Monatshefte für Chemie 109, 1023—1036 (1978)

Monatshefte für Chemie

© by Springer-Verlag 1978

Diphenylphosphinoderivate von Malein- und Fumarsäureestern: Darstellung, Eigenschaften, Kristall- und Molekülstrukturen

Hermann J. Becher*, Walter Bensmann, Dieter Fenske und **Burckhard Pfennig**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. April 1978. Angenommen 21. April 1978)

Diphenylphosphinoderivatives of Maleic and Fumaric Acid Dialkylesters: Formation, Properties, Crystal and Molecular Structure

The reaction between 2,3-dichloromaleic acid dialkylester (alkyl = CH_3 and C_2H_5) and diphenyl(trimethylsilyl)phosphine, leading to diphenylphosphine substituted esters of maleic and fumaric acid has been studied. With a molar ratio 1:1 of the components 2-chloro-3-diphenylphosphinomaleic acid dimethylester (**3**) and -diethylester are obtained as colourless crystalline compounds. From a 1:2 reaction however only bis(diphenylphosphino)fumaric acid dimethylester (colourless crystals) and -diethylester (yellow) can be crystallized, the latter in a partially oxydized form. The presence of bis(diphenylphosphino)maleic acid diester in the oily part of the reaction products has been proved by its chelating with Ni^{2+} and Pd^{2+} to complexes of the composition $MeCl_2 \cdot (PP)$. Pure bis(diphenylphosphino)maleic acid dimethylester (**4**) could be synthesized by alcoholysis and following methylation of bis(diphenylphosphino)maleic anhydrid. Contrary to this easily chelating and air stable compound the corresponding fumaric acid diesters give no complexes with the metals examined as far and are very sensitive towards oxygen. This sensitivity decreases strongly after oxydation to 2-diphenylphosphino-3-diphenylphosphorylfumaric acid diester, the diethylester of which could be crystallized in pure form.

Characteristic vibration bands, uv/vis-absorption and ^{31}P-nmr peaks are discussed.

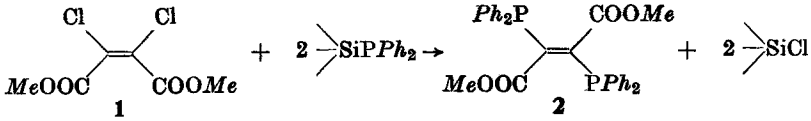
The result of X-ray diffraction data of **3** and **4** are reported and conformation, bond lengthes and bond angles of these molecules are given.

Einleitung

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (*BPMA*) und seine Derivate mit Ersatz des Sauerstoffatoms im Fünfring sind aus 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin

0026-9247/78/0109/1023/$ 02.80

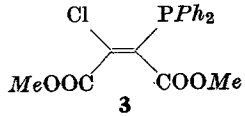
($SiPPh_2$) leicht zugänglich[1,2]. Die Verbindungen sind intensiv gelb bis rot gefärbt. Die Farbigkeit war unerwartet, da die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Dichlorderivate erst weit im UV merkliche Absorption zeigen und die Diphenylphosphingruppe (PPh_2) im allgemeinen keine starke Rotverschiebung in den Elektronenbandenspektren gibt. Auch Metallkomplexe mit *BPMA* als Ligand haben überraschende Eigenschaften[1–3], von denen zur Zeit vor allem die Beobachtung eines Elektronenübergangs vom koordinierten Metall in ein π^*-MO des *BPMA* näher untersucht wird[4,5]. Hierbei wird der Chelatligand *BPMA* zu einem koordinierten Radikalanion. Um die Bedeutung des Fünfrings in *BPMA* für ein derartiges Verhalten zu prüfen, haben wir auch offenkettige Derivate der Maleinsäure in unsere Untersuchungen einbezogen. Über die Einführung von PPh_2-Gruppen in 2,3-Dichlormaleinsäuredimethylester (**1**) haben wir bereits berichtet[6]. Eine Kristallstrukturbestimmung ergab, daß 2,3-Bis(diphenylphosphino)fumarsäuredimethylester (**2**) entstanden war[7].



Die Bildung des entsprechenden Maleinsäurederivats konnte zunächst nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurden die nachstehend beschriebenen Versuche durchgeführt, um die Ursachen für dieses Verhalten zu ergründen. Das erste Ziel bestand darin, ausgehend von **1** ein Monosubstitutionsderivat mit nur einer PPh_2-Gruppe darzustellen, um zu prüfen, wann im Reaktionsgeschehen die *cis-trans*-Isomerisierung eintritt. Weiterhin stellten wir uns die Aufgabe, den ursprünglich gesuchten Bis(phosphino)maleinsäuredimethylester auf einem anderen Weg doch noch zu synthetisieren.

Ergebnisse mit 2,3-Dichlormaleinsäuredimethylester (1)

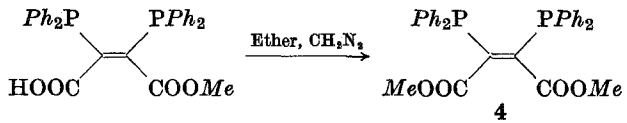
Das Monosubstitutionsprodukt **3** der Umsetzung von **1** mit $SiPPh_2$ erhält man durch Zugabe des letzteren im Molverhältnis 1:1 zu einer Lösung des Esters in Diethylether bei Raumtemperatur.



