

KURT ISSLEIB und ALFRED TZSCHACH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, I
Die Darstellung der Alkali-Phosphorverbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 10. Januar 1959)

Phosphorwasserstoff, primäre und sekundäre Phosphine reagieren mit Phenyl-lithium im Sinne einer Metallierung zu Li_3P , Li_2PR und LiPR_2 , in denen R Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste bedeutet. Außerdem wird die Darstellung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}\cdot 1$ Dioxan und des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK}\cdot 2$ Dioxan beschrieben. Die Alkali-Phosphorverbindungen sind sehr reaktionsfreudig und gestatten die Synthese neuer phosphororganischer Verbindungen, über die in den folgenden Mitteilungen berichtet wird.

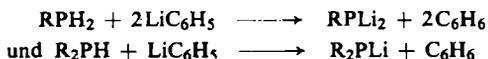
Von A. JOANNIS¹⁾ wurde auf die Bildung von Alkali-Phosphorverbindungen aus Na und PH_3 in flüssigem NH_3 hingewiesen. Diese Methode wurde in neueren Untersuchungen von CH. WALLING²⁾ auf die Darstellung von Alkali-Phosphorverbindungen, die sich von primären und sekundären Phosphinen ableiten, übertragen. Dieses Verfahren ist nicht nur umständlich durchzuführen, sondern hat außerdem infolge des anhaftenden Alkali-amides den Nachteil, daß keine stickstofffreien Präparate erhältlich sind.

Außerdem wurden Diphenylphosphin-natrium³⁾ bzw. -kalium²⁾ durch Umsetzung des Diphenylchlorphosphins bzw. des Diphenylphosphins mit Natrium oder Kalium in Äther und Benzol erhalten. Auf die gleiche Weise das Diphenylphosphin-lithium darzustellen gelang uns nicht, denn es erfolgte weder in Äther oder Benzol noch in Dioxan eine Reaktion. Selbst in siedendem Tetralin verlief die Umsetzung sehr unvollständig.

Eine andere Möglichkeit, das NaPH_2 ⁴⁾ und das LiPH_2 ⁵⁾ darzustellen, besteht in der Umsetzung von alkaliorganischen Verbindungen mit Phosphorwasserstoff:



In Analogie zu diesen Ergebnissen sollten Phosphin-lithium-Verbindungen durch Metallierung primärer und sekundärer Phosphine gemäß den Gleichungen



zugänglich sein, was sich bestätigte und im folgenden beschrieben wird.

Vergleichende Betrachtungen der Phosphor-Wasserstoffbindung gegenüber der des Siliciums zeigten beispielsweise zu HCl oder LiC_6H_5 unterschiedliches Verhalten. So

¹⁾ Ann. Chim. Physique [8] 7, 105 [1906]; C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 119, 558 [1894].

²⁾ Amer. Pat. 2437795, 2437796, 2437797 [1948] (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.); C. A. 42, 4198^h, 4199^a, 4198^f [1948].

³⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 69, 307 [1957].

⁴⁾ A. ALBERS und W. SCHULER, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 [1943].

⁵⁾ N. KREUZKAMP, Chem. Ber. 87, 919 [1954].

reagierte Silan mit HCl in Gegenwart von AlCl_3 zu Monochlorsilan⁶⁾ und Wasserstoff, während bei gleicher Reaktion des Phosphorwasserstoffs die P-H-Bindung erhalten blieb und sich Phosphoniumchlorid bildete. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ bzw. SiH_4 reagierten mit Phenyl-lithium zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ ⁷⁾ bzw. $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ⁸⁾ und LiH. Es erfolgte somit eine Phenylierung der Silicium-Wasserstoffbindung. Bei den entsprechenden Phosphorverbindungen findet aber, wie oben erwähnt, eine Metallierung der Phosphor-Wasserstoffbindung statt. Diese unterschiedliche Reaktionsweise läßt sich durch eine verschiedene Polarisierung der Wasserstoffbindung in den Silanen und Phosphinen erklären, wie die Elektronegativitäten nach L. PAULING für Si = 1.8; H = 2.1 und für P = 2.1 zeigen. Während sich in den Silanen der Ladungsschwerpunkt des bindenden Elektronenpaares näher am Wasserstoff befindet, die Bindung also in Richtung auf ein Hydridanion polarisiert ist, ist dies bei den Phosphinen nicht mehr der Fall. Die Umsetzung mit Phenyl-lithium läßt erkennen, daß Phosphine „stärkere Säuren“ sind als das Benzol.

