

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 LXXVI Bildung und Reaktionsverhalten substituierter 1,2-Diphospholane und des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans

Kurt Issleib^a; Peter Thorausch^a

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

To cite this Article Issleib, Kurt and Thorausch, Peter(1978) 'ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN LXXVI Bildung und Reaktionsverhalten substituierter 1,2-Diphospholane und des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 137 — 144

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808076556

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076556>

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 LXXVI

Bildung und Reaktionsverhalten substituierter 1,2-Diphospholane und des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans¹

KURT ISSLEIB und PETER THORAUSCH²

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

(Received March 23, 1977)

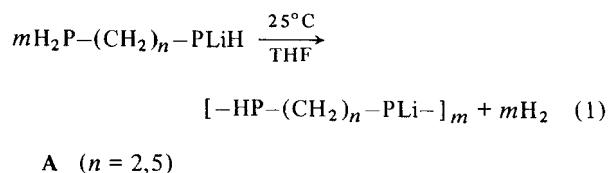
Im Verlauf der Metallierung der Alkylen-bis-phosphine $H_2P-(CH_2)_n-PH_2$ bzw. $RHP-(CH_2)_n-PH_2$ ($n = 2-5$) erfolgt H_2 -Eliminierung unter Knüpfung von P-P-Bindungen. Im Falle von Verbindungen mit $n = 2$ und 5 resultieren P-Polymeren, mit $n = 4$ erfolgt teilweise Ringschluß zu 1-Lithium-1,2-diphosphorinan und mit $n = 3$ bilden sich ausschließlich 1-Lithiumsubstituierte 1,2-Diphospholane. Letztere repräsentieren geeignete Ausgangssubstanzen zur Synthese verschieden substituierter 1,2-Diphospholane sowie des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans. Dieser neuartige P-P-Bicyclus, ohne weitere Heteroatome, verhält sich gegenüber nucleophilen wie auch elektrophilen Agentien als bemerkenswert stabile Verbindung. Die Struktur der dargestellten Verbindungen wird anhand von P-Derivaten sowie NMR- und massenspektroskopisch gesichert.

In the course of the metallation of alkylene-bis-phosphines, $H_2P-(CH_2)_n-PH_2$ and $RHP-(CH_2)_n-PH_2$, respectively ($n = 2$ to 5), hydrogen is eliminated under simultaneous formation of P-P bonds. In the case of $n = 2$ and $n = 5$, P-polymers are obtained. When $n = 4$, partial cyclization occurs, (resulting in 1-lithium-1,2-diphosphorinanes) and for $n = 3$, 1-lithium-substituted 1,2-diphospholanes are formed exclusively. The latter are suitable starting materials for the synthesis of substituted 1,2-diphospholanes and 1,5-diphosphabicyclo[3.3.0]octane. This new P,P-bicyclic system, involving phosphorus as heteroatoms only, is remarkably stable towards nucleophilic and electrophilic agents. The structure of the compounds prepared is proved chemically by the synthesis of various P-derivatives and by means of nmr- and mass-spectra.

Diprimäre Phosphine des Typs $H_2P-(CH_2)_n-PH_2$ ($n = 2-5$), die u.a. mühelos aus MPH_2 ($M = Na, K$) und α, ω -Dihalogenalkanen in flüssigem Ammoniak zugänglich sind,³ repräsentieren geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese der 1,3-Diphosphorelementheterocyclen.³ Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Metallierungsreaktionen sowie die im Rahmen der Untersuchungen zur Stabilität von Element-Wasserstoffbindungen ($E-H$; $E = P, As, Sb$) gegenüber Metallierungsreagentien gefundenen Ergebnisse⁴ machen eine exaktere Untersuchung einer Metallierung difunktioneller Phosphine erforderlich. Im folgenden sollen daher entsprechende Untersuchung und die damit verknüpften Cyclisierungsreaktionen diprimärer sowie primärer-sekundärer Phosphine $RHP-(CH_2)_n-PH_2$ zu P-P-Heterocyclen beschrieben werden.