Es kristallisiert nach Einengen der Lösungsphase in einer Ausbeute von ~ 75%. Sie ist wesentlich größer als bei der Darstellung des Disubstitutionsproduktes (20—50%).

Der Nachweis, daß in **3** noch ein Maleinsäurederivat vorliegt, wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung erbracht. Über Einzelheiten der dabei gefundenen Molekülstruktur wird in einem eigenen Abschnitt im Zusammenhang mit anderen strukturellen Ergebnissen berichtet.

Die Darstellung des Bis(diphenylphosphino)maleinsäuredimethylesters gelang über eine Komplexbildungsreaktion von *BPMA* mit $NiCl_2$ in Gegenwart von Methylalkohol. Hierbei entsteht zunächst ein $NiCl_2$-Addukt des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäuremonomethylesters[3]. In Gegenwart des komplexierenden $NiCl_2$ erfolgt die sonst erst unter energischeren Bedingungen verlaufende Ringöffnung des Maleinsäureanhydrids mit einem Alkohol schon bei Zimmertemperatur so rasch, daß sich auf diesem Wege kein $NiCl_2$-Komplex von *BPMA* herstellen läßt[3]. Bis(diphenylphosphino)maleinsäuremonomethylester selbst erhält man aus dem erwähnten $NiCl_2$-Komplex durch eine Verdrängungsreaktion mit *o*-Phenanthrolin[3]. Er diente uns als Ausgangsverbindung für die Darstellung des gesuchten 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäuredimethylesters **4** durch Methylierung mit Diazomethan in Ether.



4

4 wird so in sehr guter Ausbeute erhalten. Es bildet gelbe Kristalle, ist in Ether und Chloroform gut, in Methanol mäßig löslich. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte die *cis*-Stellung der beiden Phosphinogruppen. Bei Raumtemperatur zeigt die Verbindung in Lösung keine Tendenz, in die *trans*-Form überzugehen. Daraus folgt, daß die bei der zweifachen Phosphinsubstitution des 2,3-Dichlormaleinsäuredimethylesters nach der Einführung der ersten Phosphingruppe beobachtete *cis-trans*-Isomerisierung an einem Zwischenprodukt des Reaktionsablaufs eintreten muß.

Die C=C-Gruppe und die vier daran gebundenen Atome liegen annähernd in einer Ebene. Auch bei den sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Estergruppen stellt man nur geringe Abweichungen von einer planaren Valenzkonfiguration fest. Die Valenzebenen der >C=C< - und >C=O-Gruppen sind aber gegeneinander unterschiedlich verdreht. Der Winkel zwischen den Flächennormalen beträgt bei der einen Estergruppe 36°, bei der anderen 70°. Infolge dieser unter-

schiedlichen Verdrillung sind die beiden PPh_2-Gruppen eines Moleküls im Kristallverband nicht äquivalent. Möglicherweise handelt es sich hier aber lediglich um eine Symmetriestörung infolge der zwischenmolekularen Kräfte im Kristallverband. Im ^{31}P-NMR-Spektrum der in Tetrahydrofuran gelösten Verbindung erscheint jedenfalls nur ein einziges ^{31}P-Signal. Entweder besitzt das freie Molekül eine höhere Symmetrie als dasjenige im Kristallverband oder es finden in ihm rasche Torsionsbewegungen statt, durch welche die verschiedene Verdrillung der beiden Ester- bzw. PPh_2-Gruppen vertauscht wird.

Die ungleichwertige Orientierung der beiden Estergruppen gegen die Valenzebene der >C=C< -Gruppe des kristallinen **4** äußert sich auch im IR-Spektrum durch das Auftreten von zwei gleichstarken νC=O (1705 und 1729 cm^{-1}). Eine Lösung von **1** in 1,2-Dichloräthan gibt dagegen nur eine einzige, allerdings etwas verbreiterte IR-Bande bei 1725 cm^{-1}. Wie das entsprechend substituierte Maleinsäureanhydrid (*BPMA*) ist **4** gelb gefärbt, obwohl bei ihm die Konjugation im Molekülgerüst durch die fehlende Koplanarität der Valenzebenen von Estergruppen und C=C-Bindung gestört ist. Immerhin macht sich diese verringerte Konjugation in einer Verschiebung der ersten Elektronenanregungsbande nach größeren Wellenzahlen sowie in einer Abnahme des Extinktionskoeffizienten bemerkbar, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

	BPMA[2]	**4**	**2**
ν_{max}	25 700	27 000	32 100 cm^{-1} (in 1,2-Dichloräthan)
ε	6 800	1 500	3 600 l mol^{-1} cm^{-1}

Dagegen ist kristalliner 2,3-Bis(diphenylphosphino)fumarsäuredimethylester (**2**) farblos. Seine Lösung ist leicht gelb gefärbt. In **2** sind die Ebenen beider Estergruppen sehr stark gegen die >C=C< -Valenzebene verdreht (76°)[7], wodurch die Wechselwirkung der einzelnen π-Systeme weiter verringert wird. Auch in der C=C-Valenzschwingung, die im IR- bzw. Ramanspektrum beobachtet wurde, machen sich diese Unterschiede bemerkbar:

	BPMA	**4**	**2**
$\nu_{C=C}$	1494	1540	1572* cm^{-1}

Umsetzungen von **2** mit Metallcarbonylen bzw. reaktionsfähigen

* Im Ramanspektrum als mittlerer Bande neben der intensiveren Bande der PPh_2-Gruppe bei 1585 cm^{-1} gemessen. Die Aufnahme dieses Ramanspektrums verdanken wir Prof. *B. Schrader*, Gesamthochschule Essen.

