

KURT ISSLEIB und HANS-JOACHIM DEYLG

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXVI¹⁾**P-Substituierte Magnesiumphosphide**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/Saale

(Eingegangen am 28. Oktober 1963)

$Mg[P(C_6H_5)_2]_2$ entsteht aus $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan und $MgBr_2$ bzw. aus MgR_2 ($R = C_2H_5, C_6H_5$) und $(C_6H_5)_2PH$ sowie durch Zersetzung von $(C_6H_5)_2PMgX$ ($X = Br, J$) mit THF. Die Darstellung von $Mg[PH(C_6H_5)]_2$, $C_2H_5MgP(C_6H_5)_2$, $C_2H_5MgPH(C_6H_5)$ und polymerem $(MgPC_6H_5)_x$ wird beschrieben. — Trimethylen-bis-monophenylphosphid setzt sich mit Diäthylmagnesium zu *P,P'*-Trimethylen-magnesium-bis-phenylphosphid um. — Das Reaktionsverhalten *P*-substituierter Magnesiumphosphide gleicht dem von Alkaliphosphiden.

Zur Darstellung *P*-substituierter Phosphide von Elementen der 3.²⁻⁵⁾ bzw. 4.⁶⁾ Hauptgruppe sowie von 3d-Elementen⁷⁾ wurden entweder Alkaliphosphide $MePR_2$ oder sekundäre Phosphine mit acidem Wasserstoff wie Diphenylphosphin verwendet. Diese reaktionsfähigen Ausgangsprodukte setzen sich allgemein mit wasserfreien Metallsalzen oder Metallorganen⁵⁾ zu den entsprechenden Phosphiden um. Nachdem vom Magnesium bisher lediglich das aus $(C_6H_5)_2PH$ und C_2H_5MgBr darstellbare Phosphid $(C_6H_5)_2PMgBr$ ⁸⁾ beschrieben wurde, soll im folgenden über die Wechselwirkung von $KP(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2PH$, $C_6H_5PH_2$ bzw. $(C_6H_5)HP-[CH_2]_3-PH(C_6H_5)$ mit $MgBr_2$ bzw. $Mg(C_2H_5)_2$ berichtet werden. Weitere Reaktionen dieser Art mit analogen Verbindungen von Elementen der 2. Hauptgruppe werden z. Z. untersucht; die Ergebnisse werden später publiziert.

MAGNESIUM-BIS-DIPHENYLPHOSPHID (I)

Aus äquimolaren Mengen $MgBr_2 \cdot 4THF$, das man aus Magnesiumspänen und Brom in Tetrahydrofuran (THF) bereitet, und $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan entsteht in THF I sowie Kaliumbromid⁹⁾. Da I mit etwa vier Molekülen THF kristallisiert,

- 1) XXV. Mittel.: K. ISSLEIB und H. WEICHMANN, Chem. Ber. **97**, 721 [1964].
- 2) A. B. BURG, Angew. Chem. **72**, 183 [1960]; H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Z. Naturforsch. **16b**, 473 [1961]; G. E. COATES und J. G. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1000 und 5053.
- 3) A. B. BURG und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 3882 [1953]; J. inorg. nuclear Chem. **13**, 318 [1960].
- 4) G. FRITZ und G. TRENCEK, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 236 [1961]; Angew. Chem. **74**, 942 [1962] und **75**, 723 [1963]; G. E. COATES und J. GRAHAM, J. chem. Soc. [London] **1963**, 233.
- 5) K. ISSLEIB und H.-J. DEYLG, Z. Naturforsch. **17b**, 198 [1962].
- 6) G. FRITZ und G. POPPENBURG, Angew. Chem. **72**, 208 [1960].
- 7) K. ISSLEIB und Mitarbb., Chem. Ber. **95**, 375 und 2742 [1962]; Z. Naturforsch. **17b**, 778 [1962].
- 8) A. JOB und G. DUSSOLIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 1454 [1927].
- 9) Wie orientierende Versuche zeigten, lassen sich bei Verwendung anderer Alkaliphosphide wie $LiP(c-C_6H_{11})_2$ oder $LiP(C_2H_5)_2$ die entsprechenden Magnesiumphosphide darstellen. Näheres wird in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

wurde das THF für analytische Zwecke durch Schmelzen im Vakuum unter Bildung von $\text{Mg}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ teilweise abgespalten. Analog $\text{Zn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{7)}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{5)}$ bildet sich I auch durch Kochen von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Diphenylphosphin in Äther. Das nach



