

ERWIN STEININGER<sup>1)</sup>

## Über die Herstellung von Bis-phosphinigsäureestern und anderer Bis-phosphorverbindungen

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

(Eingegangen am 20. Juni 1963)

Aus bifunktionellen aliphatischen Grignard-Verbindungen und Phosphonigsäure-esterchloriden werden Oligomethylen-bis-phosphinigsäureester, aus *p*-Phenylen-dilithium und Dimethylamino-chlorphosphinen *P,P'*-Bis-[dimethylamino]-*p*-phenylen-diphosphine gewonnen, deren Äthanolyse zu *p*-Phenylen-bis-phosphiniten führt. — Die Chlorierung sekundärer Benzyl- und *p*-Xylylen-phosphine wird durch ein verbessertes Verfahren ermöglicht. *p*-Xylylen-bis-phosphinite waren nicht rein erhältlich. Als Zwischenverbindungen bzw. Modellsbstanzten werden einige neue sekundäre Phosphine und Diphosphine, Chlorphosphine und Bis-chlorphosphine, Bis-dimethylaminophosphine, Phosphinsäureester und Bis-phosphinsäureester hergestellt. Ferner werden Benzyl-phosphinigsäureester, bis-tertiäre und erstmalig bis-sekundäre Phosphinoxide erhalten.

Im Anschluß an Arbeiten über Bis-phosphonigsäureester und aus diesen durch Arbusow-Reaktion erhaltene Polyphosphinsäureester<sup>2)</sup> wurden die bisher unbekanntenen Bis-phosphinigsäureester II untersucht.

Phosphinigsäureester sind durch Alkoholyse von Monohalogenphosphinen<sup>3)</sup> oder durch Reaktion von Phosphorigsäureester-dichloriden mit Grignard-Verbindungen<sup>4)</sup> erhältlich.

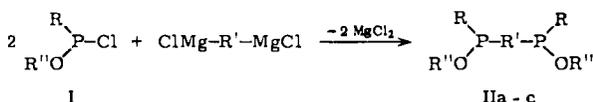
Wir haben die nachstehend beschriebenen Wege zur Darstellung von Bis-phosphinigsäureestern II studiert.

### A. BIS-PHOSPHINIGSÄUREESTER AUS PHOSPHONIGSÄUREESTER-CHLORIDEN UND BIFUNKTIONELLEN GRIGNARD-VERBINDUNGEN

Bis-phosphonigsäureester lassen sich aus Chlorphosphiten und bifunktionellen Grignard-Verbindungen herstellen<sup>2)</sup>.

- 
- 1) Unter experimenteller Mitarbeit von MANFRED SCHMIDT, GÜNTHER BRAUN und KLAUS-DIETER MELCHER.
  - 2) M. SANDER, Chem. Ber. **95**, 473 [1962]; Makromolekulare Chem. **55**, 191 [1962].
  - 3) B. A. ARBUSOW und N. I. RISPOLOSHENSKI, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 291 [1953], C. A. **48**, 7540f [1954]; VIRGINIA CAROLINA CHEM. CORP. (Erf. C. L. HAROWITZ), Amer. Pat. 2903475 [1959], C. A. **54**, 2169f [1960]; FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. R. SCHLIEBS), Dtsch. Bundes-Pat. 1088955 [1960], C. A. **55**, 27215e [1961].
  - 4) M. SANDER, Chem. Ber. **93**, 1220 [1960]; M. J. KABATSCNIK und E. N. ZWETKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **135**, 323 [1960], C. A. **55**, 14288f [1961].

Um auf analogem Wege zu Bis-phosphinigsäureestern gemäß



I

IIa - c

a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>c: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

zu gelangen, fehlten zunächst die hierfür benötigten Phosphonigsäureester-chloride I. Über die einfache Herstellung dieser Verbindungen durch Äquilibrierung von Dichlorphosphinen mit Phosphonigsäureestern haben wir kürzlich berichtet<sup>5)</sup>:



Die erhaltenen Esterchloride I ergaben mit aliphatischen bifunktionellen Grignard-Verbindungen die gewünschten Bis-phosphonigsäureester II.

Die Grignard-Verbindungen wurden in Tetrahydrofuran hergestellt und zur eiskalten Lösung von I getropft, um zu verhindern, daß auch die Alkoxygruppe in Reaktion trat.

Wegen der Hydrolysenempfindlichkeit der Bis-phosphinigsäureester kann nicht im Wäßrigen aufgearbeitet werden; es empfiehlt sich daher die Verwendung der Grignard-Chloride, da das dabei entstehende Magnesiumchlorid spätestens nach einigen Stunden Rührens gut filtrierbar anfällt. Aus dem Filtrat lassen sich die Bis-phosphinite durch Vakuumdestillation in 33–45-proz. Ausbeute gewinnen.

Versuche, auf diesem Weg auch *p*-Phenylen-bis-phosphinigsäureester (II, R' = (*p*)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) herzustellen, blieben ohne Erfolg. Zwar reagierten Phosphonigsäureester-chloride I mit *p*-Phenylen-bis-magnesiumbromid in Tetrahydrofuran<sup>2)</sup>, aber bei der destillativen Aufarbeitung wurde keine einheitliche Verbindung isoliert.