Derivaten hiervon ergaben keine Komplexe[1,8]. **2** läßt sich aber leicht mit Luftsauerstoff zu 2,3-Bis(diphenylphosphoryl)fumarsäuredimethylester oxidieren. Teilweise findet diese Oxidation schon statt, wenn bei der Handhabung der Lösungen von **2** Luftsauerstoff und Feuchtigkeitsspuren nicht sorgfältig ausgeschlossen werden. Noch leichter erfolgt diese Oxidation bei Derivaten von **2** mit Ethyl- und höheren Alkylgruppen in den Esterkomponenten. Hierauf wird im folgenden Abschnitt noch eingegangen.

Im Gegensatz hierzu verhält sich **4** gegenüber einer Oxidation mit Luftsauerstoff inert. Seine Umsetzung mit geeigneten Metallverbindungen führt dagegen in sehr guten Ausbeuten zu Chelatkomplexen. Bisher wurden Komplexe vom Typ $MeCl_2 \cdot$ **4** und vom Typ Me (**4**)$_2$ mit Me = Ni und Pd dargestellt[9]. Dabei erwies sich **4** als ein normaler Bisphosphinoligand, der im Gegensatz zu *BPMA* nicht die Fähigkeit besitzt, vom koordinierten Metall unter Bildung eines Radikalanions ein Elektron abzuziehen. Über diese Komplexe wird in einer eigenen Arbeit berichtet.

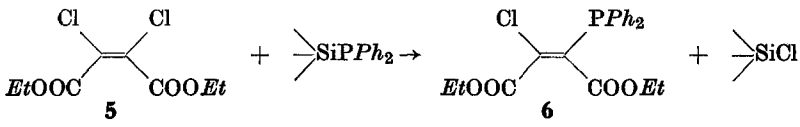
Nach der Darstellung von Komplexen aus **4** und $NiCl_2$ bzw. $PdCl_2$ suchten wir unter den nicht kristallisierbaren Produkten der Substitutionsreaktion von **1** mit SiPPh_2 erneut nach **4**. Die Ausbeuten an **2** sind bei dieser Umsetzung kleiner als 50% und nicht gut reproduzierbar[6,8]. Häufig wird nach der Abtrennung von **2** von der Lösungsphase nach einiger Zeit eine Nachfällung von **2** beobachtet. Offensichtlich verläuft die Einführung der zweiten PPh_2-Gruppe nur langsam. In einem typischen Ansatz wurde nach mehrtägiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur, Einengen, Abtrennen des auskristallisierten **1** und weiterem Einengen ein orangefarbenes Öl erhalten. Aus diesem schied sich nach Zugabe einer Etherlösung des Komplexes $PdCl_2 \cdot 2$ Benzonitril ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab, dessen IR-Spektrum in allen Einzelheiten mit demjenigen des Komplexes $PdCl_2 \cdot$ **4** übereinstimmte. Das Vorliegen von **4** in dem öligen Reaktionsrückstand ist demnach nachgewiesen. Es gelang aber bisher nicht, es aus diesem Öl kristallin abzuscheiden. Ein anderer Teil davon wurde mit Methanol versetzt. Es entstand eine weiße Fällung, die nach Umkristallisation als das Monosubstitutionsprodukt **3** identifiziert wurde. Dies macht die Unvollständigkeit der Umsetzung von **1** mit SiPPh_2 im Molverhältnis 1:2 auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer deutlich. In einem anderen Ansatz konnte auch das Vorhandensein von unreagiertem SiPPh_2 wie folgt nachgewiesen werden: Nach der Abtrennung von **2** wurde zu dem zurückbleibenden farblosen Öl eine Lösung von $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Methanol gegeben. Dabei fiel nach kurzem Erwärmen der bereits beschriebene Nickel(O)-Komplex des Diphenylphosphins, Ni(HPPh_2)$_4$[10] aus. Offensichtlich ist nicht umgesetztes SiPPh_2 durch Methanol und Wasser in ein Silanolderivat und HPPh_2 gespalten worden. Dieses Phosphin hat Ni^{2+} zu Ni^0 reduziert und komplexiert.

