleich mit Werten anderer Phosphaalkine  $P\equiv C-R$ Chem. Verschiebung  $\delta$  (ppm); Kopplungskonstante J (Hz); gerundete Werte

R	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}C)$	$^1J_{C=P}$	Lit.	R	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}C)$	$^1J_{C=P}$	Lit.
O-Li · 2 dme (2)	-384	167	42		$C(CH_3)_3^e)$	-69	185	39	[35]
O-H	-392 <sup>a)</sup> b)	c)	c)	[32]	H	-32	158	56	[37] <sup>d)</sup>
F	-207	e)	e)	[26]	2,4,6-[(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	+34	169	53	[39]
Cl	-116	126	17	[34]	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+96	201	14	[40]
N[-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-100	152	15	[16] <sup>e)</sup>					

<sup>a)</sup> Der von *Matveev* mit -4 ppm publizierte Wert [33] trifft nicht zu.<sup>b)</sup> Lösung in 1,2-Dimethoxyethan<sup>c)</sup> Wert noch nicht ermittelt<sup>d)</sup> Wert nicht angegeben<sup>e)</sup> Daten weiterer Alkyl- und Aryl-substituierter Methylidiphosphane in [36, 37]<sup>f)</sup> s. auch [38]<sup>g)</sup> Daten weiterer substituierter Aminomethylidiphosphane: R = Isopropyl-trimethylsilylamino: -140 bzw. 154 ppm, 18 Hz [46]; R = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino: -104 bzw. 154 ppm, 19 Hz [48].**Tabelle 2** Kristalldaten des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) bei  $-100 \pm 3^\circ C$  $C_9H_{20}LiO_5P$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14 [49a]);  $Z = 4$ ; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii*<sup>a)</sup> [49b] 70%; Zersp. etwa  $30^\circ C$  (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon)

$a = 880,6(2)$ pm	$b = 1296,6(2)$ pm	$c = 1267,4(2)$ pm	$\beta = 96,07(2)^\circ$
$V = 1439 \cdot 10^{-30}$ m <sup>3</sup>	$d_{\text{ber}} = 1,136$ g · cm <sup>-3</sup>	$F(000) = 528$	$M = 246,17$

<sup>a)</sup> Den Berechnungen liegen die in Tab. 5 angegebenen mittleren Bindungslängen, ein C—H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: P 185; Li 180; C 170; O 136; H 117 pm [49b, c].**Tabelle 3** Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur StrukturbestimmungVierkreisdiffraktometer P2, der Firma Syntex, Cupertino (USA);  $MoK\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator;  $\omega$ -Abtastung mit einer Breite von  $2^\circ$  und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2 und  $29^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ <sup>a)</sup>; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung direkter Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [49d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome Li, C, O, P nach *Cromer* und *Mann* [49e], für H nach *Stewart*, *Davidson* und *Simpson* [49f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion  $\Sigma w(F_o - |F_c|)^2$ ; Gewichtung mit der Funktion  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,0001 F_o^2$ 

Kristallgestalt und ungefähre -abmessungen (mm)	quaderförmig; $0,2 \times 0,2 \times 0,3$
Meßbereich und -temperatur	$3,0^\circ \leq 2\theta \leq 55,0^\circ$ ; $-100 \pm 3^\circ C$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 11$ ; $0 \leq k \leq 16$ ; $-16 \leq l \leq 16$
linearer Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{ber}}$ [49g]	$1,86 \cdot 10^2$ m <sup>-1</sup>
symmetrieunabhängige Reflexe	3293
Meßwerte mit $\{F_o \leq 4\sigma(F_o)\}$ <sup>b)</sup>	1195
Zahl der verfeinerten Parameter	225
Gütefaktoren R und $R_w$ <sup>c)</sup>	0,050; 0,052
maximale Restelextronendichte	$0,2 \cdot 10^{30}$ e · m <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Messung des Untergrundes mit einer der Meßzeit entsprechenden Gesamtdauer<sup>b)</sup> Diese Werte wurden bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt.<sup>c)</sup>  $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ ;  $R_w = \Sigma \sqrt{w} \cdot |F_o - |F_c|| / \Sigma \sqrt{w} \cdot F_o$ 

$[P\equiv C-NH_3]^+ Br^-$ . Über die anschließende Hydrolyse im alkalischen Milieu sollte hieraus Hydroxymethylidiphosphan  $P\equiv C-OH$ , über die Reaktion mit Carbonsäure-anhydriden die entsprechenden Acyl-Derivate  $P\equiv C-O-CO-R$  zugänglich sein. Diese Arbeiten wurden lange Zeit als nicht reproduzierbar angezweifelt [[43]; s. auch [44]] und die auch heute noch überraschenden Ergebnisse in den Bereich der Fabel verwiesen. Vor dem Hintergrund unserer hier geschilderten Untersuchungen, vor allem aber der über eine Protolyse gelungenen Darstellung des Hydroxymethylidiphosphans in Lösung [32] erscheint eine erneute Überprüfung der *MATVEEV*'schen Reaktion unumgänglich.

