

MANFRED SANDER

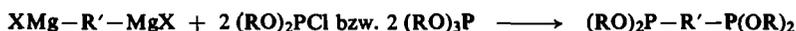
Herstellung von Bis-phosphonigsäureestern aus bifunktionellen Grignard-Verbindungen und Umsetzungen zu bifunktionellen phosphororganischen Verbindungen

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

(Eingegangen am 28. Juli 1961)

Durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelang es, die Grignard-Verbindungen $\text{ClMg} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{MgCl}$, $n = 4-6$, sowie *m*- und *p*-Phenylen-dimagnesiumbromid in hohen Ausbeuten herzustellen. Durch Umsetzung von bifunktionellen Grignard-Verbindungen mit Trialkylphosphiten oder besser mit Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden konnten die Alkan- α,ω -bis-phosphonigsäureester $(\text{RO})_2\text{P} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{P}(\text{OR})_2$, $n = 4-6$, in Ausbeuten bis zu 50% gewonnen werden, während die Synthese aromatischer Di-phosphonite nicht gelang. Ausgehend von den Bis-phosphonigsäureestern ließen sich die bifunktionellen Verbindungsklassen $\text{RO}(\text{O})\text{PH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{PH}(\text{O})\text{OR}$, $\text{HO}(\text{O})\text{PH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{PH}(\text{O})\text{OH}$, $\text{H}_2\text{P} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{PH}_2$ und $\text{Cl}_2\text{P} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{PCl}_2$ erschließen.

Ziel der Arbeiten war die Herstellung von Bis-phosphonigsäureestern (Di-phosphoniten), wozu wir analog der Herstellung von Mono-phosphoniten¹⁾ die Umsetzung bifunktioneller Grignard-Verbindungen mit Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden und Trialkylphosphiten untersuchten:



Aus verschiedenen Publikationen — vgl. die Literatur-Zusammenfassung von I. T. MILLAR und H. HEANEY²⁾ — ist bekannt, daß sich die aliphatischen Di-magnesiumbromide $\text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{MgBr}$ mit $n = 4-10$ nach der üblichen Grignard-Methode in Äther gut herstellen lassen, während sich die Verbindungen mit $n = 3$ zu Cyclopropan, die mit $n = 2$ zu Äthylen und MgBr_2 zersetzen und die Verbindung mit $n = 1$ wenig reaktiv ist. Von der Reihe $\text{ClMg} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{MgCl}$ ist bisher nur die Verbindung mit $n = 5$ (20% Ausbeute) beschrieben worden³⁾.

H. HARTMANN und Mitarbb.⁴⁾ hatten durch Reaktion von Acetylen-dimagnesiumbromid mit Diphenylchlorphosphin ein acetylenisches Diphosphin erhalten. Analog dazu stellten G. M. KOSOLAPOFF und R. F. STRUCK⁵⁾ aus Alkan-dimagnesiumbromiden die entsprechenden Bis-tert.-phosphinoxyde her. Da Phosphine und Phosphinoxyde hydrolysenresistent sind, konnte in diesen Fällen die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wäßrig erfolgen. Wesentlich schwieriger ist die Aufarbeitung von Grignard-Reaktionen, wenn dabei wasserfrei gearbeitet werden muß. Da Phosphonigsäureester sehr hydrolysen- und oxydationsempfindlich sind, außerdem von überschüssigem Grignard-Reagens sowie von Halogenverbindungen angegriffen werden, war bei der Herstellung von Diphosphoniten aus bifunktionellen Grignard-Verbindungen mit großen Schwierigkeiten zu rechnen.

1) M. SANDER, Chem. Ber. 93, 1220 [1960].

2) Quart. Rev. (chem. Soc., London) 11, 109 [1957].

3) J. W. OLDHAM und A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. [London] 1939, 201.

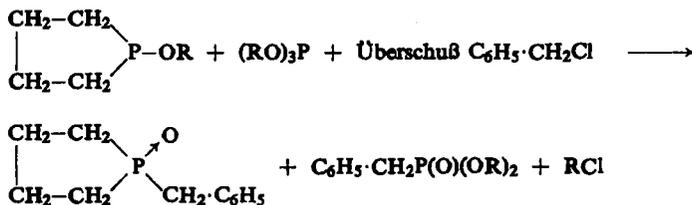
4) H. HARTMANN, C. BEERMANN und H. CZEMPIK, Z. anorg. allg. Chem. 287, 261 [1956].

5) J. chem. Soc. [London] 1959, 3950.

Durch Anwendung der bei der Herstellung von Mono-phosphoniten bewährten Methodik¹⁾ konnten wir die Grignard-Verbindungen $\text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{MgBr}$ und $\text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{MgBr}$ mit Dialkylchlorphosphiten im erwarteten Sinne umsetzen und erhielten bei wasserfreier Aufarbeitung die entsprechenden Bis-phosphonigsäureester in Ausbeuten von 20–50%. Als vorteilhaft erwies es sich dabei, die bei der Herstellung in Äther als schwere, ölige Schicht anfallenden bifunktionellen Grignard-Verbindungen zum vorgelegten Phosphorigesterchlorid zutropfen zu lassen. Als Nebenprodukte entstehen in allen Fällen Trialkylphosphite und nicht destillierbare phosphorhaltige Polymere.