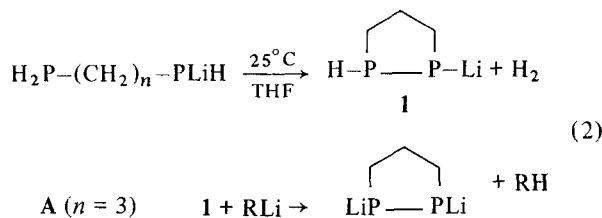
Eine im Verlauf der Wechselwirkung von Lithium-alkylen mit Alkylen-bis-phosphinen beobachtete Wasserstoffeliminierung ist von der Kettenlänge des eingesetzten Phosphins und somit der Bildung der möglichen Endprodukte, der Temperatur sowie der

Wahl des Lösungsmittels abhängig. Im allgemeinen wird die Lösung von $H_2P-(CH_2)_n-PH_2$ mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit der berechneten Menge Lithiumbutyl versetzt. Vorsichtiges Auftauen liefert dann bei $-40^\circ C$ eine klare gelbe Lösung des metallierten Phosphins $H_2P-(CH_2)_n-PHLi$ (A) $n = 2-5$. Erwärmt diese Lösung auf Raumtemperatur so wird Wasserstoffentwickelt. A mit $n = 2$ und 5 zeigen hierbei eine ausgeprägte Neigung zur Polymerenbildung, wobei, bedingt durch Bildung von Niederschlägen, die H_2 -Abspaltung stark verlangsamt wird (nach 50 Stunden beobachtet man bei $25^\circ C$ noch immer die Entbindung von Wasserstoff). Die ^{31}P -NMR-Spektren stehen mit der Ausbildung von Polymeren gemäß (G1.1) im Einklang.



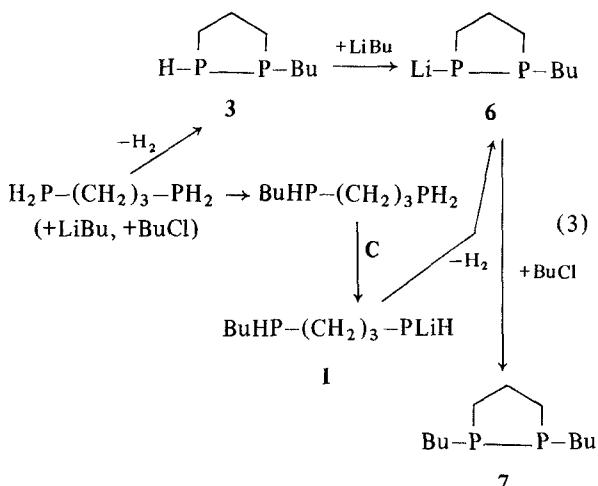
Für $n = 4$ spaltet sich im Verlaufe von etwa 24 Stunden die berechneten Menge Wasserstoff ab. ^{31}P -NMR-spektroskopisch ist für das hier mitgebildete 1-Lithium-1,2-diphosphorinan (B) ein ähnliches Spektrum wie für 1 zu beobachten (doppeltes Dublett zentriert bei $-67,2$ ppm; Dublett zentriert bei $-133,8$ ppm; $^1\text{J}_{\text{PH}} = 180$ Hz; $^1\text{J}_{\text{PP}} = 375$ Hz). Aus den stark verbreiterten Linien im Spektrum, der Geschwindigkeit der Wasserstoffeliminierung sowie dem Löslichkeitsverhalten ist zu folgern, daß sowohl Polymerenbildung als auch Ringschluß stattgefunden haben muß. Eine Abtrennung von B war aus dem Reaktionsgemisch nicht möglich.

Ist $n = 3$, tritt die Ringschlußreaktion gemäß (Gl.2) nach kurzer Zeit quantitativ unter Ausbildung des 1-Lithium-1,2-diphospholans 1 ein.



Bei -30°C ist für A ($n = 3$) keine Gasentwicklung zu beobachten, nach Erwärmung auf Raumtemperatur hingegen erhält man die erwartete H_2 -Menge in ca. 2 Stunden. Temperaturerhöhung auf $40\text{--}45^\circ\text{C}$ führt nach nur 15 Minuten bereits zu über 90% des berechneten Gasvolumens und nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Metalliert man $\text{H}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PH}_2$ in Äther oder Benzol, so erfolgt, bedingt durch den Ausfall von A ($n = 3$), nur eine sehr unvollständige Wasserstoffabspaltung. THF-Zusatz führt im Falle von Äther zur Auflösung des Niederschlages und zu weiterer H_2 -Eliminierung. In flüssigem Ammoniak lassen sich Tri- und Tetramethylen-bis-phosphine mühelos zu den monometallierten Derivaten $\text{HKP}-(\text{CH}_2)_n-\text{PH}_2$ umsetzen.³ Analog (Reaktionsschema 3) führt die durch langsames Abdestillieren des Lösungsmittels verursachte Temperaturerhöhung unter H_2 -Abspaltung nach ca. 50 Stunden und Zugabe von Butylchlorid für $n = 3$ zum 1-*n*-Butyl-1,2-diphospholan (3). Eine spektroskopisch untersuchte Probe bewies nach 20 Stunden Reaktionszeit und Zusatz von Butylchlorid die Bildung von 70% 3 und 30% 1-Phosphino-3-*n*-butylphosphinopropan (C). Im Falle von $n = 4$ ist unter diesen Bedingungen ausschließlich das 1-Phosphino-4-*n*-butylphosphinobutan (D) isolierbar. Die Metallierung von C in THF mit Lithiumbutyl führt über das Intermediärprodukt (I) bei 25°C nach ca. 24 Stunden zur berechneten Menge Wasserstoff und damit zu 6 (Gl.3). Der Ablauf der Reaktion läßt sich