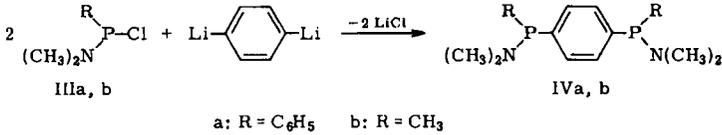
Da *p*-Phenylen-dilithium in größerer Reinheit herstellbar ist und auch schon erfolgreich zur Synthese von *p*-Phenylen-bis-phosphorverbindungen verwendet wurde<sup>6)</sup>, versuchten wir, auch dieses mit I umzusetzen. Bei –60° erfolgte in Petroläther keine Umsetzung; nach Zugabe von Äther war eine exotherme Reaktion zu bemerken, jedoch ließ sich kein reines Produkt isolieren. Bei Destillationsversuchen wurde stets ein Gemisch niedrigsiedender Verbindungen neben viel nicht destillierbarem viskosem Rückstand erhalten. Offensichtlich ist die Lithiumverbindung so reaktiv, daß sie nicht nur selektiv mit dem Chlor von I reagiert, sondern auch die Alkoxygruppe angreift.

#### B. BIS-PHOSPHINIGSÄUREESTER AUS AMINOCHLORPHOSPHINEN UND *p*-PHENYLEN-DILITHIUM

E. M. EVLETH und Mitarbb.<sup>6)</sup> berichteten kürzlich über die Umsetzung von Bis-[dimethylamino]-chlorphosphin mit *p*-Phenylen-dilithium zu *P.P.P.P'*-Tetrakis-[dimethylamino]-*p*-phenylen-diphosphin. Bei Verwendung von Dimethylamino-alkyl- oder -aryl-chlorphosphin erhielten wir die entsprechenden *P.P'*-Bis-[dimethylamino]-*p*-phenylen-diphosphine.

<sup>5)</sup> E. STEININGER, Chem. Ber. 95, 2993 [1962].

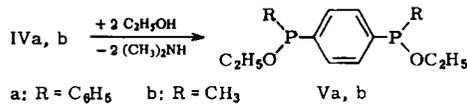
<sup>6)</sup> E. M. EVLETH, L. V. DE FREEMAN und R. I. WAGNER, J. org. Chemistry 27, 2192 [1962].



Wir stellten Dimethylamino-phenyl-chlorphosphin (IIIa) und Dimethylamino-methyl-chlorphosphin (IIIb)<sup>6,7</sup> her und setzten es in der gleichen Weise mit *p*-Phenylen-dilithium um, wie EVLETH<sup>6</sup> Bis-[dimethylamino]-chlorphosphin zur Reaktion brachte. IVa wurde nach dem Einengen der Reaktionslösung kristallin, IVb durch Hochvakuumdestillation als Flüssigkeit erhalten.

Die Umsetzung von IVa bzw. IVb mit HCl, welche für einige andere Aminophosphine beschrieben ist<sup>6-8</sup>, sollte zu *P,P'*-Dichlor-*P,P'*-diphenyl (bzw. dimethyl)-*p*-phenylen-diphosphin und durch Veresterung dieser Verbindungen zu den entsprechenden Bis-[phosphinigsäure-äthylestern] Va bzw. Vb führen; es waren aber keine reinen Produkte erhältlich.

Nach einer russischen Arbeit<sup>9</sup>) lassen sich Dialkylaminogruppen am dreiwertigen Phosphor in siedenden Alkoholen gegen Alkoxygruppen ersetzen. Dieser einfache Weg ermöglichte es uns, die gewünschten *p*-Phenylen-bis-phosphinigsäureester Va und Vb herzustellen.

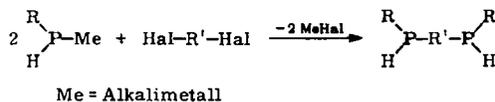


Hierfür sind lange Reaktionszeiten erforderlich, da die Umsetzung nur sehr langsam verläuft und ein größerer Reststickstoffgehalt des Rohproduktes eine Destillation ohne starke Zersetzung unmöglich macht.

Die entsprechenden *p*-Xylylenverbindungen sind auf den beiden aufgezeigten Wegen nicht erhältlich.

### C. BIS-PHOSPHINIGSÄUREESTER ÜBER BIS-CHLORPHOSPHINE

Die erste Reaktionsstufe zur Herstellung von Bis-phosphinigsäureestern, deren Kohlenwasserstoffbrücken keine Di-Metall-Verbindungen bilden, umfaßte die Verknüpfung der beiden Phosphorgruppen mit der Dihalogenverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:



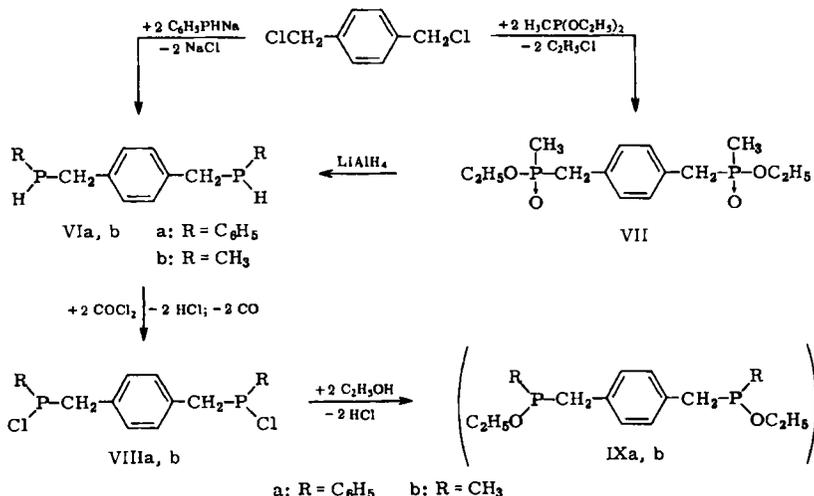
7) H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. 96, 1109 [1963].

