

KURT ISSLEIB und KLAUS STANDTKE

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XVII¹⁾

**Darstellung und Reaktionsverhalten
des Äthylen-1.2-bis-mono-phenylphosphins**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 10. Juli 1962)

Aus NaPHC_6H_5 und 1.2-Dichlor-äthan entsteht Äthylen-1.2-bis-monophenylphosphin (I). Es wird durch Phenyllithium zu $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{P}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_5$ (V) metalliert, das mit $\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ bzw. CH_3J das 1.4-Diphenyl-1.4-diphosphpha-cyclohexan (VI) bzw. Äthylen-1.2-bis-methyl-phenylphosphin (III) bildet. III ist auch aus Äthylen-1.2-bis-[hydrogen-methyl-phenylphosphoniumjodid] und Natriummethylat zugänglich. VI gibt mit Schwefel ein Bis-P-Sulfid, das in einer *cis*- und *trans*-Form existiert.

In früheren Mitteilungen²⁾ berichteten wir über die Darstellung disek. Phosphine der allgemeinen Formel $\text{RHP}-(\text{CH}_2)_n-\text{PHR}$ mit $n > 2$. Es gelang aber hierbei nicht, entsprechende Vertreter mit $n = 2$ bzw. 1 zu isolieren, da die Alkaliphosphide MePHR mit 1.2-Dibrom-äthan bzw. Methylenchlorid unter Metall-Halogen-Austausch und Bildung verschiedenartiger Phosphorverbindungen reagierten²⁾. Die geringere Polarierbarkeit und höhere Elektronegativität des Chlors im Vergleich zum Brom ließen erwarten, daß dieser Metall-Halogen-Austausch bei analoger Reaktion und Verwendung von 1.2-Dichlor-äthan ausbleibt, was sich auch bestätigte. Während die Untersuchungen über die Darstellung und Reaktionen von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HP}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{PHC}_6\text{H}_{11}$ sowie $\text{C}_2\text{H}_5\text{HP}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{PHC}_2\text{H}_5$ nahezu abgeschlossen sind³⁾, soll zunächst über die Wechselwirkung von NaPHC_6H_5 bzw. KPHC_6H_5 mit $\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ berichtet werden.

Aus den Reaktionskomponenten entstand entsprechend der Gleichung:



das Äthylen-1.2-bis-monophenylphosphin (I). Es war notwendig, die Umsetzung bei etwa -20° durchzuführen, andernfalls bei Raumtemperatur auch ein teilweiser Metall-Halogen-Austausch erfolgte; bei -60° trat keine Reaktion ein. Da sich I bei dem Versuch, es aus dem Reaktionsansatz durch Vak.-Destillation zu isolieren, zersetzte, wurde es adsorptionschromatographisch mittels Al_2O_3 gereinigt, ein Ver-

¹⁾ XVI. Mitteil.: K. ISSLEIB, H.-O. FRÖHLICH und E. WENSCHUH, Chem. Ber. 95, 2742 [1962].

²⁾ K. ISSLEIB und Mitarbb., Chem. Ber. 94, 107, 2656 und 2664 [1961].

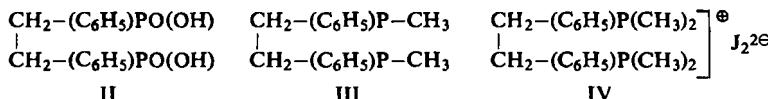
³⁾ G. DÖLL, Teil der geplanten Dissertation.

fahren, das wir auch für die Isolierung anderer, leicht zersetzblicher Organo-Phosphorverbindungen wie u. a. $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-CH_2$ ⁴⁾ angewandt haben.

