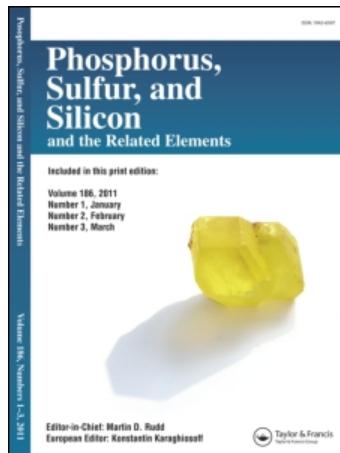


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 87¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN CYCLISCHER PHOSPHONIUMSALZE MIT ZWEI PHOSPHORATOMEN IN SIEBEN-, ACHT-, NEUN-, ZEHN- UND ELFRINGEN SOWIE MIT VIER PHOSPHORATOMEN IN SECHZEHN-, ACHTZEHN- UND ZWANZIGRINGEN

Leopold Horner^{a,b}, Peter Walach^a, Horst Kunz^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz ^b Herrn Professor Dr. Phil., D. rer. nat. h.c. Adolf Steinhofer, dem liebenswerten Menschen, dem bewährten Industrieführer und dem stets für Hochschulbelange aufgeschlossenen und hilfsbereiten Fachkollegen zum 70. Geburtstag, gewidmet

To cite this Article Horner, Leopold , Walach, Peter and Kunz, Horst(1978) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 87¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN CYCLISCHER PHOSPHONIUMSALZE MIT ZWEI PHOSPHORATOMEN IN SIEBEN-, ACHT-, NEUN-, ZEHN- UND ELFRINGEN SOWIE MIT VIER PHOSPHORATOMEN IN SECHZEHN-, ACHTZEHN- UND ZWANZIGRINGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 5: 2, 171 – 184

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069882

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069882>

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.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 87¹

SYNTHESE UND REAKTIONEN CYCLISCHER PHOSPHONIUMSALZE MIT ZWEI PHOSPHORATOMEN IN SIEBEN-, ACHT-, NEUN-, ZEHN- UND ELFRINGEN SOWIE MIT VIER PHOSPHORATOMEN IN SECHZEHN-, ACHTZEHN- UND ZWANZIGRINGEN

LEOPOLD HORNER,[†] PETER WALACH² und HORST KUNZ

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received April 18, 1978)

Die im Titel genannten cyclischen Phosphoniumsalze mit zwei und vier Phosphoratomen als Ringglieder können nach zwei Verfahren erhalten werden: 1. Umsetzung eines α,ω -Alkanbisphosphins **A** mit einem α,ω -Dihalogenalkan **B**, und 2. Verknüpfung eines α,ω -dihalogenierten Bisphosphoniumsalzes der Struktur **E** mit einem Bisphosphin **A**. Die Anwendung des Verdünnungsprinzips führt zu keiner Verbesserung der Ausbeuten an Cyclophosphoniumsalzen. Durch Einwirkung von LiAlH_4 auf die Cyclophosphoniumsalze mit Benzyl-Liganden erhält man in guten Ausbeuten die diesen entsprechenden Cyclophosphine. Mit Alkalihydroxyd entstehen aus den Cyclophosphoniumsalzen unter Abspaltung von Toluol die erwarteten Cyclophosphinoxide.

Die Struktur der Cyclophosphoniumsalze wird $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch abgesichert. Auch die massenspektrometrischen Untersuchungen an den Bis- und tetrakis-Ring-phosphinen stehen mit der Ringstruktur in bester Übereinstimmung.

The above-named title cyclic phosphonium salts with either two or four phosphorus atoms in the ring can be obtained by two processes: 1. Reaction of an α,ω -alkanebisphosphine (**A**) with an α,ω -dihaloalkane (**B**). 2. Linking of an α,ω -dihalobisphosphonium salt [structure (**E**)] with bisphosphine (**A**). Use of the dilution principle did not improve the yields. Cyclic phosphonium salts with a benzyl group attached to phosphorus could be cleaved in good yield to the corresponding cyclic phosphines by use of LiAlH_4 . The alternative use of alkalihydroxide leads to cyclic phosphine oxides, toluene being set free.

The structure of the cyclic phosphonium salts was confirmed by ^1H - and $^{31}\text{P-NMR}$ spectroscopy, and the corresponding bis- and tetrakis-cyclic phosphines were examined by mass spectrometry and the results found to agree completely with the structures assigned.

T. A. Del Donno und W. Rosen³ einerseits und E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul und A. M. John⁴ andererseits irren, wenn sie glauben, erstmalig einen Makrocyclus mit vier Phosphoratomen synthetisiert zu haben. Bereits 1969 wurde in unserem Arbeitskreis ein sechzehngliedriger Ring mit vier Phosphoratomen, das 1.5.9.13-Tetraphenyl-1.5.9.13-tetrabenzyl-1.5.9.13-tetraphosphoniacyclohexadecan-tetrabromid sowie das entsprechende Cyclotetraphosphinoxid aufgebaut.⁵

[†] Herrn Professor Dr. phil., Dr. rer. nat. h.c. Adolf Steinhofer, dem liebenswerten Menschen, dem bewährten Industrieführer und dem stets für Hochschulbelange aufgeschlossenen und hilfsbereiten Fachkollegen zum 70. Geburtstag gewidmet.

1975 haben wir in einer Kurzmitteilung die Synthese und Eigenschaften von je drei Derivaten eines sechszehn- und zwanziggliedrigen Ringes mit je vier äquidistant angeordneten Phosphoratomen bekannt gegeben.⁶

Cyclische Bisphosphine wurden bereits früher beschrieben: R. C. Hinton und F. G. Mann veröffentlichten 1959 die Synthese von 1.4-Diphenyl-1.4-diphospho-cyclohexan.⁷ 18-, 22- und 24-gliedrige Ringe mit zwei Phosphoratomen im Ring wurden von T. H. Chang und B. S. Ong⁸ aufgebaut. Die postulierte Struktur eines 1.3.5.7-Tetraphenyl-1.3.5.7-tetraphospho-cyclooctans⁹ muß noch abgesichert werden.

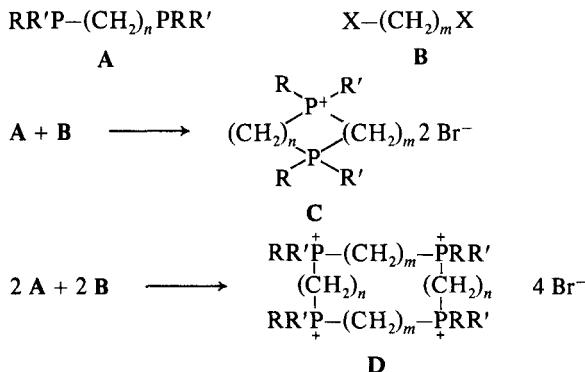
Ziel unserer Untersuchungen war die Bereitstel-

lung eines bisher unbekannten Typs koordinationsfähiger Komplexliganden mit möglicherweise neuen Eigenschaften, die insbesondere im Bereich der Homogenkatalyse eingesetzt werden sollten.¹⁰

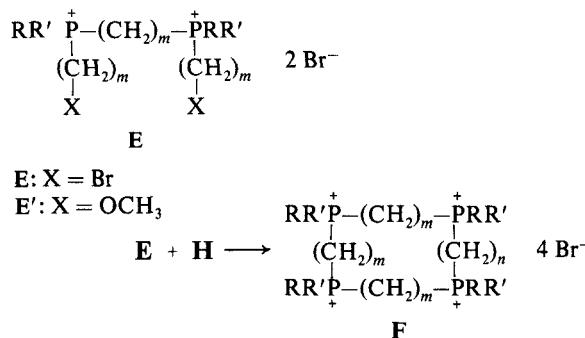
Syntheseprinzip

Zum Aufbau von Ringen mit zwei bzw. vier Phosphoratomen als Ringgliedern haben sich zwei einfache Reaktionswege bewährt:

Weg 1: Umsetzung eines α,ω -Alkan-bisphosphins **A** mit einem α,ω -Dihalogenalkan **B**. Hierbei kann eine Molekül **A** mit einer Molekül **B** zu cyclischen Diphosphoniumsalzen **C** oder es können je zwei Molekül **A** und **B** zu cyclischen Tetraphosphoniumsalzen **D** zusammentreten.



Weg 2: Umsetzung eines α,ω -dihalogenierten Bisphosphoniumsalzes **E** mit einem Bisphosphin **A** zum Tetraphosphoniumsalz **F**. Auf beiden Wegen



entstehen in unterschiedlicher Menge linear gebaute Oligophosphoniumsalze, auf deren Isolierung und Charakterisierung verzichtet wurde.

Es ist bemerkenswert, daß bei den beiden oben genannten Verfahrenswegen die Anwendung des Verdünnungsprinzips zu keiner Verbesserung der Ausbeuten an den Verbindungen **C**, **D** oder **F** führt.

Die Reaktionspartner wurden deshalb immer in konventioneller Weise, d.h. in nicht verdünnter Lösung, umgesetzt. In der Mehrzahl aller Fälle, über die hier berichtet wird, ist $\text{R} = \text{R}' = \text{Benzyl}$. Die Frage der Stereochemie der dargestellten Verbindungen (räumliche Anordnung der Liganden R und R' in den Cyclophosphoniumsalzen, wenn $\text{R} \neq \text{R}'$ oder die relative Stellung von R in den Cyclophosphinen) wird bei der Besprechung der NMR-Spektren abgehandelt. Die Überführung der cyclischen Bis- bzw. Tetrakisphosphoniumsalze in die entsprechenden cyclischen Bis- bzw. Tetrakisphosphine gelingt problemlos durch Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid in THF. Mit Laugen erhält man unter Abspaltung von Toluol die entsprechenden cyclischen Phosphinoxide, die auch durch Oxidation der cyclischen Phosphine mit Wasserstoffperoxid zugänglich sind.