8) A. G. BURG und P. J. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 [1958]; K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 [1959].

9) K. A. PETROV und Mitarbb., J. allg. Chem. (russ.) 31, 2377 [1961]; engl. Ausgabe, J. Gen. Chem. USSR 31, 2214 [1961].

Hierbei muß an Phosphor mindestens ein Substituent gebunden sein, der neben dem Metall beständig ist, mit dem Halogenkohlenwasserstoff nicht reagiert und sich anschließend in die Alkoxygruppe überführen läßt. Es kommt also im wesentlichen wohl nur Wasserstoff in Frage. Einige bis-sekundäre Phosphine sind bekannt<sup>10)</sup>. Wir haben zwei Wege zur Darstellung bis-sekundärer Phosphine beschritten.

Zur Herstellung der *P,P'*-Dimethylverbindung VIb reduzierten wir den Bis-phosphinigsäureester VII, da Methylphosphin unangenehm zu handhaben ist. VII ist aus Methan-phosphonigsäure-diäthylester und *p*-Xylylendichlorid leicht erhältlich.



Die Reduktion von VII mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das bis-sekundäre Phosphin VIb in einer Ausbeute von 35%.

Die Umsetzung von Natrium-phenylphosphid mit *p*-Xylylendichlorid lieferte VIa in 75-proz. Ausbeute. Die entsprechende Reaktion mit 1,6-Dibrom-hexan ergab *P,P'*-Diphenyl-hexamethylen-diphosphin in 57-proz. Ausbeute.

2,2-Dimethyl-propan-1,3-diphosphine wurden auf keinem der beiden Wege erhalten. Während 1,3-Dibrom-2,2-dimethyl-propan mit Phosphoniten keine Arbusow-Reaktion einging (selbst nach Erhitzen auf 200° wurden die Ausgangsverbindungen unverändert zurückgewonnen), dürfte bei der Reaktion mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-phenylphosphid eine Unmetallierung eingetreten sein, wie sie K. ISSLEIB und Mitarbb.<sup>10b)</sup> schon bei anderen Dihalogenalkanen beobachtet haben. Es wurde jedenfalls keine einheitliche Verbindung erhalten. Interessant ist, daß Propan-1,3-diphosphine auf diesem Wege leicht zugänglich sind<sup>10b)</sup>.

Die Chlorierung bis-sekundärer Phosphine nach C. WALLING<sup>11)</sup> mittels Chlors gelang nicht. Auch in Modellversuchen an einfachen, sekundären Phosphinen konnten wir die Angaben von WALLING<sup>11)</sup> nicht reproduzieren. A. MICHAELIS und

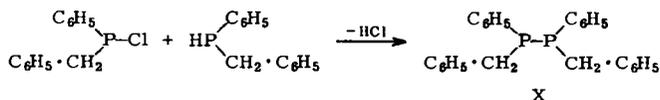
10a) C. H. HITCHCOCK und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1958, 2081; b) K. ISSLEIB und Mitarbb., Chem. Ber. 94, 107, 2656, 2664 [1961]; 96, 279 [1963].

11) E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Amer. Pat. 2437798 [1948], C. A. 42, 4199c [1948].

F. DITTLER<sup>12)</sup> beschrieben die Chlorierung primärer Phosphine mit Phosgen, eine Methode, die neuerdings von W. A. HENDERSON und Mitarbb.<sup>13)</sup> ausgebaut und auch zur Herstellung von Monochlorphosphinen verwendet wurde:



Am *P.P'*-Diphenyl-hexamethylen-diphosphin sowie an einfachen Modells-substanzen, wie z. B. Äthyl-phenyl-phosphin, konnten wir die Brauchbarkeit dieser Methode bestätigen. *p*-Xylylen-diphosphine ließen sich zunächst nicht chlorieren. Es entstanden Produkte mit wesentlich zu niedrigem Chlorgehalt. Daraufhin haben wir diese Chlorierung am einfacheren, aber bezüglich der Reaktivität des Phosphors vergleichbaren Phenyl-benzyl- und Methyl-benzyl-phosphin studiert. Die Einwirkung von Phosgen auf Phenyl-benzyl-phosphin bei  $-30^\circ$  ergab nicht das entsprechende Chlorphosphin, sondern *P.P'*-Diphenyl-*P.P'*-dibenzyl-biphosphin (X). Dessen Bildung wird verständlich, wenn man annimmt, daß das primär entstehende Chlorphosphin durch den induktiven Effekt des Benzylrestes so reaktionsfähig ist, daß es selbst bei  $-30^\circ$  die von anderen Phosphinen her bekannte<sup>14)</sup>, aber erst bei höheren Temperaturen eintretende Kondensation mit noch vorhandenem sekundären Phosphin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eingeht:



Die Konstitution von X wurde durch Synthese, entsprechend obiger Gleichung, bewiesen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte waren identisch, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Anscheinend verhindert die *p*-Xylylengruppe, analog dem Benzylrest, die Bildung der Chlorphosphine.