In den zurückliegenden Jahren hat sich die Zahl von Alkylidiphosphanen mit einem Heteroatom am Kohlenstoff der  $P\equiv C$ -Gruppe erheblich vergrößert. Neben dem seit längerem bekannten Fluor-Derivat [26, 45] kennt man seit kurzem auch die entsprechende Chlor-Verbindung [34]. Die Arbeitsgruppen von *Appel* [46] bzw. *Niecke* [47], *Grobe* [16] und *Markovskii* [48] berichten über die Darstellung von Isopropyl-trimethylsilylamino-, Di(isopropyl)amino- und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-methylidiphosphan. Auch diese Entwicklung läßt erwarten, daß Verbindungen der Zusammensetzung  $P\equiv C-O-R$  bei geeigneten Substituenten R beständig sind und isoliert werden können.

**Tabelle 4** Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit

Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 2 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  ( $10^{-21} \text{ m}^2$ ) der schwereren Atome beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ ; der zugehörige isotrope  $U_{\text{eq}}$ -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	X/a · 10 <sup>4</sup>	Y/b · 10 <sup>4</sup>	Z/c · 10 <sup>4</sup>	U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
P	6625(1)	8193(1)	3247(1)	54(1)	51(1)	47(1)	67(1)	-10(1)	17(1)	4(1)
C	5357(3)	7363(2)	3283(2)	46(1)	44(1)	43(1)	49(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
O	4398(3)	6714(2)	3331(3)	110(1)	80(2)	80(2)	163(3)	-45(1)	-13(2)	14(2)
Li	2782(5)	5763(3)	3180(3)	43(1)	45(2)	42(2)	40(2)	-5(2)	-1(2)	3(2)
C1	2808(5)	3453(3)	3715(3)	69(1)	93(3)	41(2)	69(2)	-3(2)	-8(2)	8(2)
O2	2968(2)	4490(1)	4081(1)	46(1)	56(1)	39(1)	42(1)	0(1)	5(1)	5(1)
C3	2354(4)	4626(3)	5069(2)	61(1)	64(2)	70(2)	50(2)	20(2)	15(2)	21(2)
C4	2554(4)	5724(3)	5375(2)	65(1)	74(2)	84(2)	36(1)	26(2)	-2(1)	-5(1)
O5	1788(2)	6317(1)	4534(1)	61(1)	91(1)	47(1)	43(1)	15(1)	-10(1)	-8(1)
C6	1848(10)	7401(4)	4765(4)	116(3)	197(7)	64(3)	79(3)	29(4)	-20(4)	-30(2)
C7	-517(3)	6279(3)	2350(3)	61(1)	42(2)	86(3)	56(2)	14(2)	9(1)	-4(2)
O8	1019(2)	6105(1)	2128(1)	40(1)	38(1)	47(1)	36(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
C9	1092(3)	5602(2)	1140(2)	46(1)	49(2)	54(2)	34(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
C10	2724(3)	5514(2)	950(2)	49(1)	56(2)	54(2)	38(1)	5(1)	14(1)	4(1)
O11	3494(2)	5005(2)	1843(1)	54(1)	49(1)	67(1)	48(1)	18(1)	15(1)	13(1)
C12	5102(4)	4918(5)	1765(3)	86(2)	52(2)	135(4)	75(3)	38(2)	23(2)	17(3)

Atom	X/a · 10 <sup>3</sup>	Y/b · 10 <sup>3</sup>	Z/c · 10 <sup>3</sup>	U	Atom	X/a · 10 <sup>3</sup>	Y/b · 10 <sup>3</sup>	Z/c · 10 <sup>3</sup>	U
H11	179(5)	332(3)	350(3)	98(13)	H71	-98(4)	670(3)	180(3)	86(11)
H12	326(4)	341(3)	306(3)	80(11)	H72	-106(4)	563(3)	225(3)	93(12)
H13	331(4)	300(3)	424(3)	78(10)	H73	-47(3)	656(3)	305(3)	70(9)
H31	130(4)	445(2)	498(2)	75(10)	H91	67(3)	492(2)	118(2)	53(8)
H32	290(4)	420(3)	563(3)	78(10)	H92	57(3)	600(2)	57(2)	50(7)
H41	362(4)	595(2)	543(3)	80(11)	H101	316(3)	617(2)	87(2)	51(8)
H42	208(3)	586(3)	605(3)	84(10)	H102	282(3)	510(2)	32(2)	61(8)
H61	141(4)	754(3)	543(4)	108(14)	H121	554(4)	461(3)	243(3)	83(10)
H62	285(6)	759(4)	489(5)	153(27)	H122	559(4)	564(3)	168(3)	107(15)
H63	130(5)	772(4)	419(4)	129(17)	H123	525(4)	454(3)	116(3)	75(10)

