

HEINZ NIEBERGALL und BRUNO LANGENFELD

## Synthese von Tetraorgano-diphosphinen, Diorgano-phosphinen und Tetraorgano-diphosphindisulfiden

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 9. Juni 1961)

Aus Phosphorthiochlorid und Organomagnesiumbromiden wurden in Ausbeuten bis zu 90% die Tetraorgano-diphosphindisulfide der Formel  $R_2P(S)P(S)R_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$  und Allyl) erhalten. Aus diesen wurden mit Cu, Fe, Pb, Cd und anderen Metallen die entsprechenden Tetraorgano-diphosphine  $R_2P-PR_2$  in hohen Ausbeuten dargestellt ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{11}, C_6H_5, CH_3C_6H_4$ ). Mit Elementhydriden bzw. Raney-Kupfer, mit Wasserstoff und Kupfer entstanden direkt die entsprechenden sekundären Phosphine. Die Reaktion von  $(C_2H_5)_2P(S)Cl$  mit Cu-Bronze lieferte  $(C_2H_5)_4P_2$  in guter Ausbeute, während bei einer Umsetzung mit Natrium geringe Mengen  $(C_2H_5)_4P_2S_2$  isoliert werden konnten. Aus Tetraalkyl-diphosphinen und Natrium bzw. Kalium entstanden die entsprechenden Metallverbindungen  $R_2PM^I$ , die bei der Behandlung mit Alkohol oder Wasser in nahezu quantitativer Ausbeute Dialkylphosphine lieferten. Diorgano-chlorphosphine gaben mit Natrium oder Kalium in Dekalin die entsprechenden Tetraorgano-diphosphine, die als solche isoliert oder direkt weiter in die Verbindungen  $R_2PM^I$  oder mit Alkoholen bzw. Wasser in die sekundären Phosphine übergeführt werden konnten.

Über die Darstellung von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen haben wir schon vor einem Jahr kurz berichtet<sup>1)</sup>. Mitte 1957 befaßten wir uns mit der Darstellung sekundärer Phosphine, die zur Herstellung neuer Polymerer dienen<sup>2)</sup>. Damals existierten nur wenige Arbeiten, die die Darstellung sekundärer Phosphine behandelten. Die bekannten Methoden waren umständlich und lieferten niedrige Ausbeuten meist unreiner Produkte aus schwer zugänglichen Ausgangsmaterialien<sup>3,4)</sup>.

Es wurden nun zwei Methoden entwickelt, die es gestatten, in guten Ausbeuten größere Mengen sekundärer Phosphine und Tetraorgano-diphosphine darzustellen. Die erste Methode geht von Diorgano-halogenphosphinen aus, die zweite von Tetraorgano-diphosphindisulfiden bzw. Thiophosphinsäurehalogeniden. Im Zuge dieser Arbeiten wurde auch die Herstellung von Tetraorgano-diphosphindisulfiden eingehend bearbeitet.

Inzwischen sind noch einige andere Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen bzw. deren Alkalimetallverbindungen befassen.

K. ISSLEIB und A. TZSCHACH beschreiben die Darstellung von Alkaliphosphorverbindungen<sup>5)</sup> und deren weitere Umsetzung, wobei auch Diphosphine entstehen<sup>6)</sup>.

1) H. NIEBERGALL, *Angew. Chem.* **72**, 210 [1960].

2) Wird in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht.

3) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1950.

4) R. J. WAGNER und A. B. BURG, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3869 [1953].

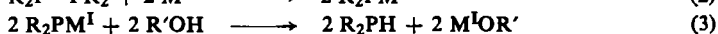
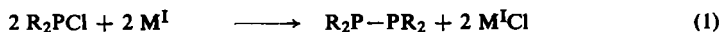
5) *Chem. Ber.* **92**, 1118 [1959].

6) *Chem. Ber.* **92**, 1397 [1959].

F. PASS und H. SCHINDELBAUER<sup>7)</sup> erhalten sekundäre symmetrische und unsymmetrische Phosphine aus den Alkalimetallverbindungen primärer Phosphine und Alkylhalogeniden. L. HORNER und Mitarbb.<sup>8)</sup> beschreiben die Reduktion von Verbindungen des Typs  $R_2PCl$ ,  $R_2PCl_3$ ,  $R_2P(O)Cl$ ,  $R_2P(O)OR$  und  $R_2POH$  mit  $LiAlH_4$  zu  $R_2PH$ .

#### A. ZUR DARSTELLUNG DER TETRAORGANO-DIPHOSPHINE UND DIORGANO-PHOSPHINE AUS DIORGANO-CHLORPHOSPHINEN

Diorgano-chlorphosphine gehen mit Natrium oder Kalium in Dekalin bei anschließender Behandlung mit Alkohol oder Wasser in hoher Ausbeute in sekundäre Phosphine über<sup>9)</sup>. Die Reaktion verläuft über die Stufe der Tetraorgano-diphosphine und die der Diorganophosphin-Metallverbindungen und kann wie folgt formuliert werden \*):



Als diese Versuche durchgeführt wurden, war eine Reaktion zur Herstellung von Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin aus  $(CF_3)_2PJ$  mit Hg bekannt<sup>10)</sup>, die eine gewisse Ähnlichkeit zur oben beschriebenen Stufe (1) hat.

Wir fanden nun, daß die erste Stufe gemäß Gleichung (1) schon in siedendem Dipropyl- oder Dibutyläther mit Natrium verläuft, die weitere Reaktion gemäß Gl. (2) in diesen Lösungsmitteln aber praktisch nicht oder nur sehr langsam erfolgt. Die Spaltung der P-P-Bindung gelingt dagegen leicht und nahezu quantitativ in Dekalin mit Na oder K. Hierzu ist es nicht nötig, die Alkalimetalle besonders fein zu verteilen. Die Reaktion von Tetramethyl-diphosphin mit Natrium setzt bei ca. 110° ein, mit Kalium jedoch schon bei 30°. Die entsprechende Äthylverbindung wird erst über 120° genügend reaktionsfähig. Die höheren Diphosphine werden vorzugsweise mit Kalium bei Temperaturen zwischen 120 und 150° gespalten. Will man die Alkalimetallverbindungen  $R_2PM^I$  erhalten (Gl. (2)), so destilliert man nach beendeter Reaktion das Dekalin im Vakuum ab. Es kann dabei vorteilhaft sein, wenn man das Tetraorgano-diphosphin im Überschuß anwendet, um Gewißheit zu haben, daß das gesamte Alkalimetall in  $R_2PM^I$  übergeht. Der Überschuß kann anschließend wieder leicht abdestilliert werden. Zur Darstellung der sekundären Phosphine behandelt man das Reaktionsgemisch in Dekalin mit Alkoholen oder Wasser und destilliert das Phosphin direkt aus dem Gemisch ab. (Gl. (2) und (3)). In diesem Fall schadet ein geringer Überschuß an Alkalimetall nicht. Bei der Darstellung der Tetraorgano-

\* ) Die Reaktion wurde von W. KUCHEN und H. BUCHWALD in einer Notiz zur Darstellung von Diphenylphosphin kurz erwähnt, konnte jedoch nicht ohne weiteres auf die Alkylreihe übertragen werden; *Angew. Chem.* **69**, 307 [1957]; siehe auch *Chem. Ber.* **92**, 227 [1959].

