

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN LXXIV Synthese und Reaktionsverhalten von Alkylen-bis-alkylphosphinen

Kurt Issleib^a; Peter Thorausch^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinberg, DDR

To cite this Article Issleib, Kurt and Thorausch, Peter(1977) 'ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN LXXIV Synthese und Reaktionsverhalten von Alkylen-bis-alkylphosphinen', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 3: 2, 203 — 208

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647708077713

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708077713>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN LXXIV

Synthese und Reaktionsverhalten von Alkylen-bis-alkylphosphinen¹

KURT ISSLEIB und PETER THORAUSCH²

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
402 Halle/Saale, Weinberg, DDR

(Received August 2, 1976)

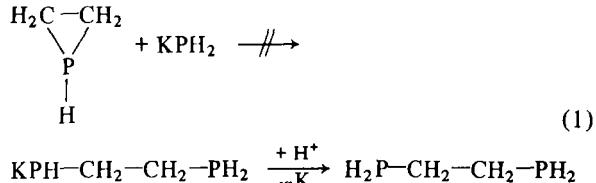
Alkylen-bis-phosphine $H_2P-(CH_2)_nPH_2$ ($n = 2, 3, 4$) lassen sich unter geeigneten Bedingungen zu $H(M)P-(CH_2)_n-CH_2$ und $H(M)P-(CH_2)_n-P(M)H$ metallieren und nach Umsatz mit Alkylhalogeniden in die entsprechenden Phosphine $HRP-(CH_2)_n-CH_2$ sowie $HRP-(CH_2)_n-PRH$ überführen. Letztere sowie deren Alkaliphosphide sind Ausgangsbasis für die Synthese von $P-E-P$ -Heterocyclen ($E = Mg, C, Si, Ge$) mit 5, 6 und 7-Ringstruktur. Der Reaktionsverlauf zwischen $BuLiP-(CH_2)_3-PLiBu$ und CH_2Cl_2 wird diskutiert. Die Struktur der dargestellten Verbindungen wird NMR- und massenspektroskopisch gesichert.

The metallation of alkylen-bis-phosphines $H_2P-(CH_2)_nPH_2$ ($n = 2, 3, 4$) under suitable conditions leads to $H(M)P-(CH_2)_n-CH_2$ and $H(M)P-(CH_2)_n-P(M)H$ which reacts with alkylhalides forming the corresponding phosphines. The latter and their alkaliphosphides, respectively, are suitable materials to prepare $P-E-P$ -heterocycles ($E = Mg, C, Si, Ge$) of 5, 6 and 7-ring structure. The structure of the synthesized compounds is elucidated by investigation of their mass and ^{31}P -nmr-spectra.

In früheren Publikationen haben wir ausführlich über Phosphorheterocyclen des Typs der 1,3-Aza-, 1,3-Oxa-, 1,3-Thia sowie der 1,3-Diphospholane, -phosphorinane und -phosphepane³ berichtet. Alle bisher beschriebenen 1,3-Diphosphorheterocyclen sind jedoch in 1,3-Stellung phenylsubstituiert, über alkylsubstituierte Verbindungen dieser Art ist mit Ausnahme der aus $(C_2H_5P)_{4-5}$ bzw. $(CH_3P)_5$ mit Alkalimetallen zu $MRP-(PR)_n-PRM$ ($R = C_2H_5, CH_3, M = Li, Na, K$ und $n = 2, 3$) und $MgBr_2$ gebildeten cyclischen Magnesiumphosphide⁴ jedoch nur wenig bekannt.

Im folgenden sollen daher Synthese, Metallierungen, Cyclisierungs- und Austauschreaktionen an diprimären und disekundären Phosphinen $RHP-(CH_2)_n-PRH$ ($R = H$ bzw. C_4H_9) beschrieben werden.