**Tabelle 5** Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie charakteristische Torsionswinkel und Angaben zum Biß der Chelatliganden im Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidinphosphan (2)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 4) auch den Fehlerinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2). Die Mittelwerte berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe. Die C—H-Abstände in den Methyl- und Methylen-Gruppen der DME-Liganden streuen zwischen 92 und 104 pm, die H—C—H-, O—C—H- und C—C—H-Winkel zwischen 102 und 117°. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [49h].

P—C	155,5(3)		Li—O2	200,3(4)	M.W.	C1—O2	142,5(4)	C7—O8	142,8(4)	M.W.
C—O	119,8(4)		Li—O8	198,8(4)	200	O2—C3	142,6(4)	O8—C9	142,0(3)	143
O—Li	187,8(5)		Li—O5	213,2(5)	M.W.	C4—O5	142,4(4)	C10—O11	141,9(3)	
C3—C4	148,1(5)	M.W.	Li—O11	211,1(4)	212	O5—C6	143,5(5)	O11—C12	143,4(4)	
C9—C10	148,6(4)	148								
P—C—O	178,5(3)	O—Li—O5	93,9(2)	M.W.	C1—O2—C3	111,6(2)	M.W.	C1—O2—Li	126,4(2)	M.W.
C—O—Li	170,7(3)	O—Li—O11	95,8(2)	90	C4—O5—C6	111,8(3)	112	C7—O8—Li	126,3(2)	122
		O2—Li—O5	80,5(2)		C7—O8—C9	112,3(2)		C6—O5—Li	119,0(3)	
O—Li—O2	117,9(2)	O2—Li—O11	93,5(2)		C10—O11—C12	112,0(3)		C12—O11—Li	118,1(2)	
O—Li—O8	116,8(2)	O5—Li—O8	96,1(2)							
O2—Li—O8	125,3(2)	O8—Li—O11	80,9(2)		O2—C3—C4	107,6(3)	M.W.	C3—O2—Li	112,5(2)	M.W.
O5—Li—O11	170,2(2)				C3—C4—O5	106,8(2)	107	C9—O8—Li	112,6(2)	108
					O8—C9—C10	108,3(2)		C4—O5—Li	102,6(2)	
					C9—C10—O11	107,2(2)		C10—O11—Li	105,5(2)	
O2—C3—C4—O5	+57,9	C3—C4—O5—Li	-53,9		C4—O5—Li—O2	+29,4				
O5—Li—O2—C3	+0,9	Li—O2—C3—C4	-30,5							
O8—C9—C10—O11	+55,1	C9—C10—O11—Li	-47,8		C10—O11—Li—O8	+23,8				
O11—Li—O8—C9	+6,1	Li—O8—C9—C10	-33,9							
O2···O5	267	O8···O11	266							

### Molekül- und Kristallstruktur des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2)

Beim Abkühlen einer annähernd gesättigten Lösung von Verbindung 2 in einem Solvensgemisch aus 1,2-Dimethoxyethan und *n*-Pentan im Verhältnis 10 : 1 von Zimmertemperatur auf +3 °C scheiden sich farblose Quader mit einer für die Strukturbestimmung ausreichenden Qualität ab. Probleme bereitete allerdings die ausgeprägte Tendenz dieser Kristalle, sich unter Abgabe des komplexierenden Ethers rasch zu zersetzen, so daß Filmaufnahmen bei +20 °C nicht möglich waren. Der noch mit wenig Solvens behaftete Einkristall wurde vielmehr rasch unter Argon in einer Quarzkapillare eingeschmolzen und sehr schnell am Diffraktometer auf die Meßtemperatur von  $-100 \pm 3$  °C abgekühlt. Die mit den Positionen von 25 zentrierten Reflexen im Bereich  $25^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  am Diffraktometer bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Verbindung mit dem Datensatz und den zugehörigen Auslöschungen ( $0k0$ :  $k = 2n + 1$ ;  $h0l$ :  $h + l = 2n + 1$ ) ergibt sich eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/n$  [49a]. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 3 entnommen werden. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor *R* von 0,162 auf 0,086. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Abbildung 2 zeigt ein Molekülmodell des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) in stereoskopischer Darstellung. Die Kennzeichnung der Atome erfolgt in der zentralen  $P \equiv C - O - Li$ -Einheit lediglich durch die Elementsymbole, in den beiden DME-Liganden am Lithium durch eine zusätzliche Numerierung von 1 bis 6 bzw. 7 bis 12. Bei den Wasserstoffatomen kommt eine weitere Laufzahl hinzu.