Unter Verwendung der oben genannten zwei Methoden wurden die in Tabelle I zusammengefaßten Verbindungen synthetisiert.

Darstellung der Bisphosphine **A** $\text{RR}'\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PRR}'$ (**A**)

Die zur Synthese von Ringen mit zwei und mehr Phosphoratomen als Ringglieder nach Weg 1 notwendigen α,ω -Alkanbisphosphine **A** werden nach konventionellen Methoden erhalten: **A** ($n = 2$, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) ist literaturbekannt.⁷ Es wird durch Umsetzung von Tribenzylphosphin mit 1,2-Dibromethan in das entsprechende Bisphosphoniumsalz überführt, das mit LiAlH_4 zum Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) **A** abgebaut wird.

Die Bausteine **A** ($n = 3$, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) ($n = 4$, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) werden in analoger Weise erhalten. Der Abbau von Bisphosphoniumsalz zum Bisphosphin kann auch elektroreduktiv¹¹ geführt werden. Setzt man nicht Tribenzylphosphin sondern Phenyl-dibenzyl-phosphin mit 1,4-Dibrombutan um, so erhält man Tetramethylen-1,4-bis(phenyldibenzylphosphonium)-dibromid, das entweder mit LiAlH_4 oder elektroreduktiv in Tetramethylen-1,4-bis(phenyl-benzylphosphin) **A** ($n = 4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) umgewandelt wird.

Darstellung der bisquartären Phosphoniumsalze **E** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $m = 4$, $\text{X} = \text{Br}$)

Die nach Weg 2 notwendige Ausgangskomponente **E** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $m = 4$, $\text{X} = \text{Br}$) erhält man durch Umsetzung von Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) **A** ($n = 4$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Benzyl}$) mit 1-Brom-

TABELLE I

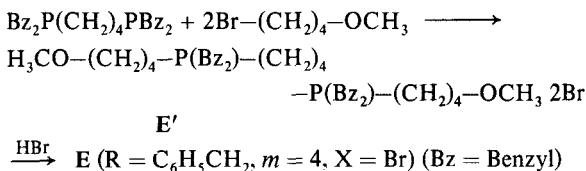
Art, Darstellung, Folgeprodukte und Ausbeuten von Ringsystemen mit zwei bzw. vier Phosphoratomen als Ringglieder (Bz = Benzyl; Ph = Phenyl)

Ringgröße	Cyclische Phosphoniumbromide	Dargestellt aus	Methode	Ausb. %	Derivate	Ausb. %
7		$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PBz}_2$	1	41	Phosphin 13	66
8		$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PBz}_2$	1	44	Phosphin 14	81
8		$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2$	1	60		
8		$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBz}_2$	1	15	Phosphin 15	81
9		$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2$	1	31	Phosphin 16	78
9		$\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PBz}_2$	1	29	Phosphin 17	83
10		$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2$	1	28	Phosphin 18 Phosphinoxid 19	80 86
10		$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br} + \text{PhBzP}(\text{CH}_2)_4\text{PBzPh}$	1	12	Phosphin 20 Phosphinoxid 21	89 22
11		$\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2$	1	10	Phosphin 22	90
16		$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBz}_2$	1	9	Phosphin 23	85
16		a) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{PhBzP}(\text{CH}_2)_3\text{PBzPh}$ b) $\text{PhBzP}-(\text{CH}_2)_3-\text{PBzPh} 2\text{Br}$ $\quad (\text{CH}_2)_3\text{Br} \quad (\text{CH}_2)_3\text{Br}$ $\quad + \text{PhBzP}-(\text{CH}_2)_3-\text{PBzPh}$	1 2	3 38	Phosphinoxid 23b	29
18		$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{Bz}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2$	1	11	Phosphin 24	77

TABELLE I—*continued*

Ringgröße	Cyclische Phosphoniumbromide	Dargestellt aus	Methode	Ausb. %	Derivate	Ausb. %
18	$\begin{array}{c} \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_2-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \\ \text{11} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \cdot 2\text{Br} \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PBz}_2 \end{array}$	2	20		
20	$\begin{array}{c} \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \\ \text{12 (+6, nach a)} \end{array}$	a) $\text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PBz}_2 + \text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ b) $\begin{array}{c} \text{Bz}_2\overset{+}{\underset{\text{CH}_2}{\text{P}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{+}{\text{PBz}}_2 \cdot 2\text{Br} \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ + \text{Bz}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PBz}_2 \end{array}$	1 2	7 50	Phosphin 25 Phosphinoxid 26	89 77

4-methoxybutan zum Tetramethylen-1,4-bis(4-methoxybutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid, **E'** ($\text{R} = \text{Benzyl, } m = 4, \text{X} = \text{OCH}_3$), das mit Bromwasserstoffsäure in **E** ($\text{R} = \text{Benzyl, } m = 4, \text{X} = \text{Br}$) übergeführt wird.

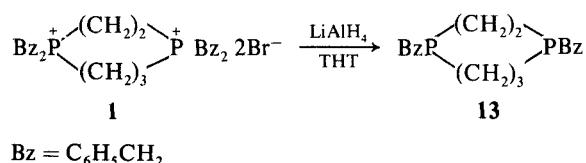


Ausgehend von Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphin) und 1-Brom-4-methoxybutan erhält man analog das an den Phosphoratomen vierfach unterschiedlich substituierte Bisphosphoniumsalz **E''** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; m = 4, \text{X} = \text{Br}$)

Die Synthese der im Titel genannten Cyclophosphorverbindungen (Ausbeuten in Tabelle I)

Siebenring mit zwei Phosphoratomen: 1,1,4,4-Tetrabenzyl-1,4-diphosphonia-cycloheptan-dibromid **1** und das entsprechende Bisphosphin **13**.

Das nach konventionellen Methoden dargestellte Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) wird mit 1,3-Dibrompropan in Acetonitril zu **1** umgesetzt. Aus dem bis-quartären Salz **1** erhält man mit LiAlH_4 in THF das Bisphosphin 1,4-Dibenzyl-1,4-diphosphacycloheptan **13** (Tabelle IV).



Achtringe mit zwei Phosphoratomen

a) *1,1,4,4-Tetrabenzyl-1,4-tetraphosphonia-cyclooctan-dibromid 2 und das entsprechende Bisphosphin 14:* Das cyclische Bisphosphoniumsalz **2** erhält man analog der Darstellung von **1**, wenn man a) aus Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) (**A**) mit 1,4-Dibrombutan (**B**) oder b) aus Tetramethylen-1,4-bis(dibenzyl-phosphin) (**A**) mit 1,2-Dibromethan (**B**) umsetzt. Im Mischschmelzpunkt tritt keine Depression ein und die IR-und NMR-Spektren sind identisch. Mit LiAlH_4 entsteht das entsprechende cyclische Bisphosphin **14**. Die Bildung eines 16-Ring-tetraphosphoniumsalzes wird nicht beobachtet.

b) *1,1,5,5-Tetrabenzyl-1,5-diphosphonia-cyclooctan-dibromid 3 und das entsprechende Bisphosphin 15:* Aus Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin) (**A**) und 1,3-Dibrompropan (**B**) entsteht ein Gemisch des Bisphosphoniumbromids **3** und des 16-gliedrigen Tetraphosphoniumsalzes **9**, das durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol von **3** abgetrennt werden kann. Aus dem Achtring-bisphosphoniumsalz **3** erhält man mit LiAlH_4 1,5-Dibenzyl-1,5-diphosphacyclooctan. Issleib und Roloff¹² haben ausgehend von 3-Hydroxy-propyl-diphenylphosphin und Phosphorpentabromid eine bei 43° schmelzende Verbindung isoliert, der sie auf Grund der Brom- und Phosphoranalyse die Struktur des 1,1,5,5-Tetrabenzenyl-1,5-diphosphonia-cyclooctan-dibromids zuordneten.

Neunringe mit zwei Phosphoratomen

a) *1,1,5,5-Dibenzyl-1,5-diphosphonia-cyclononan-dibromid 4 und das entsprechende Bisphosphin 16:* Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) (**A**) ergibt

bei der Umsetzung mit 1,3-Dibrompropan (**B**) ein Gemisch des neungliedrigen Bisphosphoniumsalzes **4** und des 18-gliedrigen Tetraphosphoniumsalzes **10**, dessen Auftrennung durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform gelingt. Aus dem Bisphosphoniumsalz **4** erhält man das neungliedrige Bisphosphin **16**.

b) *1,1,4,4-Tetrabenzyl-1,4-diphosphonia-cyclonan-dibromid 5 und das entsprechende cyclische Bisphosphin 17:* Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) (**A**) und 1,5-Dibrompentan (**B**) liefern das cyclische Bisphosphoniumsalz **5**, das mit LiAlH_4 in das entsprechende cyclische Bisphosphin **17** überführt werden kann.

10-Ringe mit zwei Phosphoratomen

a) *1,1,6,6-Tetrabenzyl-1,6-diphosphonia-cyclo-decan-dibromid 6 und das entsprechende Phosphin 18 bzw. Phosphinoxid 19:* Läßt man 1,4-Dibrombutan **B** auf Tetramethylen-1,4-bis-(dibenzylphosphin) **A** einwirken, so entsteht ein Gemisch aus 1,1,6,6-Tetrabenzyl-1,6-diphosphonia-cyclodecan-dibromids **6** und dem 20-gliedrigen Tetraphosphonium-tetra-bromid **12**, das durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol aufgetrennt werden konnte. Gesamtausbeute und Ausbeuteverhältnis von 10-Ring zu 20-Ring sind von der Konzentration der Ausgangskomponenten abhängig (Tabelle II).