Ergebnisse mit 2,3-Dichlormaleinsäurediethylester (5)

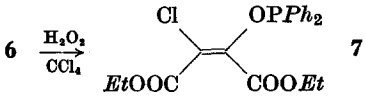
Die zuvor beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß offensichtlich der Reaktionsablauf zwischen **1** und SiPPh_2 sehr stark von

sterischen Hemmungen, die der Einführung der zweiten P*Ph*$_2$-Gruppe entgegenstehen, und von der Kristallisationsfähigkeit der entstehenden Verbindungen bestimmt wird. Wir haben daher auch einige Untersuchungen mit dem Diethylester (**5**) sowie dem Di-isopropyl- und Di-*n*-butylester der Dichlormaleinsäure durchgeführt[11,12]. Die Reaktion der beiden zuletzt genannten Ester mit der zweifachen Molzahl SiP*Ph*$_2$ unter den Bedingungen der Darstellung von **2** führte zu keinen kristallisationsfähigen einheitlichen Verbindungen. Einige Versuche mit den teils öligen, teils feinpulvrigen Rohprodukten ergaben aber, daß im Gemisch Stoffe vorliegen, welche den folgenden näher beschriebenen Produkten der Umsetzung mit **5** entsprechen.

Bei der Umsetzung von **5** mit SiP*Ph*$_2$ entstand bei einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1 ein farbloses, kristallines Monosubstitutionsprodukt **6**.



Das IR- und NMR-Spektrum (^{1}H/^{31}P) genügt vollständig der Erwartung, die sich aus den gleichartigen Meßergebnissen an dem entsprechenden Dimethylester **3** ableiten läßt, so daß die Einordnung von **6** als Maleinsäurederivat gerechtfertigt ist. **6** zeigt das gleiche Lösungsverhalten wie **3** und läßt sich aus Ethanol in weißen, blättchenförmigen Kristallen gewinnen. Seine Lösung in siedendem Ethanol ist gegen trockenen Luftsauerstoff beständig. Mit 30proz. H_2O_2 erfolgt dagegen in CCl_4-Lösung glatt die Oxidation zu 2-Chlor-3-Diphenylphosphorylmaleinsäurediethylester **7**, der aus einem Gemisch von CCl_4 und Heptan farblos kristallisiert.



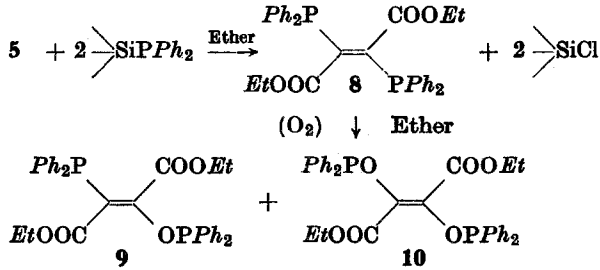
Bei der Umsetzung von **5** mit SiP*Ph*$_2$ im Molverhältnis 1:2 wurde ein feinkristallines gelbes Produkt erhalten, das sich überraschenderweise als ein Oxidationsprodukt des erwarteten 2,3-Bis(diphenylphosphino)fumarsäurediethylester **8** erwies, obwohl die Umsetzung und Aufarbeitung in unserer üblichen Arbeitstechnik unter Stickstoff

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen in den* ^{31}P-*NMR-Spektren der Diphenylphosphino- und Diphenylphosphorylderivate von Malein- und Fumarsäureestern*

	3	**6**	**8**	**4**	*BPMA*	**7**	**9**[c]	**10**
δ(ppm)[d]	−6,34[b]	−7,22[a]	−3,90[a]	−12,33[b]	−20,91[b]	+18,48[a]	−0,74/+21,03[a]	+22,70[a]

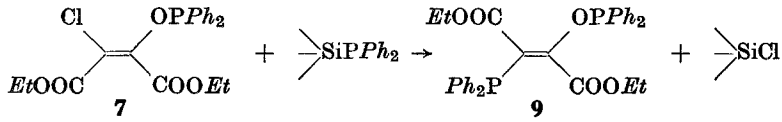
[a] In Tetrahydrofuran, Messung am Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln.
[b] In Deuterochloroform, Messung am Department of Chemistry, Edinburgh.
[c] Zwei Dubletts mit JPP = 10,5 Hz.
[d] δ bezogen auf 85 % $H_3PO_4(H_2O)$; Hochfeldverschiebungen mit negativem Vorzeichen.

erfolgte. Aus NMR-Spektren (^{1}H/^{31}P), Massenspektrum und IR-Spektrum ergab sich die Konstitution eines 2-Diphenylphosphino-3-diphenylphosphorylfumarsäurediethylesters **9**.



Wie vor allem ^{31}P-NMR-Spektren zeigten, war das in 20—40 % Ausbeute isolierte Produkt **9** mit etwas **6**, **8** und **10** verunreinigt. Umkristallisationsversuche ergaben kein reineres Produkt. Das in reiner Form bisher nicht isolierte **8** ließ sich durch sein ^{31}P-NMR-Signal eindeutig nachweisen. Offensichtlich ist es äußerst luftempfindlich. Bei einer Versuchswiederholung unter verbessertem Luftausschluß wurde ein gelbes, feinkristallines Produktgemisch erhalten, das nach dem ^{31}P-NMR-Spektrum seiner Lösung in Tetrahydrofuran ein Gemisch von etwa gleichen Anteilen an **8** und **9** sowie kleineren Begleitmengen an **6** und **10** war.