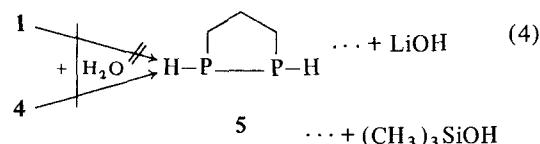
über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie sehr gut verfolgen. Durch die schon im Molekül vorhandene Butylgruppe wird der Ringschluß gegenüber der unsubstituierten Species stark verzögert.



Ebenso kann 6 durch Umsetzung von 3 mit Lithiumbutyl gewonnen werden und die Reaktion von 6 mit Butylchlorid liefert das 1,2-Di-*n*-butyl-1,2-diphospholan (7).

1-Trimethylsilyl-1,2-diphospholan (4) kann aus 1 und Trimethylchlorsilan dargestellt werden. Hierbei ist der schwache -I -Effekt des Silans zu berücksichtigen, d.h. daß 1 zur Vermeidung von Ummetallierungen zu einem geringen Überschuß von Trimethylchlorsilan getropft werden muß. Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung 4 ist thermisch stabil und zeigt auch nach mehrwöchigem Stehen im Gegensatz zum 1,2-Diphenyl-1-trimethylsilyl-bi-phosphin⁵ beispielsweise keine Neigung zur Spaltung von P-Si- und P-P-Bindungen. Die hohe Stabilität resultiert Vermutlich aus der Ringstruktur von 4, die eine Symmetrisierung unmöglich macht.

Während sich 1 nach Hydrolyse nicht in das unsubstituierte 1,2-Diphospholan 5 überführen läßt, gelingt dies durch Einsatz von 4.



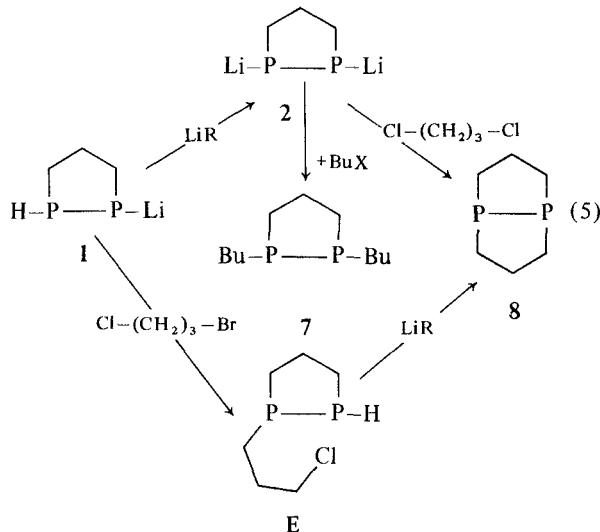
Wenn man die Verbindung 4 mit der äquimolaren Menge Wasser (pH = 7) bei Raumtemperatur versetzt, so läuft die Hydrolyse immerhalb von 5 bis 10