Die Chlorierung der Benzylphosphine bzw. *p*-Xylylen-diphosphine mittels Phosgen, gelang schließlich dadurch, daß die benötigte Menge Phosgen flüssig vorgelegt und das Phosphin in Lösung bei  $-30^\circ$  eingetropfelt wurde. Die Ausbeuten lagen bei den destillierbaren Benzylverbindungen bei 60–65%. Die *p*-Xylylenverbindungen VIIIa und VIIIb ließen sich nicht destillieren und wurden nur roh als Rückstand gewonnen.

Die Umsetzung von Methyl-benzyl-chlorphosphin, Phenyl-benzyl-chlorphosphin sowie von *P.P'*-Dichlor-*P.P'*-diphenyl-hexamethylen-diphosphin mit Äthanol in Petroläther in Gegenwart von Pyridin zu den entsprechenden Phosphinigsäure-äthylestern verlief glatt. Schwierigkeiten traten jedoch bei den *p*-Xylylenverbindungen VIIIa, b auf. Wegen der extrem geringen Löslichkeit dieser Bis-chlorphosphine in Petroläther erfolgte selbst bei Raumtemperatur keine vollständige Umsetzung; außerdem ließ sich Pyridin-hydrochlorid durch vorsichtiges Waschen mit Wasser nicht restlos entfernen. Da VIIIa und VIIIb nur in stark polaren Solventien löslich sind, letztere aber auch Pyridin-hydrochlorid gut lösen, versuchten wir die Veresterung in Chloroform unter Einleiten von Ammoniak nach C. L. HAROWITZ<sup>15)</sup>. Die Reak-

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 338 [1879].

<sup>13)</sup> J. org. Chemistry **26**, 4770 [1961].

<sup>14)</sup> W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **68**, 791 [1956]; Chem. Ber. **91**, 2871 [1958].

<sup>15)</sup> VIRGINIA CAROLINA CHEMICAL CORP., Amer. Pat. 2903475 [1959], C. A. **54**, 2169f [1960].

tionsprodukte waren nicht destillierbar, es wurden lediglich farblose Rückstände erhalten, die auch nach dem Umkristallisieren stets 0.5–3% Chlor sowie bis zu 1.3% Stickstoff enthielten. Obwohl mit Benzylchlorid bei 100–150° Äthylchlorid abgespalten wurde und demnach die Phosphinigsäureester IXa und IXb entstanden waren, ließen sich diese nicht rein isolieren.

#### D. EIGENSCHAFTEN DER BIS-PHOSPHINIGSÄUREESTER

Die erhaltenen Bis-phosphinigsäureester sind im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten. Ihre IR-Spektren sind identisch mit denen der monofunktionellen Phosphinigsäureester (Hauptbanden bei 920, 1050 und 1095/cm)<sup>16)</sup>. Folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die von uns hergestellten Bis-phosphinigsäureester.

Hergestellte Bis-phosphinigsäure-äthylester  $R(C_2H_5O)P-R'-P(OC_2H_5)R$

Ester	R	R'	hergestellt nach Methode	Ausb. (% d. Th.)	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$
IIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>	A	37	237–239/0.1	1.5555
IIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>	C	43	218–220/0.03	1.5548
IIb	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>	A	44	125/0.4	1.4761
IIc	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	A	34	161–162/0.4	1.4763
Va	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	( <i>p</i> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	72	190–200/0.003	1.6150
Vb	CH <sub>3</sub>	( <i>p</i> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	42	110–112/0.1	1.5461

Die chemischen Eigenschaften dieser Bis-phosphinigsäureester entsprechen denen der Phosphinigsäureester. Sie sind sehr oxydationsempfindlich, lagern Schwefel an und bilden mit vielen Verbindungen, wie z. B. mit Schwefelkohlenstoff Additionsverbindungen. Hydrolyse führt, wie wir in drei Beispielen zeigen konnten, glatt zu den bisher unbekanntem bis-sekundären Phosphinoxiden. Mit Alkyl- und Aralkylhalogeniden gehen sie die Arbusow-Reaktion ein, wobei bis-tertiäre Phosphinoxide erhalten werden. Über die Umsetzung mit bifunktionellen Halogenverbindungen zu Polyphosphinoxiden wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages der ARMSTRONG CORK COMPANY, Lancaster, Pa. (USA), durchgeführt. Der Autor dankt dieser Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

<sup>16)</sup> L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, J. Ang. Methuen, London, 1958; L. C. THOMAS und R. A. CHITTENDEN, *Chem. and Ind.* 1961, 1913.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß in Reinststickstoff durchgeführt. Die angegebenen Siedepunkte sind unkorrigiert. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol bestimmt.

## I. Phosphinsäureester

*Methyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester*: 27.2 g (0.20 Mol) *Methan-phosphonigsäure-di-äthylester* und 25.3 g (0.20 Mol) *Benzylchlorid* wurden in bekannter Weise der Arbusow-Reaktion unterworfen. Sdp.<sub>0,4</sub> 120–125°, Ausb. 31.0 g (78%).