Das äußerst lufempfindliche Bis-tertiäre Cyclophosphin 1,6-Dibenzyl-1,6-diphospha-cyclodecan **18** erhält man in üblicher Weise aus dem bisquartären Cyclophosphoniumsalz **6** mit LiAlH_4 . Unterwirft man **6** der Phosphinoxid-Spaltung, so erhält man das Cyclophosphinoxid:1,6-Dibenzyl-1,6-dioxo-1,6-diphospha-cyclodecan **19**.

TABELLE II

Abhängigkeit der Gesamtausbeute und des Ausbeuteverhältnisses von 10- und 20-Ring (**6:12**) von der Konzentration der Ausgangskomponenten **A** bzw. **B**

Konz. A bzw. B Mol/l ($\cdot 10^3$)	Gesamt- ausbeute %	Verhältnis der Ausbeuten an 6:12
3,2	33	5 : 1
6,3	35	4 : 1
9,5	28	2 : 1
15	23	1 : 1

b) *1,6-Diphenyl-1,6-dibenzyl-1,6-diphosphonia-cyclodecandibromid 7, sowie das entsprechende tertäre Phosphin 20 und das entsprechende Diphosphinoxid 21:* Die Quartärisierung von Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphin) (**A**) mit 1,4-Dibrombutan (**B**) führt in Acetonitril in einer Ausbeute von 12%, in Eisessig in einer Ausbeute von 6% und in Chloroform in einer Ausbeute von 4% zum bisquartären Cyclophosphoniumbromid **7**. In Ameisensäure bildet sich ausschließlich das Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphinoxid). Im Gegensatz zur oben genannten Reaktion kann bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombutan (**B**) mit Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphin) (**A**) die 20-Ringverbindung nicht isoliert werden. Die 10-Ringstruktur von **7** kann aus dem Massenspektrum und der Röntgenstrukturanalyse¹³ des entsprechenden Bisphosphinoxids **21** abgeleitet werden, das aus **7** mit Ätzkali in mäßiger Ausbeute erhalten wurde. Das tertäre 1,6-Diphenyl-1,6-diphospha-cyclodecan **20** ist aus dem Bis-phosphoniumbromid **7** durch Einwirkung von LiAlH_4 leicht zugänglich.

Ein 11-Ring mit zwei P-Atomen 1,1,6,6-Tetra-benzyl-1,6-diphosphonia-cycloundecan-dibromid 8 und das entsprechende tertäre Phosphin 22

Die Quartärisierung von Tetramethylen-1,4-bis-(dibenzylphosphin) (**A**) mit 1,3-Dibrompropan (**B**) und 1,4-Dibrombutan (**B**) hat jeweils ein Gemisch eines cyclischen Bis- und Tetrakis-phosphoniumsalzes ergeben. Mit 1,5-Dibrompentan kann bei analoger Reaktionsführung in nur schlechter Ausbeute das Bisphosphoniumsalz **8** aus dem Gemisch oligomerer, linearer Phosphoniumsalze herausgearbeitet werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus **8** das tertäre 1,6-Dibenzyl-1,6-diphospha-cycloundecan **22** dargestellt und zur Absicherung der Molekülgröße ein Massenspektrum angefertigt.

16-Ringe mit vier Phosphoratomen

a) *1,1,5,9,9,13,13-Octabenzyl-1,5,9,13-tetraphosphonia-cyclohexadecan-tetrabromid 9 und das entsprechende tetratertiäre Cyclophosphin 23:* Bei der Umsetzung von Trimethyl-1,3-bis(dibenzylphosphin) (**A**) mit 1,3-Dibrompropan (**B**) bildet sich, wie bereits erwähnt, ein Gemisch von Phosphoniumsalzen, aus welchem das bisquartäre Achtringphosphoniumbromid **3** und das 16-gliedrige Tetraphosphoniumbromid **9** durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden können.

Durch Einwirkung von LiAlH_4 erhält man aus **9**, die vierfach tertiäre 16-Ringverbindung, 1.5.9.13-Tetrabenzyl-1.5.9.13-tetraphosphpha-cyclohexadecan **23**, die massenspektrometriert wurde.

b) *1.5.9.13-Tetraphenyl-1.5.9.13-tetrabenzyl-1.5.9.13-tetraphosphonia-cyclohexadecan-tetra-bromid 9a, das entsprechende vierfache Phosphinoxid 23b.*⁵ Das erste 16-gliedrige cyclische Tetraphosphoniumsalz **9a** wurde von H. Kunz in seiner Dissertation^{5,6} beschrieben. Man erhält **9a** in einer Ausbeute von 3% durch direkte Einwirkung von 1.3-Dibrompropan (**B**) auf Trimethylen-1.3-bis(phenylbenzylphosphin) (**A**).

In besserer Ausbeute (38%) ist **9a** zugänglich, wenn man nach Weg 2 E (R = Phenyl, R' = Benzyl, m = 3, X = Br) mit Trimethylen-1.3-bis(phenylbenzylphosphin) (**A**) umsetzt.

18-Ringe mit vier Phosphoratomen

a) *1.1.5.5.10.10.14.14-Octabenzyl-1.5.10.14-tetraphosphoniacyclooctadecan-tetrabromid 10 und das entsprechende tetratertiäre Cyclophosphin 24:* Bei der Umsetzung von Trimethylen-1.4-bis(dibenzylphosphin) (**A**) mit 1.3-Dibrompropan (**B**) erhält man ein kristallines aber noch uneinheitliches Reaktionsprodukt in 52% Ausbeute, das durch unterschiedliche Löslichkeit in das in Chloroform schwerlösliche Achtzehnring-tetrabromid **10** und das leichter lösliche Neunring-dibromid **4** aufgetrennt werden kann. Das vierfach tertiäre Phosphin **24** erhält man wie üblich mit LiAlH_4 .

b) *1.1.6.6.9.9.14.14-Octabenzyl-1.6.9.14-tetraphosphoniacyclooctadecan-tetrabromid 11:* Diese Verbindung erhält man auf dem Reaktionsweg 2. Hierbei ist Ethylen-1.2-bis(dibenzylphosphin) die Komponente **A** und Trimethylen-1.4-bis(4-brombutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid die Komponente **E** (R = R' = Benzyl, m = 4, X = Br).

20-Ring mit vier Phosphoratomen

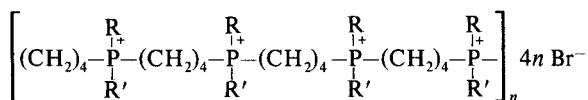
1.1.6.6.11.11.16.16-Octabenzyl-1.6.11.16-tetraphosphoniacycloekosan-tetrabromid 12 sowie das davon abgeleitete Cyclotetraphosphin 25 und Cyclotetraphosphinoxid 26: Das 20-Ringtetraphosphoniumbromid **12** kann sowohl auf Weg 1 als auch Weg 2 aufgebaut werden.

a) *Reaktionsweg 1:* Setzt man Trimethylen-1.4-bis(dibenzylphosphin) (**A**) mit 1.4-Dibrombutan (**B**)

um, so erhält man in 38% Ausbeute ein Kristallisat, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol in eine leichter lösliche Komponente (das Zehnring-bisphosphoniumdibromid **6** und eine schwerer lösliche Komponente, die Titelverbindung, **12** auftrennen lässt. Wie bereits erwähnt, hängt das Mengenverhältnis: (10-Ring/20-Ring) von der Konzentration der Reaktionspartner ab (Tabelle II). Das **12** entsprechende sehr luftempfindliche Zwanzigring-tetraphosphin **25** erhält man aus **12** mit LiAlH_4 ; durch alkalische Hydrolyse von **12** entsteht das Cyclotetraphosphinoxid **26**.

b) *Reaktionsweg 2:* Die geringe Ausbeute von 7% der nach Weg 1 zugänglichen Verbindung **12** kann durch Anwendung von Reaktionsweg 2 wesentlich verbessert werden. Als Komponente **A** wird.

Trimethylen-bis(dibenzylphosphin), als Komponente **E** Trimethylen-1.4-bis(4-brombutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid (R = R' = Benzyl, m = 4, X = Br) eingesetzt. Bei dieser Cyklisierungsreaktion kann keine Abhängigkeit der Ausbeute an **12** von der Konzentration der Komponente **A** und **E** festgestellt werden. Die auf den Reaktionswegen 1 und 2 erhaltenen Verbindungen sind nach Aussage des Schmp., Mischschmp., IR- und ¹H-NMR-Spektrums identisch. Zahlreichen Versuchen 1.6.11.15-Tetraphenyl-1.6.11.15-tetrabenzyl-1.6.11.15-tetraphosphonium-cycloekosan-tetrabromid (**12**: aber an jedem P-Atom je eine Phenyl- und Benzylgruppe) nach Reaktionsweg 2 darzustellen, war kein Erfolg beschieden. Dabei liefert die Umsetzung der Komponente **A** (Trimethylen-1.4-bis(phenyl-benzyl-phosphin) mit der Komponente **E** (Trimethylen-1.4-bis-(4-brombutyl-phenyl-benzyl-phosphonium)-dibromid (R = Phenyl, R' = Benzyl, m = 4, X = Br) nur ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Es handelt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Gemisch oligomerer Phosphoniumsalze des Typs



mit vielleicht geringen Anteilen an Cyclophosphoniumsalzen, die aber nicht abgetrennt werden konnten.