Minuten unter starker Wärmetönung ab. Mit angessäuertem Wasser hingegen erhält man einen extrem heftigen und unübersichtlichen Reaktionsablauf. Destillative Aufarbeitung liefert zuerst das Silanol und nachfolgend ein Gemisch von 5 und Trimethylen-bis-phosphin. Im Sumpf bleibt ein Polyphosphin zurück. ^{31}P -NMR-spektroskopisch lässt sich zeigen, daß zu Beginn der Reaktion ausschließlich 5 vorliegt. Nach kurzer Zeit wird jedoch auch das charakteristische Tripletts des diprimären Phosphins sichtbar. Im Verlaufe einer Stunde stellt sich ein Verhältnis von 70% 5 und 30% Trimethylen-bis-phosphin ein. Nach ca. 6 Monaten hat sich das angegebene Verhältnis zwischen beiden Phosphinen umgekehrt. Es ist anzunehmen, daß die Dismutierung von 5 durch die im Glas vorhandenen Alkaliionen ausgelöst wird. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird auch hier im Gegensatz zum 1,2-Diphenyldiphosphin^{5,6} durch die Ringstruktur stark verlangsamt. Die Bildung der 1,2-Dialkali-1,2-diphospholane ist durch Einsatz des dimetallierten Trimethylen-bis-phosphine sowohl in Ammoniak als auch in THF möglich. Die zum Ringschluß führende Wasserstoffentwicklung ist in Ammoniak wegen der tiefen Temperaturen und in THF infolge der geringen Löslichkeit der Phosphide stark behindert. Auf einfache Weise ist hingegen das 1,2-Dilithium-1,2-diphospholan (2) durch Metallierung von 1 mit Lithiumalkylen in THF erhältlich. 2 stellt ein typisches Alkaliphosphid mit allen für diese Verbindungsklasse charakteristischen Eigenschaften dar, so reagiert es beispielsweise mit Luftsauerstoff sofort unter Feuererscheinung und ist in allen unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Auffällig ist, daß im Phosphorresonanzspektrum bei 1, 3, 4 und 6 keine Invertomeren nachgewiesen werden können. Da aber der unter Wasserstoffabspaltung erfolgende Ringschluß sowohl die cis- als auch die trans-Form liefern und sich das Gleichgewicht beider Formen durch Inversion einstellen kann, sollten auch beide vorliegen. Der kovalente Bindungsanteil der P–Li-Bindungen in 1, 2 und 6 dürfte groß genug sein, um die Diskussion eines Phosphidanions ausschließen zu können. Es ist somit anzunehmen, daß die energetisch ungünstigere cis-Verbindung im Gemisch der beiden Isomeren in weniger als 5% enthalten ist und daher im Spektrum nicht sichtbar wird.⁷ Gestützt wird die Richtigkeit dieser Annahme durch das Reaktionsverhalten von 1 und 2.

Tropft man eine Lösung von 1 bei -60°C zu 1-Chlor-3-brompropan, so entsteht bei entsprechender Reaktionsführung gemäß (G.5) das 1-(3-Chlorpropyl)-1,2-diphospholan (E).

Das Vorliegen von E ist NMR-spektroskopisch eindeutig abgesichert. Umsatz der erhaltenen Lösung



von E mit Lithiumbutyl muß unter Verdünnungsbedingungen für das cis-Isomere zum 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan (8) und für das trans-Isomere zur Polymerenbildung führen. Liegt keine cis-Form vor, so könnte sich auch 8 nicht bilden. Da jedoch nahezu 25% von 8 entstanden sind, ist aus diesem Befund auf eine ständig neue Gleichgewichtseinstellung im cis-trans-Verhältnis und natürlich auch auf einen ständig vorhandenen Anteil des cis-Isomeren zu schließen. Das Vorliegen reiner cis-Formen in 1 bzw. 2 sollte unter den diskutierten Reaktionsbedingungen in jedem Fall eine wesentlich höhere Ausbeute erwarten lassen. Weiterhin ist anzunehmen, daß im Vergleich zur Polymerenbildung die Ringschlußreaktion im Vorteil ist, woraus für die cis-Form eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit folgen muß.

Analoge Rückschlüsse auf das Vorliegen isomerer Formen läßt auch das Reaktionsverhalten von 2 gemäß (G.5) gegenüber Butylhalogeniden und 1,3-Dichlopropan zu. Die Umsetzung von 2 mit *n*-Butylchlorid führt zu 7. Da eine cis-Anordnung der relativ großen *n*-Butylreste am Diphospholanring unwahrscheinlich ist, kann für diese Umsetzung mit Nebenreaktionen durch das in 2 vorhandene cis-Isomere gerechnet werden. Die gefundene Ausbeute, die trotz Variation der Reaktionsbedingungen nie über 55% d.Th. lag und die Isolierung eines undefinierbaren Polymerenproduktes sprechen für diese Vermutung. Auch in diesem Fall scheint eine ständige Neueinstellung des gestörten cis-trans-Isomerenverhältnisses in 2 stattzufinden. Es war naheliegend, diese offensichtlich vorhandene und relativ rasche Gleichgewichtseinstellung ebenfalls zur Synthese von 8 zu verwenden. Da 2 sehr schwer löslich

ist, war durch die Wahl eines Äther/THF/Hexan-Gemisches die für die Umsetzung notwendige Verdünnung gewährleistet. Experimentell wird mit steigender Zutropfzeit des 1,3-Dichlorpropans eine ebenfalls steigende Ausbeute an 8 gefunden. Das beobachtete Reaktionsverhalten von 2 ist auch als Beweis für die beträchtliche Kovalenz von Li-P-Bindungen zu werten, denn eine rein ionische Struktur sollte die beschriebenen Umsetzungen mit einer vergleichbaren Ausbeute möglich machen und somit nicht zwischen cis- und trans-Isomeren unterscheiden.