$C_{10}H_{15}O_2P$  (198.2) Ber. P 15.63 Gef. P 15.6

*P.P'-Dimethyl-p-xylylen-bis-[phosphinsäure-äthylester]* (VII): 27.2 g (0.20 Mol) *Methan-phosphonigsäure-diäthylester* und 17.5 g (0.10 Mol) *p-Xylylendichlorid* wurden im Laufe von 2 Stdn. unter einer kleinen Kolonne auf 160° erhitzt. Nach weiteren 6 Stdn. hatten sich in der angeschlossenen Kühlfalle 11.7 g (0.18 Mol, 90% d. Th.) *Äthylchlorid* angesammelt. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 139°, Ausb. 28.0 g (88%).

$C_{14}H_{24}O_4P_2$  (318.3) Ber. P 19.46 Gef. P 19.5

## II. Sekundäre, bis-sekundäre Phosphine und Biphosphine

*Phenyl-benzyl-phosphin*: 27.5 g (0.25 Mol) *Phenylphosphin* und 5.75 g (0.25 Mol) *Natrium* ergaben in siedendem Äther im Laufe von 3 Stdn. *Phenyl-natriumphosphid*, welches durch Zugabe von 25.3 g (0.20 Mol) *Benzylchlorid* das gewünschte Produkt lieferte. Nach dem Hydrolysieren wurde die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>0,3</sub> 107 bis 110°, Schmp. 75–80°, Ausb. 33.0 g (66%).

$C_{13}H_{13}P$  (200.2) Ber. P 15.47 Gef. P 15.5

*Methyl-benzyl-phosphin*: Reduktion von *Methyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester* in bekannter Weise mit *Lithiumaluminiumhydrid* ergab *Methyl-benzyl-phosphin*. Sdp.<sub>0,15</sub> 35–37°, Ausb. 68%.

$C_8H_{11}P$  (138.1) Ber. P 22.43 Gef. P 21.8

*P.P'-Diphenyl-hexamethylen-diphosphin*: 27.5 g (0.25 Mol) *Phenylphosphin* wurden mit 5.75 g (0.25 Mol) *Natriumdraht* in 150 ccm Äther ca. 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das gesamte Natrium verbraucht war und sich eine hellgelbe Dispersion von  $C_6H_5PNaH$  gebildet hatte, wurden 24.4 g (0.10 Mol) *1,6-Dibrom-hexan* in 100 ccm Äther langsam zugeotropft; nach kurzem Nachreagieren wurde mit Wasser hydrolysiert, anschließend abgetrennt, getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>0,2</sub> 178–181°,  $n_D^{20}$  1.5835, Ausb. 21.5 g (57%).

$C_{18}H_{24}P_2$  (302.3) Ber. P 20.49 Gef. P 20.4 Mol.-Gew. 308

*P.P'-Diphenyl-p-xylylen-diphosphin* (VIa): Die Herstellung erfolgte analog der von *P.P'-Diphenyl-hexamethylen-diphosphin* aus 11.5 g (0.50 Mol) *Natrium*, 61.0 g (0.55 Mol) *Phenylphosphin* in 130 ccm Äther und 31.5 g (0.18 Mol) *p-Xylylendichlorid* in 150 ccm Äther/50 ccm Tetrahydrofuran. Nach dem Hydrolysieren mit verd. Schwefelsäure war das Produkt nicht vollständig gelöst. Das Lösungsmittel und überschüss. Phenylphosphin wurden i. Vak. (0.5 Torr) bei Temperaturen bis 150° entfernt. Als nicht destillierbarer Rückstand wurde farbloses, wachsartiges VIa gewonnen. Ausb. 43.0 g (75%).

$C_{20}H_{20}P_2$  (322.3) Ber. P 19.22 Gef. P 19.0

*P.P'-Dimethyl-p-xylylen-diphosphin* (VIb): Zu 11.4 g (0.30 Mol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 200 ccm Äther wurden 47.7 g (0.15 Mol) VI in 100 ccm Äther getropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert und das Lösungsmittel

nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Da die normale Vakuumdestillation ( $\sim 140^\circ$ ) Zersetzung hervorrief, wurde der Rückstand der Molekulardestillation unterworfen. Bei  $80^\circ/0.001$  Torr wurde ein Vorlauf, vermutlich Methyl-*p*-xylyl-phosphin ( $C_9H_{12}P$  (151.2) Ber. P 20.49 Gef. P 19.7) abgenommen und bei  $100^\circ/0.001$  Torr *Vib* als viskoses, klares Öl erhalten. Ausb. 10.4 g (35%).

$C_{10}H_{16}P_2$  (198.2) Ber. P 31.26 Gef. P 28.7 Mol.-Gew. 187

*P.P'*-Diphenyl-*P.P'*-dibenzyl-biphosphin (*X*)

a) In 20.0 g (0.10 Mol) Phenyl-benzyl-phosphin wurden wie bei der Darstellung von Äthylphenyl-chlorphosphin 9.9 g (0.10 Mol) Phosgen eingeleitet. Die bei  $240-265^\circ/2$  Torr siedende Fraktion erstarrte beim Abkühlen und ergab aus Petroläther 5.4 g (27%) des Biphosphins *X*. Schmp.  $133^\circ$ .