I



gebildete Äthan bzw. Benzol ließ sich in etwa 90-proz. Ausbeute isolieren, wobei für die Bestimmung des Äthans höhersiedende Lösungsmittel wie Dioxan oder Dinpropyläther geeigneter waren. I entsteht auch wenn man die aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ in Äther zugänglichen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PMgX}^{8)}$ mit THF behandelt. Sie zersetzen sich nach



zu I und MgBr_2 bzw. MgJ_2 . Während bei dieser Reaktion $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{THF}$ sofort ausfällt und I aus dem Filtrat isoliert werden kann, ist MgBr_2 in THF löslich und kristallisiert wie I erst bei starker Abkühlung aus.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß sich eine ätherische Äthylmagnesiumjodidlösung nach Zugabe von THF analog zu $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{THF}$ zersetzt. Auf diese Weise läßt sich leicht sauberes $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{THF}$ darstellen. Entsprechend verhält sich eine ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung. Aus $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{THF}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{THF}^{10)}$ erhält man bei 100° im Vakuum $\text{MgX}_2 \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{Br}$).

I gleicht in seinen Löslichkeitseigenschaften sowie im Reaktionsverhalten den Alkaliphosphiden¹¹⁾. Es ist luft- und hydrolysenempfindlich, THF-frei hellgrau, zersetzt sich ab 200° und löst sich in THF mit gelber Farbe. Durch CH_3J und HJ wird I sofort zersetzt, wobei MgJ_2 und die Phosphoniumsalze $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$ sowie $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$ entstehen. I liefert mit 1,4-Dichlor-butan in THF Tetramethylen-bis-diphenylphosphin, das als Bis-P-sulfid charakterisiert wird.

Für das Entstehen von I nach Gl. (1) ist Voraussetzung, daß die Komponenten im Molverhältnis 1 : 2 oder bei Überschuß von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ umgesetzt werden. Andernfalls bildet sich nicht I, sondern Äthylmagnesium-diphenylphosphid (II). II entsteht somit nach



II

bei einem Umsetzungsverhältnis von 1:1 unter Abspaltung der entsprechenden Menge Äthan. II kristallisiert mit 1 Molekül Äther, ist in Äther leichter löslich als

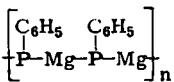
10) K. IWASAKI, H. FUKUTANI und S. NAKANO, J. Polymer Science A 1 1963, 1937.

11) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959] und folgende Mitteil.

I, aber schwerer als $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, so daß es sich von überschüssigem $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gut abtrennen läßt. Analog I wird auch II durch HJ in THF zersetzt, wobei als Reaktionsprodukte Äthan, MgJ_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{P}^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$ entstehen. Für den Reaktionsverlauf ist eine Primärreaktion von HJ mit II zu C_2H_6 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PMgJ}$, das sich nach Gl. (2) zersetzt, anzunehmen. Die Bildung von I und II war schon bei der Spaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beobachtet worden¹²⁾. Die Tatsache, daß Verbindungen, die wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ Element-Wasserstoff-Bindungen sauren Charakters besitzen, mit $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagieren, sei am Beispiel¹³⁾ der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ gezeigt. Man erhält dabei in Äther (vgl. Gl. (1)) Magnesium-bis-diphenylamid. Es gleicht in seinen Eigenschaften I, kristallisiert aber besser als dieses.

