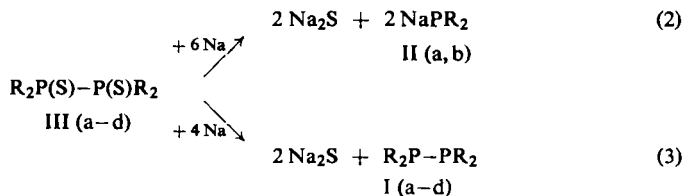


Natriums sowie höhere Konzentration an I rascher zur Bildung von II. Die günstigsten Ergebnisse wurden in Dioxan als relativ polarem Lösungsmittel erzielt.

Nach den erfolgreichen Spaltungsversuchen mit Ia und Ib wurden auch die entsprechenden Disulfide, $R_2P(S)-P(S)R_2$ (III) mit Natrium in Dioxan umgesetzt. Unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen ließen sich dabei die Verbindungen IIa und IIb unschwer gewinnen. Häufig führten auch diese Reduktionsversuche mit IIIb nur zu Ib.



Eingehende Untersuchungen zeigten, daß im Gegensatz zur Bildung von IIa bei der Darstellung von Ib sowohl die Konzentration von IIIb als auch der Verteilungsgrad des Natriums sowie die Erhitzungsdauer ausschlaggebend waren. Das Entstehen von Ia war nur von der Erhitzungsdauer abhängig, so daß dessen Bildung aus IIIa und Natrium möglich war. Bei der Reaktion von IIIc und IIId mit Natrium konnten selbst unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nur die entsprechenden Diphosphine I isoliert werden. Eine systematische Abstufung in der Reduzierbarkeit von III a-d ist insofern zu erkennen, als in Analogie zu der Spaltbarkeit der Diphosphine die P-P-Bindung mit zunehmender Länge des Restes fester wird⁵⁾. IIIb bildet ein Übergangsglied, da hier die Reduktion zu Ib bzw. IIb entscheidend von den Reaktionsbedingungen abhängt. Daß bei der Reduktion von III a-d Zwischenverbindungen auftreten, die die P-P-Bindung polarisieren und so deren reduktive Spaltung ermöglichen, wie es bei der Reduktion mit LiAlH_4 vermutet wurde⁶⁾, scheidet aus.

Weitere Umsetzungen asymmetrischer Tetraalkyl-diphosphindisulfide⁷⁾ mit Natrium bzw. Kalium, die zu den entsprechenden Diphosphinen, $\text{RR}'\text{P-PRR}'$, bzw. Alkali-Phosphorverbindungen, MePRR' , führen, wobei $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ bedeuten, sind z. Z. im Gange. Die Ergebnisse werden in Kürze publiziert.

Die Ausbeuten an I b-d sind nach diesem Reduktionsverfahren sehr gut, während sie bei der Zinkstaubreduktion⁸⁾ infolge mehrerer Nebenreaktionen⁷⁾ wesentlich geringer sind. Die Ausbeute an Ia tritt gegenüber I b-d zurück, da einmal sehr leicht Spaltung zu IIa erfolgt und zum anderen infolge der geringen Siedepunktunterschiede von Ia und Dioxan eine Trennung durch Destillation Schwierigkeiten bereitet.

Zur Charakterisierung von Ia wurde mit CH_3J das Pentamethyldiphosphonium(1+)-jodid, $[(\text{CH}_3)_5\text{P}_2]\text{J}$, hergestellt. In Analogie zu den aliphatischen Diphosphinen lieferte Ia mit CS_2 auch nur ein rotes, öliges Reaktionsprodukt.

⁵⁾ Eingehende Untersuchungen hierüber werden später mitgeteilt.

⁶⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 704 [1959].

⁷⁾ L. MAIER, Angew. Chem. **71**, 575 [1959].

⁸⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **71**, 162 [1959].