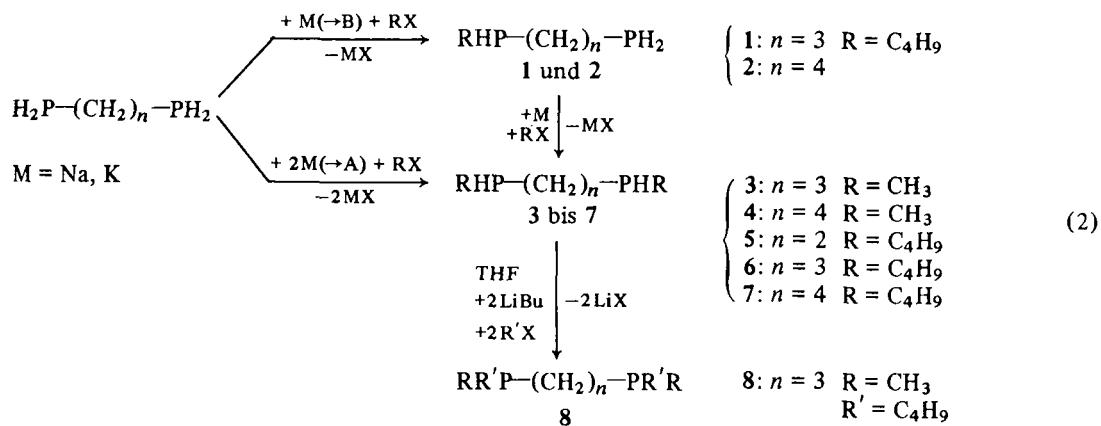
Die benötigten Alkylen-bis-phosphine lassen sich für $n > 2$ in guten Ausbeuten leicht aus Natriumphosphid und entsprechenden α, ω -Dihalogenalkanen im Umsetzungsverhältnis von 2 : 1 in flüssigem Ammoniak gewinnen.⁵ Äthylen-bis-phosphin ist auf diesem Wege nicht darstellbar. Der Umsatz von Äthylenchlorid und Kaliumphosphid im Molverhältnis von 1 : 2 in flüssigem Ammoniak liefert das thermisch instabile Phosphiran.⁶ In Analogie zur Spaltung des Äthylen-sulfids mit Kaliumphosphid verläuft die Reaktion bei Einsatz des Phosphirans äußerst heftig und unübersichtlich (Gl. 1).



Nach der üblichen hydrolytischen Aufarbeitung erhält man hier nur ein Polymerengemisch. Das verwendete Äthylen-bis-phosphin lässt sich aber mühelos aus 1,2-Äthylen-tetraäthyl-bis-phosphonat⁷ durch Reduktion mit $LiAlH_4$ gewinnen.⁸ Alle substituierten Bisphosphine stellen farblose, äußerst pyrophore und übelriechende Flüssigkeiten dar, die sich unter Normaldruck unzersetzt destillieren lassen.

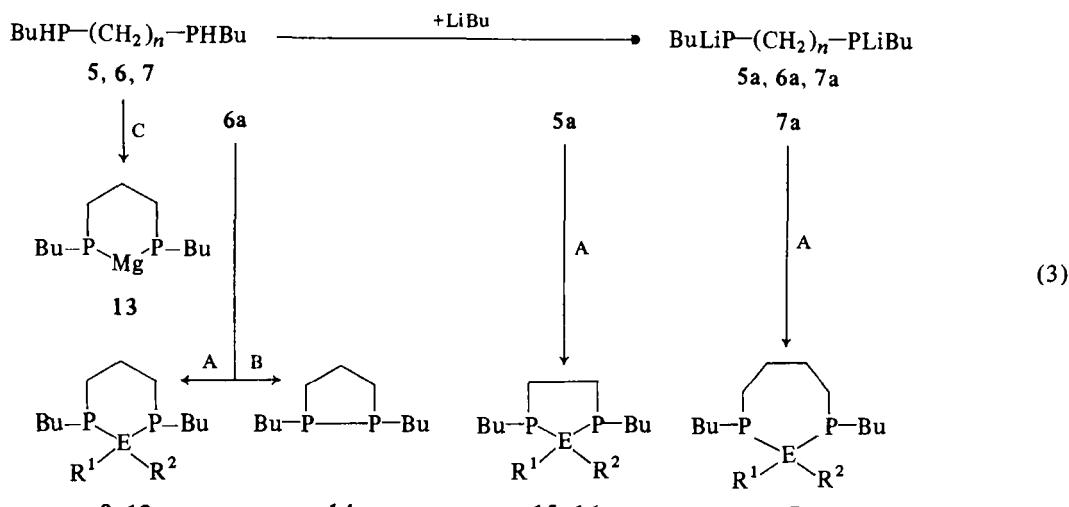
TABELLE I
Siedepunkte der Alkylen-bis-phosphine $H_2P-(CH_2)_n-CH_2$