A. ZUR UMSETZUNG DES PHENYL-LITHIUMS MIT PHOSPHORWASSERSTOFF

Das LiPH_2 nach KREUZKAMP⁵⁾ darzustellen gelang nicht, denn selbst unter peinlichstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden stets schwachgelbe Reaktionsprodukte erhalten, aus deren Analyseergebnissen sich ein Atomverhältnis von Li:P = 1.6:1 errechnete. Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen, indem zu flüssigem PH_3 ⁹⁾ in Äther Phenyl-lithium im Unterschub gegeben wurde, wies das Reaktionsprodukt die gleiche Farbe und Zusammensetzung auf. Erst als man in Äther, dem 10–20 % reines, trockenes Pentan¹⁰⁾ zugesetzt worden war, einen kräftigen Phosphorwasserstoffstrom¹⁰⁾ einleitete und gleichzeitig eine ätherische Phenyl-lithiumlösung zutropfen ließ, war das zunächst anfallende Reaktionsprodukt rein weiß. Es wurde jedoch nach einiger Zeit schwach gelb; auch hier war das Atomverhältnis von Li:P größer als 1:1, es betrug 1.35:1. Die Ergebnisse beweisen, daß neben LiPH_2 stets auch höher substituierte Produkte wie Li_2PH oder Li_3P entstehen. Nach allem ist die Umsetzung des Phenyl-lithiums mit PH_3 eine Zeitreaktion. Es wird sich daher in der Reaktionslösung immer überschüssiges Phenyl-lithium befinden, das dann mit frisch gebildetem LiPH_2 , welches anscheinend nicht ganz unlöslich ist, zu höher metallierten Produkten weiterreagiert.

Es wurde nun versucht, reines Li_3P ¹¹⁾ darzustellen. Hierzu wurde unter N_2 Phosphorwasserstoff (Unterschub) in eine ätherische Phenyl-lithiumlösung eingeleitet. Unter mäßigem Erwärmen der Lösung entstand ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag. Er enthielt, wie die Analyseergebnisse bewiesen – Atomverhältnis P:Li = 1:3.2 –, noch LiBr, das sich durch Waschen mit Äther nicht entfernen ließ. Auch als LiBr-freie Phenyl-lithiumlösung¹²⁾ verwendet wurde, wies das Reaktionsprodukt

6) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 695 [1919].

7) H. GILMAN und S. P. MASSIE, J. Amer. chem. Soc. 68, 1880 [1946].

8) J. S. PEAKE, W. H. NEBERGALL und V. T. CHEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1527 [1952].

9) Bei -100° war keine Reaktion bemerkbar, sie erfolgte erst langsam ab -30° .

10) Privatmitteilung von N. KREUZKAMP: Darstellung des PH_3 aus reinem $[\text{PH}_4]\text{J}$.

11) G. BRAUER und E. ZINTL, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 323 [1937]; die Autoren stellten Li_3P aus den Elementen dar.

12) W. SCHLENK und J. HOLTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 272 [1917].

die gleiche analytische Zusammensetzung — $P:Li = 1:3.3$ — auf, was trotz intensiven Waschens mit Äther auf adsorbiertes Phenyl-lithium hindeutet. Das auf diesem Wege dargestellte Li_3P ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und sehr reaktionsfähig. Aus diesem Li_3P und CH_3J wurde in Dioxan in exothermer Reaktion das $[(CH_3)_4P]J$ dargestellt. Es wurde durch Umsetzung mit HgJ_2 zu dem gelben $[(CH_3)_4P]J \cdot 2HgJ_2$ vom Schmp. $170-171^\circ$ charakterisiert.

B. ZUR UMSETZUNG DES PHENYL-LITHIUMS MIT PRIMÄREN PHOSPHINEN

In Fortführung der Versuche zur Metallierung des Phosphorwasserstoffs wurden nun primäre Phosphine RPH_2 mit Phenyl-lithium umgesetzt mit dem Ziel, Verbindungen des Typs $RPLi_2$ zu erhalten.

Aus einer $LiBr$ -freien Phenyl-lithiumlösung und Phenylphosphin, wobei nach der Umsetzung der Gilman-Test noch positiv war, wurde das Phenylphosphin-dilithium erhalten. Auf die gleiche Weise wurde aus Cyclohexylphosphin das Cyclohexylphosphin-dilithium dargestellt. In beiden Fällen erfolgte die Umsetzung in exothermer Reaktion. Die Substanzen sind schwach gelb und zeigen gleiche Löslichkeitseigenschaften. Infolge der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit beider Substanzen müssen die Arbeiten unter reinstem Stickstoff und in absolut trockenen Lösungsmitteln durchgeführt werden.