Die Darstellung des reinen Monoxids von **8** gelang durch die folgende Reaktion:



9 fällt zunächst als gelbes Öl an, das nach Aufnehmen mit Ether gelbe Kristalle bildet, die in Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran gut, in Ether schwer löslich sind. Im Gegensatz zu dem äußerst oxidationsempfindlichen **8** ist das Monoxid **9** gegenüber trockenem Luftsauerstoff auch in siedendem Aceton beständig. Das Dioxid **10** konnte aber durch Oxidation von **9** mit 30proz. H_2O_2 in Acetonlösung erhalten werden. Es fällt beim Abkühlen der Lösung in Form farbloser Kristalle aus. Aus der Ähnlichkeit seines IR-Spektrums mit dem des entsprechenden Dimethylesters, dessen Konstitution gesichert wurde, kann geschlossen werden, daß in **10** ebenfalls ein Fumarsäurederivat vorliegt. Somit ist wiederum bei der Einführung der zweiten PPh_2-Gruppe eine *cis-trans*-Isomerisierung vom Maleinsäure- zum Fumarsäurederivat eingetreten. Aber auch hier konnte wie in der entsprechenden Verbindungsreihe der Dimethylester durch Fällung von $NiCl_2$- und $PdCl_2$-Komplexen nachgewiesen werden, daß in den öligen Rückständen der Abscheidung von **8** und **9** auch Bis(diphenylphosphino)maleinsäurediethylester vorliegt, ohne daß dessen Kristallisation als nicht komplex gebundene Verbindung gelingt.

Wie schon mehrfach gesagt, waren ^{31}P-NMR-Spektren besonders wertvoll für die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen und die Information über Begleitprodukte in Reaktionsgemischen. Tab. 1 gibt die δ-Werte der ^{31}P-Signale an. Bis auf **9** werden erwartungsgemäß Singuletts beobachtet. Die Verschiebung des ^{31}P-Signals beim Übergang von der PPh_2-Gruppe zur $OPPh_2$-Gruppe entspricht gleichartigen Beobachtungen am PPh_3 und $OPPh_3$[13]. Bemerkenswert ist die starke Veränderung beim Übergang von **8** zu **4** und die noch stärkere beim Übergang zum Maleinsäureanhydridderivat *BPMA*. In Übereinstimmung mit dem schon zu Anfang dieser Arbeit erwähnten verschiedenen Verhalten von Bis(diphenylphosphino)derivaten der Fumarsäureester, Maleinsäureester und des Maleinsäureanhydrids sehen wir in der zunehmenden Abschirmung des Phosphorkerns in der angegebenen Reihe einen weiteren Hinweis für verstärkte Wechselwirkung mit π-Elektronen im Molekülteil, der die PPh_2-Gruppe gebunden enthält.

Kristall- und Molekülstrukturen von 3 und 4

2-Chlor-3-diphenylphosphinomaleinsäuredimethylester (**3**) und 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäuredimethylester (**4**) kristallisieren in säulenförmigen Kristallen. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden an ausgesuchten Einkristallen mit einem $P2_1$-Diffraktometer durchgeführt. Tab. 2 enthält die gewonnenen kristallographischen Ergebnisse.

Tabelle 2. *Kristallographische Daten von* **3** *und* **4**

Verbindung	**3** = $C_{18}H_{16}ClO_4P$	**4** = $C_{30}H_{26}O_4P_2$
Gitterkonstanten	$a = 15{,}474\,(3)$ $b = 13{,}979\,(2)$ $c = 8{,}317\,(2)$ Å	$a = 9{,}324\,(6)$ $b = 18{,}086\,(10)$ $c = 15{,}783\,(9)$ Å, $\beta = 100{,}61\,(4)°$
Dichte	1,31 g/cm³	1,29 g/cm³
Zellvolumen	1799,1 Å³	2616,0 Å³
Zellbesetzung	$Z = 4$	$Z = 4$
Röntgenogr. Dichte	1,30 g/cm³	1,30 g/cm³
Laue-Gruppe	Pmmm	P2/m
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin
Auslöschungen	$(h00)$, $h = 2n + 1$ $(0k0)$, $k = 2n + 1$ $(00l)$, $l = 2n + 1$	$(h01)$, $l = 2n + 1$ $(0k0)$, $k = 2n + 1$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
F_{000}	752 e	1072 e
Absorptionskoeff.	$\mu\,(MoK_\alpha) = 3{,}2\ cm^{-1}$	$\mu\,(MoK_\alpha) = 2{,}1\ cm^{-1}$

Die Zahl der gemessenen Reflexe betrug 1370 (**3**) bzw. 3413 (**4**), von denen nach Datenreduktion 1240 bzw. 2811 mit $I > 1{,}96 \cdot \sigma(I)$ ausgewertet wurden. Bei **3** wurde aus der Intensitätsstatistik auf eine azentrische, bei **4** auf eine zentrische Raumgruppe geschlossen. Die Analyse des Pattersonraumes ergab bei **3** die Lagen der P- und Cl-Atome und mit der Ermittlung des P—Cl-Vektors die Molekülorientierung. Durch Modellbetrachtungen können die Koordinaten der an P und Cl gebundenen C-Atome gefunden werden. In darauffolgenden Strukturfaktor- und *Fourier*-Rechnungen findet man die fehlenden Atomlagen. Nach abschließender Verfeinerung (P, Cl anisotrop, C, O isotrop, H-Lagen berechnet und nicht verfeinert) erhält man nach drei Zyklen folgende Werte:

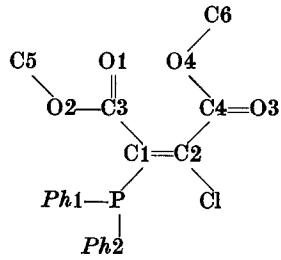
1240 Reflexe, $R_1 = 0{,}075$, $R_2 = 0{,}073$.
Gewichtsschema: $1/w = \sigma^2_{(F)} + (0{,}01\,F_0)^2$; $F_0 > 3{,}92\,\sigma_{(F)}$.

Die Struktur von **4** wurde mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN) und einer dreidimensionalen *Patterson*-Synthese gelöst. Zur Festlegung des Ursprungs dienten die Reflexe 0 7 4 ($E = 2{,}45$), 5 4 4 ($E = 2{,}52$) und 6 13 1 ($E = 2{,}89$).

0 13 5 ($E = 2{,}51$), 1 7 10 ($E = 2{,}83$), 6 4 8 ($E = 2{,}32$) und 6 13 $\bar{3}$ ($E = 3{,}71$) erhielten ein variables Vorzeichen. Ausgehend von 294 Reflexen ($E \geqslant 1{,}70$) erhielten wir 16 Lösungen. Die mit den E-Werten berechnete *Fourier*-Synthese ließ alle Atome außer Wasserstoff erkennen. Nach abschließender anisotroper Verfeinerung (H-Lagen berechnet und nicht verfeinert) erhält man nach drei Zyklen folgende Werte:

2811 Reflexe, $R_1 = 0{,}074$, $R_2 = 0{,}072$.
Gewichtsschema: $1/w = \sigma^2_{(F)} + (0{,}01\,F_0)^2$; $F_0 > 3{,}92\,\sigma_{(F)}$.

Tabelle 3. *Bindungslängen und -winkel in* **3**



P—*Ph*1	1,83 Å	P—*Ph*2	1,83 Å		
C1—C2	1,35 Å	C3—O1	1,20 Å	C4—O3	1,21 Å
C1—C3	1,49 Å	C3—O2	1,33 Å	C4—O4	1,31 Å
C1—P	1,84 Å	O2—C5	1,46 Å	O4—C6	1,50 Å
C2—C4	1,45 Å	C—C			
C2—C1	1,74 Å	(in den Phenylgruppen zwischen 1,36—1,42 Å)			

P—C1—C3	118°	C1—C3—O1	123°	C2—C4—O3	125°
P—C1—C2	122°	C1—C3—O2	112°	C2—C4—O4	113°
C3—C1—C2	121°	O1—C3—O2	125°	O3—C4—O4	122°
C1—C2—C4	113°	C3—O2—C5	117°	C4—O4—C6	119°
C1—C2—C1	120°	*Ph*1—P—C1	101°	*Ph*2—P—C1	102°
C4—C2—C1	128°	*Ph*1—P—*Ph*2	104°		

C—C—C (in den Phenylgruppen von 116—124°)

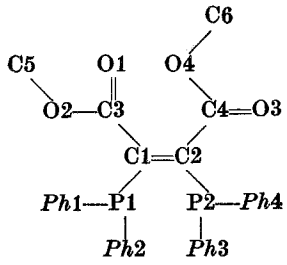
Durchschnittliche Standardabweichung 0,01 Å bzw. 0,8°.
Maximale Standardabweichung 0,017 Å.

Die Tabellen der Lageparameter, Temperaturfaktoren und Strukturfaktoren werden hier nicht abgedruckt. Kopien können auf Wunsch von uns zugesandt werden.

Die daraus errechneten Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt. Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen.

Über die Valenzebenen der C=C- und >C=O-Gruppen und ihre gegenseitige Orientierung wurde schon weiter oben berichtet. Die nahezu vollständige Planarität an den Atomen C1, C2, C3 und C4 geht aus den Summen der Valenzwinkel an diesen Atomen hervor, die nicht oder nur geringfügig von 360° abweichen. Die C-Atome der Methylgruppen liegen ebenfalls annähernd in den Ebenen der >C=O-Gruppen und sind *cis*-ständig zum Carbonylsauerstoff orientiert. An den Phosphoratomen findet man ähnliche Valenzwinkel wie im PPh_3.