n	(°C) Sdp.	(°C)/(mm Hg) Sdp. Lit.	Ausb. (%)	Lit.
2	118-120	114-117/725	49,0	8
3	153-155	129,1 (calc)	59,0	8
4	170-172	196,1 (calc)	70,5	8
5	191-193	32-35/1	81,4	9



Die Umsetzungen der Alkylen-bis-phosphine mit Metallierungsagentien zeigen, daß in Abhängigkeit von der Temperatur völlig voneinander verschiedene Endprodukte gebildet werden. Zunächst sollen daher Metallierungen und Folgereaktionen in flüssigem Ammoniak betrachtet werden. In einer entsprechenden Menge Ammoniak wird das jeweilige Phosphin suspendiert und durch langsames Zugeben von Alkalimetall im Molverhältnis von 1:2 metalliert. Wie zu erwarten, verläuft die Reaktion durch Verwendung von Kalium am schnellsten. Weiterhin ist eine starke Abhängigkeit der Metallierungsgeschwindigkeit von der Anzahl der Methylengruppen feststellbar. So dauert die Metallierung von 0,1 mol 1,2-Äthylen-bis-phosphin bei -35°C etwa 20-30 min, die des 1,3-Propylen-bis-phosphins 1-2 Stunden, die des 1,4-Butylen- und 1,5-Pentylen-bis-phosphins

hingegen 10-15 Stunden. Es muß also noch eine bemerkenswerte Beeinflussung der P-H-Acidität durch den zweiten Phosphor über 3 Methylengruppen hinweg vorliegen. Die dimetallierten Alkylen-bis-phosphine $\text{HMP}-(\text{CH}_2)_n-\text{PMH(A)}$ sind in ammoniakalischer Lösung kräftig orange bis tiefrot. Setzt man zur Metallierung Alkalimetall und Phosphin im Molverhältnis 1:1 ein, so erhält man die entsprechenden monometallierten Phosphine $\text{HMP}-(\text{CH}_2)_n-\text{PH}_2(\text{B})$. A und B werden nicht in Substanz isoliert, sondern mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden Phosphinen 1-7 gemäß Reaktionsschema (2) umgesetzt. Die Metallierung von 3-7 in THF mit Lithiumbutyl sowie nachfolgender Umsatz mit RX führt beispielweise zum tertären Phosphin 8. 1-8 sind farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeiten mit äußerst unangenehmem Geruch, die sich in den üblichen organ-



$\text{A} = \text{R}^1\text{R}^2\text{Ea}_2; \text{B} = (\text{BrCH}_2)_2, \text{C}_2\text{H}_4-\text{LiBr}; \text{C} = \text{MgEt}_2, \text{C}_2\text{H}_6$

ischen Lösungsmitteln gut, nicht hingegen in Wasser lösen. Die Struktur von **1–8** wird durch ^{31}P -NMR-Spektren belegt (Tabelle II).