Spektroskopische Daten und Strukturzuordnung

Die Röntgenstrukturanalyse ist die Methode der Wahl, um Aufschluß über Struktur und Konfor-

mation einer Verbindung im festen Zustand zu erhalten. M. Dräger hat für das aus 1,6-Diphenyl-1,6-dibenzyl-1,6-diphosphonia-cyclodecan-dibromid **7** durch Phosphinoxid-Spaltung hervorgehende Phosphinoxid **19** eine Strukturanalyse angefertigt, die zeigt, daß die an den Phosphoratomen stehenden Liganden transständig sind.¹³ Die mittleren Atomabstände betragen für die C—P-Bindung 1,804 Å, für C—C_{aliph.}: 1,532 Å, für C—C_{arom.}: 1,392 Å und für P=O: 1,502 Å. Die Bindungswinkel an den C-Atomen liegen im Durchschnitt bei 116,5°. Diese Winkelauflaufweitung spricht für das Wirksamwerden von Baeyer-Spannung. Im Kristallverband sind je zwei P=O-Gruppen durch je zwei Molekülen Wasser verbrückt.

¹H-NMR-Untersuchungen (δ in ppm)¹⁴

Zur Absicherung der Struktur eines Teils der in Tabelle I aufgeführten Verbindungen wurden ¹H-NMR-Spektren angefertigt. Für die strukturell ähnlichen Bis- bzw. tetrakis-Phosphoniumsalze **1–5** und **8–12** (**6** und **7** wurden nicht vermessen) wurden recht ähnliche ¹H-NMR-Spektren beobachtet: Das Multiplett der aliphatischen Methylenprotonen für die oben genannten Verbindungen lag im Bereich von 1,9–3,9 (**1**) bis 1,3–3,3 (**9**): Das Dublett für die benzylischen Methylenprotonen wurde konstant im Bereich von 3,6–4,2 und die aromatischen Protonen als Multiplett mit Schwerpunkt um 7,5 ppm gefunden. Für das aus dem Phosphoniumsalz **6** hervorgehende bis-tertiäre Phosphan **18** liegen die Signale für die aliphatischen Methylenprotonen mit Schwerpunkt um 1,6 (1,4–2,3), das Dublett für die benzylischen Methylenprotonen bei 2,75 (3,0–3,3) und das Multiplett für die aromatischen Protonen bei 7,4 (7,4) ppm. Das **18** entsprechende Bisphosphinoxid zeigt die in Klammern stehenden Signallagen. Das 20-gliedrige Tetraphosphinoxid **26** zeigt ein Multiplett mit Schwerpunkt bei 2,3 (aliphatische Methylengruppen), ein Dublett bei 2,9–3,3 (benzylische Methylengruppen) und ein Multiplett bei 7,4 ppm (aromatische Protonen).

³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen am Beispiel der Verbindungen **18**¹⁵

Bei cyclischen Phosphinen mit zwei und mehr Phosphoratomen muß prinzipiell mit dem Auftreten eines Gemisches von *cis-trans*-Isomeren gerechnet werden. Dieser Frage wurde am Beispiel des 1,6-Dibenzyl-1,6-diphospho-cyclodecans **18** mit Hilfe

TABELLE III

³¹P-NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur bezogen auf 85% H₃PO₄ als Standard

T° (C)	(1) (ppm)	(2) (ppm)	Δδ (ppm)	Δδ (Hz)
−30	−14,1	−18,2	4,1	166
0	−15,4	−18,8	3,4	141
36	−16,0	−19,0	3,0	115
55	−16,7	−19,2	2,5	100,5

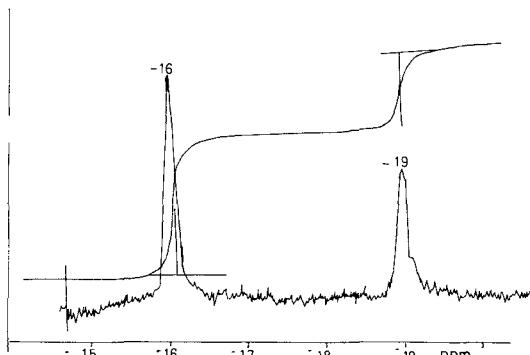
der ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgegangen. In Übereinstimmung mit der Erwartung findet man für das aus dem Bisphosphoniumdibromid durch Einwirkung von LiAlH₄ zugängliche bis-tertiäre Cyclophosphin **18** im ³¹P-Spektrum bei 36°C zwei scharfe Peaks mit einem Integrationsverhältnis 1:2.

Vergleichsmessungen der gleichen Substanz bei 55 und −30°C ergaben, daß dieses Verhältnis von der Meßtemperatur unabhängig ist. Dagegen ändert sich die Lage der Peaks im Spektrum beim Variieren der Meßtemperatur. Bei Temperaturerhöhung verschieben sich die Signale nach höherem Feld, Erniedrigung der Temperatur wirkt umgekehrt. Der Grad der Verschiebung für beide Signale ist unterschiedlich groß: der größere Peak, der bei niedrigerem Feld liegt, wird stärker verschoben als der kleinere bei höherem Feld liegende Peak. So liegt die Δδ-Differenz der beiden Signale bei 55°C bei 100 Hz, bei −30°C bei 166 Hz. Tabelle III zeigt die Abhängigkeit der Lage der ³¹P-Signale von der Temperatur.

Versuche, die ¹H-³¹P-Kopplungskonstante durch gezielte Entkopplung zu bestimmen, waren nicht erfolgreich.

Entkopplungsversuche am Beispiel der Verbindung **18**

Da die ³¹P-Resonanzen in beiden Isomeren **18** weit genug auseinander liegen (siehe Abbildung 1), ist eine getrennte Entkopplung der ³¹P-Kerne möglich, ohne daß es zur gegenseitigen Beeinflussung kommt. Es zeigt sich jedoch, daß die Methylensignale im ¹H-NMR-Spektrum sowohl durch selektive ³¹P-Entkopplung als auch durch Entkopplung beider ³¹P-Frequenzen nicht wesentlich verändert werden. Die benzylischen Protonen erscheinen bei δ: 2,75 ppm als Dublett mit dem Abstand von 2,7 Hz. Da die Peaks ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 2:1 haben, läßt sich vermuten, daß jedes Isomere ein



ABBLUDUNG 1 ^{31}P -NMR-Spektren des 1,6-Dibenzyl-1,6-diphosphacyclodecans **18** in Deuteriochloroform bei 36°C (Integrationsverhältnis 2:1).

Benzylsingulett beiträgt. Die Entkopplung von ^{31}P beweist, daß das Dublett der Benzylprotonen nicht durch überlagernde Signale entsteht, wie sie durch Kopplung mit ^{31}P verursacht werden können. Auch eine Kopplung mit den Phenyl- oder Methylenprotonen besteht nicht, wie durch $^1\text{H}[^1\text{H}]$ -Doppelresonanz gezeigt werden kann.

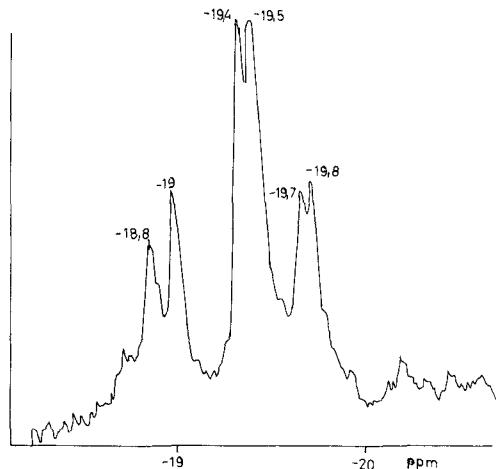
^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen am Beispiel des 20-Ring-tetraphosphins **25**

Bei dem 20-gliedrigen cyclischen Tetraphosphin **25** sind theoretisch vier verschiedene Stereoisomere möglich. Diese lassen sich schematisch folgendermaßen unterscheiden:

	A	B	C	D
Verschiedene ^{31}P -Kerne	1	3	2	2
relative Intensitäten	1	2:1:1	1:1	1:1

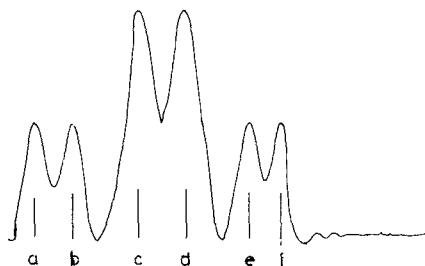
Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Isomerengemisches werden deshalb bis zu acht verschiedene Signale erwartet. Tatsächlich findet man sechs Hauptsignale mit vier oder mehr Nebensignalen, die möglicherweise von geringen Verunreinigungen stammen.

Eine Zuordnung der Signale ist allerdings nicht möglich, da man nicht feststellen kann, welche Gruppe von Linien von welcher Komponente



ABBLUDUNG 2

herrührt, bzw. wieviele Linien sich überlappen und als eine Einzelne erscheinen. Dies läßt sich leicht an folgendem Beispiel Abbildung 3 zeigen:



ABBLUDUNG 3

So könnte man beispielsweise der Komponente **C** die Signale a und b, oder a und e zuordnen, aber auch a und f, b und e oder c und d.

Die Tatsache, daß die ^{31}P -Resonanzen alle recht dicht beieinander liegen, weist darauf hin, daß sich verschiedene Isomere auf Grund der großen Flexibilität des 20-Ringes nur wenig unterscheiden.