Tabelle 4. *Bindungslängen und -winkel in* **4**



P1—*Ph*1	1,86 Å	P2—*Ph*3	1,83 Å	C3—O1	1,19 Å	C4—O3	1,20 Å
P1—*Ph*2	1,84 Å	P2—*Ph*4	1,84 Å	C3—O2	1,34 Å	C4—O4	1,33 Å
C1—C2	1,34 Å			O2—C5	1,47 Å	O4—C6	1,46 Å
C1—C3	1,51 Å	C2—C4	1,52 Å	C—C			
C1—P1	1,84 Å	C2—P2	1,84 Å	(in den Phenylgruppen von 1,38—1,43 Å)			

P1—C1—C3	115°	C1—C3—O1	123°	C2—C4—O3	123°
P1—C1—C2	123°	C1—C3—O2	111°	C2—C4—O4	113°
C3—C1—C2	121°	O1—C3—O2	125°	O3—C4—O4	124°
P2—C2—C4	121°	C3—O2—C5	115°	C4—O4—C6	117°
P2—C2—C1	118°	*Ph*1—P1—C1	104°	*Ph*3—P2—C2	106°
C4—C2—C1	120°	*Ph*2—P1—C1	105°	*Ph*4—P2—C2	105°
		*Ph*1—P1—*Ph*2	100°	*Ph*3—P—*Ph*4	100°

C—C—C (in den Phenylgruppen von 117—123°)

Durchschnittliche Standardabweichung 0,008 Å bzw. 0,8 Å.
Maximale Standardabweichung 0,009 Å.

Bemerkenswert ist die weitgehende Übereinstimmung der Bindungslängen in gleichartigen funktionellen Gruppen. Die vor allem bei der C=C-Bindung auf Grund der Verschiebungen der $\nu_{C=C}$ erwartete Substituentenabhängigkeit macht sich in der Bindungslänge nicht in signifikanten Änderungen bemerkbar. Die IR-Bande erweist sich hier als empfindlicherer Nachweis von Bindungsbeeinflussungen.

Dank

Wir danken Frau Prof. *Marianne Baudler*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln und Herrn Prof *E. A. V. Ebsworth*, Department of Chemistry in Edinburgh für ^{31}P-NMR-Messungen an ihren Instituten.

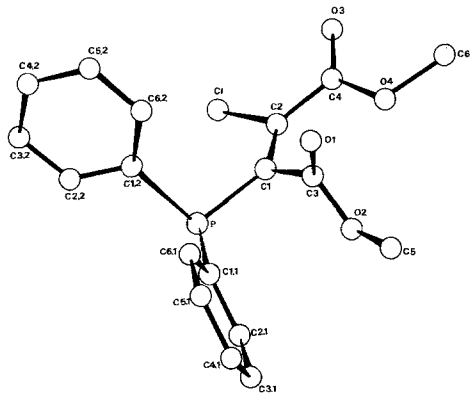


Abb. 1. Projektion der Molekülstruktur von **3**

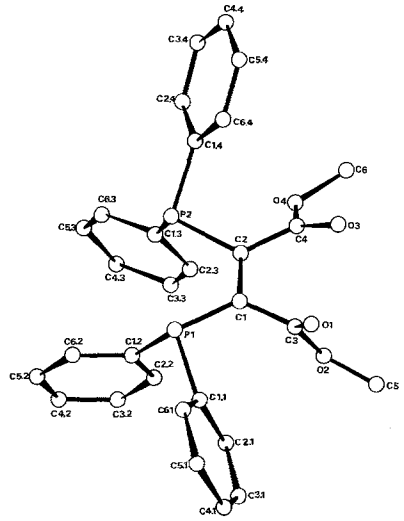


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von **4**

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 457 gemessen, ^{1}H-NMR-Spektren mit einem Spektrometer Varian A 60, die meisten der ^{31}P-NMR-Spektren mit einem Bruker Spektrometer HX 90 E des Instituts für anorganische Chemie der Universität Köln. Absorptionsmessungen im Bereich 300—1000 nm wurden mit einem Zeiss-Spektrometer M 40 III durchgeführt. Als Massenspektrometer stand ein Gerät Atlas CH 4 zur Verfügung.

Über die Darstellung der Ausgangsverbindungen Diphenyl(trimethylsilyl)-phosphin und Dichlormaleinsäuredimethylester in Anlehnung an Literaturvorschriften wurde bereits berichtet[6]. Nach einer entsprechenden Vorschrift wurde der Dichlormaleinsäurediethylester erhalten. Alle Operationen mit dem Silylphosphin erfolgten unter Luftausschluß[6]. Schmp.-Messungen sind unkorrigiert.

2-Chlor-3-diphenylphosphinomaleinsäuredimethylester (**3**)

Zu 4,12 g (19,34 mmol) **1** in 80 ml Ether gibt man bei 0 °C 5,0 g (19,3 mmol) des Silylphosphins. Der Ansatz färbt sich gelb-rot. Ether wird nach mehreren Stunden abgesaugt, das zurückbleibende Öl in heißem Methanol aufgenommen. Nach Abkühlen scheidet sich **3** in farblosen Kristallen ab. Ausb. 5,3 g (75%). Schmp. 119 °C.

$C_{18}H_{16}ClO_4P$ (362,8). Ber. C 59,60, H 4,45.
Gef. C 59,32, H 4,43.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $C_6H_5\,\tau = 2{,}6$ (m, 10 H); $CH_3\,\tau = 6{,}1$ (s, 3 H) und 6,8 (s, 3 H).

2-Chlor-3-diphenylphosphinomaleinsäurediethylester (**6**)

Analog **3** aus 5,0 g **5** und 5,4 g des Silylphosphins. Ausb. 5,6 g (71%). Blättchenförmige farblose Kristalle aus Ethanol. Schmp. 113,5 °C.