TABELLE II
 ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **1–8**

Nr. Verbdg.	1	2	3	4
(ppm) ^a	-69,7 (D) -138,3 (T)	-70,5 (D) -138,8 (T)	-64,25 (D)	-80,6 (D)
<i>J</i> (P–H)(Hz)	188,7	195	198,4	198,4
Nr. Verbdg.	5	6	7	8
(ppm) ^a	-64,1 (D)	-70,75 (d)	-70 (D)	-27,8
<i>J</i> (P–H)(Hz)	195	188,7	182	

^a Bez. auf 85% ige H_3PO_4

Für die nachfolgenden Cyclisierungsreaktionen gemäß Reaktionsschema (3) dienen ausschließlich die butylsubstituierten Phosphine **5**, **6** und **7**. Die aus den entsprechenden Alkylen-bis-butylphosphinen dargestellten Phosphor-Element-Heterocyclen (**9–13**, **15–17**) stellen fast ohne Ausnahme destillierbare Flüssigkeiten dar.¹ Cyclisierungen wurden mit dihalogenfunktionellen Verbindungen des Siliziums, Germaniums

und Kohlenstoffs sowie mit Magnesiumdiäthyl durchgeführt. Alle Metallierungen von **5**, **6** und **7** wurden in Äther bzw. Äther/THF-Gemischen je nach Löslichkeit der gebildeten Phosphide $\text{C}_4\text{H}_9(\text{Li})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{Li})\text{C}_4\text{H}_9$ (**5a**, **6a**, **7a**) mit Lithiumbutyl in *n*-Hexan durchgeführt. Die Umsetzungen zu den gewünschten Heterocyclen erfolgten ausnahmslos unter Ruggli-Ziegler-Bedingungen, indem beide Reaktionspartner als verdünnte Lösungen gleichzeitig unter starkem Rühren zu reinem Lösungsmittel getropft wurden. Tabelle III zeigt alle in diesem Sinne durchgeführten Reaktionen.

Besonders interessant erscheinen uns in diesem Zusammenhang Betrachtungen zur Problematik des Metall-Halogen-Austausches. Die pK_A -Werte der in früheren Untersuchungen eingesetzten Alkylen-bis-phenylphosphine ($\text{pK}_A \sim 30$) liegen doch recht wesentlich unter denen der Alkylen-bis-butylphosphine ($\text{pK}_A \sim 34$).¹⁰ Man sollte daher für die Cyclisierungsreaktionen gemäß Reaktionsschema (3) erwarten, daß sich **9** und **10** nicht bilden, sondern daß die Reaktionspartner im Sinne eines Metall-Halogen-Austausches miteinander reagieren. Für die Halogenkomponente ist im Falle von CH_2Cl_2 ein "fiktiver pK_A -Wert" von

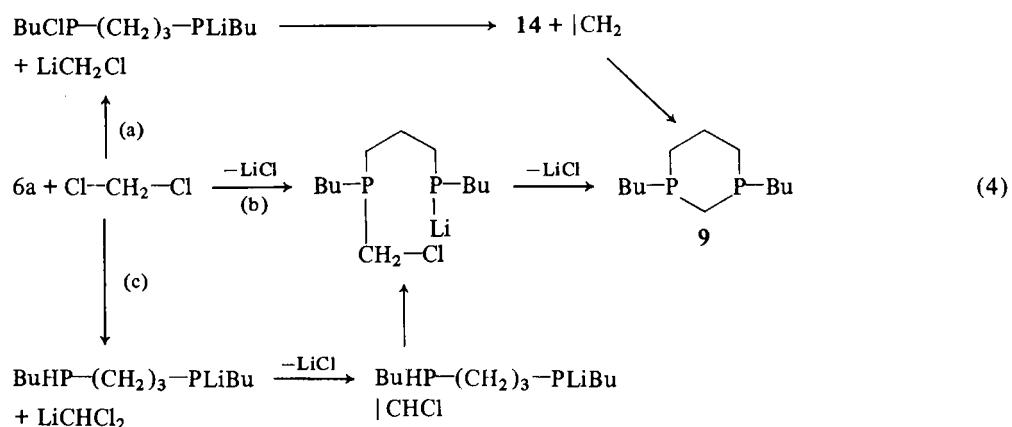
TABELLE III

2-Organoelement-1,3-diphospholane, -phosphorinane und -phosphepane, die gemäß Reaktionsschema (3) synthetisiert wurden