Die Umsetzung von $\text{BrMg} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{MgBr}$ ergab fast kein Di-phosphonit, da dieses vom schmierig anfallenden Magnesiumsalz-Niederschlag zu stark gebunden wird. Da dieselbe Erscheinung auch bei der Herstellung von Phosphinigsäureestern aufgetreten war und dort durch die Verwendung der Grignard-Chloride umgangen werden konnte¹⁾, versuchten wir die Herstellung von $\text{ClMg} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{MgCl}$. In Diäthyl- oder Dibutyläther setzt sich nur ein Teil des Magnesiums mit 1,4-Dichlor-butan um, da die entstehende Grignard-Verbindung in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist und das Magnesium mit einer zähen Schicht überzieht. In Diäthylenglykoldimethyläther löst sich zwar in der Siedehitze (150°) der Großteil des Magnesiums, jedoch ergab die anschließende Umsetzung mit CO_2 nur etwa 20% der Ausbeute an Adipinsäure. Hingegen gelang die Herstellung von Tetramethylenmagnesiumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran (THF) in Ausbeuten von 85–90%. Die Grignard-Verbindung ist in viel THF löslich und kristallisiert daraus in der Kälte aus — wahrscheinlich als Solvat. Umsetzung mit Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden lieferte die entsprechenden Tetramethylen-di-phosphonite.

Hierbei treten als Nebenprodukte relativ wenig Polymere auf, während die Bildung von cyclischen Tetramethylen-phosphinigsäureestern nachgewiesen werden konnte. Diese konnten als solche nicht rein isoliert werden, da sie im selben Temperaturbereich wie die mitanfallenden Trialkylphosphite destillieren. Durch Umsetzung des „Vorlaufgemisches“ mit Benzylchlorid erhält man das cyclische Benzyl-tetramethylenphosphin-oxyd, das sich von den mitanfallenden Phosphonsäureestern durch Destillation, Kristallisation oder Verseifung trennen läßt.



Auch die Grignard-Verbindungen $\text{ClMg} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{MgCl}$ und $\text{ClMg} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{MgCl}$ ließen sich in Tetrahydrofuran — im Gegensatz zu Äther — glatt herstellen (ca. 90-proz. Umsatz). Sie sind entsprechend der längeren C-Kette noch besser löslich in THF als die Tetramethylenverbindung, fallen jedoch aus relativ konzentrierten Lösungen in der Kälte kristallin aus (wahrscheinlich Solvat-Kristalle). Unsere Hoff-

nung, daß diese Chloride höhere Ausbeuten an Diphosphoniten erbrächten als die entsprechenden Bromide, erfüllte sich jedoch nicht.

Die Umsetzung der verschiedenen bifunktionellen Grignard-Verbindungen mit tertiären Phosphiten $(RO)_3P$ ($R = CH_3, C_2H_5, iso-C_3H_7, n-C_4H_9$) ergab durchweg schlechtere Ausbeuten an Diphosphonit als die Umsetzung mit Chlorphosphiten (siehe Tabelle S. 479).

Die Hoffnung, die Verbindungen $ClMg \cdot [CH_2]_n \cdot MgCl$, $n = 1, 2$ und 3 , nach der Tetrahydrofuranmethode zu erhalten, erfüllte sich leider nicht. Weder Methylchlorid noch 1.3-Dichlor-propan reagierten mit Mg in THF; auch Aktivierung durch Jod oder C_2H_5MgBr blieb erfolglos. 1.2-Dichlor-äthan ließ sich mit einiger Mühe zur Reaktion bringen; hierbei trat jedoch Gasentwicklung (vorwiegend Äthylen) ein unter Ausfallen von $MgCl_2$. Die Umsetzung der niedrigen *Dibrom*-alkane mit Mg in THF verläuft nicht anders als in Äther. Aus Methylbromid entsteht quantitativ Äthylen und $MgBr_2$ (fällt als Solvat mit 2 THF aus), während die Hälfte des Magnesiums unverändert zurückbleibt. Aus 1.2-Dibrom-äthan erhielten wir 88% Äthylen, aus 1.3-Dibrom-propan 35% Cyclopropan neben 37% Grignard-Verbindung.