$C_6H_5PLi_2$ und $C_6H_{11}PLi_2$ wurden zur Charakterisierung in Dioxan mit überschüssigem CH_3J zu $[(CH_3)_3C_6H_5P]J$ und zu $[(CH_3)_3C_6H_{11}P]J$ umgesetzt.

So wie sich aromatische und cycloaliphatische primäre Phosphine mit Phenyl-lithium relativ einfach zu den entsprechenden Phosphin-dilithiumverbindungen metallieren ließen, war zu erwarten, daß auch die aliphatischen Phosphin-dilithiumverbindungen zugänglich sein würden. Mit $C_2H_5PH_2$, für das ein einfaches Darstellungsverfahren z. Z. ausgearbeitet wird, wurde die Umsetzung mit Phenyl-lithium noch nicht vorgenommen.

C. ÜBER ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN DES TYPES R_2PMe

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Phosphor-Lithiumverbindungen war bei den entsprechenden Derivaten sekundärer Phosphine eine gewisse Analogie zu alkaliorganischen Verbindungen zu erwarten. Dies wurde dadurch bestätigt, daß aus $(C_6H_5)_2PH$ und Phenyl-lithium in Äther bei negativem Gilman-Test keine Fällung, sondern nur eine intensiv gelbe Lösung resultierte. In ihr liegt zweifellos das Diphenylphosphin-lithium als Ätherat vor, zumal nach teilweisem Abdestillieren des Äthers keine Kristallisation erfolgte, während nach Zugabe von Dioxan sofort ein gelber Niederschlag der analytischen Zusammensetzung $(C_6H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan entstand.

Somit besteht eine beachtliche Parallelität zwischen Diphenylphosphin-lithium und Phenyl-lithium, zumal letzteres ja in Äther mit Dioxan gleichfalls sofort ein schwer lösliches Dioxanat bildet.

Das Auftreten der Farbe sowie die gute Löslichkeit waren der Anlaß, die Darstellung des Diphenylphosphin-natriums sowie -kaliums vorzunehmen, um sie mit der Lithiumverbindung in Sonderheit hinsichtlich der Umsetzung mit Benzophenon¹³⁾ zu vergleichen.

¹³⁾ Hierüber soll in der folgenden Mitteil. berichtet werden.

In Anlehnung an die Untersuchung W. KUCHENS³⁾ wurden Diphenylchlorphosphin und Natrium bzw. Kalium in Dioxan mehrere Std. erhitzt. Das Auftreten der intensiv gelben bzw. orangefarbenen Farbe ließ die Entstehung der betreffenden Alkali-phosphine erkennen. Nach Filtrieren der heißen Lösungen unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entstanden das gelbe $(C_6H_5)_2PNa \cdot 1$ Dioxan und das orangefarbene $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan.

Wesentlich leichter ließen sich Diphenylphosphin-natrium und -kalium darstellen, als Triphenylphosphin mit Natrium bzw. Kalium in Dioxan¹⁴⁾ erhitzt wurden. Das $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan wurde in 70-proz. und das $(C_6H_5)_2PNa \cdot 1,3$ Dioxan in 25-proz. Ausb. erhalten.

Das Diphenylphosphin-natrium kristallisierte mit wechselnden Mengen an Dioxan. So entstand aus $(C_6H_5)_2PCl$ und Na sowohl das erwähnte Monodioxanat als auch das Didioxanat, aber am häufigsten ein Gemisch aus beiden.

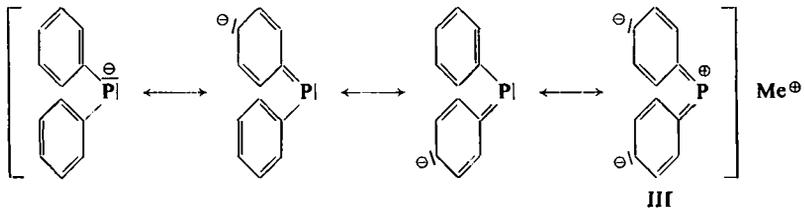
Diphenylphosphin-lithium, -natrium und -kalium weisen im wesentlichen gleiche Löslichkeitseigenschaften auf. Das $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan ist im Gegensatz zu den anderen Verbindungen außerdem in Dioxan weit besser löslich. Sie sind alle in hohem Grade luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mit CH_3J reagieren sie unter erheblicher Wärmetönung zu Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid.