Nr.	E	R^1	R^2	R_2ECl_2 bzw. R_2E	b.d. Reakt. entw. Gase	Alkaliphosphid oder Phosphin	Lösungsmittel	NMR-Daten ^a in ppm
9	C	H	H	H_2CCl_2		6a	Äther, THF	-39,7 -43,8
10	C	H	Me	MeHCCl_2		6a	Äther, THF	-31,5 -36,4 -40,9
11	Si	Me	Me	Me_2SiCl_2		6a	Äther, THF	-101,4 -104,5
12	Ge	Et	Et	Et_2GeCl_2		6a	Äther, THF	-94,8 -100,4
13	Mg			Et_2Mg	Äthan	6	Äther, Benzol	
14	--			$(\text{BrCH}_2)_2$	Äthylen	6a	Äther, THF	-27
15	Si	Me	Me	Me_2SiCl_2		5a	Äther,	-96,7 -100,9
16	Ge	Et	Et	Et_2GeCl_2		5a	Äther,	-89,4 -96,7
17	Si	Me	Me	Me_2SiCl_2		7a	Äther, THF	-95,4 ^b

^a bezogen auf 85% ige H_3PO_4 .

^b Das Signal besteht aus 2 Singulets, die nur 7 Hz auseinanderliegen.



$pK_A f \sim 28-30$ für die Acidität der C-Cl-Bindung abgeschätzt worden. Die C-H-Acidität des CH_2Cl_2 wird mit etwa $pK_A \sim 24$ angegeben.¹¹ Berücksichtigt man ferner, daß der Metall-Halogen-Austausch um Größenordnungen schneller als der Metall-Wasserstoff-Austausch abläuft,¹² so kann man für die Umsetzung von **6a** mit CH_2Cl_2 gemäß Reaktionsschema (4) einen sehr komplexen Ablauf sowie eine dominierende Bildung von **14** gegenüber **9** annehmen. Nach Weg (a) reagiert Carben mit **14** durch Einschub in die P-P-Bindung zu **9**. Im Falle von (b) tritt unter LiCl-Abspaltung eine einseitige Kopplung ein. Durch den starken +I-Effekt des alkylsubstituierten Phosphors wäre dann eine

Stabilisierung des gebildeten Intermediärproduktes zu diskutieren.¹³ Durch α -Metallierung resultiert nach (c) intermediär Chlorcarben, welches im Sinne einer Einschubreaktion mit der gebildeten P-H-Funktion weiteragieren kann.

NMR-spektroskopisch lässt sich auch zeigen, daß für die in Tabelle V angegebene Ausbeute von **9** mit ca. 19,8% die Hälfte auf das Austauschprodukt **14** entfällt, da infolge der geringen Siedepunktdifferenz beider Produkte eine vollständige Trennung nicht möglich war, d.h. die Ausbeute an **9** betrug nur ca. 10%.

Zur Synthese von **10** lassen sich ähnliche Über-

TABELLE IV
Einzelheiten zu den nach Reaktionsschema (2) dargestellten Alkylen-bis-alkylphosphinen 1-8