Der  $P - C$ -Abstand sowie die Winkel  $P - C - O$  und  $C - O - Li$  am Kohlenstoff- und Sauerstoffatom entsprechen mit 155,5 pm bzw. 178,5 und 170,7° (Tab. 5) den für ein Lithoxy-methylidiphosphan zu erwartenden Werten. Sehr ähnliche Strukturparameter wurden vor allem mit den Methoden der Röntgen- und Elektronenbeugung, aber auch der Mikrowellenspektroskopie an einer inzwischen größeren Zahl von Verbindungen bestimmt oder für schwer bzw. bisher nicht zugängliche Derivate berechnet (Tab. 6). Beispielsweise publizierte *Nguyen* [60] für das verwandte Hydroxymethylidiphosphan einen zu 155,6 pm nach ab-initio Methoden berechneten  $P \equiv C$ -Abstand; allerdings wurde auch hier in einer für die beiden letztgenannten Verfahren typischen Weise ein Winkel von 180° am Alkylidin-Kohlenstoffatom vorgegeben. Die im Molekülfragment  $P \equiv C - O - Li$  von Verbindung 2 beobachtete, geringfügige Abweichung von der Linearität um bis zu 10° tritt in einer Vielzahl ähnlicher, röntgenstrukturanalytisch untersuchter Systeme auf; wir führen sie auf die große Flexibilität des  $C - O - Li$ -Winkels gegenüber Packungseffekten zurück.

Der zu 119,8 pm bestimmte  $C - O$ -Abstand ist gegenüber dem Standard von 139 pm, wie er für eine Einfachbindung mit  $sp$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom berechnet wird, außerordentlich stark verkürzt und fällt in den für isolierte  $C = O$ -Doppelbindungen typischen Bereich. Dies spricht in bereits diskutierter Weise für eine erhebliche elektronische Wechselwirkung zwischen  $p$ -Orbitalen am Sauerstoffatom und dem  $(p/d - p)\pi$ -System der  $P \equiv C$ -Gruppe. Zusätzlich trägt auch die Bindungspolarität zwischen elektropositivem Kohlenstoff- und formal negativ geladenem Sauerstoffatom zur Verringerung des  $C - O$ -Abstandes bei; so wurden in Lithium-alkoholaten bis auf 130 pm verkürzte  $C - O$ -Abstände ermittelt [61]. In Anbetracht der für Dreifachbindungen charakteristischen, geringen Abhängigkeit zwischen Bindungslänge und -ordnung [62] bleibt aber die damit einhergehende Verlängerung des  $P \equiv C$ -Abstandes im Bereich der dreifachen Standardabweichung und entzieht sich hier dem Nachweis. Bemerkenswerterweise hat *Nguyen* [60] für Hydroxymethylidiphosphan mit der SCF-Methode eine wesentlich größere  $C - O$ -Bindungslänge von 131 pm berechnet.

Das Lithiumatom ist von fünf Sauerstoffatomen trigonal bipyramidal umgeben. Die beiden axialen Bindungen  $Li - O5$  und  $Li - O11$  stehen mit  $O - Li - O$ -Winkeln von 80,5 bis 96,1° auf der Äquatorebene nahezu senkrecht und schließen miteinander einen Winkel von 170,2° ein (Tab. 5). Dieser Koordination entsprechend unterscheiden sich die mittleren Abstände zwischen Lithium und den Sauerstoffatomen der beiden neutralen DME-Liganden mit 212 pm für die axiale und 200 pm für die äquatoriale Position erheblich. Nach einer bereits vor einigen Jahren publizierten Zusammenstellung [[63], s. auch [64]] variieren die  $Li - O$ -Bindungslängen mit Werten zwischen 198 und 235 pm auch in DME-Komplexen des Lithiums sehr stark. Demgegenüber ist die äquatoriale Bindung zum formal negativ geladenen und zudem nur zweifach koordinierten Sauerstoffatom  $O$  der  $P \equiv C - O$ -Gruppe nochmals verkürzt und erreicht mit 187,8 pm eine Länge, wie sie bei einer Vielzahl ähnlicher Verbindungen [64, 65] beobachtet wird. Die Gestalt der fünfgliedrigen Chelatringe läßt sich nach *Allmann* [66] an der Abfolge der Torsionswinkel  $\alpha$  erkennen. Da mit gerundeten Werten von +58, -31, +1, +29, -54° und +55, -34, +6, +24, -48° (Tab. 5) eindeutig dem Muster  $\alpha_1, -\alpha_2, 0, \alpha_2, -\alpha_1$  entsprochen wird, ist beide Male die *envelope*-Konformation verwirklicht. Die intramolekularen  $O \cdots O$ -Abstände der DME-Liganden ( $Bi\beta$ ) entsprechen mit 267 und 266 pm für  $O2 \cdots O5$  bzw.  $O8 \cdots O11$  der Erwartung [63].