Bifunktionelle *aromatische* Grignard-Verbindungen ließen sich gemäß Literatur²⁾ bisher nur in schlechten Ausbeuten im Gemisch mit viel Monomagnesiumverbindung herstellen, wohl infolge der Schwerlöslichkeit der aromatischen Monomagnesiumverbindungen in Äther. RAMSDEN⁶⁾ beschrieb die glatte Bildung von Chlorarylmagnesiumchloriden aus Dichloraromaten in Tetrahydrofuran, was darauf schließen ließ, daß die Bildung der bifunktionellen Grignard-Verbindungen auch in THF nicht begünstigt ist. Wir konnten jedoch aus *m*- und *p*-Dibrombenzol in siedendem THF die entsprechenden Phenylen-di-magnesiumbromide in sehr guten Ausbeuten erhalten. Nur wenig Magnesium (<10%) blieb dabei ungelöst; die Grignard-Verbindungen fallen als pulvrige Niederschläge an, die auch mit viel THF nicht in Lösung gehen. Durch Titration wurden Umsätze von 85–95% ermittelt, Carbonisation gab nur Iso- bzw. Terephthalsäure und keine Brombenzoesäuren. Umsetzung mit Allylhalogeniden lieferte die Di-allyl-benzole, Umsetzung mit Trimethylchlorsilan die entsprechenden Di-silane. Hingegen mißlang die Isolierung aromatischer Di-phosphonite aus der Umsetzung mit Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid oder Triäthylphosphit. Die Ursache dürfte zum Teil darin liegen, daß die bromidhaltigen Magnesiumsalze in THF gut löslich sind und bei der notwendigen wasserfreien Aufarbeitung sich vom Reaktionsprodukt nur unvollständig abtrennen lassen. Phosphonite reagieren jedoch bei höheren Temperaturen mit Magnesiumhalogeniden, speziell mit $MgBr_2$ unter Abspaltung von Alkylhalogenid. Auch die Ausfällung der Magnesiumsalze als Pyridin-Komplex ist in THF nicht vollständig.

Versuche zur Herstellung von *p*-Phenylen-di-magnesiumchlorid aus *p*-Dichlorbenzol in THF ergaben stets als Hauptprodukt *p*-Chlorphenylmagnesiumchlorid. Im besten Fall konnten daneben 40% des Di-magnesiumchlorides erhalten werden, wie durch Carbonisierung und Trennung der Terephthalsäure von *p*-Chlorbenzoesäure gefunden wurde. Durch Umsetzung eines solchen Grignard-Gemisches mit Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid konnte nur *p*-Chlorphenylphosphonigsäure-diäthylester, $(p)Cl \cdot C_6H_4P(OC_2H_5)_2$, in geringen Ausbeuten erhalten werden. Aus *m*-Dichlorbenzol entsteht offensichtlich keine Dimagnesiumverbindung, da wir bei Carbonisation nur *m*-Chlorbenzoesäure fassen konnten.

⁶⁾ H. E. RAMSDEN und Mitarbb., J. org. Chemistry 22, 1202 [1957].

Wir versuchten fernerhin die Umsetzung von *p*-Phenylen-dilithium mit Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid. Abgesehen davon, daß wir statt der von GILMAN und Mitarbb.⁷⁾ beschriebenen Ausbeute von 88% lediglich 60% Terephthalsäure bei der Carbonisierung des Dilithiumbenzols erhielten, lieferte die Umsetzung der Lithiumverbindung mit Diäthylchlorphosphit eine Reihe verschiedener Siedefractionen mit verschiedenem Phosphor- und z. T. Bromgehalt, aus denen zwar etwas (*p*)Br·C₆H₄P(OC₂H₅)₂, jedoch kein Di-phosphonit isoliert werden konnte. Erwähnt sei, daß *p*-Phenylen-dilithium mit Erfolg zur Herstellung von bifunktionellen Organobor-⁸⁾ und Organozinnverbindungen⁹⁾ verwendet wurde.

Versuche, das Acetylendiphosphonit (C₂H₅O)₂P·C:C·P(OC₂H₅)₂ aus der Grignard-Verbindung BrMg·C:C·MgBr und Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid herzustellen, schlugen fehl, da die phosphororganischen Produkte quantitativ vom schmierigen Magnesiumsalz-Niederschlag inkludiert wurden. H. HARTMANN und C. BEERMANN beschrieben die Umsetzung von Natriumacetylid mit Organometalloidhalogeniden zu Acetylendisilanen, -stannanen, -stibinen, -phosphinoxyden usw.¹⁰⁾ Die versuchte Umsetzung von Diäthylchlorphosphit mit Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak scheiterte an der Ammonolyse zum Amidophosphit (C₂H₅O)₂PNH₂. Ausführung in Tetrahydrofuran und Dimethylformamid führte zu Harzen; in Benzol trat keine Reaktion ein. Umsetzung mit Acetylen in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat analog einer Patentschrift¹¹⁾ ergab tert.-Butyl-diäthylphosphit.

EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN DER BIS-PHOSPHONIGSÄUREESTER

Die hergestellten Di-phosphonite besitzen den unangenehmen Geruch der Phosphonite und sind ebenso leicht oxydierbar. Unter Ausschluß von Sauerstoff sind sie bis etwa 200° beständig, so daß man sie i. Vak. unzersetzt destillieren kann. Sie gehen alle von den Phosphonigsäureestern bekannten Reaktionen¹⁾ ein. Durch gelinde saure Hydrolyse lassen sich daraus die Halbestere RO(O)PH·[CH₂]_n·PH(O)OR herstellen, die sich ab etwa 120° zu zersetzen beginnen. Nur das niederste Glied dieser Reihe (n = 4, R = CH₃) konnte durch Destillation gereinigt werden, jedoch auch nur unter teilweiser Zersetzung. Für präparative Zwecke ist eine solche Reinigung jedoch meist nicht nötig, da die durch Eindampfen erhaltenen Rohprodukte bereits ziemlich einheitlich sind. Durch längeres Kochen mit Säuren lassen sich aus den Di-phosphoniten oder aus den Halbestern die entsprechenden Di-phosphonigsäuren HO(O)PH·[CH₂]_n·PH(O)OH gewinnen. Diese sind zum Unterschied von den aliphatischen monofunktionellen Phosphonigsäuren (Hydrogen-alkylphosphinsäuren) kristallin, was an die analoge Erscheinung bei Mono- und Dicarbonsäuren erinnert. Auch das von den Dicarbonsäuren her bekannte Alternieren des Schmelzpunktes ist bei den Di-phosphonigsäuren zu beobachten, wobei auch hier die Säuren mit gerader C-Anzahl höher schmelzen. Diese zweibasigen Säuren sind sehr resistent gegen Oxydation. So konnte nach 2stdg. Kochen von Hexamethylen-di-phosphonigsäure (*P,P'*-Dihydrogen-hexamethylen-di-phosphinsäure) mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd aus dem entstehenden Reaktionsgemisch etwa 20% dieser Säure unverändert zurückgewonnen werden. Wahrscheinlich werden die -PH(O)-Gruppen von Wasserstoffperoxyd nicht direkt zu -P(O)OH oxydiert, sondern die mehrfach beobachtete

7) H. GILMAN, W. LANGHAM und F. W. MOORE, J. Amer. chem. Soc. 62, 2330 [1940].

8) D. R. NIELSEN und W. E. McEWEN, J. Amer. chem. Soc. 79, 3081 [1957].

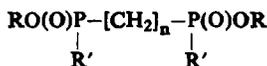
9) H. ZIMMER und H. G. MOSLÉ, Chem. Ber. 87, 1255 [1954].

10) H. HARTMANN und C. BEERMANN, D. A. S. 1062244.

11) H. HARTMANN und W. ESCHENBACH, D. A. S. 1061322.

Entstehung von Phosphon- oder Phosphinsäuren dürfte durch disproportionierende Zersetzung der PHO-Verbindungen zu PH- und P(O)OH-Verbindungen und Oxydation der PH-Verbindungen durch H_2O_2 verlaufen. In diesem Falle würde die unterschiedliche „Oxydationsbeständigkeit“ verschiedener PHO-Verbindungen lediglich eine Indikation für die unterschiedliche Disproportionierungsbeständigkeit sein. Unsere bisherigen Beobachtungen scheinen dies zu bestätigen, wir haben jedoch keine exakten Vergleichsversuche durchgeführt.

Umsetzung der Di-phosphonite mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden liefert die Di-phosphinate:



Über die Umsetzung mit Dihalogenverbindungen zu linearen Polyphosphinaten wird an anderer Stelle berichtet werden. Reduktion der Di-phosphonite mit Lithiumalanat führt zu den äußerst oxydationsempfindlichen primären Di-phosphinen $H_2P \cdot [CH_2]_n \cdot PH_2$, Umsetzung mit PCl_3 zu den Bis-dichlorphosphinen $Cl_2P \cdot [CH_2]_n \cdot PCl_2$. Durch Umesterung mit Alkoholen lassen sich die Estergruppen austauschen. Auf diese Weise kann man eine Reihe verschiedener Ester gewinnen, ohne die verschiedenen Phosphorigsäure-diester-chloride herstellen zu müssen.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages der ARMSTRONG CORK COMPANY, Lancaster/Penn., 1958—1960, durchgeführt, und es sei dieser Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung an dieser Stelle gedankt. An der experimentellen Durchführung waren zeitweilig die Herren NORBERT MEYER, GERHARD JÄGER und MANFRED SCHMIDT beteiligt.

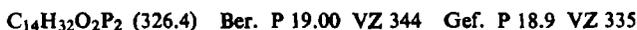
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Di-phosphoniten

Methode A, aus $BrMg \cdot [CH_2]_n \cdot MgBr$ in Diäthyläther

Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]: Zu 73 g (3 Mol) Magnesiumspänen in 500 ccm Äther wurden 10 g 1.6-Dibrom-hexan sowie etwas Jod zugegeben und die Grignard-Reaktion durch leichtes Erwärmen in Gang gebracht. Weitere 356 g Dibromhexan und 800 ccm Äther ließ man unter Rühren und Kühlung bei ca. 10° im Laufe von 5 Stdn. zutropfen, anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. auf 35° erwärmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die schwere Schicht (dunkles Öl) durch einen Heber in ein graduiertes Gefäß übergeführt. Eine gemessene Probe des Öles wurde mit Salzsäure titriert und ergab das Vorliegen von 2.34 Grignard-Äquivv., entspr. 1.17 Mol $BrMg \cdot [CH_2]_6 \cdot MgBr$ (78% d. Th.).