Verbin- dung	Alkylen- bis-phosphine	Ausgangssubstanzen Alkylen-bis-phosphin (g)	Alkylhalogenid (g)	Siedepunkt in °C (mm Hg)	Ausb. in g (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen (%) Ber.	Analysen (%) Gef.
1	1-Phosphino-3-butyl- phosphinopropan	Trimethylen- (15,4)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (19,5)	102-105 (12)	12,2 (52,6)	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{P}_2$ (164,17)	P: 37,73	37,09
2	1-Phosphino-4-butyl- phosphinobutan	Tetramethylen- (13,7)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (10,4)	109-111 (9)	10,5 (52,5)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2$ (178,19)	P: 34,76	34,35
3	Trimethylen-1,3-bis- methylphosphin	Trimethylen- (54,0)	CH_3Cl (50,5)	88-90 (13)	53,0 (77,9)	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{P}_2$ (136,11)	P: 45,51	40,20 ^a
4	Tetramethylen-1,4-bis- methylphosphin	Tetramethylen- (25,0)	CH_3Cl (20,7)	92-94 (13)	20,0 (65,1)	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{P}_2$ (150,14)	P: 41,26	39,50 ^a
5	Äthylen-1,2-bis-butyl- phosphin	Äthylen- (39,5)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (115,1)	95 (0,5)	55,7 (64,3)	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{P}_2$ (206,25)	P: 30,04	30,18
6	Trimethylen-1,3-bis- butylphosphin	Trimethylen- (50,0)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (126,8)	116 (0,6)	61,1 (59,0)	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{P}_2$ (220,28)	P: 28,12	28,18
7	Tetramethylen-1,4-bis- butylphosphin	Tetramethylen- (24,0)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (36,3)	103-105 (0,1)	26,7 (58,0)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2$ (234,30)	P: 26,44	26,25
8	Trimethylen-1,3-bis- methyl-butylphosphin	Trimethylen- 1,3-bis-methyl- (10,0)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (20,1)	115-117 (0,4)	6,8 (37,3)	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}_2$ (248,33)	P: 24,95	25,25

^a Einige methylsubstituierte Phosphine durchlaufen bei dem üblichen Aufschluß ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) wasser dampfflüchtige Zwischenstufen, woraus ein zu geringer P-Wert resultiert.

TABELLE V
Einzeldaten zu den nach Reaktionsschema (3) dargestellten 5-, 6- und 7-Ringsystemen 9-17

Verbin- dung	-1,3-dibutyl-1,3- -diphospholan, -diphosphorinan bzw. -diphosphepan	Ausgangssubstanzen Alkylen-bis-dibutyl phosphin (g)	Dichlor- element- verbdg. (g)	Siedepunkt in °C) (mm Hg) Schmp. (°C)		Summen- formel (Mol.-Gew.) ^a	Analysen (%)	
				Ausb. in g (% d. Th.)	Gef.: Ber. Gef.			
9	2-Methylen-	Trimethylen- (11)	H ₂ CCl ₂ (4,2)	105-107 (0,5)	2,3 (19,8)	C ₁₂ H ₂₆ P ₂ (232,29)	P: 26,67 232,0	27,50 ^b
10	2-Methyl-	Trimethylen- (13,1)	CH ₃ HCCl ₂ (5,9)	125-132 (0,1)	2,7 (18,4)	C ₁₃ H ₂₈ P ₂ (246,31)	P: 25,15 257,0	23,40 ^c
11	2-Dimethylsilyl-	Trimethylen- (11,1)	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (6,5)	120-122 (0,01)	5,3 (38,0)	C ₁₃ H ₃₀ P ₂ Si (276,42)	P: 22,41 276,0	23,35 ^b
12	2-Diäthylgermyl-	Trimethylen- (16)	(C ₂ H ₅) ₂ GeCl ₂ (14,6)	122-130 (0,001)	11,1 (43,8)	C ₁₅ H ₃₄ P ₂ Ge (348,97)	P: 17,75 349,0	16,05
13	2-Magnesium-	Trimethylen- (8,7)	(C ₂ H ₅)Mg (3,3)	350	5,9 Zers. (61,0)	C ₁₁ H ₂₄ P ₂ Mg (244,59)	P: 25,33 -	25,28 Mg: 9,94 10,16
14	1,2-Di- <i>n</i> -butyl-1,2- diphospholan	Trimethylen- (12,4)	Br-CH ₂ -CH ₂ -Br (10,6)	100-102 (0,5)	8,6 (70,0)	C ₁₁ H ₂₄ P ₂ (218,26)	P: 28,38 218,0	28,20
15	2-Dimethylsilyl-	Äthylen- (10)	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (6,3)	120-127 (0,4)	5,4 (42,4)	C ₁₂ H ₂₈ P ₂ Si (262,39)	P: 23,61 262,0	23,52
16	2-Diäthylgermyl-	Äthylen- (12,4)	(C ₂ H ₅) ₂ GeCl ₂ (12,1)	122-126 (0,1)	10,4 (51,6)	C ₁₄ H ₃₂ P ₂ Ge (334,95)	P: 18,50 335,0	19,15
17	2-Dimethylsilyl-	Tetramethylen- (19,5)	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (10,7)	115-120 (0,001)	5,0 (20,7)	C ₁₄ H ₃₂ P ₂ Si (290,45)	P: 21,33 289,2	21,25

^a Mit Ausnahme von 10 und 17 wurden alle Molekulargewichte massenspektrometrisch bestimmt; 10 und 17 wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt.