<sup>7)</sup> *Mh. Chem.* **90**, 792 [1959].

<sup>8)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, *Chem. Ber.* **91**, 1583 [1958]; L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **92**, 2088 [1959].

<sup>9)</sup> Zum Patent angemeldet; siehe D. A. S. 1 083 262 vom 15. Juni 1960 und Amer. Pat. 2 959 621 vom 8. Nov. 1960.

<sup>10)</sup> F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS und R. N. HASZELDINE, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 1565; A. B. BURG und W. MAHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4242 [1957]; R. N. HASZELDINE, *Angew. Chem.* **66**, 695 [1954]; F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS und R. N. HASZELDINE, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 3896.

diphosphine nach Gl. (1), soll jedoch das Molverhältnis genau 1:1 betragen, da sowohl zu viel als auch zu wenig Alkalimetall zu Ausbeuteverminderungen führt.

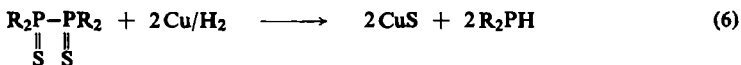
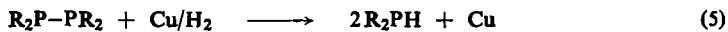
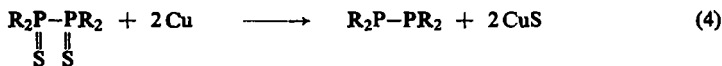
Die Reaktion kann, ausgehend von Dialkyl-chlorphosphinen, auch in einer Stufe bis zum sekundären Phosphin geführt werden (Gl. (1)–(3)). Hierzu ist es zweckmäßig, unter Rühren das Alkalimetall in Dekalin fein zu verteilen und das Chlorphosphin bei den vorher angegebenen Temperaturen tropfenweise hinzuzufügen. Dabei können Monochlorphosphine verwendet werden, die durch ihre Darstellung mit  $\text{PCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  (u. a.) verunreinigt sind. Reaktionsprodukte aus letzteren stören bei der nachfolgenden Isolierung der erwarteten sekundären Phosphine nicht. Die Verwendung von Dekalin als Lösungsmittel hat den Vorteil, daß es im Gegensatz zu Äther mit sekundären Phosphinen keine azeotropen Gemische bildet, die besonders bei den niederen Gliedern zu erheblichen Ausbeuteverlusten führen können. Außerdem wurden in Dekalin keine Reaktionsverzögerungen beobachtet, wie es oftmals bei Verwendung von Äther bemerkt wurde. Die Reaktion kann auch in anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie z. B. in Xylol, durchgeführt werden. Die Ausbeuten liegen im allgemeinen bei 90% d. Th. In der Tabelle (s. S. 70) sind die erhaltenen Phosphine unter Angabe ihrer Eigenschaften zusammengestellt.

Nach Abschluß unserer Versuche erschienen kürzlich noch Veröffentlichungen von K. ISSLEIB und A. TZSCHACH<sup>11)</sup> über die Einwirkung von Natrium auf Tetraorgano-diphosphine. Sie stellten fest, daß die Spaltung der P–P-Bindung bei der Phenylverbindung leicht erfolgt, während bei den Alkyl- und Cycloalkylverbindungen besondere Bedingungen eingehalten werden müssen. Es gelang ihnen, durch Einwirkung von fein verteiltem Natrium in Dioxan, unter längerem kräftigem Rühren und Erhitzen bei Rückflußtemperatur die Verbindungen  $\text{R}_2\text{PNa} \cdot \frac{1}{2} \text{Dioxan}$  für  $\text{R} = \text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  zu erhalten, während  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  für  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  und  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  nicht mehr gespalten wurden.

In einer anderen Arbeit stellten K. ISSLEIB und W. SEIDEL<sup>12)</sup> aus  $\text{R}_2\text{P}\text{Cl}$  und Natrium in Dioxan  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  für  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  dar.

#### B. ZUR DARSTELLUNG DER TETRAORGANO-DIPHOSPHINE UND DIORGANO-PHOSPHINE AUS TETRAORGANO-DIPHOSPHINDISULFIDEN UND THIOPHOSPHINSÄURECHLORIDEN

Tetraorgano-diphosphindisulfide,  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ , deren Herstellung unter C. beschrieben wird, gehen beim Erhitzen mit Cu, Fe, Cd, Pb und anderen Metallen glatt in die entsprechenden Tetraorgano-diphosphine über<sup>13)</sup>. Mit aktivem Kupfer (hydridhaltig), Raney-Kupfer oder Kupfer und Wasserstoff entstehen aus den Disulfiden direkt die entsprechenden sekundären Phosphine; auch Tetraorgano-diphosphine liefern unter den gleichen Bedingungen glatt die sekundären Phosphine<sup>13)</sup>. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind im allgemeinen ausgezeichnet. Die Reaktionen können am besten am Beispiel mit Kupfer formuliert werden.



<sup>11)</sup> Chem. Ber. 93, 1852 [1960].

<sup>12)</sup> Chem. Ber. 92, 2681 [1959].

<sup>13)</sup> Zum Patent angemeldet.

Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß die Elemente auch Sulfide der Formel  $M_2S$  bilden können.

Die Reaktionen können sowohl in der Schmelze als auch in inerten Lösungsmitteln, zweckmäßig in Dekalin, durchgeführt werden. Das Tetramethyl- und Tetraäthyl-diphosphin wird z. B. leicht erhalten, wenn man das gepulverte Disulfid mit den Metallpulvern mischt (Molverhältnis 1:2 bis 1:6, vorzugsweise 1:4) und mit freier Flamme in einem Glaskolben, der mit einem kurzen Steigrohr, absteigendem Kühler und Vorlage verbunden ist, bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Diese verläuft dann ohne weitere Wärmezufuhr unter Abdestillieren des entstandenen Diphosphins. Bei höheren Disulfiden (Propyl-, Butyl- u. a.) arbeitet man besser im Vakuum, damit die hochsiedenden Diphosphine leichter abdestillieren können. Die nicht mehr destillierbaren oder sehr hoch siedenden Diphosphine, z. B. Tetraphenyl-diphosphin, werden am besten aus dem Reaktionsgemisch mit Toluol oder anderen inerten Lösungsmitteln herausgelöst.

Zur Darstellung der sekundären Phosphine wird während der Reaktion zusätzlich Wasserstoff in das Gemisch eingeleitet. Bei höheren sekundären Phosphinen, z. B. Ditolyldiphosphin, arbeitet man auch in diesem Falle im Vakuum.

Außer den genannten wurden noch eine Reihe anderer Elemente qualitativ auf ihre Eignung zur Desulfurierung in der Schmelze untersucht und dabei folgendes festgestellt:

Während Cr keine Reaktion eingeht und Sn und Sb nur zögernd reagieren, entstehen mit K, Na, Ca, Mg, Zn, Al, Cer,  $CaH_2$  und NaH in der Schmelze unter heftiger Reaktion Gemische von Tetraorgano-diphosphinen, Diorgano-phosphinen und Diorgano-phosphin-Metallverbindungen. Bei Co und Ni, auch bei Verwendung in Form der Raney-Metalle, werden die entstehenden Phosphine wahrscheinlich zunächst komplex gebunden; auch bei Verwendung von Fe entsteht in geringer Menge ein roter Komplex, der bei der Destillation wieder zerfällt. Mit As scheint sich ebenfalls eine Verbindung zu bilden.