Abbildung 3 zeigt die Anordnung von Molekülen des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) in der Elementarzelle. Auf die Wiedergabe der für die Strukturdiskussion unbedeutenden intermolekularen Kontakte wurde verzichtet.

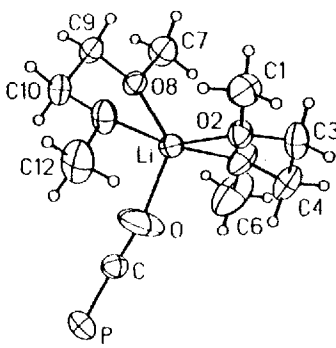
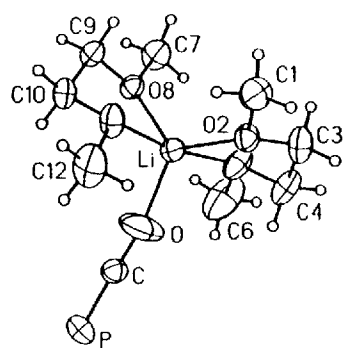


## Präparativer Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter nachgereinigtem (BTS-Katalysator [68], Phosphor(V)-oxid) Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel haben wir zunächst entweder (Ether) mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon oder (Kohlenwasserstoffe) mit Natriumdraht vorgetrocknet, dann über Lithiumalanat destilliert und anschließend mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren stehen positive  $\delta$ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

### E/Z-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidenphosphan (1)

Zu einer auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 4,81 g (37 mmol) Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot$  DME [2] in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man unter Rühren bei einem auf 350 mbar reduzierten Druck im Laufe von 10 min 1,33 g (1,45 ml; 18 mmol) Ethylformiat in 40 ml des gleichen Solvens und erwärmt anschließend langsam auf Zimmertemperatur. Nach Entfernen des gebildeten, IR-spektroskopisch identifizierten Phosphans und Einengen des Ansatzes auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volumens wird das ausgefallene Lithium-ethanolat abfiltriert und das restliche Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestilliert. E/Z-(1,2-Dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidenphosphan (1) bleibt als nicht weiter zu reinigendes, gelbliches Öl zurück. Ausbeute 2,47 g (15,7 mmol); 87%.



**Abb. 2** Molekülmodell des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) in stereoskopischer Darstellung.

In der mit dem Programm ORTEP II [49] erstellten Abbildung sind die Auslenkungellipsoide der schwereren Atome auf 50% skaliert; die Größe der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

**Tabelle 6**  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) am Alkyldin-Kohlenstoffatom in Alkyldinphosphanen  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{R}$

R	$\text{P}\equiv\text{C}$	$\text{P}-\text{C}-\text{R}$	Meth. <sup>a)</sup>	Lit.	R	$\text{P}\equiv\text{C}$	$\text{P}-\text{C}-\text{R}$	Meth. <sup>a)</sup>	Lit.
O-Li $\cdot$ 2 dme	155,5	178,5	RS	—	H	154,2	180	MW	[55]
2,4,6-[(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> <sup>b)</sup>	155,0	177,8	RS	[50]	CH <sub>3</sub>	154,4	180	MW	[56]
C(-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	153,7	178,8	RS	[52]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>d)</sup> 154,1	180	MW	[57]
Adamant-1-yl <sup>c)</sup>	154	180	RS	[53]	F <sup>e)</sup>	154,1	180	MW	[59]
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	153,6	180	EB	[54]	NH <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	156,9	180	B	[60]
	154,2	179,3	RS	[67]	OH <sup>g)</sup>	155,6	180	B	[60]
					Cl <sup>h)</sup>	154,6	180	B	[60]

<sup>a)</sup> Methode: Röntgenstrukturanalyse (RS), Elektronenbeugungsaufnahme (EB), Analyse des Mikrowellenspektrums (MW), Berechnung (B)

<sup>b)</sup> nach Cowley und Mitarb. 151,6 pm [51]; offensichtlich falscher Wert

<sup>c)</sup> Röntgenstrukturanalyse an einem fehlgeordneten plastischen Kristall

<sup>d)</sup> Wert vom Ethylidiphosphan übernommen; s. aber neuere Berechnungen [58]

<sup>e)</sup> C—F 129 pm

<sup>f)</sup> C—N 133; C—O 131; C—Cl 170 pm

*Charakterisierung.* Protolyse- und oxydationsempfindliches, gelbes Öl.