^b Die Produkte sind geringfügig infolge Metall-Halogen-Austausches mit 14 verunreinigt, wodurch die P-Werte nach oben abweichen.

^c Siehe^a in Tabelle IV.

legungen anstellen (CH₃CHCl₂: pK_A^f ~ 30 - 32, pK_A ~ 26).¹¹

Die pK_A-Differenzen lassen erkennen, daß sowohl eine Kopplungsreaktion im gewünschten Sinne, als auch die diskutierten Nebenreaktionen möglich sind. Die gefundene Ausbeute von 18,4% d.Th. an reinem Produkt scheint diese Annahme zu stützen.

Für die Synthesen von 11, 12, 15, 16, 17 ist neben dem Metall-Halogen-Austausch und der gewünschten intra- noch eine beträchtliche Tendenz zur intermolekularen Reaktion, d.h. Polymerenbildung, zu verzeichnen. Bei 17 überwiegt die Polymerisation gegenüber der Phosphepanbildung. 14 wurde durch erzwungenen Metall-Halogen-Austausch als Vergleichsstanz dargestellt. Das entweichende Äthylen wurde quantitativ aufgefangen und identifiziert. Die Bildung von 13 erfolgte trotz der geringen P-H-Acidität von 6 in siedendem Benzol wie erwartet unter Äthanabspaltung. Das Produkt repräsentiert sich also typisches Metallphosphid. Es ist äußerst pyrophor und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in THF und Diglyme tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein. Mit α,α' -Dipyridyl erfolgt Reaktion zu Mg(α,α' -Dipy)₂

·3THF und Bildung von 14.⁴ Das aus der tiefroten Lösung isolierte Magnesium-bis-dipyridyl gleicht in seinen Eigenschaften der von HERZOG und Mitarbeitern auf einem anderen wege synthetisierten Verbindung.¹⁴ Auf die Ringstruktur von 13 verweisen nur die außerordentliche Reaktivität sowie die Synthese ähnlicher Verbindungen.¹⁵

Eine nähere Charakterisierung von 9-17, ausgenommen 13, war nicht möglich, da die Bildung der P-Sulfide, P-Oxide bzw. der Methojodide mit der Spaltung der E-P-Bindung einhergeht. Ist E = C so werden die Derivate zwar gebildet, aber auf Grund der Butylgruppen nicht kristallin. Hydrolyse liefert für 11-13 und 15-17 die Ausgangsverbindungen zurück. An der Luft zersetzen sich alle Verbindungen sehr rasch.

Die Struktur von 9-17 ist anhand von Analysendaten, Molekulargewichtsbestimmungen, Massenspektren, Protonen- und Phosphorresonanzspektren hinreichend gesichert. So beweisen die ³¹P-NMR-Spektren von 11, 12 und 15-17 die Existenz von cis-trans-Isomeren, die bei Temperaturerhöhung infolge von rascher Inversion¹⁶ zu einem Signal

verschmelzen. **9** und **10** zeigen erwartungsgemäß 2 bzw. 3 Isomere. Nähere Angaben zu NMR-Untersuchungen werden in Kürze an anderer Stelle ausführlich diskutiert.