In Gegenwart von Lösungsmitteln wurden die Reaktionen mit K, Na, Fe, Cu und Raney-Ni untersucht. Während die Reaktionen mit Cu und Fe auch in Dekalin durchgeführt werden konnten, führte die Einwirkung von K auf  $(CH_3)_4P_2S_2$  nur zu geringen Mengen  $(CH_3)_4P_2$ , unter Bildung größerer Mengen von Nebenprodukten. Bei der Zugabe von Methanol zum Reaktionsgemisch entstand nur wenig  $(CH_3)_2PH$ . Ebenso führten Versuche mit Na in Toluol nur zu geringen Mengen Phosphinen. Die Reaktion scheiterte wahrscheinlich an dem zu groben Verteilungsgrad des Alkali-metalls, wie neuerdings K. ISSLEIB zeigen konnte<sup>11)</sup>, der aus  $R_2P(S)P(S)R_2$  und Natrium in Dioxan die Tetraorgano-diphosphine für  $R = CH_3$  und  $C_2H_5$  in guten Ausbeuten erhielt. Ebenso wurden mit Raney-Nickel in der Gasphase im  $H_2$ -Strom bei  $250^\circ$  nur Spuren Tetramethyl-diphosphin erhalten. Diese Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da die Reduktion mit Cu und Fe bessere Ergebnisse brachte. In der Tabelle (s. S. 70) sind die erhaltenen Phosphine zusammengestellt. Obwohl die Reaktionsbedingungen bei Cu, Fe, Cd, Pb nicht kritisch sind, sollten folgende Faktoren zur Erzielung optimaler Ausbeuten beachtet werden:

Zu lange andauerndes Erhitzen der Diphosphine unter Rückfluß während der Desulfurierung in der Schmelze führt zu Nebenreaktionen, bei denen unter anderem Diorgano-phosphine entstehen. Wird dagegen zu kurzzeitig erhitzt, kann u. U. nicht umgesetztes Disulfid mit überdestillieren. Weiterhin ist die Ausbeute abhängig von der Oberfläche, dem Herstellungsverfahren des Metalls u. a. Das Molverhältnis ist dagegen bei Fe, Cu, Pb und Cd nicht kritisch. Die Reaktionstemperaturen liegen etwa zwischen 125 und 350°.

In diesem Zusammenhang soll noch eine Reaktion erwähnt werden, die wir zwar nicht systematisch untersucht haben, die aber interessant zu sein scheint. Beim Erhitzen von Diäthylthiophosphinsäurechlorid  $(C_2H_5)_2P(S)Cl$  mit Cu-Bronze erhielten wir Tetraäthyl-diphosphin in etwa 70-proz. Ausbeute. Da diese Reaktion möglich war, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß auch andere Organophosphorverbindungen auf ähnliche Weise in Tetraorgano-diphosphine bzw. Diorgano-phosphine übergeführt werden können, z. B. Verbindungen des Typs  $R_2P(S)SH$ ,  $R_2P(S)OH$ ,  $R_2P(O)SH$ ,  $R_2P(O)OH$ ,  $R_2PX_3$ ,  $R_2P(O)X$ ,  $R_2P(S)X$  ( $X =$  Halogen oder Pseudohalogen) u. a. Die Reaktion von  $(C_2H_5)_2P(S)Cl$  mit Natrium liefert dagegen geringe Ausbeuten an  $(C_2H_5)_2P(S)P(S)(C_2H_5)_2$ .

Später wurde von W. KUCHEN und H. BUCHWALD<sup>14)</sup> die Desulfurierung von Tetrapropyldiphosphindisulfid mit Zinkstaub zu Tetrapropyldiphosphin beschrieben. K. ISSLEIB und A. TZSCHACH<sup>15)</sup> konnten die sekundären Phosphine  $R_2PH$  für  $R = C_2H_5$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $C_6H_5CH_2$  und  $C_6H_{11}$  durch Reaktion von Tetraorgano-diphosphinsulfiden mit  $LiAlH_4$  erhalten. Es gelang ihnen jedoch nicht, Tetraorgano-diphosphine mit  $LiAlH_4$  in die sekundären Phosphine überzuführen.

#### C. ZUR DARSTELLUNG DER TETRAORGANO-DIPHOSPHINDISULFIDE

Tetraorgano-diphosphindisulfide  $R_2P(S)-P(S)R_2$  werden durch eine anomale Grignard-Reaktion zwischen Organomagnesiumhalogeniden und Phosphorthiohalogeniden erhalten:



Als wir diese Arbeiten durchführten, war nur die Reaktion von  $CH_3MgJ$  mit  $PSCl_3$  bekannt, die nach M. I. KABACHNIK und E. S. SCHEPELEVA<sup>16)</sup> zu der entsprechenden Methylverbindung führt. Die Verfasser weisen darauf hin, daß die Reaktion nur bei der Methylverbindung zum Disulfid führt. Eine ältere Arbeit von W. STRECKER und CH. GROSSMANN<sup>17)</sup>, die sich u. a. mit der Einwirkung von Phosphorthiohalogeniden auf Organomagnesiumhalogenide befaßt, bezeichnet Dialkylthiophosphinsäure als Ergebnis dieser Reaktion im Falle der Umsetzung mit Äthylmagnesiumhalogenid. Nach unseren Resultaten, die später von anderen Verfassern bestätigt wurden<sup>15,18)</sup>, hatte auch STRECKER bereits das Tetraäthyl-diphosphindisulfid in Händen. Den eindeutigen Strukturbeweis für diese Verbindungsklasse erbrachten erst H. REINHARDT und Mitarbb.<sup>19)</sup> sowie J. GOUBEAU und Mitarbb.<sup>20)</sup>

<sup>14)</sup> Angew. Chem. 71, 162 [1959].      <sup>15)</sup> Chem. Ber. 92, 704 [1959].

<sup>16)</sup> Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1949, 56; C. A. 43, 5739 [1949].

<sup>17)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 63 [1916].

<sup>18)</sup> P. J. CHRISTEN, L. M. VAN DER LINDE und F. N. HOOGE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 [1959].

<sup>19)</sup> H. REINHARDT, D. BIANCHI und D. MÖLLE, Chem. Ber. 90, 1656 [1957].

<sup>20)</sup> J. GOUBEAU, H. REINHARDT und D. BIANCHI, Z. physik. Chem. N. F. 12, 387 [1957].

Die systematische Untersuchung der Reaktionen der Grignard-Verbindungen mit Phosphorthiohalogeniden ergab folgendes:

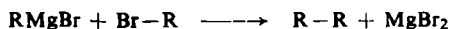
Die besten Ausbeuten, z. T. über 90% d. Th., werden erhalten, wenn man Alkylmagnesiumbromide und Phosphorthiochlorid im Molverhältnis 3.2:1 umsetzt. Die günstigste Reaktionstemperatur zur Darstellung der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylverbindung liegt zwischen 0° und 20°. Der Polymerisationsneigung wegen soll die Allylverbindung bei ca. -20° hergestellt werden. Verwendung von RMgCl bzw. RMgJ führt zu wesentlich geringeren Ausbeuten. Mit in Äther gelöstem Phosphorthiobromid entstehen hauptsächlich Trialkylphosphinsulfide, R<sub>3</sub>PS. Auch höhere Reaktionstemperaturen begünstigen die Bildung von R<sub>3</sub>PS auf Kosten der Disulfide; weitere Temperatursteigerung führt vorwiegend zu Zersetzungsprodukten, während unter 0° ölige Produkte erhalten werden.