Eine Farbvertiefung in der Reihe $(C_6H_5)_2PLi$, $(C_6H_5)_2PNa$ und $(C_6H_5)_2PK$ von Gelb nach Orangerot, die mit einer Verschiebung des Maximums der Lichtabsorptionsbande von $\sim 410m\mu$ über $\sim 430m\mu$ nach $\sim 450m\mu$ parallel verläuft, wird auch bei anderen alkaliorganischen Verbindungen, wie beispielsweise Benzyl-lithium (gelb) und Benzyl-natrium (dunkelrot), beobachtet. Diese Erscheinung läßt sich unseres Erachtens im Falle der Alkaliderivate des Diphenylphosphins, die in Äther eine geringe Leitfähigkeit aufweisen und darin neben der undissoziierten Form I mit einer Phosphor-Metallbindung eine ionisierte Form II gemäß der Formulierung



enthalten, folgendermaßen erklären:

Einmal wird in der ionisierten Form II durch Einbeziehen eines weiteren Elektronenpaares die Mesomerie des Anions verstärkt, zum anderen ergibt sich die Farbvertiefung aus der von der Lithium- zur Kaliumverbindung hin verstärkt auftretenden ionogenen Form. Die Elektronenverteilung im Anion II kann durch folgende mesomeren Grenzformeln veranschaulicht werden:



Der Anteil der Grenzform III dürfte hierbei nur sehr gering sein.

¹⁴⁾ K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. (im Druck).

Daß die Farbe mit der Vorstellung einer verstärkten Mesomerie im aromatischen Phosphinanon im Einklang steht, wird durch die farblosen Alkyl- und schwachgelben Cycloalkylderivate dieser Alkali-Phosphorverbindungen, bei denen keine solche Mesomerie im Anion möglich ist, unterstrichen.

Aus Diäthylphosphin und Phenyl-lithium resultierte in Äther eine farblose Lösung. Nach Zugabe von Dioxan kristallisierte das Dioxanat des Diäthylphosphin-lithiums, $(C_2H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan, in farblosen Blättchen aus. Das dioxanfreie $(C_2H_5)_2PLi$ konnte aus der ätherischen Lösung nach Abdestillieren des Äthers als farbloses Pulver erhalten werden. Dieses Produkt ist im Gegensatz zum $(C_2H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan in Äther gut löslich. In Tetrahydrofuran findet langsam Zersetzung statt, was an der auftretenden Gelbfärbung zu erkennen ist. Das Diäthylphosphin-lithium wurde auch hier nach Umsetzung mit CH_3J als Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid charakterisiert. Entgegen dem exothermen Verlauf der Reaktion des Diäthylphosphins mit Phenyl-lithium erfolgte bei entsprechender Umsetzung des Dicyclohexylphosphins als Vertreter cycloaliphatischer Phosphine kaum Erwärmung. Nach kurzer Zeit kristallisierte das schwach gelbe $(C_6H_{11})_2PLi$ aus. Verglichen mit $(C_2H_5)_2PLi$ und $(C_6H_5)_2PLi$ ist es überraschenderweise einmal in Äther und Dioxan nur wenig löslich, zum anderen reagiert es mit Spuren von Sauerstoff unter kräftig grünelber Chemolumineszenz.

Bekanntlich sind metallorganische Verbindungen bisweilen assoziiert bzw. auch in Ionen zerfallen, weswegen es von Interesse erschien, die Molekülgröße der Lithium-Phosphorverbindungen R_2PLi zu ermitteln. So wurde das Mol.-Gew. von $(C_6H_5)_2PLi$ kryoskopisch nach BECKMANN in Dioxan bestimmt¹⁵⁾ und zu 291.5 (ber. 192.1) gefunden. Dies beweist, daß das $(C_6H_5)_2PLi$ im gemessenen Konzentrationsbereich von etwa 0.03 Mol/l stark assoziiert ist. In Analogie zum Phenyl-lithium¹⁶⁾ ist auch in diesem Falle eine Autokomplexverbindung anzunehmen und dem Diphenylphosphin-lithium vermutlich die Formel $[Li\{P(C_6H_5)_2\}_2]Li$ zuzuschreiben; eine endgültige Formulierung kann jedoch erst nach Abschluß weiterer Untersuchungen getroffen werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die hohe Reaktionsfähigkeit aller Alkali-Phosphorverbindungen die Synthese neuer phosphororganischer Substanzen gestattet, wenn auch die vielen Schwierigkeiten, wie die sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit — die meisten entzündeten sich an der Luft sofort —, beträchtliche Behinderungen darstellen und spezielle Arbeitsmethoden erfordern.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. FR. HEIN danken wir für seine großzügige Förderung dieser Arbeiten.