EXPERIMENTELLES TEIL†

Alkylen-bis-alkylphosphine

Zur Darstellung von **1-7** metalliert man das Alkylen-bisphosphin in 300-500 ml flüssigem Ammoniak bei -35°C unter Rühren mit der entsprechenden Menge Kalium. Farbumschlag nach Orange bis Rot zeigt das Ende der Metallierung an. Das Butylhalogenid wird als ätherische Lösung zugetropft. Methylchlorid wird vorsichtig einkondensiert. Nach Entfernen des Ammoniak, Ausschütteln des Rückstandes mit Äther/Wasser und fraktionierter Destillation der ätherischen Phase erhält man die gewünschten Phosphine. Zur Darstellung von **8** wird **3** in 150 ml THF mit LiBu metalliert. Butylbromid wird in ätherischer Lösung zugezogen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther/Wasser aufgenommen und wie oben aufgearbeitet.

Durchführung der Ringschlußreaktionen

Für die Darstellung von **9-17**, ausgenommen **13**, löst man die halogenfunktionelle Verbindung in jeweils 250 ml Äther. **5**, **6** und **7** werden in Äther mit LiBu metalliert. Niederschläge werden durch Zusatz von THF (Tabelle III) in Lösung gebracht. Beide Lösungen werden gleichzeitig unter Rühren bei Raumtemperatur in 200 ml reinen Äther getropft. Das Lithiumchlorid beginnt sich sofort abzuscheiden, bei **14** bleibt die Lösung klar. Zur Isolierung von **11**, **12** und **15-17** wird die filtrierte Lösung eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Im Falle von **9**, **10** und **14** wird der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels in 200 ml Äther aufgenommen und zur Entfernung des Lithiumhalogenids mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. **13** wird dargestellt,

indem **6** in 200 ml Benzol und $Mg(C_2H_5)_2$ in 200 ml Äther gelöst werden. Beide Lösungen tropft man gleichzeitig in 200 ml siedendes Benzol, wobei sich Gase entwickeln. Gegen Ende der Reaktion beginnt sich ein amorpher Festkörper abzuscheiden. Man trennt das Magnesiumphosphid ab, wäscht mit wenig Benzol nach und trocknet bei 60°C und 10^{-4} Torr 2 Stunden. (Einzelheiten vgl. Tabelle IV und V.)

Doz. Dr. A. Zschunke und DP H. Meyer danken wir für Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren.

LITERATUR

1. LXXIII. Mitteilung: K. Issleib und W. Böttcher, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **6** (3), 179 (1976).
2. P. Thorausch, Univ. Halle/S., Teil der geplanten Dissertation.
3. K. Issleib *et al.*, *Tetrahedron [London]* **28**, 257 (1972); *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **2** (3), 233 (1972); *Phosphorus* **3**, 113 (1973); *Z. Chem.* **13**, 139 (1973); *Z. anorg. allg. Chem.* **406**, 178 (1974), daselbst jeweils weitere lit. Zitate über vorhergehende Arbeiten.
4. K. Issleib, Ch. Rockstroh, I. Duchek und E. Fluck, *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 77 (1968).
5. R. J. Wagner, *C.A.* **60**, 559 (1964), A.P. 3086056.
6. R. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1102 (1967).
7. K. A. Petrow, N. K. Blisnuk und F. L. Makljaew, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 1608 (1960).
8. L. Maier, *Helv. chim. Acta* **49**, 842 (1966).
9. G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic phosphorus compounds*, S. 113, Bd. 1 (Wiley-Interscience, a Division of John Wiley and Sons, Inc.).
10. K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organometal. Chem.* **3**, 84 (1965).
11. W. Voigländer, Dissertation, Univ. Halle, S. 26 (1976).
12. G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972).
13. K. Issleib und H. Weichmann, *Chem. Ber.* **101**, 2197 (1968).
14. S. Herzog und R. Taube, *Z. Chem.* **2**, 208 (1962); M. Göttlich, Diplomarbeit, Univ. Greifswald 1960.
15. K. Issleib und H.-J. Deyling, *Chem. Ber.* **97**, 946 (1964).
16. A. Hauser, A. Zschunke, K. Issleib und W. Böttcher, *Phosphorus* **5**, 261 (1975).

† Alle Arbeiten wurden unter Argon und in absoluten Lösungsmitteln ausgeführt, vgl. frühere Ausführungen.