Massenspektrometrische Untersuchungen der Bis- und tetrakis-Ringphosphine **13–18** und **22–25** sowie der Ringphosphinoxide **19, 22, 23b** und **26**

Die Struktur der in der Überschrift genannten Ringverbindungen mit zwei bzw. vier Phosphoratomen als Ringglieder wird als Ergänzung der oben am Beispiel der Bis- und Tetrakis-Ringphosphoniumsalzen beschriebenen ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messungen zusätzlich massenspektroskopisch ermittelt. Es sei vorweg genommen, daß diese beiden grundsätzlich verschiedenen Methoden,

angewandt auf unterschiedliche aber nahe verwandte Verbindungstypen, zu gleichen Strukturzuordnungen führen. Mit Ausnahme des Phosphins **25**, das bei der zur Verflüchtigung notwendigen hohen Temperatur von 350°C bereits thermisch abgebaut wird (Abspaltung eines Benzylrestes), wird bei allen in der Überschrift genannten Verbindungen der Molekülpeak gefunden. Weiteres gemeinsames Merkmal für den Spaltungsverlauf ist der Verlust einer oder mehrerer Benzylgruppen (Massenunterschied 91 oder Mehrfaches hiervon), von C₃H₆⁻, C₄H₈-Bruchstücken aber auch der schrittweisen Eliminierung von ein, zwei, drei und vier Methylengruppen (Massenunterschied 14 und Mehrfaches hiervon). Man findet auch Fragmente, die darauf hinweisen, daß die Ringe symmetrisch aufgespalten werden, nachdem vorher oder nachher bereits eine Benzylgruppe abgelöst worden war. Manche Fragmente zeichnen sich bei verminderter Intensität gelegentlich durch einen Mehr- oder Mindergehalt eines H-Atoms aus. In der Dissertation P. Walach² sind die Massenspektren der in der Überschrift genannten Verbindungen niedergelegt und die einzelnen Peaks bestimmten Fragmentierungsreaktionen zugeordnet. Auf eine ins Einzelne gehende Diskussion der Massenpeaks wird deshalb hier verzichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60, die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem Varian XL-100-15 und die IR-Spektren wurden mit einem Unicam-Sp-200-G aufgenommen.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Gerät MAT 711. Zum Aufbau der Ringphosphoniumbromide **1–12** wurden folgende Ausgangsverbindungen verwendet: Ethylen-1,2-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid⁷ Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin)⁷ und Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin) aus Trimethylen-1,3-bis(tribenzylphosphonium) dibromid.

Trimethylen-1,3-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid

Eine Lösung von 131 g (0,43 mol) Tribenzylphosphin⁶ und 40,4 g (0,2 mol) 1,3-Dibrompropan in 250 ml Acetonitril wird 48 Std. in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man eine farblose kristalline Substanz. Ausb. 89,4 g (55% d.Th.), Schmp.: 271° (Aceton).

C₄₅H₄₈P₂Br₂ (810,6) Ber.: C 66,66 H 5,96
Gef.: C 67,05 H 5,70

Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin)

Eine Lösung von 85 g (0,105 mol) Trimethylen-1,3-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid und 8 g LiAlH₄ in 300 ml THF wird 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 42 g (86% d.Th.) an Bisphosphin, das zur Charakterisierung in das Oxid umgewandelt wird.

Trimethylen-2,3-bis(dibenzylphosphinoxid)

Eine Lösung von 1 g (2,1 mmol) Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin) in 20 ml Aceton und 10 ml 3% H₂O₂ wird 4 Std. erhitzt. Einengen der Lösung i. Vak. und Umkristallisieren aus Toluol führt zu (0,95 g (90% d.Th.) des Bisphosphinoxides, Schmp.: 205–207°C.

C₃₁H₃₄P₂O₂ (500,5) Ber.: C 74,40 H 6,86
Gef.: C 74,59 H 6,92

Trimethylen-1,3-bis(phenyl-dibenzylphosphonium)-dibromid⁸

130,5 g (0,45 mol) Phenyl-dibenzyl-phosphin werden unter Stickstoff mit 47,5 g (0,235 mol) 1,3-Dibrompropan in 50 ml Acetonitril 72 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann zieht man mit 250 ml Ether aus und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 125,5 g (71% d.Th.), Schmp.: 225°C.

C₄₃H₄₄Br₂P₂ (782,6) Ber.: C 65,98 H 5,67 Br 20,41
Gef.: C 65,92 H 5,39 Br 20,49

Trimethylen-1,3-bis(phenyl-benzylphosphin)

27,5 g (0,025 mol) Trimethylen-1,3-bis(phenyl-dibenzylphosphonium)-dibromid werden mit 2,8 g (0,0735 mol) LiAlH₄ in 120 ml abs. THF 6 Std. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Dann zieht man das THF im Vak. ab, nimmt mit 150 ml Ether auf und zersetzt mit 40 ml gesättigter Seignettesalz-Lösung. Den Rückstand des Etherauszuges kristallisiert man aus 40 ml Methanol um. Ausb. 14,1 g (91,6% d.Th.).

Trimethylen-1,3-bis(methyl-phenyl-benzyl-phosphonium)-dijodid

0,6 g (1,35 mmol) Trimethylen-1,3-bis(phenyl-benzyl-phosphin) wurden in 5 ml Acetonitril mit überschüssigem Methyljodid mehrere Tage stehen gelassen.

Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden. Dann wird mit Aceton versetzt filtriert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Ausb. 0,93 g (95% d.Th.), Schmp. 248–251°C (u. Zers.).

C₃₁H₃₆J₂P₂ (724,4) Ber.: C 51,40 H 5,01 J 35,04
Gef.: C 50,89 H 4,78 J 34,60

Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) aus Tetramethylen-1,4-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid

Tetramethylen-1,4-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid

Unter Stickstoff löst man in einem 1-1-Dreihalskolben 106 g (0,344 mol) Tribenzylphosphin und 34,5 g (0,16 mol) 1,4-Dibrombutan in 500 ml Acetonitril und erhitzt unter Rühren die Lösung 48 Std. unter Rückfluß. Schon nach einigen Stunden fällt das gebildete Phosphoniumsalz aus. Ausb. 99 g (75% d.Th.), Schmp.: 283° (aus Wasser/Acetonitril 3:1),

C₄₆H₅₀P₂Br₂ (824,6) Ber.: C 66,99 H 6,11
Gef.: C 66,89 H 6,05

Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin)

Zu einer Suspension von 150 g (0,182 mol) Tetramethylen-1,4-bis(tribenzylphosphonium)-dibromid in 750 ml absolutem THF wird anteilweise 15,5 g (0,4 mol) LiAlH₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das THF weitgehend ab und nimmt den Rückstand in

400 ml Toluol auf. Die Toluollösung wird zur Hydrolyse vorsichtig mit einer gesättigten Seignettesalzlösung versetzt. Man trennt die Toluolphase ab und arbeitet in der üblichen Weise auf. Ausb.: 73,5 g (84% d.Th.), Schmp. 100–105° (aus Acetonitril).

$C_{32}H_{36}P_2$ (482,5) Ber.: C 79,65 H 7,52
Gef.: C 79,58 H 7,48

Tetramethylen-1,4-bis(methyl-dibenzylphosphonium)-dijodid

Eine Lösung von 1 g (2,1 mmol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) in 20 ml Acetonitril wird unter Stickstoff mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen röhrt man die Lösung in 100 ml Ether ein, filtriert ab, wäscht das Salz mehrmals mit Aceton. Ausb.: 1,5 g (94% d.Th.), Schmp.: 158°C.

$C_{14}H_{42}P_2J_2$ (766,5) Ber.: C 53,28 H 5,52
Gef.: C 53,39 H 5,77

Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphinoxid)

Eine Lösung von 1 g (2,1 mmol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphinbenzylphosphin) in 20 ml Aceton und 10 ml 3% H_2O_2 wird mehrere Stunden auf 50°C erwärmt. Man engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um. Ausb.: 0,95 g (88% d.Th.), Schmp.: 236–238°C.

$C_{32}H_{38}P_2O_2$ (514,6) Ber.: C 74,69 H 7,05
Gef.: C 74,75 H 6,92

Tetramethylen-1,4-bis(phenyl-dibenzylphosphonium)-dibromid

In einem 1 l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußküller und Rührer, erhitzt man unter Stickstoff eine Lösung aus 154 g (0,53 mol) Phenyl-dibenzylphosphin in 500 ml Acetonitril und 59 g (0,27 mol) 1,4-Dibrombutan 3 Tage lang zum Sieden. Das in kristalliner Form aus der Acetonitrillösung ausgefallene Salz wird mit Ether durchgearbeitet, abfiltriert und aus Ethanol/Wasser 3:1 umkristallisiert. Ausb.: 181 g (85% d.Th.), Schmp.: 276–278°C.

$C_{44}H_{46}Br_2P_2$ (796,6) Ber.: C 66,25 H 5,80
Gef.: C 66,16 H 5,75

Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphin)

a) Reduktion mit $LiAlH_4$. Unter Rühren werden 45 g (0,057 mol) Tetramethylen-1,4-bis(phenyl-dibenzylphosphonium)-dibromid mit 3,8 g $LiAlH_4$ in 300 ml absolutem THF acht Std. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in 300 ml Benzol auf und zersetzt unter gutem Rühren mit einer gesättigten Seignettesalzlösung. Die Benzolschicht wird abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Man erhält 21 g (83% d.Th.) des Bisphosphins, Schmp.: 115–125°C (Ethanol/Benzol).

b) Elektroreduktive Spaltung. 91,5 g (0,115 mol) Tetramethylen-1,4-bis(phenyldibenzylphosphonium)-dibromid werden in einem Wasser/Toluol-Gemisch bei 80° und 60 V an einer Quecksilberelektrode in einer früher beschriebenen Apparatur¹¹ 6 Std. lang elektrolysiert. Das Ende der Elektrolyse zeigt sich durch den Abfall der Stromstärke an. Man arbeitet in der oben beschriebenen Weise auf. Ausb.: 45 g (85% d.Th.), Schmp.: 115–125°C. Setzt man wie üblich Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphin) mit Methyljodid in Acetonitril um, so erhält man in einer Ausbeute von 86% Tetramethylen-1,4-

bis(methyl-phenyl-benzyl-phosphonium)dijodid. Schmp.: 198–200°C.