¹⁵⁾ Bei Arbeiten mit diesen hochempfindlichen Substanzen sind geringe Zersetzungen und damit verbundene Ungenauigkeiten schwerlich zu vermeiden, daher wurden die Bestimmungen mit Testsubstanzen wie $(C_6H_5)_3P$ kontrolliert. Dabei ergab sich, daß mit einem max. Fehler von 10–13% zu rechnen ist.

¹⁶⁾ G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. 571, 184 [1951]; F. HEIN und H. SCHRAMM, Z. physik. Chem. 151, 234 [1930].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Alkali-Phosphorverbindungen erfolgt unter sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Stickstoff.

Die verwendeten Lösungsmittel werden über Benzophenonnatrium und in N_2 -Atmosphäre jeweils frisch destilliert.

Das für die Umsetzung erforderliche *Phenyl-lithium* wird aus reinem *Diphenyl-quecksilber* (Schmp. 121°) und *Lithium* hergestellt. In einem Schlenk-Gefäß werden 20 g $(C_6H_5)_2Hg$ mit 6–7 g Li (etwa 3 cm lange Bandstücke) in 170–180 ccm Äther geschüttelt. Die hierbei zunächst auftretende Wärmeentwicklung wird durch Außenkühlung verringert. Nach etwa 10 Min. wird das Schlenk-Gefäß für 24 Stdn. auf einer Schüttelmaschine bewegt. Danach wird die äther. Lösung des Phenyl-lithiums über eine G4-Fritte, die zweckmäßig mit Kieselgur überschichtet ist, unter N_2 filtriert. Zur Gehaltsbestimmung werden 2 ccm dieser Lösung mit Wasser zersetzt und das LiOH mit n_{10} HCl titriert.

Lithiumphosphid, Li_3P : In einen Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Gaseinleitungs-fritte (G1), Rückflußkühler sowie Gasableitungsrohr versehen ist, gibt man eine äther. Lösung von 8.3 g *Phenyl-lithium* und leitet unter kräftigem Rühren 800 ccm PH_3 ¹⁷⁾ ein. Unter Erwärmung entsteht ein braungelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird 20 Min. zum Sieden erhitzt und das Li_3P über eine G4-Fritte abfiltriert. Es wird zur Entfernung größerer Mengen des nicht umgesetzten LiC_6H_5 3- bis 4 mal mit je 20 ccm Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2 g.

Die Substanz ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie ist in Dioxan, Benzol, Äther, Tetrahydrofuran und Petroläther unlöslich.

Li_3P ¹⁸⁾ (51.8) Ber. Li 40.19 P 59.81 Gef. Li 27.20¹⁹⁾ P 35.90²⁰⁾

Phenylphosphin-dilithium, $C_6H_5PLi_2$: In einem Schlenk-Gefäß läßt man zu 80 ccm einer äther. *Phenyl-lithium*-Lösung (1 ccm = 74.5 mg) 3.3 g *Phenylphosphin*²¹⁾, gelöst in 20 ccm Äther, tropfen. Unter Erwärmung der Lösung bildet sich im Verlaufe der Reaktion ein flockiger Niederschlag. Er wird unter N_2 abfiltriert, 2- bis 3 mal mit je 30 ccm Äther gewaschen und bei gleichzeitigem Erwärmen der Fritte mit dem Fön i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 3.5 g (96 % d. Th.).

Das $C_6H_5PLi_2$ ist in Tetrahydrofuran und Dioxan wenig, in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich und zersetzt sich rasch unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit.

$C_6H_5PLi_2$ (122.0) Ber. Li 11.39 P 25.41 Gef. Li 11.10, 11.55 P 24.94, 24.74²²⁾

17) PH_3 wird aus PH_4J und verd. KOH nach A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 202 [1871], dargestellt. Das Gas wird in einem Gasometer aufbewahrt. Zur Reinigung und Trocknung wird es durch eine KOH-Waschflasche, durch ein mit festem KOH gefülltes Rohr und schließlich durch 2 P_2O_5 -Trockenrohre geleitet.

18) Infolge des wechselnden Gehaltes an Phenyl-lithium weichen die gefundenen Analysenergebnisse erheblich von den theoretischen ab, weshalb die Befunde eines beliebig herausgegriffenen Produktes angeführt werden.

19) Für die Bestimmung des Lithiums wird die Einwaage (Stielkügelchen) unter N_2 mit Wasser zersetzt und der Gehalt an LiOH durch Titration mit n_{10} HCl ermittelt.