Molmassenbestimmung und Elementaranalyse:

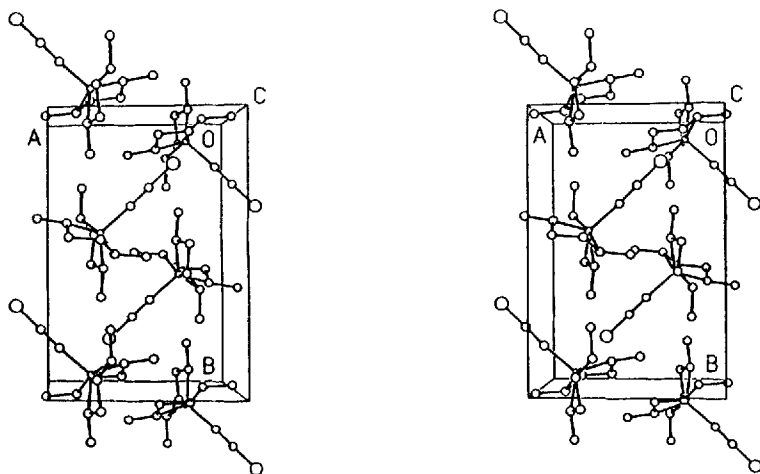
$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Li}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ; s. Text.

NMR-Spektren: <sup>1</sup>H (L.M.) d<sub>6</sub>-Benzol/1,2-Dimethoxyethan, int. Stand. TMS<sup>1)</sup>): E-1  $\delta(\text{HP}) = 3,87$ ; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 150,8;  $\delta(\text{HC}) = 11,4$ ; <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 6,1; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,6; Z-1  $\delta(\text{HP}) = 4,49$ ; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 136,5;  $\delta(\text{HC}) = 10,05$ ; <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 81,2; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13,9 Hz; 1,2-Dimethoxyethan  $\delta(\text{H}_3\text{C}) = 3,31$ ;  $\delta(\text{H}_2\text{C}) = 3,42$  ppm. <sup>31</sup>P (L.M. 1,2-Dimethoxyethan; ext. Stand. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>): E-1  $\delta = 38,6$ ; Z-1  $\delta = 8,8$  ppm. <sup>13</sup>C (L.M. d<sub>6</sub>-Benzol; int. Stand. TMS): E-1  $\delta(\text{C}=\text{P}) = 225,0$ ; <sup>1</sup>J<sub>C=P</sub> = 41,2; <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 154,8; Z-1  $\delta(\text{C}=\text{P}) = 215,4$ ; <sup>1</sup>J<sub>C=P</sub> = 65,0; <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 152,7 Hz; 1,2-Dimethoxyethan  $\delta(\text{H}_3\text{C}) = 59,5$ ;  $\delta(\text{H}_2\text{C}) = 72,4$  ppm.

IR-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ , kapillar zwischen KBr-Scheiben; sehr stark (vs), stark (s), mittelstark (m), schwach (w), sehr schwach (vw), Schulter (sh)): 2950 vs, 2885 s, 2815 vs, 2710 s, 2605 m, 2250 s, 1455 sh, 1430 vs, 1390 sh, 1370 w, 1325 vs, 1245 m, 1193 s, 1120 vs, 1085 vs, 1060 s, 1028 s, 981 m, 930 s, 880 s, 868 s, 849 m, 810 w, 760 w, 505 vs.

### Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphan (2)

Zu einer auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2,32 g (2,17 ml; 25,8 mmol) Dimethylcarbonat in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man unter Rühren im Laufe von 15 min 5,12 g (17,1 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid  $\cdot$  1,6 THF<sup>d)</sup> in 15 ml des gleichen Solvens; dabei färbt sich der Ansatz hellgelb.



**Abb. 3** Kristallstruktur des Bis(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithoxy-methylidiphosphans (2) in stereoskopischer Darstellung [49i]. Die Wasserstoffatome aus den beiden DME-Liganden haben wir nicht eingezeichnet.

Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur, Abfiltrieren des gebildeten Lithium-methanolats, Einengen der Lösung auf etwa ein Drittel und erneutem Abkühlen auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert Lithoxy-methylidiphosphan · 2DME (2) in farblosen Quadraten aus. Die Verbindung läßt sich aus einem Lösungsmittelgemisch aus 1,2-Dimethoxyethan und *n*-Pentan im Verhältnis 10 : 1 umkristallisieren. Ausbeute 3,32 g (13,5 mmol); 79%.

**Charakterisierung.** Protolyse- und oxydationsempfindliche, farblose Kristalle; Zersp. ca.  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Molmassenbestimmung und Elementaranalyse:  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{LiO}_5\text{P}$ ; s. Text.

NMR-Spektren:  $^1\text{H}$  (L.M.  $d_8$ -THF; int. Stand. TMS): 1,2-Dimethoxyethan  $\delta(\text{H}_3\text{C}) = 3,60$ ;  $\delta(\text{H}_2\text{C}) = 3,76$  ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (L.M.  $d_8$ -THF; ext. Stand. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta = -384,2$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (L.M.  $d_8$ -THF; int. Stand. TMS):  $\delta(\text{C}\equiv\text{P}) = 166,6$ ;  $^1J_{\text{C}=\text{P}} = 41,5$  Hz; 1,2-Dimethoxyethan  $\delta(\text{H}_3\text{C}) = 58,9$ ;  $\delta(\text{H}_2\text{C}) = 72,6$  ppm.

IR-Spektrum: s. Text.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 5300 Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, 6000 Frankfurt a. M. und der Firma Hoechst AG, 6230 Frankfurt a. M./Höchst für großzügige Unterstützung.

## Literatur

- [1] XXXII. Mitteilung: G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, Z. anorg. allg. Chem. **608** (1992) 33
- [2] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, Z. anorg. allg. Chem. **428** (1977) 222; M. Baudler, K. Glinka, Inorg. Synth. **27** (1990) 228
- [3] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **577** (1989) 9
- [4] G. Fritz, W. Hölderich, Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 104; s. auch: G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, Inorg. Synth. **27** (1990) 248
- [5] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, Nova Acta Leopoldina, Neue Folge Nr. 264, **59** (1985) 55
- [6] G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, in Vorbereitung
- [7] G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa, W. Uhl, Angew. Chem. **92** (1980) 756
- [8] G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, Z. anorg. allg. Chem. **605** (1991) 7
- [9] G. Becker, H.-D. Hausen, M. Schmidt, W. Schwarz, W. Uhl, M. Westerhausen, M. Birkhahn, W. Massa, in Vorbereitung
- [10] G. Becker, W. Becker, W. Schwarz, unveröffentlicht
- [11] G. Becker, M. Niemeyer, M. Schmidt, W. Schwarz, unveröffentlicht
- [12] G. Becker, W. Schwarz, M. Westerhausen, unveröffentlicht
- [13] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **473** (1981) 7
- [14] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 89
- [15] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, Z. Naturforsch. **41b** (1986) 149; J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, Chem. Ber. **121** (1988) 655
- [16] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, Chem. Ber. **123** (1990) 2317
- [17] S. J. Goede, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. **124** (1991) 2677
- [18] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, Tetrahedron Lett. **1978**, 441
- [19] N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **40** (1970) 1488; L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, A. F. Vasil'ev, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **197** (1971) 1081
- [20] H. Günther, NMR-Spektroskopie, Stuttgart: G. Thieme 1973, S. 113
- [21] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur **29** (1986) 73
- [22] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **59** (1989) 1528
- [23] M. I. Povolotskii, V. V. Negrebetskii, V. D. Romanenko, V. I. Ivanchenko, T. V. Sarina, L. N. Markovskii, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **60** (1990) 2000 und dort zit. Literatur; s. auch: K. Issleib, E. Leissring, M. Riemer, H. Oehme, Z. Chem. **23** (1983) 99
- [24] G. Becker, W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **475** (1981) 35
- [25] G. Becker, H.-J. Wessely, unveröffentlicht
- [26] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 653