Dies sei an einigen Beispielen illustriert: Aus PSCl<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl in siedendem Tetrahydrofuran entstehen 22% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und 45% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS, mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr unter den gleichen Bedingungen 75% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und 8% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS. Wendet man Dibutyläther an bei 130°, so entstehen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl 3% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS und Zersetzungsprodukte. Disulfid wird dabei nicht isoliert. In einem Tetrahydrofuran/Äther-Gemisch (1:3) entstehen dagegen, wenn man bei 0-5° arbeitet, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr und PSCl<sub>3</sub> über 90% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; bei Raumtemperatur entstehen 85%. Aus PSCl<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>MgCl werden in Äther bei 3-5° 44% Disulfid erhalten, mit CH<sub>3</sub>MgBr entstehen 82% der theoret. Ausbeute.

Unter optimalen Bedingungen in Äther werden ferner erhalten: (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 86-proz. Ausbeute und (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 63-proz. Ausbeute. Im letzteren Falle muß das entstandene Octan vor der Kristallisation im Vakuum abdestilliert werden, da das Disulfid darin leicht löslich ist.

Abweichend von den bisher geschilderten Reaktionen verläuft die Umsetzung von Allylmagnesiumbromid und PSCl<sub>3</sub> in Äther. Während man bei -20 bis -25° Tetraallyl-diphosphindisulfid in 40-proz. Ausbeute erhält, kann bei 10-20° nur eine polymere Substanz isoliert werden. Bei Verwendung von PSBr<sub>3</sub> an Stelle von PSCl<sub>3</sub> werden nur 12% des Disulfids erhalten. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Tetrahydrofuran bzw. Anisol kann kein Disulfid erhalten werden.

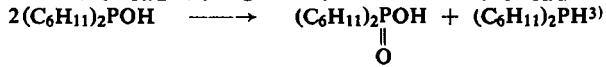
Einen anderen Verlauf nehmen die Reaktionen mit Vinyl-, Phenyl-, Benzyl- und Cyclohexylmagnesiumhalogeniden. Aus Vinylmagnesiumchlorid und PSCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran entsteht Trivinylphosphinsulfid. Ebenso liefert Phenylmagnesiumbromid sowohl in Äther als auch in Tetrahydrofuran in 83-proz. Ausbeute Triphenylphosphinsulfid. Die Umsetzung von Benzylmagnesiumbromid und PSCl<sub>3</sub> in Äther zwischen 0 und 5° bzw. zwischen -20 und -15° führt nur zu Tribenzylphosphinsulfid, zu Benzylthiophosphinsäure und Bibenzyl. Bei Cyclohexylmagnesiumbromid beobachtet man einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei Benzylmagnesiumbromid. Bei einer quantitativen Untersuchung der Reaktion von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgBr mit PSCl<sub>3</sub> muß aus der Bilanz jedoch der Schluß gezogen werden, daß zu mindest eine geringe Menge Disulfid entsteht. Bei der Reaktion wird mehr Bicyclohexyl gebildet, als bei der Herstellung der Grignard-Lösung durch Nebenreaktion nach



hätte entstehen können. Dieser Überschuß kann praktisch nur aus der Reaktion nach



stammen. Erhitzt man einen Teil des Reaktionsgemisches aus Cyclohexylmagnesiumbromid und  $\text{PSCl}_3$  mit Eisenpulver, so destilliert Dicyclohexylphosphin über. Dies kann aus einer Disproportionierung des bei der Desulfurierung von  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P(S)OH}$  (bei Zers. mit Wasser aus  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P(S)Cl}$  gebildet) entstandenen  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{POH}$  re-sultieren:



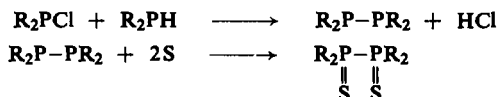
Bei allen Versuchen wurde die Konzentration der Grignard-Lösung vorher durch Titration bestimmt, damit jeweils ein Molverhältnis von Grignard-Lösung zu  $\text{PSX}_3$  wie 3.2:1 gewahrt wurde.

ISSLEIB und TZSCHACH<sup>15)</sup> haben sich später ebenfalls eingehend mit dem Studium der Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid und Cyclohexylmagnesiumchlorid mit  $\text{PSCl}_3$  befaßt. Sie konnten dabei das Tetrabenzyl-diphosphindisulfid in geringen Ausbeuten isolieren, während dies bei der entsprechenden Cyclohexylverbindung nicht gelang. Die gleichen Verfasser stellten die Disulfide  $\text{R}_2\text{P(S)P(S)R}_2$  für  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  dar. Auch CHRISTEN und Mitarbb.<sup>18)</sup> stellten zur gleichen Zeit in etwas abgeänderter Weise die Glieder für  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  und  $i\text{-C}_4\text{H}_9$  her, während die Synthese für  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{sek.-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{tert.-C}_4\text{H}_9$  und  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  nicht gelang. Sie isolierten bei diesen Reaktionen außerdem Verbindungen folgenden Typs:  $\text{R}_3\text{PS}$ ,  $\text{R}_2\text{P(S)Cl}$ ,  $\text{R}_2\text{P(S)OH}$  und  $\text{R}_2\text{P(S)SH}$ . KUCHEN und BUCHWALD<sup>14)</sup> stellten später ebenfalls die Disulfide für  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  nach der gleichen Methode dar. Die von den Verfassern angegebenen Ausbeuten liegen zwischen 26 und 65% d. Th.

Physikalische Eigenschaften der Verbindungen des Typs  $\text{R}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (I),  $\text{R}_4\text{P}_2$  (II) und  $\text{R}_2\text{PH}$  (III). Typ I ist völlig luftbeständig. Die Methyl- und Äthylverbindung von II entzündet sich an der Luft augenblicklich, während die Propyl- und Butylverbindung stark raucht und sich nur bei Wärmestauung selbst entzündet. Von III ist nur die Methylverbindung selbstentzündlich und die Äthylverbindung bei Wärmestauung.

R	I. $\text{R}_4\text{P}_2\text{S}_2$	II. $\text{R}_4\text{P}_2$	III. $\text{R}_2\text{PH}$
$\text{CH}_3$	Schmp. 228–229°	Sdp. 138°	Sdp. 24°
$\text{C}_2\text{H}_5$	Schmp. 77–78°	Sdp. 220–221°	Sdp. 85–85.5°
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Schmp. 147–148°	Sdp. <sub>5</sub> 112–113°	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	Schmp. 74.5–75°	Sdp. <sub>14</sub> 180–181°	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	Schmp. 58–59°	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	Schmp. 168–169°	Sdp. <sub>1</sub> 258–260° Schmp. 121°	Sdp. <sub>25</sub> 155–157°
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Schmp. 183–184°	feste Substanz	Sdp. <sub>2</sub> 122–124°
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	Schmp. 205°	—	Sdp. <sub>3</sub> 105–108°

Da die Darstellung des Tetraphenyl-, -tolyl- und -cyclohexyl-diphosphindisulfids aus  $\text{PSCl}_3$  mit  $\text{RMgX}$  nicht gelang, haben wir diese Verbindungen gemäß folgender Gleichung hergestellt:



Die Methode wurde von C. DOERKEN<sup>21)</sup> zur Darstellung der Phenylverbindung beschrieben. Die Ausbeute betrug dabei 42% d. Th.; man erhält 80%, wenn man  $R_2P(S)Cl$  mit  $R_2P(S)H$  umsetzt, die Schwefelanlagerung also vorher vornimmt.