20) P wird nach Zersetzen der Einwaage mit wasserhaltigem Dioxan gasanalytisch als PH_3 bestimmt.

21) $C_6H_5PH_2$ wird aus $C_6H_5PCl_2$ durch Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt (Th. WEIL, B. PRUIS und H. ERLNMEYER, Helv. chim. Acta 35, 616 [1952]).

22) Die Phosphorbestimmung erfolgt nach Aufschluß mit einem $HNO_3/HClO_4$ -Gemisch²³⁾ im Kjeldahl-Kölbchen nach der Methode von Woy.

23) G. F. SMITH, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 8, 397 [1953].

Trimethyl-phenyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_3C_6H_5P]J$: 1.5 g $C_6H_5PLi_2$ werden in 20 ccm Dioxan suspendiert und mit 6 g CH_3J , das über P_2O_5 unter N_2 destilliert wurde, versetzt. Der farblose krist. Niederschlag liefert, aus wenig Äthanol umkristallisiert, 2.2 g (64 % d. Th.) Nadeln vom Schmp. 225–226° (Lit.²⁴⁾: 226–227°.

Cyclohexylphosphin-dilithium, $C_6H_{11}PLi_2$: Ebenso wie in der oben angeführten Vorschrift werden 39 ccm einer äther. *Phenyl-lithium-Lösung* (1 ccm = 76 mg) mit 2.7 g $C_6H_{11}PH_2$ ²⁵⁾, gelöst in 25 ccm Äther, umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Umsetzung 10–15 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend das hellgelbe $C_6H_{11}PLi_2$ wie üblich isoliert. Es besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das $C_6H_5PLi_2$. Ausb. 2.8 g (94 % d. Th.).

$C_6H_{11}PLi_2$ (128.0) Ber. Li 10.84 P 24.20 Gef. Li 10.53, 10.49 P 23.48, 22.66

Trimethyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_3C_6H_{11}P]J$: Aus 2 g $C_6H_{11}PLi_2$ und 6.5 g CH_3J entsteht in 50 ccm Dioxan ein farbloser Niederschlag, der aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird. Ausb. 3.2 g (71.6 % d. Th.).

Das krist. $[(CH_3)_3C_6H_{11}P]J$ vom Schmp. 263° löst sich gut in Äthanol, Aceton und Wasser und schwer in Äther, Benzol und Petroläther.

$[(CH_3)_3C_6H_{11}P]J$ (286.1) Ber. J 44.36 P 10.83 Gef. J 44.34 P 11.03

Diphenylphosphin-lithium, $(C_6H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan: In einem Schlenk-Gefäß löst man 2.2 g $(C_6H_5)_2PH$ ²⁷⁾ in 20 ccm Äther und läßt 14.2 ccm äther. *Phenyl-lithium-Lösung* (1 ccm = 70 mg) zutropfen. Unter Erwärmung entsteht dabei eine intensiv gelbe Lösung. Man erhitzt zum Sieden und gibt langsam Dioxan zu, wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht. Er wird über eine G4-Fritte abfiltriert, 2 mal mit je 20 ccm Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Das *Dioxanat des Diphenylphosphin-lithiums* löst sich gut in Dioxan und Tetrahydrofuran, es ist unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther und ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 2.5 g (84 % d. Th.).

$(C_6H_5)_2PLi \cdot C_4H_8O_2$ (280.2) Ber. Li 2.48 P 11.06 Gef. Li 2.43 P 11.05
Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 437; 412

Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2P]J$: Aus 2 g $(C_6H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan und 3 g CH_3J werden in 50 ccm Dioxan 2 g (82 % d. Th.) $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2P]J$ erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 240° (aus Äthanol) (Lit.²⁹⁾: 241°.

Diphenylphosphin-natrium, $(C_6H_5)_2PNa \cdot 1$ Dioxan: Nach der Methode von W. KUCHEN und H. BÜCHWALD³⁾ werden 10 g $(C_6H_5)_2PCL$ und 7–8 g Natrium in 150 ccm Dioxan einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich klare Lösung trübt sich im Verlaufe von etwa 2 Stdn., bis sie plötzlich intensiv gelb wird. Danach wird noch 1–2 Stdn. erhitzt und dann die orangefarbene Lösung heiß über eine mit Kieselgur überschichtete G3-Fritte filtriert. Während des Abkühlens kristallisiert das *Diphenylphosphin-natrium* in gelben Stäb-

²⁴⁾ W. J. POPE und C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] 101, 736 [1912].