Der Bicyclus 8 stellt einen Grundkörper dar, d.h. er ist unsubstituiert und enthält keine weiteren Heteroatome im Ring. Bicyclische Phosphine dieser Art sind mit Ausnahme des 1,5-Diphospha-2,4,6,8-tetrathiocarbacyclo[3.3.0]octans⁸ bisher nicht bekannt. 8 besitzt, bedingt durch seine starre cis-Form, gleichgerichtete freie Elektronenpaare. Im Gegensatz zu dem entsprechenden 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan⁹ sind für 8 theoretisch nur 3 im Gleichgewicht befindliche Konformere möglich, von denen vermutlich die cis-endo-endo-Form am wahrscheinlichsten ist. 8 verhält sich sowohl gegenüber nucleophilen als auch elektrophilen Agenzien, wie Abbildung 2 veranschaulicht, als extrem stabile Verbindung.

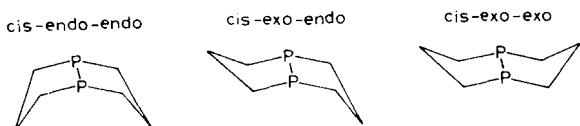


ABBILDUNG 1 Konformative Formen des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans.

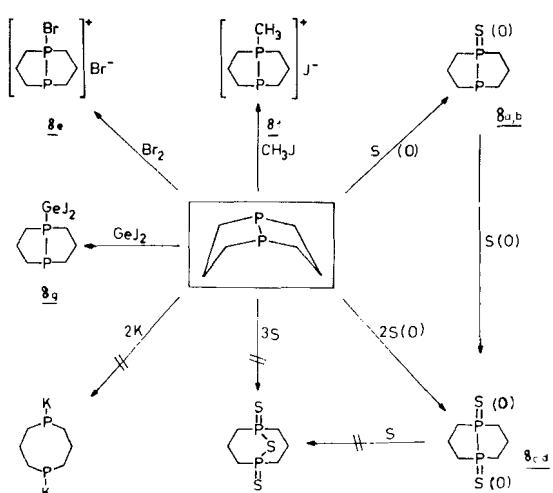


ABBILDUNG 2 Reaktionsverhalten von **8** gegenüber nucleophilen bzw. elektrophilen Reagenzien.

Mit Schwefel wird je nach Molverhältnis der Komponenten das Mono- und das Disulfid (8a, 8c) gebildet. Die Umsetzung von 8 mit überschüssigem Schwefel in siedendem DMF führt nur zum Disulfid (8c) und eine Spaltung der P-P-Bindung unter Einschub von Schwefel, analog der Oxydation des Kakodyls,¹⁰ war nicht zu beobachten. Auch die Oxydation von 8 in H_2O_2 liefert je nach Reaktionsbedingungen sowohl das entsprechende Monoxid (8b) als auch das Dioxid (8d). 8b und 8d wurden lediglich für vergleichende NMR-spektroskopische Untersuchungen ohne Reinisolierung hergestellt.⁷ Die Reaktion von 8 mit Methyljodid liefert ohne Zersetzungsscheinungen das entsprechende Monomethoiodid (8f). Spaltungsversuche der P-P-Bindung in 8 mit Brom verliefen unter Bildung von Polybromiden ergebnislos. Durch Umsatz der Komponenten im Mol. Verh. 1:1 hingegen lässt sich das Phosphoniumbromid (8e) isolieren.