$C_{26}H_{24}P_2$  (398.4) Ber. Cl 0.00 P 15.55 Gef. Cl 0.2 P 14.8  
Mol.-Gew. 394 (kryoskop. in Nitrobenzol)

b) 10.0 g (0.05 Mol) Phenyl-benzyl-phosphin und 11.7 g (0.05 Mol) Phenyl-benzyl-chlorphosphin wurden in Äther umgesetzt, wobei Chlorwasserstoffentwicklung stattfand. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Rückfußkochen wurde eingeeengt; aus Petroläther Schmp.  $134^\circ$ , Ausb. 14.4 g (76%). Gef. P 15.4.

### III. Chlor- und Bis-chlorphosphine

Äthyl-phenyl-chlorphosphin: In die Lösung von 27.6 g (0.20 Mol) Äthyl-phenyl-phosphin<sup>17)</sup> in 150 ccm 1.2-Dichlor-äthan wurden bei  $-30^\circ$  19.8 g (0.20 Mol) Phosgen eingeleitet, wobei anfänglich unter Gelbfärbung der Lösung farblose Kristalle ausfielen, die sich wieder lösten. Nach 20 Stdn. bei Raumtemperatur wurde destilliert. Sdp.<sub>14</sub>  $105-106^\circ$  (Lit.<sup>18)</sup>; Sdp.<sub>2</sub>  $76^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5750, Ausb. 20.0 g (58%).

$C_8H_{10}ClP$  (172.6) Ber. Cl 20.55 P 17.94 Gef. Cl 20.8 P 17.8

Methyl-benzyl-chlorphosphin: Zu 25.3 g (0.26 Mol) Phosgen wurden bei  $-30^\circ$  36.3 g (0.26 Mol) Methyl-benzyl-phosphin in 320 ccm 1.2-Dichlor-äthan getropft. Der zunächst gebildete farblose Niederschlag löste sich bei Raumtemperatur wieder auf. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und das Produkt destilliert. Sdp.<sub>0.6</sub>  $64-67^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5786, Ausb. 26.0 g (59%).

$C_8H_{10}ClP$  (172.6) Ber. Cl 20.55 P 17.94 Gef. Cl 20.9 P 17.8

Phenyl-benzyl-chlorphosphin: Analog oben aus Phosgen und Phenyl-benzyl-phosphin. Sdp.<sub>0.4</sub>  $165-170^\circ$ , Ausb. 64%.

$C_{13}H_{12}ClP$  (234.7) Ber. Cl 15.11 P 13.20 Gef. Cl 15.5 P 13.3

*P.P'*-Dichlor-*P.P'*-diphenyl-hexamethylen-diphosphin: In 30.2 g (0.10 Mol) *P.P'*-Diphenyl-hexamethylen-diphosphin in 150 ccm 1.2-Dichlor-äthan wurden bei  $-30^\circ$  19.8 g (0.20 Mol) Phosgen unter Rühren eingeleitet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Als Rückstand verblieben 36.7 g (99%) blaßgelbes, klares Öl.

$C_{18}H_{22}Cl_2P_2$  (371.2) Ber. Cl 19.10 P 16.69 Gef. Cl 17.8 P 17.1

*P.P'*-Dichlor-*P.P'*-diphenyl-*p*-xylylen-diphosphin (*VIIIa*): Obwohl *VIa* in 1.2-Dichlor-äthan nur wenig löslich ist, verlief die Chlorierung bei Zugabe von *VIa* zu Phosgen normal. *VIIIa* wurde mit 94-proz. Ausb. als Rückstand erhalten. Schmp.  $163-171^\circ$ .

$C_{20}H_{18}Cl_2P_2$  (391.2) Ber. Cl 18.13 P 15.84 Gef. Cl 18.4 P 15.6

<sup>17)</sup> Hergestellt analog F. PASS, E. STEININGER und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 792 [1959].

<sup>18)</sup> M. GREEN und R. F. HUDSON, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 145.

*P.P'-Dichlor-P.P'-dimethyl-p-xylylen-diphosphin (VIIIb)*: 34.5 g (0.17 Mol) *VIb* wurden mit 34.3 g (0.35 Mol) *Phosgen* (wie beim Methylbenzyl-chlorphosphin beschrieben) chloriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand durch 2stdg. Erhitzen auf 80°/0.5 Torr von niedrigsiedenden Anteilen befreit. Es verblieben 38.0 g (82%) wachsartiges, kristallines *VIIIb* vom Schmp. 70–75°.