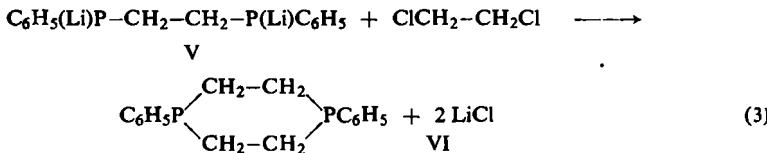


Die gegenüber $C_6H_{11}HP-CH_2\cdot CH_2\cdot PHC_5H_{11}$ bzw. $C_2H_5HP-CH_2\cdot CH_2\cdot PHC_2H_5$ leichtere Zersetzung von I ist nach allem auf den starken mesomeren Effekt der Phenylreste zurückzuführen. Dieser Substituenteneinfluß erklärt wie im Falle des $C_6H_5PH_2$ bzw. des $(C_6H_5)_2PH$ die Metallierung⁵⁾ von I mit Natrium oder die Abspaltung von Bromwasserstoff mit CoJ_2 , $NiBr_2$ bzw. $PdCl_2$ ⁶⁾. Bei der Pyrolyse von I entstanden Phenylphosphin, Äthyl-phenylphosphin⁷⁾ und Tetraphenylcyclotetraphosphin⁸⁾, die durch geeignete Derivate wie $C_6H_5PLi_2$ ⁹⁾, $[C_2H_5C_6H_5PH_2]J$, $[CH_3C_2H_5C_6H_5PH]J$ und $C_2H_5C_6H_5PLi\cdot 1$ Dioxan näher charakterisiert wurden.

Das IR-Spektrum von I besitzt die Valenz-Schwingungsbande der P—H-Bindung bei 4.2μ (2381/cm) und die der aliphatischen C—H-Bindung bei 3.5μ (2857/cm) sowie 3.4μ (2941/cm). I oxydiert sich an der Luft rasch und liefert mit alkalischer Peroxidlösung die Äthylen-1.2-bis-phenylphosphinsäure (II). Erwartungsgemäß reagiert I mit Jodwasserstoff bzw. Methyljodid unter Bildung der entsprechenden di-quartären Phosphoniumjodide, aus denen nach Behandeln mit Natriummethylat wiederum I und das Äthylen-1.2-bis-methylphenylphosphin (III) entstehen. III wurde mit CH_3J als Äthylen-1.2-bis-[dimethyl-phenylphosphoniumjodid] (IV) charakterisiert.



Während die oben erwähnte Metallierung von I mit Natrium nur orientierenden Charakter hatte, wurde für weitere Umsetzungen das Dilithium-äthylen-1,2-bis-phenylphosphid(V) dargestellt. Es bildet sich aus I und Phenyllithium als ätherlösliche Verbindung, die sich mit Dioxan als Mono- oder Di-dioxanat ausfällen ließ. V lieferte mit CH_3J III und mit 1,2-Dichlor-äthan gemäß



das 1,4-Diphenyl-1,4-diphospho-cyclohexan (VI)¹⁰. Für die Reaktion n. Gl. 3 ist zu beachten, daß man V zu $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ gibt, da in umgekehrter Reihenfolge neben VI auch ein nichtdestillierbares gelbes, polymeres Produkt der Formel $[-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-]_n$ entsteht. VI, eine nahezu geruchlose, bemerkenswert

4) K. ISSLEIB und K. ROCKSTROH, Publikation in Vorbereitung.

5) F. PASS, E. STEINIGER und H. SCHINDLBAUER, *Mh. Chem.* **90**, 792 [1961].

6) K. ISSLEIB und Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. **305**, 14 [1960]; **312**, 287 [1961]

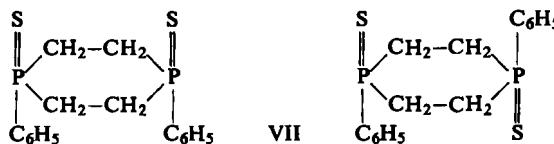
7) C. H. S. HISCHOCK und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1958, 2081

8) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2296 [1958].

9) K. ISSLEIB und A. TzsCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

10) R. C. HINTON und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1959, 2835.

luftbeständige, viskose Flüssigkeit, setzt sich mit Schwefel zum entsprechenden Bis-P-sulfid VII um. Von VII sollten *cis-trans*-Isomere existieren:



Tatsächlich konnte VII durch geeignete Lösungsmittel in eine höher- und eine tiefer-schmelzende Form zerlegt werden.

Letztere, offenbar *cis*-VII, ließ sich nicht in *trans*-VII umwandeln, da während des Erhitzen auf etwa 200° Zersetzung eintrat.

Es sei noch erwähnt, daß aus I sowie V und anderen Alkylhalogeniden die Synthese weiterer unsymm. ditert. Phosphine gelingt. Näheres hierüber wird im Zusammenhang mit komplexchemischen Untersuchungen mitgeteilt.