$C_{32}H_{38}J_2P_2$ (738,4) Ber.: C 52,10 H 5,20 J 34,38
Gef.: C 52,15 H 5,02 J 33,1

Tetramethylen-1,4-bis(phenylbenzylphosphinoxid)

a) Durch Oxidation des Bisphosphins mit H_2O_2 in Aceton Ausb.: 93%, Schmp. 231–233°C (aus Methanol/Wasser).

$C_{30}H_{32}O_2P_2$ (486,5) Ber.: C 74,00 H 6,64
Gef.: C 74,56 H 6,74

b) Alkalische Spaltung von Tetramethylen-1,4-bis(phenyl-dibenzylphosphonium)-dibromid. Eine Lösung von 3 g (0,0038 mol) des Bisphosphoniumsalzes und 1 g KOH in 15 ml Wasser wird 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Man engt i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in Chloroform auf. Nach sinngemäßer Aufarbeitung erhält man 1,6 g (89%) des Bisphosphinoxids. Schmp. 231–233°C. Die nach a) und b) gewonnen Bisphosphinoxide geben keine Schmelzpunktsdepression.

Synthese der Ringverbindungen

1.1.4.4-Tetrabenzyl-1,4-diphosphonia-cycloheptan-dibromid 1

Eine Lösung von 9,7 g (21 mmol) Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) und 4,36 g (21 mmol) 1,3-Dibrompropan in 3,5 l Acetonitril wird unter Stickstoff sechs Tage unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kocht den Rückstand mit heißem Toluol aus. Die in Toluol unlöslichen Anteile nimmt man in 200 ml heißem Acetonitril auf. Aus dieser Lösung kristallisieren im Verlauf von drei Tagen Kristalle aus, die zur Reinigung noch mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ausb.: 5,8 g (41% d.Th.), Schmp.: 242°C.

$C_{33}H_{38}P_2Br_2$ (656,4) Ber.: C 60,37 H 5,83 P 9,43
Gef.: C 60,56 H 5,91 P 9,63

1.1.4.4-Tetrabenzyl-1,4-diphosphonia-cyclooctan-dibromid 2

a) In 2,5 l Acetonitril werden 13,4 g (29 mmol) Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) und 6,35 g (29 mmol) 1,4-Dibrombutan unter Stickstoff gelöst und sechs Tage unter Rückfluß gekocht. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit Benzol. Die in Benzol unlöslichen Anteile nimmt man in 300 ml heißem Methanol auf. Bei langsamen Abkühlung scheiden sich Kristalle ab. Zur Reinigung kristallisiert man das Salz zweimal aus Ethanol um.

$C_{34}H_{40}Br_2P_2$ (670,5) Ber.: C 60,90 H 6,01
Gef.: C 60,59 H 5,89

Die Verbindung 2 erhält man auch durch Umsetzung von Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) mit 1,2-Dibromethan.

b) Unter Stickstoff werden 15,6 g (32,4 mmol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) und 6,1 g (32,4 mmol) 1,2-Dibromethan vier Tage in 2,5 l Acetonitril unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Acetonitril ab und kocht den Rückstand bei beständigem Rühren in Benzol aus. Die in Benzol unlöslichen Anteile werden abgetrennt und in Chloroform unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt scheidet sich als farblose Substanz ab; zur Reinigung wird das Salz zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 13 g (60% d.Th.), Schmp.: 290°C. Im Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung tritt keine Depression ein.

1.1.5.5-Tetrabenzyl-1,5-diphosphonia-cyclooctan-dibromid 3 und 1.1.5.5.9.9.13.13-Octabenzyl-1,5.9.13-tetraphosphonia-cyclohexadecan-tetrabromid 9

Das Achtring-bisphosphoniumsalz **3** und das 16-Ring-tetraphosphoniumsalz **9** entstehen nebeneinander bei der Umsetzung von Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin) mit 1,3-Dibrompropan.

21 g (44 mmol) Trimethylen-1,3-bis(dibenzylphosphin) und 8,9 g (44 mmol) 1,3-Dibrompropan werden unter Stickstoff in 3,5 l Acetonitril gelöst und vier Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Acetonitril ab und kocht den Rückstand mit heißem Benzol aus. Die in Benzol unlöslichen Anteile werden abgetrennt und in heißem Ethanol aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisieren 7,8 g eines farblosen Salzes aus, das sich jedoch als nicht einheitlich erweist. Zur Trennung des Salzgemisches wird es in 400 ml heißem Methanol gelöst und fraktioniert kristallisiert.

a) Man erhält 2,7 g (9% d.Th.) des in Methanol schwer löslichen 16-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid **9**, das bei 360–365°C schmilzt.

$C_{68}H_{80}P_4Br_4$ (1340,8) Ber.: C 60,90 H 6,01
Gef.: C 60,28 H 6,12

b) Aus der methanolischen Mutterlauge lassen sich noch 4,5 g (15% d.Th.) des Achtring-bisphosphonium-dibromids **3** isolieren. Es wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt, Schmp.: 200°C.

$C_{34}H_{40}P_2Br_2$ (670,4) Ber.: C 60,90 H 6,01
Gef.: C 60,28 H 6,12

1.1.5.5-Tetrabenzyl-1,5-diphosphonia-cyclonanon-dibromid 4 und 1.1.5.5.10.10.14.14-Octabenzyl-1,5.10.14-tetraphosphonia-cyclooctadecan-tetrabromid 10

Das Neunring-bisphosphoniumsalz **4** und das 18-Ring-tetraphosphoniumsalz **10** entstehen nebeneinander, wenn man Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) mit 1,3-Dibrompropan umsetzt.

In einem 4-l-Kolben mit Rückflußkühler werden unter Stickstoff 15 g (31 mmol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) und 6,26 g (31 mmol) 1,3-Dibrompropan in 3,5 l Acetonitril gelöst und sechs Tage unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach zwei Tagen bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der im Verlauf der Reaktion zunimmt. Nach sechs Tagen destilliert man das Acetonitril ab und extrahiert den zum Teil kristallinen Rückstand mehrmals mit heißem Benzol. Die in diesem Lösungsmittel unlöslichen Anteile werden abgetrennt und in heißem Ethanol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung erhält man 11 g eines kristallinen Salzgemisches, das auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit in Chloroform getrennt werden kann. Durch Extrahieren mit heißem Chloroform lassen sich folgende Salze isolieren:

a) Das in Chloroform unlösliche 18-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid **10**. Ausb.: 2,3 g (10,6% d.Th.), Schmp. 360°C (aus Ethanol).

$C_{70}H_{84}P_4Br_4 \cdot 2 H_2O$ (1409,9) Ber.: C 59,84 H 6,31
Gef.: C 59,82 H 6,30

b) Aus den in Chloroform löslichen Anteilen gewinnt man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Aceton das Neunring-bisphosphonium-dibromid **4**. Ausb. 6,65 g (30,5% d.Th.), Schmp. 195°C.

$C_{35}H_{42}P_2Br_2 \cdot 1 H_2O$ (702,5) Ber.: C 59,84 H 6,31
Gef.: C 59,50 H 6,45

1.1.4.4-Tetrabenzyl-1,4-diphosphonia-cyclonanon-dibromid 5

Eine Lösung von 9,4 g (20,6 mmol) Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) und 4,75 g (20,6 mmol) 1,5-Dibrompentan in 3,5 l Acetonitril wird unter Stickstoff sechs Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das Acetonitril ab und kocht den Rückstand zunächst mit Ether und anschließend mit Toluol aus. Die in beiden Lösungsmitteln unlöslichen Anteile werden mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4,1 g (29% d.Th.), Schmp. 305°C.

$C_{35}H_{42}P_2Br_2$ (684,5) Ber.: C 61,41 H 6,18
Gef.: C 61,13 H 5,67

1.1.6.6-Tetrabenzyl-1,6-diphosphonia-cyclodecan-dibromid 6 und 1.1.6.6.11.11.16.16-Octabenzyl-1,6.11.16-tetraphosphonia-cycloikosan-tetrabromid 12

Bei der Umsetzung von Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) mit 1,4-Dibrombutan entstehen nebeneinander das 10-Ring-bisphosphoniumsalz **6** und das 20-Ring-tetraphosphoniumsalz **12**.

Unter Stickstoff wird eine Lösung von 10,6 g (22,2 mmol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) und 4,6 g (22,2 mmol) 1,4-Dibrombutan in 3,5 l Acetonitril unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach zwei Tagen beginnt sich die Lösung zu trüben. Nach sechs Tagen destilliert man das Lösungsmittel ab und behandelt den festen Rückstand mit 200 ml Chloroform. Hierbei gehen die organischen Verunreinigungen in Lösung und das in Chloroform unlösliche quartäre Salz bleibt zurück. Man erhält zunächst 5,7 g eines Gemisches quartärer Verbindungen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol erhält man a) das 10-Ring-bisphosphoniumdibromid **6**. Ausb. 4,3 g (28% d.Th.), Schmp. 330°C.

$C_{36}H_{44}P_2Br_2$ (698,5) Ber.: C 61,9 H 6,35
Gef.: C 61,8 H 6,41

b) das 20-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid **12**. Ausb. 1 g (7% d.Th.), Schmp. 370°C (u. Zers.). Beide Salze wurden durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

$C_{72}H_{90}P_4Br_4 \cdot H_2O$ (1415) Monohydrat
Ber. C 61,12 H 6,41 P 8,75 Br 22,59
Gef. C 60,76 H 6,41 P 8,86 Br 22,69

Synthese des 20-Ring-tetraphosphonium-tetrabromids 12. nach Weg 2

Tetramethylen-1,4-bis(4-methoxybutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid E ($R = R' = \text{Benzyl}$, $m = 4$, $X = \text{OCH}_3$).