$C_{10}H_{14}Cl_2P_2$  (267.1) Ber. Cl 26.55 P 23.19 Gef. Cl 25.8 P 22.9

#### IV. Bis-aminophosphine

*P.P'-Bis-[dimethylamino]-P.P'-diphenyl-p-phenylen-diphosphin (IVa)*: 0.34 Mol *p-Phenylen-dilithium*<sup>10b</sup>, in 350 ccm Petroläther dispergiert, wurden bei –60° zur Lösung von 134.0 g (0.68 Mol) *IIIa*<sup>10b</sup> in 1 l Petroläther getropft, wobei keine Reaktion zu erkennen war. Nach Zugabe von 50 ccm Äther setzte exotherme Reaktion ein und die Temperatur stieg trotz Kühlung auf –30°. Nach Zusatz von weiteren 150 ccm Äther wurde 3 Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt, unverbrauchtes Chlorphosphin durch Einleiten von 20.0 g Dimethylamin gebunden, die Lösung abgesaugt und destilliert. Das anfangs ölige Produkt *IVa* erstarrte nach längerer Zeit und wurde aus Petroläther umkristallisiert. Sdp.<sub>0.01</sub> 200–205°, Schmp. 103 bis 105°, Ausb. 48.5 g (38%).

$C_{22}H_{26}N_2P_2$  (380.4) Ber. N 7.37 P 16.29 Gef. N 7.5 P 16.2

*IVa* kristallisiert auch aus der filtrierten, auf 250 ccm eingeeengten Reaktionslösung bei –25° aus (21.0 g (16%), Schmp. 88–95°) und läßt sich durch Umlösen aus Aceton reinigen.

*P.P'-Bis-[dimethylamino]-P.P'-dimethyl-p-phenylen-diphosphin (IVb)*: Zur Suspension von 0.26 Mol *p-Phenylen-dilithium* in 500 ccm Petroläther wurden bei –70° rasch 65.3 g (0.52 Mol) *IIIb* in 1.2 l Petroläther zugesetzt. Nach Zugabe von 200 ccm Äther wurde das Kältebad entfernt, worauf bei ca. –30° exotherme Reaktion erfolgte. Es wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend Dimethylamin (20.0 g) eingeleitet, filtriert und 2 mal i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.9</sub> 143–145°,  $n_D^{20}$  1.5752, Ausb. 18.0 g (27%).

$C_{12}H_{22}N_2P_2$  (256.3) Ber. N 10.93 P 24.17 Gef. N 10.2 P 23.8

#### V. Mono- und Bis-phosphinigsäureester

*Methyl-benzyl-phosphinigsäure-äthylester (Methode C)*: 20.0 g (0.12 Mol) *Methyl-benzyl-chlorphosphin* wurden in 70 ccm Petroläther und 11.9 g (0.15 Mol) Pyridin durch Zutropfen von 6.8 g (0.15 Mol) *Äthanol* in 50 ccm Petroläther bei –20° bis –25° verestert. Es wurde abgesaugt und destilliert. Sdp.<sub>0.12</sub> 59–61°,  $n_D^{20}$  1.5233, Ausb. 8.5 g (40%).

$C_{10}H_{15}OP$  (182.2) Ber. P 17.00 Gef. P 16.7

*Phenyl-benzyl-phosphinigsäure-äthylester (Methode C)*: Umsetzung von *Phenyl-benzyl-chlorphosphin* mit *Äthanol* und Pyridin ergab den wachsartigen Ester in 44-proz. Ausb., Sdp.<sub>0.2</sub> 179–183°.

$C_{15}H_{17}OP$  (244.3) Ber. P 12.68 Gef. P 12.2

#### *P.P'-Diphenyl-hexamethylen-bis-[phosphinigsäure-äthylester] (IIa)*

*Methode A*: Zu 14.4 g (0.60 Mol) *Magnesiumpulver* in 100 ccm trockenem *Tetrahydrofuran* wurden bei 64° 46.5 g (0.30 Mol) *1.6-Dichlor-hexan* in 50 ccm *Tetrahydrofuran* getropft. Nach 5stdg. Rückflußkochen und Zugaben von 100 ccm *Tetrahydrofuran* wurde der Gehalt an Grignard-Verbindung durch Säuretitration einer Probe zu 88% bestimmt.

Zu 39.6 g (0.20 Mol) *Benzol-phosphinigsäure-diäthylester* in 100 ccm Äther wurden bei 0–10° 35.8 g (0.20 Mol) *Phenyldichlorphosphin* gegeben. Nach 3stdg. Rühren ließ man in das Gemisch bei 0–5° 200 ccm (0.20 Mol) der oben beschriebenen *Grignard-Lösung* eintropfen, wobei feinpulveriges Magnesiumchlorid ausfiel (scheidet sich  $MgCl_2$  zunächst

amorph aus, so wird es meist durch Rühren über Nacht kristallin und kann abgesaugt werden). Das Filtrat wurde eingeeengt und i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 237–239°,  $n_D^{20}$  1.5555, Ausb. 29.0 g (37%).

$C_{22}H_{32}O_2P_2$  (390.4) Ber. P 15.87 Gef. P 16.0 Mol.-Gew. 392

*Methode C:* Zu 35.0 g (0.10 Mol) *P.P'-Dichlor-P.P'-diphenyl-hexamethylen-diphosphin* wurden 120 ccm Petroläther sowie 19.8 g (0.25 Mol) Pyridin gegeben und bei –25° 11.5 g (0.25 Mol) *Äthanol* zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde vom Pyridinhydrochlorid abgetrennt und destilliert. Sdp.<sub>0.03</sub> 218–220°,  $n_D^{20}$  1.5548, Ausb. 16.0 g (43%). Gef. P 16.1.