Zu einer Lösung von 390 g (2.34 Mol) *Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid* in 2 l Äther ließ man die Grignard-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 6 Stdn. unter Rühren zutropfen, wobei sich ein pulvrig-voluminöser Niederschlag bildete. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 Stde. wurde der Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Es wurden 65 g Vorlauf, Sdp.₁₅ $50-70^\circ$, n_D^{20} 1.414, erhalten, der vorwiegend aus Triäthylphosphit bestand. Der Hauptlauf (230 g, Sdp.₅ $180-190^\circ$, n_D^{20} 1.456) wurde nochmals über eine 10-cm-Raschig-Kolonnen rektifiziert. Sdp._{0.02} $115-120^\circ$, n_D^{20} 1.4590. Ausb. 180 g (47% d. Th.).



Zum Konstitutionsbeweis wurde eine Probe mit überschüssigem *Benzylchlorid* erwärmt, bis kein Äthylchlorid mehr abgespalten wurde, und das überschüssige Benzylchlorid abdestil-

liert. Der entstandene *P.P'*-Dibenzyl-hexamethylen-bis-[phosphinsäure-äthylester] wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 96–101°.

$C_{24}H_{36}O_4P_2$ (450.5) Ber. P 13.75 Gef. P 13.75

Verseifung dieses Esters mit konz. Salzsäure, Umfällung des Produktes aus Natronlauge und Umkristallisation aus Äthanol ergab *P.P'*-Dibenzyl-hexamethylen-di-phosphinsäure, Schmp. 208–212°.

$C_{20}H_{28}O_4P_2$ (394.4) Ber. P 15.71 SZ 284 Gef. P 15.2 SZ 280

Bei Verwendung von Triäthylphosphit anstatt Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid wurde eine wie oben bereitete und abgetrennte Grignard-Lösung (0.42 Äquivv.) zu einer Lösung von 100 g Triäthylphosphit in 400 ccm Äther und 80 ccm Benzol bei 45° zugegeben und 2 Stdn. bei dieser Temperatur nachgerührt. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 18 g (26% d. Th.) Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester], Sdp.₂ 160°, n_D^{20} 1.4620.

Methode B, aus CIMg·[CH₂]_n·MgCl in Tetrahydrofuran (THF)

Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]: 28.8 g (1.2 Mol) Magnesiumpulver, 200 ccm THF, 5 g 1.4-Dichlor-butan und etwas Jod wurden unter Rückfluß erwärmt, bis die Reaktion begann. Dann ließ man weitere 66.2 g Dichlorbutan in 100 ccm THF zum siedenden Reaktionsgemisch langsam zutropfen. Anschließend wurde mit weiteren 200 ccm THF verdünnt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die resultierende dunkle Lösung enthielt gemäß Titration 1.05 Grignard-Äquivv. (88% d. Th.). 2 g Magnesium blieben ungelöst zurück, von denen abgegossen wurde. Die Grignard-Lösung ließ man einer Lösung von 164 g (1.05 Mol) Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid in 800 ccm Äther bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stdn. zutropfen, wobei sofort ein weißer, pulveriger Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand i. Vak. destilliert. 45.2 g gingen bei 20 Torr bei 40–60° über (Vorlauf), 47.8 g gingen bei 120–130° über (rohes Di-phosphonit). Diese Fraktion wurde über einer 15-cm-Raschig-Kolonnen rektifiziert. Sdp.₂ 135–137°, n_D^{20} 1.4604. Ausb. 41 g (27% d. Th.).

$C_{12}H_{28}O_4P_2$ (298.3) Ber. P 20.77 Gef. P 20.7

P-Benzyl-cyclotetramethylenphosphinoxid (1-Benzyl-phospholan-P-oxyd): Der Vorlauf des obigen Versuches wurde fraktioniert destilliert:

Frakt. 1, Sdp.₂₅ 78–81°, 22 g, n_D^{20} 1.4368, P = 19.5%

Frakt. 2, Sdp.₂₅ 82–86°, 11.3 g, n_D^{20} 1.4240, P = 18.65%

Frakt. 3, Sdp.₂₅ 87–125°, 9.5 g, n_D^{20} 1.4164, P = 18.5% (Triäthylphosphit)

Frakt. 1 wurde über einer Drehbandkolonne rektifiziert. Die niederste Fraktion (Sdp.₁₁ 40–41°, 6.6 g, n_D^{20} 1.4550, P = 21.35%) wurde mit 7 g Benzylchlorid erwärmt. Bei 100° trat Reaktion unter Abspaltung von Äthylchlorid ein. Das Reaktionsgemisch wurde bis 135° erwärmt – 2.3 g Äthylchlorid wurden in der Vorlage erhalten – und anschließend i. Vak. destilliert. Der Hauptlauf (Sdp._{0.1} 153°, 5.6 g) erstarrte kristallin und wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 75–79°, hygroskopisch, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_{11}H_{15}OP$ (194.2) Ber. P 15.95 VZ 0 Gef. P 15.75 VZ 4