²⁵⁾ $C_6H_{11}PH_2$ wird aus $C_6H_{11}POCl_2$ ²⁶⁾ durch Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt. Aus 26 g $C_6H_{11}POCl_2$ und 8 g reinem $LiAlH_4$ werden in 300 ccm Äther 11 g (71 % d. Th.) $C_6H_{11}PH_2$, Sdp. 148–149°, erhalten. Vgl. auch L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958], Darst. des $C_6H_{11}PH_2$ – Ausb. 47.5 % d. Th.

²⁶⁾ J. O. CLAYTON und W. L. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3880 [1948].

²⁷⁾ $(C_6H_5)_2PH$ ist rasch aus $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan (s. nachstehend) nach Zugabe von Wasser und anschließender Destillation darstellbar (Ausb. 70 % d. Th., bez. auf $(C_6H_5)_3P$). Außerdem kann das $(C_6H_5)_2PH$ aus dem heute leicht und in beliebiger Menge zugänglichen Diphenylchlorphosphin²⁸⁾ durch Lithiumalanat-Reduktion dargestellt werden.

²⁸⁾ C. STUEBER, W. M. LESNER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

²⁹⁾ A. MICHAELIS und A. LINK, Liebigs Ann. Chem. 207, 193 [1881].

chen aus, die nach Abfiltrieren mit 5 ccm Dioxan rasch gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausb. 7 g (52.2 % d. Th.). Die Substanz löst sich gut in Tetrahydrofuran, schwerer in Dioxan und ist unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Das $(C_6H_5)_2PNa$ kristallisiert mit wechselnden Mengen Dioxan. Es enthält seltener 1 bzw. 2 Moll. Kristalldioxan. Häufiger besteht das Diphenylphosphin-natrium aus einem Gemisch des Mono- und des Didioxanates.

$(C_6H_5)_2PNa \cdot C_4H_8O_2$ (296.3) Ber. Na 7.76 P 10.46 Gef. Na 7.73 P 10.14

Diphenylphosphin-kalium, $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan

a) In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, werden 6 g $(C_6H_5)_2PCl$ und 5 g Kalium sowie 80 ccm Dioxan zusammengegeben. Nach $2\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß wird die heiße Lösung, wie zuvor beschrieben, filtriert. Nach einigen Stdn. kristallisiert aus der roten Lösung das $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan in gut ausgeprägten orangefarbenen Kristallen aus. Zur Vervollständigung der Fällung oder im Falle einer Kristallisationsverzögerung wird zweckmäßig etwas Di-n-propyläther zugegeben. Das $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan wird wie üblich abfiltriert, mit wenig Dioxan gewaschen und getrocknet. Es löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran und Dioxan und ist schwer- bzw. unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Ausb. 8 g (73 % d. Th.).

b) In einem 250-ccm-Dreihalskolben — versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr — werden 10 g $(C_6H_5)_3P$ und 3.9 g Kalium (Mol.-Verhältnis 1:2.6) in etwa 100 ccm Dioxan unter N_2 und bei kräftigem Rühren 6—7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird warm über eine G4-Fritte filtriert und der Rückstand mit 20 ccm Dioxan gewaschen. Nach Einengen auf 30 ccm kristallisiert das $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan aus. Ausb. 10.7 g (70.1 % d. Th.)

$(C_6H_5)_2PK \cdot 2C_4H_8O_2$ (400.5) Ber. K 9.76 P 7.73 Gef. K 9.75, 9.91 P 7.62, 7.50

Dicyclohexylphosphin-lithium, $(C_6H_{11})_2PLi$: In einem Schlenk-Gefäß löst man 3.2 g $(C_6H_{11})_2PH^{30}$ in 30 ccm Äther und gibt 25.6 ccm äther. Phenyl-lithium-Lösung (1 ccm = 53 mg) zu. Nach wenigen Min. kristallisiert ein hellgelber Niederschlag aus, der über eine G3-Fritte abfiltriert, 2mal mit je 20 ccm Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet wird. Ausb. 3 g (90 % d. Th.). Das $(C_6H_{11})_2PLi$ ist schwer löslich in Dioxan und unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Bereits mit Spuren von Sauerstoff erfolgt eine äußerst lichtstarke grüngelbe Chemolumineszenz.