*P.P'-Diäthyl-hexamethylen-bis-[phosphinigsäure-äthylester] (Iib):* *Iib* wurde wie *IIa* nach Methode A aus 30.0 g (0.20 Mol) *Äthan-phosphonigsäure-diäthylester*, 26.2 g (0.20 Mol) *Äthylchlorphosphin* und 200 ccm der beschriebenen *Grignard-Lösung* erhalten. Sdp.<sub>0.4</sub> 125°,  $n_D^{20}$  1.4761, Ausb. 25.7 g (44%).

$C_{14}H_{32}O_2P_2$  (294.4) Ber. P 21.04 Gef. P 20.7

*P.P'-Diäthyl-decamethylen-bis-[phosphinigsäure-äthylester] (Iic):* Auch *Iic* wurde nach Methode A (wie vorstehend beschrieben) aus 112.5 g (0.75 Mol) *Äthan-phosphonigsäure-diäthylester*, 98.3 g (0.75 Mol) *Äthylchlorphosphin* und 0.75 Mol *Decamethylen-bis-[magnesiumchlorid]* in 800 ccm Tetrahydrofuran hergestellt. Sdp.<sub>0.4</sub> 161–162°,  $n_D^{20}$  1.4763, Ausb. 88.5 g (33%).

$C_{18}H_{40}O_2P_2$  (350.5) Ber. P 17.68 Gef. P 17.6 Mol.-Gew. 352

*P.P'-Diphenyl-p-phenylen-bis-[phosphinigsäure-äthylester] (Va)*

*Methode B:* 48.0 g (0.13 Mol) *IVa* wurden in 350 ccm *Äthanol* 48 Stdn. unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms zum Sieden erhitzt. In einer dem Rückflußkühler nachgeschalteten Waschflasche mit  $n$   $H_2SO_4$  ließen sich nach Beendigung der Reaktion 0.22 Mol (82%) *Dimethylamin* bestimmen. Überschüss. *Äthanol* wurde abgedampft und das Produkt *Va* i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0.003</sub> 190–200°,  $n_D^{20}$  1.6150, Ausb. 21.7 g (45%).

$C_{22}H_{24}O_2P_2$  (382.4) Ber. N 0.00 P 16.20 Gef. N 0.18 P 16.1

Eine wesentlich bessere Ausbeute (72%) sowie größere Reinheit wird durch Molekulardestillation des Reaktionsproduktes bei 0.001 Torr erreicht. Hierzu wurden 2 Heizkerzen übereinander angeordnet. Die erste war mittels Ölumlauts auf 120° (zum Entfernen niedrig siedender Verunreinigungen), die zweite auf 165° geheizt. Die erhaltene Verbindung war frei von Stickstoff und enthielt mit 16.2% die ber. Menge Phosphor. Im IR-Spektrum fehlt die Bande für P–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (968/cm). Es zeigt deutlich die Absorptionen der POC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe (1160 und 1044/cm), des *p*-Phenylenrestes (1590, 1484, 1094, 1018 und 1818/cm) und des Phenylenrestes (1000, 922, 744 und 695/cm).

*P.P'-Dimethyl-p-phenylen-bis-[phosphinigsäure-äthylester] (Vb)*

*Methode B:* Analog *Va* wurde die Dimethylverbindung *Vb* hergestellt. Sdp.<sub>0.1</sub> 110–112°,  $n_D^{20}$  1.5461, Ausb. 42%.

$C_{12}H_{20}O_2P_2$  (258.2) Ber. N 0.00 P 23.99 Gef. N 0.06 P 23.9

## VI. Bis-tertiäre und bis-sekundäre Phosphinoxide

*P.P'-Diäthyl-P.P'-dibenzyl-hexamethylen-bis-phosphinoxid:* 5.0 g *Iib* wurden mit überschüss. *Benzylchlorid* so lange auf 180° erwärmt, bis kein Äthylchlorid mehr abgespalten wurde. Überschüss. *Benzylchlorid* wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 157–158°. Ausb. 5.4 g (76%).

$C_{24}H_{36}O_2P_2$  (418.5) Ber. P 14.80 Gef. P 14.4 Mol.-Gew. 410

*P.P'*-Diäthyl-hexamethylen-bis-phosphinoxid: 14.7 g (0.05 Mol) *I Ib* wurden mit 20 ccm 3-proz. Salzsäure 10 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. das Wasser entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und i. Vak. zur Trockene gebracht. Das Produkt wurde 3 mal aus Tetrahydrofuran umkristallisiert, davon einmal unter Zusatz von Aktivkohle. Schmp. 85°, Ausb. 8.1 g (68%).

$C_{10}H_{24}O_2P_2$  (238.2) Ber. P 26.00 Gef. P 25.8

*P.P'*-Diäthyl-decamethylen-bis-phosphinoxid wurde analog aus 17.5 g (0.05 Mol) *I Ic* erhalten. Schmp. 101°, Ausb. 7.8 g (53%).

$C_{14}H_{32}O_2P_2$  (294.6) Ber. P 21.03 Gef. P 21.0

*P.P'*-Diphenyl-*p*-phenylen-bis-phosphinoxid: 5.0 g *Va* wurden wie oben verseift. Aus Äthanol Schmp. 172—173°. Ausb. 2.7 g (64%).

$C_{18}H_{16}O_2P_2$  (326.3) Ber. P 18.99 Gef. P 18.8

---