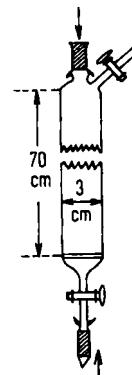
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ¹¹⁾

Äthylen-1,2-bis-monophenylphosphin(I): Zu einer Lösung von 102 g NaPHC_6H_5 in 600 ccm Äther werden bei -20° und kräftigem Rühren 37.8 g 1,2-Dichlor-äthan in 100 ccm Äther getropft. Nach Entfernen des Kältebades wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch mit 70–80 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Man trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat, gibt sie auf eine mit Al_2O_3 (n. BROCKMANN) und Äther gefüllte Säule (vgl. Abbild.) und adsorbiert I bei einer Tropfgeschwindigkeit von etwa 60 Tropfen/Min. Es wird mit 200 ccm Äther nachgewaschen und I mit 300 ccm eines Gemisches von 9 Vol.-Tln. Äther sowie 1 Vol.-Tl. Äthanol eluiert. Nach Einengen der Lösung i. Vak. und Filtrieren über eine G4-Fritte erhält man I als farblose, luftempfindliche und unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich in organischen Lösungsmitteln löst. Ausb. 80 g (85% d.Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2$ (247.2) Ber. P 25.05 Gef. P 24.86

Äthylen-1,2-bis-phenylphosphinsäure(II): Ein Gemisch von 10 g I und 150 ccm Wasser wird portionsweise mit 5 g Natriumperoxid versetzt und etwa $1/2$ Stde. gekocht. Nach Zugabe von halb-konz. Salzsäure kristallisiert II aus. II löst sich schwer in Äthanol, Methanol und Wasser und ist unlöslich in Aceton, n-Hexan, Benzol und Tetrahydrofuran. Ausb. 6.5 g (52% d.Th.); Schmp. 230° (Kofler).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{O}_4$ (311.2) Ber. P 19.91 Gef. P 20.32



Adsorptions-säule für 50 g I

Äthylen-1,2-bis-methyl-phenyl-phosphin(III)

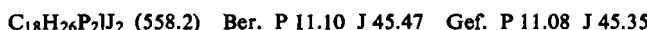
a) aus I: Zu einer Lösung von 16 g I in 200 ccm Methanol gibt man 18.4 g CH_3J und kocht das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Zugabe von 39.5 ccm Natriummethylat-Lösung (1 ccm = 76.5 mg Na) wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei sich das teilweise ausgefallene Phosphoniumjodid löst. Das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand mit 150 ccm Äther sowie 50 ccm Wasser versetzt. Aus der äther. Phase erhält man III durch Destillation; Sdp. 250–260°; Ausb. 3.5 g (19.5% d. Th.). III löst sich in organischen Lösungsmitteln.

¹¹⁾ Zur Darstellung vgl. frühere Mitteil.

b) aus V: Zu 5 g V in 100 ccm Äther läßt man 3.5 g CH_3J in 20 ccm Äther tropfen und kocht das Reaktionsgemisch solange unter Rückfluß, bis die Lösung farblos ist. Nach Zugabe von Dioxan fällt der größte Teil des Lithiumjodids als Dioxanat aus, das man abfiltriert. Aus der Lösung wird III wie zuvor isoliert. Ausb. 2.8 g (53% d. Th.).



Äthylen 1.2-bis-(dimethyl-phenylphosphoniumjodid) (IV): Die Lösung von 2.1 g III in 20 ccm absol. Äthanol wird mit 3 g CH_3J kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Während des Erkaltens kristallisiert IV in farblosen Nadeln aus. Sie werden abfiltriert, mit wenig Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Durch Lichteinwirkung zersetzt sich IV unter Abscheidung von Jod. Ausb. 2.9 g (72% d. Th.); Schmp. 234–235° (Kofler).



Di-dioxanat des Dilithium-äthylen-1.2-bis-phenylphosphids (V): Einer Lösung von 5.5 g I in 20 ccm Äther läßt man aus einer Stock-Bürette 3.74 g *Phenyllithium*¹²⁾ in 140 ccm Äther zutropfen. Unter Erwärmung entsteht eine gelbbraune Lösung, die nach 1/2 stdg. Kochen gelb wird. Zu der noch warmen Lösung läßt man langsam 5 ccm Dioxan tropfen, wobei das Di-dioxanat von V als hellgelber kristalliner Niederschlag ausfällt, über eine G4-Fritte abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Er löst sich schwer in Dioxan und THF, ist unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther und äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 7.3 g (75.2% d. Th.).



$C_6H_5(Li)P-CH_2-CH_2-P(Li)C_6H_5 \cdot 1$ Dioxan entsteht wie oben durch rasches Zugeben von Dioxan. Das Monodioxanat besitzt die gleiche Löslichkeit wie das Di-dioxanat.