Methode C, Umesterung von Di-phosphoniten

Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-dibutylester]: 29.8 g (0.1 Mol) des Tetraäthylesters und 51.8 g *n*-Butanol (0.7 Mol) wurden 5 Stdn. auf 115–130° erhitzt, wobei 15.3 g Äthanol über eine kurze Kolonne abdestillierten. Destillation des Reaktionsgemisches ergab 32.8 g (80% d. Th.) vom Sdp.₁ 188–193°, n_D^{20} 1.4610.

Die nach diesen drei Methoden hergestellten Di-phosphonite sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Herstellung und Eigenschaften von Bis-phosphonigsäureestern $(RO)_2P \cdot [CH_2]_n \cdot P(OR)_2$

R =	Herstellung nach Methode	unter wend. von	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C/Torr	n_D^{20} /°C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. P	Gef. P
n = 4	CH ₃	B	18.5	87 – 89/1	1.4693/22	C ₈ H ₂₀ O ₄ P ₂	25.58	25.2
		B	<10			(242.2)		
	C ₂ H ₅	B	26	135 – 137/2	1.4604/20	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ P ₂	20.77	20.7
		A	<10			(298.3)		
	n-C ₃ H ₇	C	76	137 – 140/1	1.4630/16	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ P ₂	17.89	17.75
		C	95	132 – 135/1	1.4515/21	(354.4)	17.89	17.8
iso-C ₃ H ₇	B	<10						
n-C ₄ H ₉	C	80	188 – 193/1	1.4610/20	C ₂₀ H ₄₄ O ₄ P ₂	15.10	15.2	
						(410.5)		
n = 5	C ₂ H ₅	A	40	154 – 160/3	1.4568/21	C ₁₃ H ₃₀ O ₄ P ₂	19.84	19.2
		B	42			(312.3)		
n = 6	CH ₃	A	23	128 – 132/1.5	1.4704/21	C ₁₀ H ₂₄ O ₄ P ₂	22.93	23.2
						(270.3)		
	C ₂ H ₅	A	47	115 – 120/0.02	1.4590/20	C ₁₄ H ₃₂ O ₄ P ₂	19.00	18.9
		A	15	160 – 163/2		(326.4)		
	n-C ₃ H ₇	B	41	138 – 145/0.3	1.4595/22	C ₁₈ H ₄₀ O ₄ P ₂	16.20	16.0
		C	74	155 – 160/0.5	1.4515/22	(382.5)	16.20	16.2
iso-C ₃ H ₇	C	60	155 – 157/2	1.4575/25	C ₂₂ H ₄₈ O ₄ P ₂	14.13	13.8	
n-C ₄ H ₉	A	12	192 – 195/0.1		(438.6)			

Aromatische bifunktionelle Grignard-Verbindungen

p-Phenylen-di-magnesiumbromid: Zu 24 g (1.0 Mol) Magnesiumpulver in 500 ccm THF wurde ein kleiner Teil einer Lösung von 118 g (0.5 Mol) *p*-Dibrombenzol in 250 ccm THF sowie einige Jod-Kristalle zugegeben und die Reaktion durch kurzes Erwärmen eingeleitet. Nach Zugabe der übrigen Dibrombenzollösung wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die entstandene grau-weiße Suspension enthielt gemäß alkalimetrischer Titration 0.91 Grignard-Äquivv. (91% d. Th.).

Ein kleinerer Teil (17%) dieser Suspension wurde durch Zugabe von fester Kohlensäure carbonisiert, anschließend wurde in der Siedehitze noch 30 Min. gasförmiges CO₂ eingeleitet. Der Großteil des Lösungsmittels wurde durch Destillation entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde in 2 *n* NaOH aufgenommen, die alkalische Lösung filtriert und das Filtrat angesäuert. Die ausgefallene Rohsäure wurde abfiltriert, getrocknet und mehrmals mit Äther ausgekocht. Die verbleibende Substanz war löslich in Alkohol, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln, schmolz nicht bis 300° und war frei von Halogen. SZ gef. 669, ber. für Terephthalsäure 675. Ausb. 10.1 g = 80%, ber. auf titrierten Grignard-Gehalt der Suspension. Den Rest der Grignard-Suspension (83%) ließ man zu 117 g (0.74 Mol) Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid in 500 ccm THF zutropfen. Trotz deutlicher Wärmetönung fiel dabei kein Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde auf etwa ein Viertel ihres Volumens eingeeengt. Über Nacht kristallisierte ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Magnesiumsalz aus. Es enthielt 0.11 Mol MgBr₂, 0.16 Mol MgCl₂ und 0.53 Mol THF, was 38% der erwarteten Magnesiumsalzmenge entsprach. Ein Teil des Filtrates wurde eingedampft. Beim Versuch, den Rückstand zu destillieren, trat bei 160° Zersetzung ein unter Bildung eines festen Harzes, das Phosphor, Magnesium, Chlor, Brom und Solvat-THF enthielt und in Wasser löslich war. Ein anderer Teil des Filtrates wurde mit Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise versetzt, bis kein Kristallinat (Mg-Salz-Pyr-Komplex) mehr ausfiel. Nach Filtration wurde die Lösung eingedampft. Beim Destillierversuch gingen ca. 30% völlig uneinheitlich (Sdp.₅ 90–170°) über, die Hauptmenge erstarrte zu einem festen, weitgehend wasserlöslichen Harz, das Phosphor, Magnesium und Halogen enthielt.