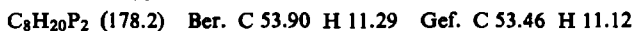
Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Auftrages der KOPPERS COMPANY INC. durchgeführt. Das Battelle-Institut dankt dieser Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen aus Diorgano-chlorphosphinen

Für die Versuche dient ein 250 bzw. 100 ccm fassender Rundkolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und 20 cm langem Steigrohr (Durchmesser 1.9 bzw. 1.4 cm) versehen ist. Das Steigrohr wird mit Kühler und Vorlagekölbchen verbunden und mit einem T-Stück, durch welches Stickstoff hindurchgeleitet wird. Diese Anordnung ermöglicht Druckausgleich der gegen die Außenluft abgesicherten Apparatur, ohne daß Stickstoff durch die gesamte Apparatur geleitet werden muß. In gleicher Weise wird der Tropftrichter mit einer Vorrichtung zum Druckausgleich versehen. Vor Beginn der Reaktion wird die gesamte Apparatur mit Stickstoff luftfrei gespült.

*Tetraäthyl-diphosphin aus Diäthylchlorphosphin:* Einer Lösung von 70 g (0.56 Mol) Diäthylchlorphosphin<sup>\*</sup>) in 40 ccm Dibutyläther werden unter Rühren und Erhitzen auf 100° portionsweise 12.92 g (0.56 Grammatom) Natrium zugesetzt. Danach wird 1 Stde. auf 120° erhitzt und dann alle flüchtigen Bestandteile unter 4 Torr abdestilliert, bis der aus Natriumchlorid bestehende Rückstand vollkommen trocken ist. Das Destillat wird über eine kleine Kolonne fraktioniert destilliert, wobei 45.5 g *Tetraäthyl-diphosphin* vom Sdp. 220–221° erhalten werden. Ausb. 91% d. Th.



*Diäthylphosphin-kalium aus Tetraäthyl-diphosphin:* 3.9 g (0.1 Grammatom) reines Kalium werden bei 100° in 25 ccm Dekalin unter Rühren fein verteilt und 9.1 g (0.51 Mol) Tetraäthyl-diphosphin bei 150° langsam tropfenweise zugefügt. Es wird so lange weitergerührt, bis das Kalium vollständig verschwunden und ein gelbes Pulver entstanden ist. Das Dekalin wird danach i. Vak. abdestilliert, wobei das trockene  $(C_2H_5)_2PK$  in fast quantitativer Ausb. (12.6 g) zurückbleibt. Die Verbindung entzündet sich an der Luft augenblicklich und verbrennt unter Verpuffung.

*Diäthylphosphin aus Tetraäthyl-diphosphin:* 9 g (0.05 Mol) Tetraäthyl-diphosphin läßt man bei 120° unter Rühren einer Suspension von 4 g (0.102 Grammatom) Kalium in 25 ccm Dekalin langsam zutropfen. Danach wird 30 Min. auf 150° erhitzt, wobei sich das Kalium in gelbes  $(C_2H_5)_2PK$  umwandelt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren mit 10 ccm (0.25 Mol) Methanol tropfenweise versetzt und schließlich langsam bis zum Siedepunkt des Dekalins erhitzt. Das Destillat wird mit Wasser oder festem KOH von Methanol befreit und nochmals über eine kleine Kolonne fraktioniert destilliert. Sdp. 85 bis 85.5°; Ausb. 8.4 g (92% d. Th.).

<sup>21)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1505 [1888].

<sup>\*</sup>) Die aliphatischen Diorgano-halogenphosphine können neuerdings auf einfache Weise erhalten werden (A. G. BURG und P. J. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 [1958]; G. S. HARRIS, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 119; G. W. PARSHALL, J. inorg. nucl. Chem. 12, 372 [1960]; L. MAIER, Angew. Chem. 71, 574 [1959]).

Wir haben das  $(C_2H_5)_2PCL$  noch nach den Methoden von V. M. PLETS, Dissertat. Kasan 1938, M. S. KHARASCH, E. V. JENSEN und S. WEINHOUSE, J. org. Chemistry 14, 429 [1949] und M. H. BEEBY, F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1951, 411, 15, hergestellt.



*Diäthylphosphin aus Diäthylchlorphosphin:* Einer Suspension von 30 g (0.76 Grammatom) Kalium in 150 ccm Dekalin läßt man unter Rühren bei 140 bis 150° 41.5 g (0.30 Mol) Diäthylchlorphosphin im Laufe von 30 Min. zutropfen. Danach wird 2 Stdn. auf 160° und 5 Min. auf 215° erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 45 ccm (1.125 Mol) Methanol unter Rühren in einer solchen Geschwindigkeit tropfenweise zu, daß kein Methanol abdestilliert. Danach wird noch 1/2 Stde. auf 80° erhitzt und schließlich bis zum Siedepunkt des Dekalins. Die vorher braungelbe dickflüssige Reaktionsmischung wird dabei wieder dünnflüssig und weiß. Das Destillat wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 27.2 g (91 % d. Th.).

*Dimethylphosphin aus Tetramethyl-diphosphin*

a) 6.1 g (0.05 Mol) Tetramethyl-diphosphin werden bei 100° zu einer Suspension von 2.3 g (0.1 Grammatom) Natrium in 35 ccm Dekalin (über Na getrocknet) zugegeben und langsam unter Rühren weiter erhitzt. Bei 130° setzt die Reaktion ein, wobei eine grünliche Färbung auftritt. Man erhitzt 90 Min. auf 140°, versetzt das dunkelbraune Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen unter Rühren mit 8 ccm Methanol (0.2 Mol) und erhitzt, zunächst langsam, bis zum Siedepunkt des Dekalins.

Das Destillat, das aus einem Gemisch von Dimethylphosphin, Methanol und geringen Mengen Dekalin besteht, wird entweder mit Wasser behandelt oder mit festem Kaliumhydroxyd, welches das Methanol bindet. Die nochmalige Destillation über eine kleine Kolonne liefert reines *Dimethylphosphin* vom Sdp. 24°. Ausb. 5.5 g (88 % d. Th.).

b) Eine Mischung von 10 g (0.082 Mol) Tetramethyl-diphosphin, 6.4 g (0.164 Grammatom) Kalium und 20 ccm Dekalin (über Kalium destilliert) werden unter intensivem Rühren auf dem Ölbad langsam erhitzt. Schon bei 30° setzt die Reaktion ein, wobei sich ein grünblauer Niederschlag bildet. Danach wird die Temperatur langsam auf 80–100° gesteigert und während einer Stunde gehalten. Es ist zu beachten, daß die Temperatur nicht über 100° ansteigt, da die Reaktion sonst explosionsartig verlaufen kann. Nach dem Abkühlen läßt man dem Brei 13 ccm Methanol (0.325 Mol) unter Rühren zutropfen, erhitzt 1/2 Stde. unter weiterem Rühren auf 100°, zum Schluß bis zum Siedepunkt des Dekalins und arbeitet das Destillat, wie oben beschrieben, auf. Ausb. 9 g (88 % d. Th.).