- [27] *B. Capon, D. S. Rycroft, T. W. Watson, C. Zucco*, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 1761; siehe auch: *B. Capon, A. K. Siddhanta*, Tetrahedron Lett. **23** (1982) 3199; *M. Kaftory, S. E. Biali, Z. Rappoport*, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 1701
- [28] *I. Hoppe, U. Schöllkopf*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 219
- [29] *P. J. Stang, T. Kitamura, A. M. Arif, M. Karni, Y. Ape-loig*, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 374
- [30] *R. Hochstrasser, J. Wirz*, Angew. Chem. **101** (1989) 183
- [31] *A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, D. A. Pisarnitskii, V. S. Petrosyan*, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **60** (1990) 399
- [32] *G. Becker, N. Seidler*, unveröffentlicht
- [33] *I. S. Matveev*, J. Struct. Chem. **15** (1974) 131
- [34] *J. C. Guillemain, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis*, Angew. Chem. **103** (1991) 191
- [35] *G. Becker, G. Gresser, W. Uhl*, Z. Naturforsch. **36b** (1981) 16
- [36] *M. Regitz, P. Binger*, Angew. Chem. **100** (1988) 1541
- [37] *M. Regitz*, Chem. Rev. **90** (1990) 191
- [38] *S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou, F. Esparza*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 744
- [39] *G. Märkl, H. Sejpka*, Tetrahedron Lett. **27** (1986) 171
- [40] *R. Appel, A. Westerhaus*, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 2159
- [41] *E. Fluck, G. Heckmann* in: *J. G. Verkade, L. D. Quinn* (Hrsgg.): Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Deerfield Beach, Florida: VCH Publ. 1987, S. 64
- [42] *I. S. Matveev*, Khim. Tekhnol. (Kiev) **6** (1974) 49; C. A. **83** (1975) 97470c
- [43] *R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert*, Angew. Chem. **93** (1981) 771
- [44] *M. Regitz* in: *M. Regitz* (Hrsg.): Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Stuttgart: G. Thieme 1982, Bd. E1, S. 25
- [45] *H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood*, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 446
- [46] *R. Appel, M. Poppe*, Angew. Chem. **101** (1989) 70
- [47] *E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke*, Angew. Chem. **101** (1989) 1708
- [48] *L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk*, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **59** (1989) 1912
- [49] a) *Th. Hahn* (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp. 1984; b) *A. I. Kitaigorodskii*, Organic Chemical Crystallography, New York: Consultants Bureau 1961; c) *J. E. Huheey*, Anorganische Chemie, Berlin: de Gruyter 1988, S. 278; d) *G. M. Sheldrick*, SHELXTL PLUS 4.0, Madison (USA): Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. 1989; e) *D. T. Cromer, J. B. Mann*, Acta Crystallogr. **A24** (1968) 321; f) *R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson*, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; g) *J. A. Ibers, W. C. Hamilton* (Hrsgg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, Birmingham (GB): Kynoch Press 1974, S. 47; h) *R. S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog*, Angew. Chem. **78** (1966) 413; i) *C.-K. Johnson*, ORTEP II: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-5138), Oak Ridge (Tennessee, USA): Oak Ridge National Laboratory 1976
- [50] *G. Becker, H. Schmidt, W. Schwarz, G. Märkl, H. Sejpka*, in Vorbereitung
- [51] *A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 171
- [52] *G. Becker, M. Böhringer, W. Schwarz*, unveröffentlicht
- [53] *G. Becker, W. Becker, R. Nesper, H.-G. von Schnering*, unveröffentlicht
- [54] *H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser*, J. Mol. Struct. **75** (1981) 283
- [55] *J. K. Tyler*, J. Chem. Phys. **40** (1964) 1170
- [56] *H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons*, J. Mol. Spectrosc. **77** (1979) 270
- [57] *J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno*, J. Mol. Spectrosc. **92** (1982) 158
- [58] *H. M. Schmidt, H. Stoll, H. Preuss, G. Becker, O. Mundt*, J. Mol. Struct. Theochem, im Druck
- [59] *H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons*, J. Mol. Spectrosc. **82** (1980) 185
- [60] *M. T. Nguyen*, Z. Naturforsch. **39a** (1984) 169
- [61] *W. Bauer, T. Laube, D. Seebach*, Chem. Ber. **118** (1985) 764; *T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach*, Helv. Chim. Acta **68** (1985) 1373 und ähnliche Arbeiten
- [62] *F. A. Cotton, G. Wilkinson*, Anorganische Chemie, 3. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie 1972, S. 122
- [63] *G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel*, Z. anorg. allg. Chem. **530** (1985) 29
- [64] *U. Olsner, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley*, Chem. Rev. **91** (1991) 137
- [65] *G. Becker, A. Münch, C. Witthauer*, Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 15
- [66] *R. Allmann* in: *A. L. Rheingold* (Hrsg.): Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Amsterdam: Elsevier 1977, S. 33
- [67] *A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, M. F. Meidine, J. F. Nixon*, Heteroatom Chem. **2** (1991) 665
- [68] *M. Schütze*, Angew. Chem. **70** (1958) 697

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Becker  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
 Pfaffenwaldring 55  
 W-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen), Bundesrepublik Deutschland