Zum Zwecke eines Vergleiches der P-P-Bindung in 7 und 8 gibt man in Benzol und THF überschüssiges Kalium und erhitzt die Reaktionsgemische je 20 Stunden unter Rückfluß. Nach hydrolytischer Aufarbeitung zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung für 7 in beiden Fällen eine geringfügige, unter 10% liegende Spaltung. 8 hingegen verhält sich völlig inert. Reaktionen carbenanaloger Verbindungen wie SnCl_2 oder GeJ_2 liefern mit 8 kristalline Produkte. Auch für 7 erhält man ölige Addukte, in denen unabhängig vom Molverhältnis der eingesetzten Ausgangsstoffe alle ^{31}P -Kerne äquivalent sind. Eine Änderung der Phosphinkonzentration beeinflußt lediglich den Wert der chemischen Verschiebung. Durch Hochvakuumdestillation sind in allen Fällen die gebildeten Produkte wieder in ihre Ausgangsbestandteile zerlegbar. Eine Insertionsreaktion der Carbenanalogia in die P-P-Bindung war weder in 8 noch in 7 nachweisbar. Die beobachtete Tendenz zur Adduktbildung sowie das spektroskopische Verhalten der untersuchten Verbindungen stimmen mit dem bekannten Verhalten tertiärer Phosphine in Gegenwart von Germanium- und Zinnhalogeniden überein.^{11,12}

Nach allem ist festzustellen, daß die Stabilität der P-P-Bindung im bicyclischen Phosphin 8 größer ist als die im dibutylsubstituierten Diphospholan 7. Für die außergewöhnliche Reaktionsträgheit von 8 sind wahrscheinlich sterische Gründe maßgebend. Entsprechende Modellversuche beweisen, daß ein Bruch der P-P-Bindung ohne Lösung einer P-C- oder C-C-Bindung nicht möglich ist. Die Ergebnisse der Kernresonanzuntersuchungen über dieses Gebiet sind unter Einbeziehung zahlreicher ^{13}C -NMR-Daten an anderer Stelle ausführlich diskutiert.⁷

TABLELL 1
Analysen- und NMR-Daten substituierter 1,2-Diphospholane 1-8

Nr. Ver- bdg.	1,2-diphospholan	Aus- beute (% d. Th.)	Sdp. in °C (mm Hg)	Summenformel (Mol.-Masse) gef.	Analysen ^e P/Li gef. (ber.)	³¹ P-NMR-Daten δ in ppm ^a	¹ J _{PP} in Hz	¹ J _{PP} in Hz
1	1-Lithium- 1,2-diphospholan	90-95	-	C ₃ H ₇ P ₂ Li (111,98)	Li:P = 1:2	-68(dD)	-144(D)	298
2	1,2-Dilithium- 1- <i>n</i> -Butyl-	90	-	C ₃ H ₆ P ₂ Li ₂ (117,91)	Li:P = 1:1	-	-	-
3	1- <i>n</i> -Butyl-	71	105-107 (10)	C ₇ H ₁₆ P ₂ (162,15)	37,61 (38,20)	-39(D)	-86(T)	194
4	1-Trimethylsilyl- 1,2-Diphospholan	59	94-98 (10)	C ₆ H ₁₆ P ₂ Si (178,23) 178 ^c	34,71 (34,76)	-89(T)	-126(D)	188
5	1-Lithium-1- <i>n</i> -butyl-	75	160-161	C ₃ H ₈ P ₂ (160,04)	-	-97(M)	ca.167	ca.190
6	1,2-Di- <i>n</i> -butyl-	95	-	C ₇ H ₁₅ P ₂ Li (168,08)	-	-25(D)	-117(D)	135
7	1,2-Di- <i>n</i> -butyl- 1,2-Trimethylene- ^d	53	86-89 (0,2)	C ₁₁ H ₂₄ P ₂ (218,26) 218 ^c	28,24 (28,38)	-27	-	-
8	-	23	60-63 (0,1)	C ₆ H ₁₂ P ₂ (146,11) 146,4 ^b	37,21 (42,40)	-27	-	-

D = Dublett; dD = doppeltes Dublett; T = Triplet; M = Multiplett.

^a Bezogen auf 85%ige H₃PO₄, negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung.

^b Kryoskopisch nach Beckmann in Benzol.

^c Massenspektroskopisch.

^d 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan.

^e Die Analysendaten lassen sich wegen extremer Oxydationsempfindlichkeit sowie Flüchtigkeit im Verlauf des Aufschlusses nur schwer in Übereinstimmung bringen.