**B. Darstellung von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen aus Tetraorgano-diphosphindisulfiden und Thiophosphinsäurechloriden**

Wenn nicht anders angegeben, wird zur Durchführung der Versuche folgende Apparatur benutzt: Ein 100 ccm fassender Rundkolben mit eingeschlifftem Hals wird mit einem 10 cm langen Steigrohr ( $\varnothing$  1.9 cm) versehen und mit absteigendem Kühler und Vorlagekölbchen verbunden. Das Vorlagekölbchen schließt an eine Kältefalle an, die mit einem T-Stück versehen ist, durch welches Stickstoff geleitet wird. Die gesamte Apparatur wird nach Einfüllen der innig miteinander vermischten Reaktionskomponenten mit Reinstickstoff luftfrei gespült.

*Tetramethyl-diphosphin:* 18.6 g (0.1 Mol) *Tetramethyl-diphosphindisulfid* werden mit 33.3 g (0.6 Grammatom) Ferrum reductum innig vermischt und in die oben beschriebene Apparatur eingebracht. Nachdem mit Stickstoff die Luft verdrängt ist, wird mit einer Bunsenflamme vorsichtig angeheizt. Die grauschwarze Mischung färbt sich plötzlich an einer Stelle tiefschwarz und die Reaktion setzt ein. Zu diesem Zeitpunkt entfernt man die Flamme, bis sich die Reaktion mäßigt. Dann erhitzt man noch ca. 10 Min. weiter, bis keine Flüssigkeit mehr abdestilliert. Das Erhitzen soll so vorgenommen werden, daß kein nicht umgesetztes Disulfid überdestillieren kann. Das rötliche Destillat wird anschließend fraktioniert destilliert, wobei 11 g (90 % d. Th.) reines *Tetramethyl-diphosphin* vom Sdp. 138° erhalten werden.

$C_4H_{12}P_2$  (122.1) Ber. C 39.35 H 9.9 Gef. C 38.96 H 9.71

Die gleiche Reaktion, jedoch mit 22.3 g (0.4 Grammatom) Ferrum reductum an Stelle von 0.6 Grammatomen ausgeführt, ergibt eine Ausbeute von 10.8 g (89% d. Th.). Mit 38.1 g (0.6 Grammatom) Elektrolyt-Kupfer (Reaktionsbeginn bei etwa 230°) werden 9.8 g (80% d. Th.) *Tetramethyl-diphosphin* neben wenig Dimethylphosphin erhalten. Mit 67.4 g (0.6 Grammatom) *Cadmiumpulver* entstehen 9.1 g (75% d. Th.) *Tetramethyl-diphosphin* neben wenig Dimethylphosphin.

*Tetraäthyl-diphosphin*: 12.1 g (0.05 Mol) *Tetraäthyl-diphosphindisulfid* werden mit 11.2 g (0.2 Grammatom) Ferrum reductum erhitzt. Die fraktionierte Destillation des dabei erhaltenen Destillates ergibt 7.1 g (80% d. Th.) an reinem *Tetraäthyl-diphosphin* vom Sdp. 220–221°.

*Tetra-n-propyl-diphosphin*: 29.8 g (0.1 Mol) *Tetra-n-propyl-diphosphindisulfid* werden unter 20 Torr mit 33.3 g (0.6 Grammatom) Ferrum reductum erhitzt. Das dabei erhaltene Destillat wird bei 5 Torr fraktioniert destilliert, wobei zwischen 112 und 113° 15.3 g (65% d. Th.) reines *Tetra-n-propyl-diphosphin* erhalten werden.

$C_{12}H_{28}P_2$  (234.3) Ber. C 61.50 H 12.02 P 26.44 Gef. C 61.33 H 12.09 P 26.3

*Tetra-n-butyl-diphosphin*: 7.0 g (0.02 Mol) *Tetra-n-butyl-diphosphindisulfid* werden bei 20 Torr mit 6.6 g (0.12 Grammatom) Ferrum reductum erhitzt. Das Destillat wird unter 14 Torr fraktioniert, wobei 4.0 g (70% d. Th.) reines *Tetra-n-butyl-diphosphin* vom Sdp.<sub>14</sub> 180–181° übergehen.

$C_{16}H_{36}P_2$  (290.4) Ber. C 66.1 H 12.5 P 21.36 Gef. C 65.81 H 12.35 P 21.2

*Tetraphenyl-diphosphin*: 8.7 g (0.023 Mol) *Tetraphenyl-diphosphindisulfid* werden mit 7.6 g (0.12 Grammatom) pulverisiertem Elektrolyt-Kupfer in einem 25 ccm fassenden Rundkolben mit Steigrohr in Stickstoffatmosphäre während 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 3 mal mit je 10 ccm trockenem Benzol extrahiert und die Lösungen werden filtriert, wobei alle Operationen unter Stickstoff als Schutzgas vorgenommen werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols verbleiben 6.7 g (90% d. Th.) festes *Tetraphenyl-diphosphin*. Schmp. 121°, Sdp.<sub>1</sub> 258–260°.

$C_{24}H_{20}P_2$  (370.4) Ber. C 77.83 H 5.44 P 16.72 Gef. C 77.30 H 5.21 P 16.48

*Tetratolyl-diphosphin*: 8.5 g (0.017 Mol) *Tetratolyl-diphosphindisulfid* werden mit 6.6 g (0.104 Grammatom) pulverisiertem Elektrolyt-Kupfer, wie oben beschrieben, behandelt. Ausb. 6.5 g (88% d. Th.) *Tetratolyl-diphosphin*. Feste weiße Substanz.

$C_{28}H_{28}P_2$  (426.5) Ber. C 78.90 H 6.61 P 14.52 Gef. C 78.09 H 6.50 P 14.8

*Dimethylphosphin aus Tetramethyl-diphosphin*: In einem Zweihals-Schliff Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr und aufgesetztem Steigrohr, das mit einer Kältefalle verbunden ist, werden 12.2 g (0.1 Mol) *Tetramethyl-diphosphin* mit 25.4 g (0.4 Grammatom) Raney-Kupfer in 15 ccm Dekalin zum gelinden Sieden erhitzt. Dabei perlt ein Wasserstoff-Strom durch die Flüssigkeit. Nach etwa 1 Stde. wird das Reaktionsgemisch bis zum Siedepunkt des Dekalins erhitzt, wobei der Rest des entstandenen Dimethylphosphins abdestilliert. Das Destillat wird noch einmal fraktioniert destilliert. Ausb. 9.9 g (80% d. Th.) reines *Dimethylphosphin* vom Sdp. 24°.

*Dimethylphosphin aus Tetramethyl-diphosphindisulfid*

a) In der oben beschriebenen Apparatur werden 18.6 g (0.1 Mol) *Tetramethyl-diphosphindisulfid* mit 25.4 g (0.4 Grammatom) Raney-Kupfer in 25 ccm Dekalin zum leichten Sieden erhitzt, während ein langsamer Strom von Wasserstoff in feiner Verteilung eingeleitet wird. Ausb. 9 g (73% d. Th.) reines *Dimethylphosphin*.

b) Ein weiterer Versuch wird, wie oben beschrieben, durchgeführt, jedoch an Stelle von Raney-Kupfer frisch gefälltes aktives Kupfer (hydridhaltig) verwendet. Ausb. 11.2 g (90% d. Th.).