Eine Lösung von 26,1 g (0,054 mol) Tetramethylen-1,4-bis(dibenzylphosphin) und 23,5 g (0,14 mol) 4-Brom-1-methoxybutan in 200 ml Acetonitril wird 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der Rückstand, der nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt, wird mit Benzol ausgekocht. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Ausb. 43,7 g (87% d.Th.), Schmp.: 179–180°C.

$C_{42}H_{58}P_2O_2Br_2$ (816,7) Ber.: C 61,76 H 7,15
Gef.: C 62,10 H 6,80

Tetramethylen-1,4-bis(4-brombutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid E ($R = R' = \text{Benzyl}$, $m = 4$, $X = \text{Br}$).

In einer Mischung von 100 ml 40%ige HBr in Eisessig und 100 ml 48%ige wäßrige HBr gib man 32,5 g (0,04 mol) Tetramethylen-1,4-bis(4-methoxy-butyl-dibenzyl-phosphonium)-dibromid und kocht 24 Std. unter Rückfluß. Beim anschließenden

Abkühlen der Lösung kristallisiert das Rohprodukt aus. Ausb. 24 g (66% d.Th.), Schmp. 180°C (aus Isopropanol).

$C_{40}H_{52}P_2Br_4$ (914,4) Ber.: C 52,53 H 5,73
Gef.: C 52,67 H 5,73

1.1.6.6.11.11.16.16-Octabenzyl-1.6.11.16-tetraphosphonia-cycloekosan-tetrabromid 12

Eine Lösung von 11,1 g (23,6 mmol) Tetramethylen-1.4-bis(dibenzylphosphin) und 21,5 g (23,6 mmol) Tetramethylen-1.4-bis(4-brombutyl-dibenzyl-phosphonium)-dibromid in 1,5 l Acetonitril wird unter Stickstoff sechs Tage unter Rückfluß erhitzt. Schon nach zwei Tagen trübt sich das Reaktionsgemisch und ein feiner Niederschlag fällt aus, der im Verlauf der Quartärisierung zunimmt.

Nach sechs Tagen engt man die Acetonitrillösung bis auf 500 ml ein und saugt das bereits ausgefallene Produkt ab. Weitere Anteile des Phosphoniumsalzes erhält man durch Aufarbeiten der restlichen Acetonitrillösung. Hierzu destilliert man das Lösungsmittel weitgehend ab und nimmt den sirupartigen Rückstand im heißen Methanol auf. Bei langsamem Abkühlen fällt eine Verbindung in farblosen Kristallen aus, die zur weiteren Reinigung, zusammen mit den bereits isolierten Anteilen noch dreimal aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält das 20-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid 12 in einer Ausbeute von 16,3 g (50% d.Th.), Schmp. 370°C (u.Zers.).

1.6-Dibenzyl-1.6-dioxo-1.6-diphosphpha-cyclodecan 19

Zu 5 g (7,2 mmol) des Bisphosphoniumbromids 6 gibt man 3,5 g (0,08 mol) Natriumhydroxid in 60 ml Wasser und 40 ml Methanol und erhitzt das Gemisch 6 Stdn. wobei das Phosphoniumsalz in Lösung geht. Die Lösung wird eingeengt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Das durch Eindampfen gewonnene Rohprodukt kristallisiert aus Methanol. Ausb. 2,4 g (86% d.Th.), Schmp. 335°C.

$C_{22}H_{30}O_2P_2$ (338,4) Ber.: C 68,00 H 7,79 P 15,98
Gef.: C 68,13 H 7,65 P 15,87

1.6.11.16-Tetrabenzyl-1.6.11.16-tetraoxa-1.6.11.16-tetraphosphpha-cycloekosan 26

Eine Lösung von 2 g (1,4 mmol) des 20-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid 12 und 2 g (0,05 mol) Natronlauge in 100 ml Wasser wird acht Stdn. erhitzt. Das Wasser wird abdestilliert und der Rückstand mit heißem Chloroform ausgekocht. Der Chloroformrückstand, ein farbloses Öl, wird mit wenig Aceton kristallin. Ausb. 0,86 g (77% d.Th.), Schmp. 245–250°C (aus Aceton).

$C_{44}H_{60}O_4P_4$ (776,8) Ber.: C 68,00 H 7,79
Gef.: C 67,98 H 7,88

1.6-Diphenyl-6.6-dibenzyl-1.6-diphosphonia-cyclodecan-dibromid 7

In einem 6-l-Einhalskolben mit Rückflußkühler gibt man unter Stickstoff 21,2 g (0,0466 mol) Tetramethylen-1.4-bis(phenylbenzyl-phosphin) mit 10 g (0,0466 mol) 1.4-Dibrombutan in 5 l Acetonitril zusammen und kocht das Gemisch zehn Tage unter Rückfluß. Schon nach einem Tag trübt sich die Lösung und ein Öl beginnt sich abzuscheiden. Nach zehn Tagen destilliert man das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in Chloroform auf und röhrt die Chloroformlösung in 1 l Ether ein, wobei eine

farblose, amorphe Masse anfällt. Diese wird in 100 ml heißem Ethanol gelöst und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einigen Tagen scheiden sich farblose Kristalle ab. Die reine Verbindung erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wässrigem Ethanol. Ausb. 3,8 g (12% d.Th.), Schmp. 355–360°C (u.Zers.).

$C_{34}H_{40}Br_2P_2$ (670,5) Ber.: C 60,91 H 6,01 Br 23,84
Gef.: C 60,68 H 6,56 Br 22,97

1.1.6.6-Tetrabenzyl-1.6-diphosphonia-cycloundecan-dibromid 8

15 g (0,031 mol) Tetramethylen-1.4-bis(dibenzylphosphin) werden in 3,5 l Acetonitril mit 7,15 g (0,031 mol) 1.5-Dibrompentan unter Stickstoff acht Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kocht man den Rückstand mehrmals mit heißem Benzol aus, nimmt die in Benzol unlöslichen Anteile in heißem Ethanol auf und versetzt die Lösung mit wenig Aceton. Das Phosphoniumsalz kristallisiert nach einigen Tagen aus dem Lösungsmittelgemisch aus. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Ethanol gelöst und mit Aceton ausgefällt. Ausb. 2,1 g (10% d.Th.), Schmp. 285°C.

$C_{37}H_{46}P_2Br_2$ (712,55) Ber.: C 62,36 H 6,50
Gef.: C 62,22 H 6,62

1.5.9.13-Tetraphenyl-1.5-9-13-tetrabenzyl-1.5.9.13-tetraphosphonia-cyclohexadecan-tetrabromid 9a nach Weg 1

25,1 g (0,057 mol) Trimethylen-1.3-bis(phenyl-benzyl-phosphin) werden mit 11,5 g (0,057 mol) 1.3-Dibrompropan unter Stickstoff in 1,2 l Acetonitril neun Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach 2–3 Tagen beginnt sich ein farbloser Niederschlag auszuscheiden, dessen Menge allmählich zunimmt. Nach dem Abkühlen filtriert man 30,8 g eines farblosen Produktes (85% d.Th.) ab, das sich jedoch als Gemisch erweist. Aus 60–80 ml heißem Ethanol scheidet sich nach einigen Tagen eine Substanz in klaren, sternchenförmigen Kristallen aus. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen hat man schließlich 1,05 g (2,9% d.Th.) reines 16-Ring-tetraphosphonium-tetrabromid 9a, Schmp. 346–348°C (aus Methanol).

$C_{64}H_{72}Br_4P_4$ (1284,3) Ber.: C 59,83 H 5,65 Br 24,88
Gef.: C 59,64 H 5,97 Br 23,86

Aus den Mutterlaugen konnten mit Ether Oligomerengemische als farblose Salze abgetrennt werden. Alkalische Hydrolyse ergibt ein Gemisch von Phosphinoxyden, dessen mittleres Molekulargewicht nach dampfdruckosmotrischer Bestimmung $M > 2000$ ist.

Synthese von 9a nach Weg 2

(3-Methoxypropyl)-phenyl-dibenzyl-phosphonium-bromid

Eine Lösung von 37 g (0,127 mol) Phenyl-dibenzyl-phosphin in 15 ml Acetonitril wird mit 20,1 g (0,131 mol) 3-Methoxypropylbromid drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Mit Ether fällt ein Öl aus, das nach Umfällen aus Chloroform/Essigester und Stehenlassen unter Essigester allmählich kristallisiert. Ausb. 52 g, (93%), Schmp. 128–130°C.

$C_{24}H_{28}OPBr$ (443,4) Ber.: C 65,02 H 6,37 Br 18,02
Gef.: C 65,08 H 6,38 Br 18,19

(3-Methoxypropyl)-phenyl-benzyl-phosphin

44 g (0,1 mol) (3-Methoxypropyl)-phenyl-dibenzylphosphoniumbromid werden mit 4 g (0,1 mol) LiAlH₄ in absolvierendem Ether umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des Reduktionsmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 33 g (75% d.Th.) (3-Methoxypropyl)-phenyl-benzyl-phosphin, Schmp. 100–102°C.

THF 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. THF wird i. Vak. abgezogen, durch Ether ersetzt und überschüssiges Reduktionsmittel mit 100 ml gesättigter Seignettesalz-Lösung zersetzt. Aus der Etherphase werden 24 g (88%) (3-Methoxypropyl)-phenyl-benzylphosphin erhalten, Sdp. 200–210°C. Dieses Phosphin liefert mit Methyljodid in Benzol ein Methojodid vom Schmp. 132°C.