$(C_6H_{11})_2PLi$ (204.2) Ber. Li 3.40 P 15.17 Gef. Li 3.28, 3.32 P 14.70, 14.49

Dimethyl-dicyclohexyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_2(C_6H_{11})_2P]J$: Aus 1.5 g $(C_6H_{11})_2PLi$ und 3 g CH_3J entsteht in 40 ccm Dioxan ein farbloser Niederschlag. Man löst in wenig Äthanol und setzt Äther zu, wobei das $[(CH_3)_2(C_6H_{11})_2P]J$ in farblosen Blättchen vom Schmp. 217.5—218.5° auskristallisiert. Ausb. 1.7 g (65 % d. Th.). Die Verbindung löst sich sehr gut in Äthanol und Wasser und schwer in Dioxan und Äther.

$[(CH_3)_2(C_6H_{11})_2P]J$ (354.3) Ber. P 8.74 J 35.82 Gef. P 8.93 J 35.71

Diäthylphosphin-lithium

a) $(C_2H_5)_2PLi$: Zu einer Lösung von 2 g $(C_2H_5)_2PH^{30}$ in 20 ccm Äther werden 25 ccm äther. Phenyl-lithium-Lösung (1 ccm = 67 mg) gegeben. Der Äther wird bei Raumtemperatur i. Vak. abdestilliert und der farblose Rückstand in Benzol suspendiert. Er wird über eine G3-Fritte abfiltriert, 2mal mit je 20 ccm Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2 g (93 % d. Th.). Das $(C_2H_5)_2PLi$ ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, es

³⁰⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959].

löst sich gut in Äther und Dioxan und ist unlöslich in Benzol und Petroläther. In Tetrahydrofuran löst es sich mit gelber Farbe, was sicher auf einer Reaktion mit dem Lösungsmittel beruht.

$(C_2H_5)_2PLi$ (96.0) Ber. Li 7.23 P 32.26 Gef. Li 7.53 P 31.82

b) $(C_2H_5)_2PLi \cdot 1$ Dioxan: Der Lösung von 1 g $(C_2H_5)_2PLi$ in 35 ccm Äther setzt man 10 ccm Dioxan zu. Im Verlaufe einiger Min. kristallisiert das Diäthylphosphin-lithium-1 Dioxan in farblosen Blättchen aus. Es löst sich in Dioxan und ist unlöslich in Äther und Aceton. Ausb. 1.3 g (68 % d. Th.).

$(C_2H_5)_2PLi \cdot C_4H_8O_2$ (184.1) Ber. Li 3.77 P 16.83 Gef. Li 3.82 P 16.41

Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2P]J$: In einem Schlenk-Gefäß wird 1 g $(C_2H_5)_2PLi$ in 30 ccm Dioxan gelöst und mit 3.5 g CH_3J umgesetzt. Unter starker Erwärmung bildet sich ein farbloser krist. Niederschlag. Nach Abfiltrieren wird er aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 2 g (78 % d. Th.). Das $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2P]J$ vom Schmp. 319–321° ist hygroskopisch, es löst sich sehr gut in Äthanol und Wasser und ist unlöslich in Dioxan und Äther.

$[(CH_3)_2(C_2H_5)_2P]J$ (246.1) Ber. P 12.58 J 51.57 Gef. P 12.23 J 51.50

HANS HERLOFF INHOFFEN und HANS SCHAEFER

Studien in der Vitamin D-Reihe, XXVIII¹⁾

Photo-Isomerisierung des Tachysterins₂ zum Präcalciferol₂

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 12. Januar 1959)

Tachysterin₂ wurde mit durch Glas gefiltertem Quecksilberdampflicht in Präcalciferol₂ umgewandelt.

In einer vorhergehenden Mitteilung²⁾ konnten wir die photochemische Isomerisierung der *trans*-Vitamine D zu den *cis*-Vitaminen D beschreiben. Die *trans*-Vitamine D wurden mit UV-Licht in einer Apparatur aus AR-Gerätéglass bestrahlt, das unterhalb von 293 m μ für UV-Licht praktisch undurchlässig war, so daß vornehmlich die längerwellig absorbierenden *trans*-Verbindungen angegriffen wurden und die gebildeten kürzerwellig absorbierenden *cis*-Vitamine D gegen Überbestrahlung weitgehend geschützt blieben.

Entsprechende Überlegungen bewogen uns, unter analogen Bedingungen die Überführung des Tachysterins₂ (I) in das Präcalciferol₂ (II) zu untersuchen.

¹⁾ XXVII. Mittel.: H. H. INHOFFEN, S. SCHÜTZ, P. ROSSBERG, O. BERGES, K. H. NORDSIEK, H. PLENIO und E. HÖROLDT, Chem. Ber. 91, 2626 [1958].

²⁾ H. H. INHOFFEN, G. QUINKERT, H.-J. HESS und H. HIRSCHFELD, Chem. Ber. 90, 2544 [1957].