Auch die Verwendung von Elektrolyt-Kupfer in Gegenwart von Wasserstoff führt zu Ausbeuten von 90% d. Th.

*Diphenylphosphin*: 8.7 g (0.02 Mol) *Tetraphenyl-diphosphindisulfid* werden mit 7.6 g (0.12 Grammatom) aktivem Kupfer (hydridhaltig) unter Erhitzen auf 250° und Einleiten eines Wasserstoffstromes im Laufe von 10 Min. umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktion wird das entstandene Diphenylphosphin bei 2 Torr abdestilliert. Die fraktionierte Destillation ergibt 5.6 g (75% d. Th.) *Diphenylphosphin* vom Sdp.<sub>25</sub> 155–157°.

*Ditolylphosphin*: 8.0 g (0.016 Mol) *Tetratolyl-diphosphindisulfid* werden mit 6.4 g (0.1 Grammatom) aktivem Kupfer (hydridhaltig), wie oben beschrieben, umgesetzt. Ausb. 4.9 g (70% d. Th.) reines Ditolylphosphin vom Sdp.<sub>2</sub> 122–124°.

$C_{14}H_{15}P$  (214.2) Ber. C 78.51 H 7.05 P 14.45 Gef. C 79.17 H 7.51 P 14.4

*Dicyclohexylphosphin*: 9.5 g (0.02 Mol) *Tetracyclohexyl-diphosphindisulfid* werden mit 7.6 g (0.12 Grammatom) aktivem Kupfer (hydridhaltig), wie oben beschrieben, umgesetzt. Ausb. 6.6 g (80% d. Th.) *Dicyclohexylphosphin* vom Sdp.<sub>3</sub> 105–108°.

*Reaktionen, die zu einem Gemisch von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen führen*: 0.1 Mol Tetramethyl-diphosphindisulfid werden mit 0.4 Mol Natriumhydrid vermischt und erhitzt. Es destillieren dabei Tetramethyl-diphosphin und Dimethylphosphin etwa im Verhältnis 3:1 über, wobei die Gesamtausbeute etwa 50% d. Th. beträgt.

18.6 g (0.1 Mol) Tetramethyl-diphosphindisulfid werden mit 8.4 g (0.2 Mol) Calciumhydrid erhitzt. Dabei destilliert ein Gemisch von Tetramethyl-diphosphin und Dimethylphosphin etwa im Verhältnis 2:1 über. Gesamtausbeute etwa 30% d. Th.

*Tetraäthylphosphin aus Diäthyl-thiophosphinsäurechlorid*: 5.2 g (0.03 Mol) Diäthyl-thiophosphinsäurechlorid\*) werden mit 4.0 g Kupferbronze erhitzt. Die Fraktionierung des dabei erhaltenen Destillates liefert 2.1 g (70% d. Th.) Tetraäthylphosphin. Eine Kupfer-Eisen-Pulver-Mischung ergibt 66% Ausbeute.

Dieser Versuch wurde nicht mehr systematisch verfolgt. Es wird jedoch angenommen, daß die Umsetzungen unter geeigneten Bedingungen zu höheren Ausbeuten führen.

### C. Darstellung der Tetraorgano-diphosphindisulfide

Die folgenden Reaktionen werden, sofern nicht anders angegeben, in einem Schliffrundkolben durchgeführt, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer versehen ist. Die Öffnungen gegen Luft werden mit  $CaCl_2$ -Röhrchen abgeschlossen. Der Kolben wird je nach Versuchsbedingungen außen gekühlt bzw. geheizt.

#### *Tetramethyl-diphosphindisulfid*

a) Einer aus 1.5 l Äther, 97 g (4.0 Grammatomen) Mg-Spänen und 380 g (4 Mol) *Methylbromid* bereiteten Grignard-Lösung läßt man bei 3–5° innerhalb von 2.5 Stdn. 208 g (1.23 Mol) *Phosphorthiochlorid* zutropfen. Der Kolbeninhalt wird noch 1 Stde. auf 30° erwärmt und nach dem Abkühlen durch Eingießen in Eiswasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, zersetzt. Hierbei fällt die Hauptmenge als fester Niederschlag aus. Nachdem die Ätherlösung eingedampft und der geringe Rückstand mit der Hauptmenge vereinigt ist, wird das unlösliche Disulfid abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 105° im Trockenschrank getrocknet.

\*)  $(C_2H_5)_2PSCl$  wurde aus  $(C_2H_5)_2PCl$  und S in Gegenwart katalytischer Mengen  $AlCl_3$  oder aus  $(C_2H_5)_4P_2S_2$  hergestellt; siehe D. A. S. 1054453 vom 9. 4. 1959.

Das Rohprodukt wird aus einem Toluol/Äthanol-Gemisch (3:1) umkristallisiert. Ausb. 94 g (82.0% d. Th.), Schmp. 228–229°.

$C_4H_{12}P_2S_2$  (186.2) Ber. P 33.30 Gef. P 33.25

b) In eine Mischung von 1.5 l Äther und 97.0 g (4.0 Grammatome) Mg-Spänen wird unter Rühren gasförmiges *Methylchlorid* eingeleitet, bis das Mg vollständig gelöst ist. Dieser Lösung läßt man, wie oben, 208 g (1.23 Mol) *Phosphorthiochlorid* zutropfen. Ausb. 50 g Disulfid (44% d. Th.).

*Tetraäthyl-diphosphindisulfid*

a) Die besten Resultate ergeben folgende Versuche: Einer Grignard-Lösung aus 24.3 g Mg-Spänen (1.0 Grammatom) und 109 g (1.0 Mol) *Äthylbromid* in 200 ccm Äther läßt man bei 0–5° unter Rühren 53 g (0.313 Mol) *Phosphorthiochlorid* zutropfen. Nach Zugabe von 300 ccm Tetrahydrofuran wird 2 Stdn. auf 40–45° erhitzt. Die Aufarbeitung wie bei der Methylverbindung ergibt 36.5 g *Tetraäthyl-diphosphindisulfid* (96.0% d. Th.), Schmp. 77–78°. Die gleiche Reaktion ohne Tetrahydrofuran ergibt 33 g (87% d. Th.), in einem Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch (200 ccm/300 ccm) bei 20 bis 25° 32.5 g (85% d. Th.) des Disulfids.

$C_8H_{20}P_2S_2$  (242.4) Ber. C 39.65 H 8.30 P 25.6 S 26.43

Gef. C 40.15 H 8.25 P 24.45 S 26.5 Mol.-Gew. 250 (kryoskop.)

b) Aus einer aus 24.3 g (1 Grammatom) Mg-Spänen und 109 g (1 Mol) *Äthylbromid* in 300 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung wird der Äther zum Teil abdestilliert; gibt man dann 300 ccm Tetrahydrofuran zu, so destilliert ein weiterer Anteil des Äthers ab. Unter Rühren läßt man nun bei 60° 53 g (0.313 Mol)  $PCl_3$  rasch zutropfen. Nach Aufarbeitung, wie vorher beschrieben, erhält man ein Gemisch von 6.4 g *Tetraäthyl-diphosphindisulfid* (17% d. Th.) und 3.1 g *Triäthylphosphinsulfid* (8% d. Th.). 22 g (58% d. Th.) *Tetraäthyl-diphosphindisulfid* werden durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhalten.