$C_{18}H_{24}OPJ$ (414,3) Ber.: C 52,18 H 5,84
Gef.: C 51,54 H 5,85

Trimethylen-1.3-bis[(3-methoxypropyl)-phenyl-benzyl-phosphonium]-dibromid E' ($R = \text{Phenyl}$, $R' = \text{Benzyl}$, $m = 3$, $X = OCH_3$)

a) Eine Lösung von 22 g (0,081 mol) (3-Methoxypropyl)-phenyl-benzyl-phosphin und 8,1 g (0,04 mol) 1,3-Dibrompropan in 20 ml Acetonitril wird vier Tage auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten und Digerieren mit Ether nimmt man in Acetonitril auf und fällt mit Essigester ein Öl aus. Ausb. 20,8 g (64%).

b) Eine Lösung von 5,6 g (0,0127 mol) Trimethylen-1,3-bis(phenyl-benzylphosphin) und 5 g (0,0326 mol) 3-Methoxypropylbromid in 15 ml Acetonitril wird drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Mit Ether erhält man ein öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 7,9 g (83%).

Trimethylen-1.3-bis[(3-brompropyl)-phenyl-benzyl-phosphonium]-dibromid E ($R = \text{Phenyl}$, $R' = \text{Benzyl}$, $m = 3$, $X = Br$)

18,3 g (0,0245 mol) Bis-(Methoxypropyl-bisphosphoniumsalz) E' werden 15 Stdn. mit einer Mischung aus gleichen Teilen 48%iger wässriger HBr und 40%igem HBr in Eisessig unter Rückfluß gekocht. Der Abdampfrückstand wird mit Ether durchgearbeitet, in Ethanol aufgenommen und mit Ether als gelbes Öl ausgefällt. Die Mutterlauge wird getrennt weiter bearbeitet. Das Öl liefert aus Ethanol/Aceton nach mehrtagigem Stehen Kristalle: 5,2 g (25%), Schmp. 206–208°C. Fraktion A = (meso-Produkt?).

$C_{35}H_{42}Br_4Br_2$ (844,3) Ber.: C 49,79 H 5,01
Gef.: C 49,83 H 5,09

Die Mutterlauge von Fraktion A und des gelben Öls werden i. Vak. eingeengt und aus Ethanol/Ether umgefällt. Der Rückstand ergibt aus wenig Ethanol 4,1 g (20%), einer Verbindung von 146–150°C.

$C_{35}H_{42}Br_4P_2$ (844,3) Ber.: C 49,79 H 5,01 Br 37,86
Gef.: C 49,29 H 5,05 Br 38,19

1.5.9.13-Tetrakis(phenyl-benzyl-phosphonia)-cyclohexadecan-tetrabromid 9a

Eine Lösung von 4,6 (10,5 mmol) Trimethylen-1,3-bis(phenyl-benzyl-phosphin) und 7,9 g (9,5 mmol) Bis-(3-bromopropyl)-bisphosphoniumsalz E in 1,2 l Acetonitril wird 10 Tage unter Stickstoff rückfließend gekocht. In der Kälte scheidet sich ein Niederschlag aus (6,1 g), der zweimal aus Ethanol umkristallisiert wird. 4,6 g (38%), Schmp. 348°C.

1.5.9.13-Tetraphenyl-1.5-9-13-tetraoxo-1.5.9.13-tetraphosphacyclohexadecan 23b

1,0 g (0,78 mmol) der Verbindung 9a wird in einer Lösung von 1,2 g (0,03 mol) Natriumhydroxyd in 15 ml Wasser erhitzt,

wobei mit dem Wasser das gebildete Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen. Der Rückstand des Chloroformauszuges wird durch kurzes Erhitzen mit 10 ml Aceton kristallin. Ausb. 0,15 g (29% d.Th.). Die Substanz ist hygroskopisch. Das Pentahydrat schmilzt bei 178–180°C.

$C_{36}H_{44}O_4P_4 \cdot 5 H_2O$ (754,7) Ber.: C 57,38 H 7,21
Gef.: C 57,44 H 7,28

Durch scharfes Trocknen im Hochvakuum bei 130° verliert die Substanz die entsprechende Menge Wasser. Auch ein Dihydrat ist faßbar.

$C_{36}H_{44}O_4P_4 \cdot H_2O$ (700,7) Ber.: C 61,71 H 6,91
Gef.: C 61,24 H 6,99

Im IR-Spektrum ist die starke PO-Absorptionsbande bei 1150–1200 cm^{-1} zu erkennen. Dampfdruckosmometrisch ergibt sich in Chloroform ein Molekulargewicht von 673 (ber. 664). Dünnschichtchromatographisch (Chloroform/Methanol (1 : 1)) ist die Substanz einheitlich.

1.1.6.6.9.9.14.14-Octabenzyl-1.6.9.14-tetraphosphoniacyclo-octadecan-tetrabromid 11

9,14 g (0,01 mol) Tetramethylen-1,4-bis(4-brombutyl-dibenzylphosphonium)-dibromid und 6 g (0,01 mol) Ethylen-1,2-bis(dibenzylphosphin) werden unter Stickstoff in 2 l Acetonitril gelöst und sechs Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kocht man den Rückstand mehrmals mit heißem Benzol und nimmt anschließend die in Benzol unlöslichen Anteile in heißem Ethanol auf. Bei langsamem Abkühlen kristallisiert das Phosphoniumsalz 11 nach einigen Tagen aus. Ausb. 3 g (19,8% d.Th.), Schmp. 300°C (aus Ethanol).

$C_{70}H_{84}P_4Br_4$ (1369) Ber.: C 61,46 H 6,19 P 9,05
Gef.: C 61,07 H 6,07 P 9,24

Überführung der cyclischen Phosphoniumsalze in die entsprechenden tertiären Phosphine mit LiAlH_4 (Tabelle IV)

Eine Suspension von 4 mmol des Ring-Phosphoniumsalzes in 200 ml THF wird mit 8 mmol LiAlH_4 versetzt und sechs Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das Lösungsmittel weitgehend ab, überschichtet den Rückstand mit Benzol und zerstellt vorsichtig unter Röhren mit einer wässrigen Seignettesalzlösung. Aus der benzolischen Phase, die unter Stickstoff abgetrennt und dann wie üblich aufgearbeitet wird, erhält man das Phosphin.

Molekulargewicht und somit Ringgröße der so gewonnenen cyclischen Phosphine wurden mit Hilfe der Massenspektroskopie bestimmt. Wegen starker O_2 -Empfindlichkeit der Phosphine, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

DANK

Diese Untersuchung wurde dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Homogenkatalyse mit metallorganischen Verbindungen" unterstützt. Die dargestellten Verbindungen werden komplexchemisch und daraufhin untersucht, ob und in welcher Weise sie als Cokatalysatoren bei Homogenkatalysen wirksam sind. Hierüber soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Der Hoechst AG, der BASF AG, der Degussa und der Bayer AG danken wir für Chemikalienspenden.

TABELLE IV

Ausbeuten, Schmelzpunkte und Molmasse (aux Molekülpeak) der nach der allgemeinen Vorschrift dargestellten Ringphosphine.

Ring-große	Cyclo-phosphonium-bromid	Cyclophosphin	Ausb. %	Schmp. °C	Mol-masse
7	1	1.4-Dibenzyl-1.4-diphospha-cycloheptan 13	66	120°	314
8	2	1.4-Dibenzyl-1.4-diphospha-cyclooctan 14	81	125–30	328
8	3	1.5-Dibenzyl-1.5-diphospha-cyclooctan 15	81	105	328
9	4	1.5-Dibenzyl-1.5-diphospha-cyclonanon 16	78	127–35	342
9	5	1.4-Dibenzyl-1.4-diphospha-cyclonanon 17	83	160	342
10	6	1.6-Dibenzyl-1.6-diphospha-cyclodecan 18	80	110–15	^a
10	7	1.6 Diphenyl-1.6-diphospha-cyclodecan 20	89	155	328
11	8	1.6-Dibenzyl-1.6-diphospha-cycloundecan 22	90	155	370
16	9	1.5.9.13-Tetrabenzyl-1.5.9.13-tetraphospha-cyclohexadecan 23	85	115–20	656
18	10	1.5.10.14-Tetrabenzyl-1.5.10.14-tetraphospha-cyclooctadecan 24	77	145	684
20	12	1.6.11.16-Tetrabenzyl-1.6.11.16-tetraphospha-cyclocikosan 25	89	100–110	^b (621°)

^a Elementaranalyse von **18**: C₂₂H₃₀O₂P₂ (388,4)
Ber.: C 68,00 H 7,79 P 15,98
Gef.: C 68,13 H 7,65 P 15,87

^b Elementaranalyse von **25**: C₄₄H₆₀P₄ (712,8)
Ber.: C 74,25 H 8,44
Gef.: C 74,35 H 8,59

^c Der Molekülpeak 712 wird nicht gefunden. Der Wert 621 entspricht dem Massenpeak –91 (=Benzyl)

LITERATUR UND BEMERKUNGEN

1. 86. Mitteilung, L. Horner und A. Parg, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 61.
2. Auszug aus der Dissertation, P. Walach, Universität Mainz, 1976.
3. T. A. Del Donno und W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8051 (1977).
4. E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul und A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8053 (1977).
5. Dissertation, H. Kunz, Universität Mainz, 1969.
6. L. Horner, H. Kunz und P. Walach, *Phosphorus*, **1975**, 6, 63 (1975).
7. R. C. Hinton und F. G. Mann, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 2835.
8. T. H. Chang und B. S. Ong, *J. Org. Chem.* **39**, 1748 (1974).
9. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1034 (1965).
10. Vergl. hierzu: L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur* (1978), 155, und die dort angegebene weiterführende Literatur.
11. L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 49 (1961).
12. K. Issleib und H. R. Roloff, *J. prakt. Chem.* **312**, 578 (1970).
13. M. Dräger, *Chem. Ber.* **107**, 3246 (1974).
14. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen können der Dissertation P. Walach² entnommen werden.
15. Die ³¹P-NMR-Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr durchgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Wilke sei für die gewährte Hilfe gedankt.