TABELLE II
Einzeldata zur Darstellung von 2-5, 7 und 8

Nr. Ver- bdg.	Ausgangs- verbindung g (mmol)	Lösungsmittel ml	Reaktionspartner g (mmol)	Lösungsmittel ml
2	1 13,1 (117,5)	THF/Hexan 150/60	Li- <i>n</i> -C ₄ H ₉ (117,5)	Hexan 58,8
3	1 6,0 (53,7)	THF/Hexan 100/25	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl 4,9 (53,7)	Äther 50
4	1 13,6 (121,2)	THF/Hexan 100/60	Si(CH ₃) ₃ Cl 15,0 (138,0)	THF 50
5	4 9,2 (51,6)		H ₂ O 1,0 (55,5)	
7	2 28,3 (240,0)	THF/Hexan 250/240	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl 44,4 (480,0)	THF 100
8	2 17,0 (144,4)	THF/Hexan/Äther 50/140/300	Cl-(CH ₂) ₃ -Cl 16,3 (144,4)	Äther 200

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Untersuchungen werden in Argonatmosphäre und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Li-*n*-C₄H₉ gelangt als 2 molare *n*-Hexanlösung zum Einsatz.

1-Lithium-1,2-diphospholan 1

15,6 g (144,4 mmol) 1,3-Trimethylen-bis-phosphin werden in 200 ml THF vorgelegt und nach Einfrieren mit flüss. N₂ bzw. Kühlen auf -80°C mit 144,4 mmol Li-*n*-C₄H₉ versetzt. Erwärmung führt bei -40 bis -50°C zu einer klaren gelben Lösung, aus der im Temperaturbereich von 25-30°C rasch H₂ entweicht. Man röhrt, bis sich die berechnete Menge von 3233 ml H₂ gebildet hat. Im folgenden wird die von 1 dargestellte Lösung sofort weiter umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lässt sich 1 als stark pyrophores gelbbraunes Pulver mit unterschiedlichem Gehalt an Kristall-THF isolieren.

1-Lithium-2-*n*-butyl-1,2-diphospholan 6

Zu 5,3 g (32,3 mmol) 1-Phosphino-3-*n*-butylphosphinopropan, gelöst in 25 ml THF, gibt man nach Kühlung auf -180°C langsam 32,3 mmol Li-*n*-C₄H₉. Langsames Auftauen liefert die klare Lösung des Lithiumphosphids. Erwärmung auf Raumtemperatur führt zu einer gleichmäßigen, nach ca. 24 Stunden beendeten H₂-Entwicklung. Nach diesem Zeitraum sind im ³¹P-NMR-Spektrum keinerlei Ausgangsprodukte mehr erkennbar. Das gebildete 6 wird nach Zugabe von 3 g (32,3 mmol) *n*-C₄H₉Cl und entsprechender Aufarbeitung als 7 identifiziert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 2-5, 7 und 8

1 und 2 werden vor jeder Umsetzung frisch aus 1,3-Trimethylen-bis-phosphin bereitet. 2 ist in den verwendeten Lösungsmitteln nahezu unlöslich und kristallisiert mit Kristall-THF. Die Verbindung ist analog 4 und 5 extrem pyrophor.

Im Falle von 2, 3, 7 und 8 wird die Ausgangsverbindung vorgelegt und der Reaktionspartner unter heftigem Röhren bei Raumtemperatur zugetropft. Für 8 beträgt die Zutropfzeit etwa 4 Stunden. Zur Darstellung von 4 wird umgekehrt verfahren, d.h. das Trimethylchlorosilan wird vorgelegt und 1 zugetropft. Die Isolierung von 3, 4, 7 und 8 erfolgt nach Abziehen der Lösungsmittel, Aufnehmen in 100 ml Äther und Filtration. Für 3, 7 und 8 kann auch die ätherische Phase zur Entfernung von LiCl mit H₂O ausgeschüttelt und das Endprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert werden. Für die Überführung von 4 in 5 wird die Reaktionsmischung leicht erwärmt und nach Abklingen der heftigen Reaktion destillativ aufgearbeitet. Das übergehende Phosphingemisch wird sofort NMR-spektroskopisch untersucht. (Einzeldata vgl. Tabelle I und II.)

1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan 8

17,5 g (156,4 mmol) 1 in 150 ml THF und 70 ml Hexan werden bei -60°C im Verlaufe von 1,5 Stunden unter heftigem Röhren zu 24,6 g (156,5 mmol) Cl-(CH₂)₃-Br in 150 ml Äther getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die erhaltene Phosphinlösung unter Ruggli-Ziegler-Bedingungen gleichzeitig mit 156,5 mmol Li-*n*-C₄H₉ innerhalb 1,5 Stunden zu 100 ml reinem Äther getropft. Die oben beschriebene Aufarbeitung liefert 8 in etwa der gleichen Ausbeute wie für die Synthese aus 2. (Analysendaten vgl. Tabelle I.)