$C_{20}H_{20}ClO_4P$ (390,8). Ber. C 61,46, H 5,17.
Gef. C 60,66, H 5,07.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $C_6H_5\,\tau = 2{,}6$ (m, 10 H); $CH_2\,\tau = 5{,}76$ (q, 2 H) und 6,46 (q, 2 H); $CH_3\,\tau = 8{,}72$ (t, 3 H) und 9,05 (t, 3 H).

2-Chlor-3-diphenylphosphorylmaleinsäurediethylester (**7**)

Aus 3 g **6**, gelöst in 50 ml CCl_4 durch Zugabe von 20 ml 30proz. H_2O_2. Anschließend 3 h unter Rückfluß Erhitzen zur Zersetzung des H_2O_2-Überschusses. Nach Abdampfen des CCl_4 hinterbleibt ein Öl, aus dem sich nach Zugabe von Ether feinkristallines **7** abscheidet. Ausb. 2,6 g (83%). Schmp. 166,5 °C.

$C_{20}H_{20}ClO_5P$ (406,8). Ber. C 59,04, H 4,92.
Gef. C 58,84, H 4,95.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $C_6H_5\,\tau = 2{,}5$ (m, 10 H); $CH_2\,\tau = 5{,}75$ (q, 2 H) und 6,29 (q, 2 H); $CH_3\,\tau = 8{,}72$ (t, 3 H) und 9,04 (t, 3 H).

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäuredimethylester (**4**)

Zu 1 g (1,75 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleinsäuremonomethylester[3], in wenig Ether gelöst, gibt man eine äquimolare Menge einer Etherlösung von Diazomethan. Nach beendeter N_2-Entwicklung wird der Ether abgesaugt und der gelbe Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. **4** fällt beim Abkühlen in gelben Kristallen aus. Ausb. 0,85 g (95%). Schmp. 114 °C.

$C_{30}H_{26}O_4P_2$ (512,5). Ber. C 70,31, H 5,11.
Gef. C 69,90, H 5,17.

2-Diphenylphosphino-3-diphenylphosphorylfumarsäurediethylester (**9**)

Zu 1,9 g (5 mmol) **7**, gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, werden 1,3 g (5 mmol) des Silylphosphins getropft. Nach 2 h bei 20 °C wird das Lösungsmittel abgesaugt und zu dem hinterbleibenden gelben Öl 20 ml Ether gegeben. **9** scheidet sich in gelben Kristallen ab. Ausb. 1,5 g (58%). Schmp. 134 °C.

$C_{32}H_{30}O_5P_2$ (556,6). Ber. C 69,05, H 5,44.
Gef. C 68,82, H 5,80.

MS: $m/e = 556$ (M^+) und Fragmentierungen.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $C_6H_5\,\tau = 2{,}6$ (m, 20 H); $CH_2\,\tau = 6{,}42$ (q, 2 H) und 6,53 (q, 2 H); $CH_3\,\tau = 9{,}24$ (t, 3 H) und 9,32 (t, 3 H).

2,3-Bis(diphenylphosphoryl)fumarsäurediethylester (**10**)

5,4 g (20 mmol) **5** in 50 ml Ether werden unter Rühren bei 20 °C mit 10,2 g (40 mmol) des Silylphosphins versetzt. Nach 12 h wird der Ansatz auf −15 °C abgekühlt und nach weiteren 24 h der gebildete feinkristalline Niederschlag abgesaugt. Von ihm wurden 2,5 g erhalten und als Rohprodukt von **9** im Gemisch mit **8** charakterisiert. Hiervon wurden 1,5 g in 30 ml Aceton gelöst und mit 15 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. **10** scheidet sich als farbloser Niederschlag ab. Ausb. 0,5 g (35%). Schmp. 228 °C.

$C_{32}H_{30}O_6P_2$ (572,6). Ber. C 67,12, H 5,28.
Gef. C 67,00, H 5,35.

^{31}P-NMR (gesättigt in *THF*): = −22,7 ppm; 85proz. H_3PO_4 als Standard.

Literatur

1 *D. Fenske* und *H. J. Becher*, Chem. Ber. **107**, 117 (1974).
2 *D. Fenske* und *H. J. Becher*, Chem. Ber. **108**, 2115 (1975).
3 *H. J. Becher*, *W. Bensmann* und *D. Fenske*, Chem. Ber. **110**, 315 (1977).
4 *D. Fenske*, Ang. Chem. **88**, 415 (1976).
5 *D. Fenske*, Chem. Ber., zur Veröffentlichung eingereicht.
6 *H. J. Becher*, *D. Fenske* und *E. Langer*, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
7 *D. Fenske* und *J. Löns*, Chem. Ber. **108**, 3091 (1975).
8 *D. Fenske*, Dissertation, Universität Münster, 1973.
9 *W. Bensmann*, Dissertation, Universität Münster, 1978.
10 *L. Horner* und *H. Kunz*, Chem. Ber. **104**, 717 (1971).
11 *Th. Rennekamp*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster, 1976.
12 *B. Pfennig*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster, 1977.
13 *E. Fluck*, Chem.-Ztg. **96**, 517 (1972).