Einzeldaten über die Darstellung der Tetraalkyl-

Verbindung	Ausgangsmaterial $R_2P(S)-P(S)R_2$ III Menge (a-d) in g		Natrium Menge in g	Reaktionsbedingungen		
	Dioxan in ccm	Rkt.- dauer in Stdn.		Rühr- geschw. Umdreh. pro Min.		
Ib $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$	C_2H_5	33	34	450	7	~2000
IIb $NaP(C_2H_5)_2 \cdot 1/2$ Diox.	C_2H_5	30	33	160	8	~3-4000
Ia $(CH_3)_2P-P(CH_3)_2$	CH_3	20	25	300	1 1/2	~2000
IIa $NaP(CH_3)_2 \cdot 1/2$ Diox.	CH_3	20	25	300	4	~3000
Ic $(C_3H_7)_2P-P(C_3H_7)_2$	$n-C_3H_7$	20	16	250	4	~3000
Id $(C_4H_9)_2P-P(C_4H_9)_2$	$n-C_4H_9$	25	20	250	4	~2-3000
	Ausgangsmaterial $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ Ib Menge in g					
IIb $NaP(C_2H_5)_2 \cdot 1/2$ Diox.		10	7	80	5	~3-4000

IIa und IIb kristallisieren jeweils mit $1/2$ Mol. Dioxan. In den Eigenschaften unterscheidet sich IIa von IIb dadurch, daß es nur nach nahezu vollständigem Abdestillieren des Dioxans mit Äther fällbar ist und dann im Gegensatz zu IIb sich nur schwer wieder in Dioxan löst. CH_3J ergab mit IIb bzw. IIa die entsprechenden Phosphoniumsalze $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2P]J^{1)}$ bzw. $[(CH_3)_4P]J$. Letzteres bildete mit HgJ_2 ein Doppelsalz $[(CH_3)_4P]J \cdot 2HgJ_2$ vom Schmp. $172^{)9)}$. In fast quantitativer Ausbeute erhält man beispielsweise aus einer Suspension von IIb in Äther nach Zersetzen mit Wasser das Diäthylphosphin, was eine weitere einfache Darstellungsmöglichkeit aus IIIb bietet.

Zum Vergleich mit IIa stellten wir auch das entsprechende Dimethylphosphinlithium her. Es ist aus $(CH_3)_2PH$, durch Reduktion von IIIa mit $LiAlH_4$ gewonnen, durch Umsetzung mit Phenyl-lithium erhältlich. Die Löslichkeitseigenschaften von IIa und $LiP(CH_3)_2$ stimmen weitgehend überein; so löst sich letzteres auch nicht in Äther und Dioxan. Beide Substanzen, wie auch IIb, sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich und entzünden sich an der Luft.

⁹⁾ Lit.-Zitate: G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 86.

diphosphine und der Alkali-Phosphorverbindungen

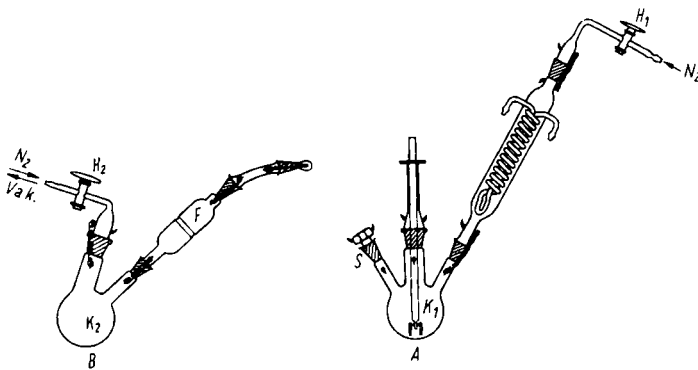
Ausb. in g (% d. Th.)	Derivate	Eigenschaften	Analyisendaten	
			Ber.	Gef.
16 (68)		farbl., luftempfindl. Flüssigkeit, Sdp. 220—222 ⁴⁾	—	—
	[(C ₂ H ₅) ₅ P]J aus Ib + C ₂ H ₅ J	farbl. Nadeln, Schmp. 100—103 ⁴⁾	—	—
19 (49)		farbl., äußerst luftempfindliche Kristalle, lösl. in Dioxan, THF, schwerlösl. in Äther, Benzol	NaP(C ₂ H ₅) ₂ · ¹ / ₂ Diox. (156.1)	Na 14.7 15.2 P 19.8 20.3
	[(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ P]J aus IIb + CH ₃ J	farbl. Nadeln aus Äthanol/Äther, Schmp. 319—321 ¹⁾	—	—
	(C ₂ H ₅) ₂ PH aus IIb + H ₂ O	luftempfindl. Flüssigkeit, Sdp. 83—86 ⁶⁾	—	—
4 (30.6)	Ausb. quant.	wie Ib, Sdp. 115—125°; Ia von Dioxan über Kolonnen trennen	C ₄ H ₁₂ P ₂ (122.1)	P 50.8 50.4
	[(CH ₃) ₅ P]J aus Ia + CH ₃ J	farbl. Kristalle aus Äther, Schmp. 128—130°	C ₅ H ₁₅ PJ (233.2)	J 47.9 47.9
12 (43.5)		gelblich-weißes Pulver, schwerlösl. in Dioxan, THF, unlösl. in Äther, Benzol	NaP(CH ₃) ₂ · ¹ / ₂ Diox. (128.1)	Na 17.9 17.7 P 24.2 24.1
	[(CH ₃) ₄ P]J aus IIa + CH ₃ J	farbl. Nadeln aus Äthanol	—	—
	[(CH ₃) ₄ P]J·2 HgJ ₂	Schmp. 172 ⁹⁾	—	—
12.5 (79.6)	—	wie Ib, Sdp. ₁₆ 144—145°	C ₁₂ H ₂₈ P ₂ (234.3)	P 26.5 26.3
17 (83)	—	wie Ib, Sdp. ₁₄ 180—182 ⁴⁾	—	—
11 (63)	—	—	—	—