Derivate des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans 8a-8g

Derivate 8a und 8c erhält man durch kurzes Aufkochen stöchiometrischer Mengen der Reaktionspartner in Benzol. 8b und 8d werden für spektroskopische Zwecke aus 8 und unterschiedlichen Mengen H₂O₂ hergestellt;⁷ auf eine Isolierung wird verzichtet. Durch Zutropfen von Brom zu der auf -60°C gekühlten Lösung von 8 resultiert 8e. Das Methojodid 8f ist nach dem Vermischen der Reaktionspartner sowie mehrstündigem Stehenlassen erhältlich. 8g kristallisiert während der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion aus. Man röhrt, bis das gesamte GeJ₂ umgesetzt ist. (Einzeldata vgl. Tabelle III.)

TABELLE III
Einzeldataen zur Darstellung der Derivate des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octans **8a**-**8g**

Nr. Vre- bdg.	Ausgangssubstanzen		Lösungsmittel ml	Umkristalli- sierbar aus: <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	Schmp. °C	Ausb. in g (% d. Th.)	Summen formel (Mol.-Gew.)	Analysen (%)		Farbe
	8 g (mmol)	Reak- tions- partner g (mmol)						Ber.	Gef.	
8a 1,05 (7,19)	0,23 (7,19)	S	C ₆ H ₆ 20	C ₂ H ₅ OH <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	203-205	0,78 (61)	C ₆ H ₁₂ P ₂ S (178,17)	P: 34,77	34,52	farblos
8b aus äquimolaren Mengen von 8 und H ₂ O ₂ bei tiefen Temperaturen ohne Isolierung – δ _P III = – 80 ppm (D); δ _{PV} = + 118 ppm (D) in THF gegen H ₃ PO ₄ : ¹ J _{PP} = 188 Hz. ⁷	1,10 (7,53)	0,48 (15,06)	C ₆ H ₆ 20	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH Cl-C ₂ H ₄ -Cl	276 (Zers.)	1,06 (67)	C ₆ H ₁₂ P ₂ S ₂ (210,24)	P: 29,47 S: 30,50	29,36 30,71	farblos
8c analog 8b hergestellt in Lösung – δ _{PV} = + 54 ppm (S) in THF gegen H ₃ PO ₄ . ⁷	3,2 (21,90)	3,5 (43,80)	Br ₂ 50	Hexan unlöslich	135-140	5,4 (81)	C ₆ H ₁₂ P ₂ Br ₂ (305,93)	P: 20,25 Br: 52,24	20,25 52,13	schwach gelbraun
8d	3,2 (21,90)	3,1 (21,84)	CH ₃ J 30	Äther Alkohol/Äther	335-337	5,4 (86)	C ₇ H ₁₅ P ₂ J (288,04)	P: 21,51 J: 44,06	18,53 43,91	farblos
8e	3,10 (21,22)	6,90 (21,14)	GeJ ₂ 25	C ₆ H ₆ /THF	103-105	8,2 (82)	C ₆ H ₁₂ P ₂ GeJ ₂ (472,50)	P: 13,11 J: 53,71	13,38 53,64	gelb

DANK

Doz. Dr. A. Zschunke und Dr. H. Meyer danken wir für die Aufnahme und Diskussion der ^{31}P -NMR-Daten.

LITERATUR

1. LXXV. Mitteilung: K. Issleib, Fr. Krech und E. Lapp, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 7(3), 253 (1977).
2. P. Thorausch, Teil der Dissertation Univ. Halle/S. 1977.
3. K. Issleib und P. Thorausch, *Phosphorus and Sulfur* 3, 203 (1977).
4. K. Issleib, A. Balszuweit und P. Thorausch, *Z. anorg. allg. Chem.* im Druck.
5. B. Carlson, Dissertation Univ. Köln (1976).
6. J. D. Albrand und D. Gagnaire, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8630 (1972).
7. K. Issleib, P. Thorausch und H. Meyer, *Organic Magnetic Resonance*, im Druck.
8. M. Baudler, K. Glinka, U. Kelsch, H. Sandmann und W. Heller, *Phosphorus* 2, 161 (1972).
9. H. P. Koopmann und P. Rademacher, *Spectrochimica Acta* 32A, 157 (1976).
10. C. Camerman und J. Trotter, *J. Chem. Soc.* 219 (1964).
11. W. W. du Mont und G. Rudolph, *Chem. Ber.* 109, 3419 (1976).
12. R. B. King, *Inorg. Chem.* 2, 199 (1963).