1.4-Diphenyl-1.4-diphospho-cyclohexan (VI): Zu 2.7 g 1.2-Dichlor-äthan in 150 ccm Äther läßt man bei Raumtemperatur und Rühren eine äther. Lösung von 7.1 g V tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs gelbe Suspension farblos geworden ist. Nach Zugabe von 10 ccm Dioxan und Abfiltrieren des Lithiumchlorids wird die Lösung mit 50 ccm Wasser geschüttelt. Aus der äther. Phase erhält man VI durch Destillation zwischen 300–320°/7 Torr. VI löst sich in organischen Lösungsmitteln und ist luftbeständig. Ausb. 3.4 g (46% d. Th.).



1.4-Diphenyl-1.4-diphospho-cyclohexan-1.4-disulfid (VII): 3.2 g VI werden mit 0.76 g *Schwefel* in 30 ccm Benzol 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Benzol ab und versetzt den ölichen Rückstand mit 50 ccm Aceton, wobei die *hochschmelzende Form* von VII auskristallisiert. Sie wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.4 g (10% d. Th.); Schmp. 253° (Kofler); leicht löslich in Benzol und Methanol, schwer in Aceton.

Zur Isolierung der *niedrigschmelzenden Form* von VII wird das Acetonfiltrat eingeeengt und der Rückstand aus Methanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (10% d. Th.); Schmp. 154° (Kofler), leicht löslich in Aceton und Methanol, nicht aber in Äther.



Pyrolyse von I: 17.8 g I werden 3 Stdn. auf dem Ölbad bei 150–160° erhitzt. Die Zersetzungsprodukte werden durch fraktionierte Destillation i. Vak. getrennt und durch geeignete Derivate identifiziert:

¹²⁾ Hergestellt aus Diphenyl-quecksilber und Lithium.

1. Frakt.: $C_6H_5PH_2$, Sdp.₁₃ 50–53°; Ausb. 4 g (22.5% d. Th.).
2. Frakt.: $C_2H_5C_6H_5PH$, Sdp.₁₁ 70°; Ausb. 4.4 g (25.0% d. Th.).
3. Frakt.: $(C_6H_5P)_4$, Sdp.₃ 285–295°; Ausb. 6.2 g (35% d. Th.).

Derivate

$C_6H_5PLi_2$ ⁹⁾: Aus 2.5 g $C_6H_5PH_2$ und 3.8 g LiC_6H_5 in 120 ccm Äther. Ausb. 3 g (83% d. Th.).
 $[(CH_3)_3C_6H_5P]J$: Aus 2.4 g $C_6H_5PLi_2$ und 4.2 g CH_3J in 75 ccm Äther. Farblose Nadeln aus Äthanol/Äther, Schmp. 228–230° (Kofler).

$[C_2H_5C_6H_5PH_2]J$: In eine Lösung von 2 g $C_2H_5C_6H_5PH$ in 40 ccm Äther leitet man getrockneten, jodfreien Jodwasserstoff, wobei unter Erwärmung das Phosphoniumjodid ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (54% d. Th.); Schmp. 140–142°.

$C_8H_{12}PJJ$ (266.1) Ber. P 11.65 J 47.70 Gef. P 11.96 J 47.86

$LiPC_2H_5C_6H_5 \cdot 1 Dioxan$: Zu 2 g $C_2H_5C_6H_5PH$ in 25 ccm Äther gibt man 1.22 g LiC_6H_5 in 20 ccm Äther. Aus der gelben Lösung kristallisiert nach Zugabe von 3–4 ccm Dioxan das hellgelbe $LiPC_2H_5C_6H_5 \cdot 1 Dioxan$ aus. Ausb. 1.5 g (72% d. Th.).

$LiC_8H_{10}P \cdot C_4H_8O_2$ (233.1) Ber. Li 2.98 P 13.29 Gef. Li 2.79 P 13.22

$[CH_3C_2H_5C_6H_5PH]J$: Die Lösung von 1 g $C_2H_5C_6H_5PH$ und 2 g CH_3J in 20 ccm absol. Äthanol wird 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von Äther kristallisiert das Phosphoniumsalz aus. Es wird nochmals aus Äther/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (40% d. Th.); Schmp. 151–153° (Kofler).

$C_9H_{14}PJJ$ (280.1) Ber. P 11.06 J 45.31 Gef. P 11.08 J 44.86