p-Phenylen-bis-trimethylsilan: Eine wie oben aus 0.15 Mol *p*-Dibrombenzol und 0.3 Mol Magnesium hergestellte Grignard-Lösung (titrierter Gehalt 0.28 Grignard-Äquivv.) wurde mit 32.6 g Trimethylchlorsilan (0.3 Mol) versetzt. Anschließend wurde 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit verd. Salzsäure versetzt, die organische Schicht eingedampft, der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 18 g (58% d. Th.). Sdp.₁₂ 125°, lange Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 91–92° (Lit.¹²): 88°).



p-Diallylbenzol: Eine wie oben hergestellte Grignard-Lösung aus 70.8 g (0.3 Mol) *p*-Dibrombenzol und 15 g (0.62 Mol) Magnesiumspänen (titrierter Gehalt 0.53 Grignard-Äquivv.) wurde unter Rühren mit 72.5 g (0.6 Mol) Allylbromid tropfenweise umgesetzt; anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure versetzt, die organische Schicht eingedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 19 g (45%, bez. auf titrierten Grignard-Gehalt). Sdp.₁₆ 99–101°, n_D^{20} 1.5185 (Lit.¹³): Sdp.₁₀ 87–88°, n_D^{20} 1.5150). JZ ber. 322, Gef. 316.

m-Phenylen-di-magnesiumbromid: Analog der *p*-Verbindung aus 2.4 g (0.1 Mol) Magnesiumpulver in 50 ccm THF und 11.8 g (0.05 Mol) *m*-Dibrombenzol in 25 ccm THF bei Siedetem-

¹²) H. A. CLARK und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 73, 3800 [1951].

¹³) R. J. LEWINA, L. J. KARELOWA und I. A. ELJASCHBERG, Z. allg. Chem. (USSR) 10, 913 [1940]; ref. C. A. 35, 2479 [1941].

peratur. Titration der Suspension zeigte einen Gehalt von 0.095 Grignard-Äquiv.; Carbonisierung (wie bei der *p*-Verbindung beschrieben) ergab 5.2 g umgefällte Carbonsäure, nach Auskochen mit Äther 4.9 g (62%) reine Isophthalsäure, Schmp. 342°. Ein zweiter Ansatz derselben Größe wurde mit 0.1 Mol Phosphorigsäure-diäthylester-chlorid in 100 ccm THF umgesetzt. Aus der klaren Reaktionslösung wurde durch mehrmaliges Einengen und Ausfrieren der Hauptteil des Magnesiums entfernt. Beim Destillieren des Eindampfstes gingen nur 0.8 g Destillat (Sdp.₃ 40–90°) über, während 14 g eines harzig-festen Rückstandes hinterblieben, der 14.95% P, 12.6% Cl + Br und 58% Mg enthielt. Der Rückstand wurde mit konz. Salzsäure gekocht, mit H₂O₂ oxydiert, und alle in Lauge unlöslichen Anteile entfernt. Es gelang jedoch nicht, eine kristalline Phosphonsäure zu isolieren (zähe Schmierer).

Ein anderer Grignard-Ansatz aus 0.1 Mol *m*-Dibrombenzol (titrierter Grignard-Gehalt: 0.188 Äquiv.) wurde mit 20.5 g (0.19 Mol) *Trimethylchlorosilan* umgesetzt und, wie bei der *p*-Verbindung beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden 6.5 g *m*-Phenylen-bis-trimethylsilan erhalten. Sdp.₂ 95°, n_D^{20} 1.9869 (Lit.¹²): Sdp.₂₂ 112°, n_D^{25} 1.4867). Ausb. 30% d. Th.

Reaktionen mit Di-phosphoniten

Hydrolyse zu Halbestern

Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-monoäthylester] (*P,P'*-Dihydrogen-hexamethylen-bis-[phosphinsäure-äthylester]): 10.8 g *Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]* wurden mit 10 ccm Wasser und 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden war (1–2 Min.). Die Lösung wurde i. Vak. am Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb ein farbloses, klares Öl. Ausb. quantitativ.



Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-monoäthylester] (*P,P'*-Dihydrogen-tetramethylen-bis-[phosphinsäure-äthylester]): Analog aus 14.9 g *Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]* und 15 ccm 5-proz. Salzsäure. Farblose Flüssigkeit als Eindampfst.