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung der *Tetraalkyl-diphosphine* (Ia—d) sowie der *Alkali-Phosphorverbindungen* (IIa, b) wird die Apparatur S. 1856 verwendet. Der Kolben K₁, das *Tetraalkyl-diphosphindisulfid* (IIIa—d) enthaltend, wird mehrmals über H₁ mit N₂ sekuriert¹⁰⁾. Danach gibt man im N₂-Gegenstrom durch S frisch über Benzophenon-natrium destilliertes Dioxan sowie Natrium (kleine Stückchen) zu. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Std. bei kräftigem Rühren unter Rückfluß gekocht, wobei die Apparatur A über H₁ mit der N₂-Apparatur verbunden bleibt. Nach beendeter Reaktion wird im N₂-Gegenstrom die gleichfalls sorgfältig mit N₂ sekurierte Apparatur B mit A verbunden. Auf der G₃- bzw. G₂-Fritte befindet sich Kieselgur. Durch Kippen wird der noch heiße Kolbeninhalt aus K₁ nach K₂ abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 50—60 ccm Dioxan gewaschen. Aus K₂ wird in N₂-Atmosphäre zunächst das Dioxan und danach I (a—d) abdestilliert. Analog verfährt man bei der Darstellung von II (a, b), wobei man zur Isolierung von II a das Filtrat aus K₂ nahezu vollständig abdestilliert, Äther zugibt, dann II a unter N₂ abfiltriert und i.

¹⁰⁾ Wiederholtes Evakuieren und Einströmenlassen von N₂.

Ölpumpenvak. trocknet. Für die Darstellung von IIb wird nur ein Teil des Dioxans abdestilliert und Äther zugegeben, wobei IIb auskristallisiert, das analog isoliert wird. Die Spaltung von Ib mit Na wird entsprechend durchgeführt (Einzelheiten s. Tab.).



Apparatur zur Darstellung der Diphosphine und der Alkali-Phosphorverbindungen

Dimethylphosphin, $(CH_3)_2PH$: Wie bei der Reduktion der Tetraalkyl-diphosphindisulfide mit $LiAlH_4^{6)}$ werden 50 g $(CH_3)_2P(S)-P(S)(CH_3)_2$ in 250 ccm Di-n-propyläther suspendiert und mit der entsprechenden Menge $LiAlH_4$, gelöst in Di-n-propyläther, reduziert. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser zersetzt und daraus das Dimethylphosphin über eine Kolonne abdestilliert. $(CH_3)_2PH$ siedet bei 25° und stellt eine äußerst luftempfindliche Substanz dar. Ausb. 22 g (66.1% d. Th.).

Dimethylphosphin-lithium, $LiP(CH_3)_2 \cdot 1/2$ Äther: 20 g $(CH_3)_2PH$ löst man unter N_2 in absol. Äther und läßt eine äther. Lösung von *Phenyl-lithium* (hergestellt aus 75 g C_6H_5Br und 9 g Li) zutropfen. Das $LiP(CH_3)_2$ fällt sofort als farblose Verbindung aus. Nach 2 Stdn. wird es abgesaugt, zweimal mit je 50 ccm Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 30 g (88.6% d. Th.).

$LiP(CH_3)_2$ löst sich nicht in Äther, Benzol und Dioxan und entzündet sich sofort an der Luft.

$LiP(CH_3)_2 \cdot 1/2$ Äther (105.0) Ber. Li 6.6 P 29.5 Gef. Li 6.4 P 29.1