Führt man den gleichen Versuch bei 40–45° in 600 ccm eines Lösungsmittels aus gleichen Teilen Äther und Tetrahydrofuran durch, so erhält man 23.5 g (62% d. Th.)  $(C_2H_5)_4P_2S_2$ .

c) Analog wird eine Reaktion mit 24.3 g (1.0 Grammatom) Mg-Spänen, 65 g (1 Mol) *Äthylchlorid* und 53 g (0.313 Mol) *Phosphorthiochlorid* in 300 ccm Tetrahydrofuran bei 60–62° durchgeführt. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Eiswasser wird die Tetrahydrofuranlösung mit  $CaCl_2$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand werden bei 3 Torr 17 g *Triäthylphosphinsulfid* (45% d. Th.) durch Destillation abgetrennt. Aus dem Destillationsrückstand können durch Umkristallisieren 8.5 g *Tetraäthyl-diphosphindisulfid* (22% d. Th.) isoliert werden. Schmp. 77–78°.

d) Analog werden aus 24.3 g (1 Grammatom) Mg-Spänen, 65 g (1 Mol) *Äthylchlorid*, 300 ccm Tetrahydrofuran, 53 g (0.313 Mol)  $PCl_3$  in 300 ccm Dibutyläther nach dem Aufarbeiten 5 g  $(C_2H_5)_3PS$  (13% d. Th.) neben einer größeren Menge Schwefel erhalten. Hierbei gibt man  $PCl_3$  bei 110–120° zu und erhitzt anschließend 30 Min. auf 140°.

Eine analoge Reaktion bei 90–100° und einer Zugabe von 72 ccm Tetrahydrofuran ergibt 20 g einer Mischung aus  $(C_2H_5)_3PS$  und  $(C_2H_5)_4P_2S_2$ .

Ein weiterer gleichartiger Versuch unter Einsatz von 100 g  $C_2H_5Br$  an Stelle von 65 g  $C_2H_5Cl$  bei 70–80° führt zum gleichen Resultat.

e) Der Grignard-Lösung aus 20 g (0.823 Grammatomen) Mg-Spänen und 53 g (0.83 Mol) *Äthylchlorid* in 300 ccm Äther läßt man bei 2–5° 83.5 g (0.275 Mol) *Phosphorthiochlorid* unter Rühren zutropfen. Es wird bei Raumtemperatur 1 Stde. gerührt, der Äther abdestilliert, durch Dibutyläther ersetzt und nochmals 5 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird,

wie vorher beschrieben, aufgearbeitet und aus dem trockenen Rückstand kann i. Vak. *Triäthylphosphinsulfid* herausdestilliert werden. Schmp. 96°.

*Tetra-n-propyl-diphosphindisulfid*: Einer Grignard-Lösung aus 24.3 g (1 Grammatom) Mg-Spänen und 123 g (1 Mol) *Propylbromid* in 300 ccm Äther läßt man bei 0–5° unter Rühren innerhalb von 30 Min. 53 g (0.313 Mol) *Phosphorthiochlorid* zutropfen, rührt 1 Stde. bei 40° und zersetzt nach dem Abkühlen in angesäuertem Eiswasser. Die äther. Schicht enthält nur geringe Mengen des Disulfids, während der größte Teil ungelöst bleibt und abfiltriert wird. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mit der Hauptmenge vereinigt, mit Methanol von etwa 0° rasch gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 40 g (85.7% d. Th.). Schmp. 147–148°.

$C_{12}H_{28}P_2S_2$  (298.4) Ber. C 48.25 H 9.43 P 20.72 S 21.42

Gef. C 48.29 H 9.22 P 20.95 S 21.75 Mol.-Gew. 302 (kryoskop.)

*Tetra-n-butyl-diphosphindisulfid* wird analog aus 24.3 g (1 Grammatom) Mg-Spänen, 137 g (1 Mol) *Butylbromid* und 53 g (0.313 Mol) *Phosphorthiochlorid* in 300 ccm Äther erhalten. Hierbei müssen jedoch das als Nebenprodukt entstandene Octan und der Äther i. Vak. abdestilliert werden, da das Disulfid darin leicht löslich ist und nicht kristallisiert. Umkristallisation aus Methanol ergibt 39 g (70% d. Th.) an *Tetra-n-butyl-diphosphindisulfid*. Schmp. 74.5–75°.

$C_{16}H_{36}P_2S_2$  (354.5) Ber. C 54.1 H 10.20 P 17.47 S 18.06

Gef. C 54.17 H 10.29 P 17.55 S 18.4 Mol.-Gew. 349 (kryoskop.)

*Tetraallyl-diphosphindisulfid*: Eine aus 73 g (3 Grammatomen) Mg-Spänen in 400 ccm Äther und 122 g (1 Mol) *Allylbromid* in 360 ccm Äther innerhalb von 2½ Stdn. bei 35° bereitete Grignard-Lösung wird von unverändertem Mg dekantiert, mit 0.5 g Hydrochinon und bei –20 bis –25° tropfenweise mit 42.4 g (0.25 Mol) *Phosphorthiochlorid* versetzt. Es wird noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und schließlich werden weitere 0.5 g Hydrochinon zugesetzt; sodann wird in gewohnter Weise aufgearbeitet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 14.5 g (40% d. Th.) an Disulfid. Schmp. 58–59°.

$C_{12}H_{20}P_2S_2$  (290.4) Ber. C 49.65 H 6.94 P 21.38 S 22.07

Gef. C 49.4 H 6.75 P 21.10 S 22.30 Mol.-Gew. 292 (kryoskop.)

Bei einem analogen Versuch, bei dem anstatt Allylbromid Allylchlorid verwendet wurde, konnte kein Disulfid isoliert werden. Die Verwendung von Phosphorthiobromid anstelle von Phosphorthiochlorid führte nur zu einer Ausbeute von 12% d. Th. Ebenso war eine Reaktion in Tetrahydrofuran erfolglos.

*Tetraphenyl-diphosphindisulfid*: 6.3 g (0.025 Mol)  $(C_6H_5)_2P(S)Cl$  werden mit 5.43 g (0.025 Mol)  $(C_6H_5)_2P(S)H$  6 Stdn. auf 100° erhitzt und das feste Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 8.5 g (79% d. Th.). Schmp. 168–169°.

$C_{24}H_{20}P_2S_2$  (434.5) Ber. C 66.3 H 4.64 P 14.28 S 14.76

Gef. C 66.1 H 4.4 P 14.0 S 15.3

*Tetratolyl-diphosphindisulfid* wird analog aus  $(CH_3C_6H_4)_2P(S)H$  und  $(CH_3C_6H_4)_2P(S)Cl$  dargestellt. Schmp. 183–184° (aus Essigsäure). Ausb. über 90% d. Th.

$C_{28}H_{28}P_2S_2$  (490.6) Ber. C 68.57 H 5.76 Gef. C 68.31 H 5.93

*Tetracyclohexyl-diphosphindisulfid* wird analog aus  $(C_6H_{11})_2P(S)H$  und  $(C_6H_{11})_2P(S)Cl$  erhalten. Schmp. 205°.

$C_{24}H_{44}P_2S_2$  (458.3) Ber. S 13.98 Gef. S 14.2