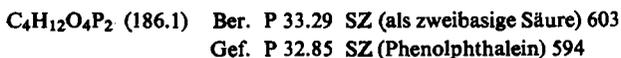
Ein Destillierversuch bei 1 Torr führte zur Zersetzung zu 50% zähem Harz (reagiert sauer), 36% Destillat von leichtem Phosphingeruch (Sdp.₁ 115–150°, P = 30.3%) und 12.5% Kondensat in der Kältefalle (besteht vorwiegend aus Äthanol).

Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-monomethylester] (*P,P'*-Dihydrogen-tetramethylen-bis-[phosphinsäure-methylester]): Analog aus 13.1 g *Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-dimethylester]* und 15 ccm 5-proz. Salzsäure. Der Eindampfst wurde bei 1 Torr destilliert, wobei sich ein Teil zersetzte. Erhalten wurde 3.25 g Destillat vom Sdp.₁ 65–150°, nach Rektifizierung 1.65 g vom Sdp.₁ 108–115°, n_D^{25} 1.4732.



Hydrolyse zu Di-phosphonigsäuren (*P,P'*-Dihydrogen-di-phosphinsäuren)

Tetramethylen-di-phosphonigsäure (*P,P'*-Dihydrogen-tetramethylen-di-phosphinsäure): 14.9 g *Tetraäthylester* wurden mit 20 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Die erhaltene Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 122–124°. Ausb. 7.4 g (80% d. Th.).



Pentamethylen-di-phosphonigsäure (*P,P'*-Dihydrogen-pentamethylen-di-phosphinsäure): Analog aus 7.8 g *Pentamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]*. Schmp. (aus Äthanol/Äther) 61–63°. Ausb. 4 g (80% d. Th.).



Hexamethylen-di-phosphonigsäure (*P. P'*-Dihydrogen-hexamethylen-di-phosphinsäure): Analog aus 16.3 g *Tetraäthylester*, Schmp. 84–86° (aus Äthanol/Äther), Ausb. 7.8 g (73% d. Th.).

$C_6H_{16}O_4P_2$ (214.2) Ber. P 28.93 SZ 524 Gef. P 29.1 SZ 515

Tetramethylen-di-phosphonsäure: 2.3 g *Tetramethylen-di-phosphonigsäure* wurden mit 10 ccm ca. 20-proz. *Wasserstoffperoxyd* 30 Min. gekocht, die erhaltene Lösung i. Vak. eingedampft, der feste Rückstand in 20 ccm Wasser aufgenommen und nochmals i. Vak. eingedampft. Die rohe Di-phosphonsäure wurde dreimal aus Methanol/Äther umkristallisiert, Ausb. 0.5 g. Schmp. 190–195°.

$C_4H_{12}O_6P_2$ (218.1) Ber. P 28.41 SZ (als vierbasige Säure) 1029
Gef. P 28.0 SZ (Thymolphthalein) 703

Reduktion zu Di-phosphinen

Tetramethylen-di-phosphin: Zu 7.6 g Lithiumalanat in 100 ccm Äther ließ man 29.8 g *Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]* unter Rühren bei ca. 5° zutropfen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten wurde zuerst mit 20 ccm Wasser, dann mit 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt. Die Ätherschicht wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, der Rückstand i. Vak. über eine Füllkörperkolonne destilliert. Erhalten wurden 5.1 g vom Sdp.₁₃ 57–58°, n_D^{20} 1.5287, raucht an der Luft und entzündet sich auf Filterpapier. Ausb. 42% d. Th.

$C_4H_{12}P_2$ (122.1) Ber. P 50.74 Gef. P 48.8

Hexamethylen-di-phosphin: Analog aus 7.6 g $LiAlH_4$ und 32.6 g *Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]*. Sdp.₁ 78°, n_D^{20} 1.5058, Ausb. 10 g (66% d. Th.).

$C_6H_{16}P_2$ (150.1) Ber. P 41.26 Gef. P 39.2

Chlorierung zu Bis-dichlorphosphinen

Tetramethylen-bis-dichlorphosphin: Zu einer Lösung von 86 g *Phosphortrichlorid* in 200 ccm Äther ließ man 23.6 g *Tetramethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]* bei 0–5° zutropfen. Anschließend wurde die Reaktionslösung mehrere Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Aus dem Filtrat wurde der Äther bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 25.6 g PCl_3 (Sdp.₈₀ 23–45°) und 26.5 g *Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid* (Sdp.₈₀ 45–53°) ging das Produkt vom Sdp._{2,5} 119–123° über. Ausb. 8.1 g (39.5% d. Th.).

Hexamethylen-bis-dichlorphosphin: Analog aus 110 g PCl_3 und 32.6 g *Hexamethylen-bis-[phosphonigsäure-diäthylester]*. Sdp.₁ 138–141°, Ausb. 9.3 g (32% d. Th.).

$C_6H_{12}Cl_4P_2$ (287.9) Ber. Cl 49.26 Gef. Cl 47.5