MAGNESIUM-BIS-MONOPHENYLPHOSPHID

Die unterschiedliche Acidität der ersten und zweiten Dissoziationsstufe des Phenylphosphins¹⁴⁾ ließ erwarten, daß sich mit $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ein der Verbindung I analoges Magnesiumphosphid bilden würde. Bei einem Umsetzungsverhältnis von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2 = 1 : 2$ entsteht in Äther unter Abspaltung von Äthan Magnesium-bis-monophenylphosphid, das nach üblicher Aufarbeitung der Ätherlösung in hellgrauen Kristallen erhalten wird. Die Löslichkeitseigenschaften, die Luft- und Hydrolysenbeständigkeit sowie das Reaktionsverhalten der Verbindung sind mit den entsprechenden Eigenschaften von I identisch. Gegenüber HJ bzw. CH_3J ist Magnesium-bis-monophenylphosphid ebenso instabil wie I. Wie orientierende Versuche zeigen, ist die Substanz auch aus MgBr_2 und $\text{KPHC}_6\text{H}_5 \cdot 2$ Dioxan erhältlich. Allgemein ist das Reaktionsverhalten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ gegenüber $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit dem von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ vergleichbar, denn eine Umsetzung entsprechend Gl. (3) führt zu Äthylmagnesium-monophenylphosphid. Es wurde nicht näher analysiert, sondern zu Magnesium-monophenylphosphid (III) verarbeitet. Beim Erhitzen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgPH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ auf 160° i. Vak. spaltet sich 1 Mol. Äthan ab. Auf Grund der Unlöslichkeit von III in THF, Dioxan, Benzol oder Äther, die auch eine Mol.-Gewichtsbestimmung ausschließt, ist eine Polymerstruktur nach nebenstehendem Schema wahrscheinlich. Primäre aromatische Amine und Arsine zeigen gegenüber $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ein dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ analoges Reaktionsverhalten¹³⁾.



III

P,P'-TRIMETHYLEN-MAGNESIUM-BIS-PHENYLPHOSPHID (IV)

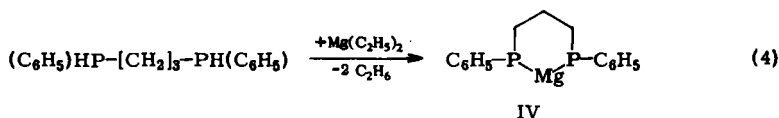
Disekundäre Phosphine des Typs $\text{RHP}-[\text{CH}_2]_n-\text{PHR}$ (R = Aryl) sind prinzipiell wie sekundäre aromatische Phosphine zur Umsetzung mit Magnesiumorganyle befähigt. Voraussetzung ist jedoch die Verwendung höher siedender Lösungsmittel, da der Wasserstoff der disekundären Phosphine, die mit sekundären aliphatisch-aromatischen Phosphinen vergleichbar sind, erwartungsgemäß weniger acid ist als in $(\text{Ar})_2\text{PH}$ und somit höhere Reaktionstemperatur erfordert. Die Umsetzungen können entweder unter Ringschluß oder unter Polymerbildung verlaufen,

¹²⁾ K. ISSLEIB und K. KRECH, Z. anorg. allg. Chem., i. Druck.

¹³⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ verhält sich entsprechend, die Ergebnisse werden in anderem Zusammenhang publiziert.

¹⁴⁾ K. ISSLEIB und R. KÜMMEL, unveröffentlicht.

wobei die Größe von n in $(C_6H_5)HP-[CH_2]_n-PH(C_6H_5)$ entscheidend ist. Aus $(C_6H_5)HP-[CH_2]_3-PH(C_6H_5)$ und $Mg(C_2H_5)_2$ entsteht in Xylol/Di-*n*-butyläther unter Anwendung des RUGGLI-ZIEGLERSchen Verdünnungsprinzips nach



Äthan und IV. *P,P'*-Trimethylen-magnesium-bis-phenylphosphid löst sich in THF monomolekular und ist luft- und hydrolysenempfindlich. IV kann sich auch aus $C_6H_5(Li)P-[CH_2]_3-P(Li)C_6H_5$ und $MgBr_2 \cdot 4THF$ bilden. Bei Verwendung von Tetramethylen-bis-monophenylphosphin war zwar mit $Mg(C_2H_5)_2$ an Hand des gebildeten Äthans eine Umsetzung festzustellen, jedoch bereitete die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Schwierigkeiten. Bisher ließ sich weder ein Polymerprodukt noch der mögliche Siebenring isolieren, da bei Destillationsversuchen Zersetzung eintrat.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung, auch unter Einsetzen von $(C_6H_5)HP-[CH_2]_2-PH(C_6H_5)$ sowie anderer disekundärer Phosphine bzw. Arsine, sind im Gange. Schließlich sei noch erwähnt, daß sich sekundäre und primäre aliphatische sowie cycloaliphatische Phosphine unter den genannten Bedingungen nicht mit $Mg(C_2H_5)_2$ oder $Mg(C_6H_5)_2$ umsetzen. Hierzu ist vermutlich die Anwendung von Druck und höheren Temperaturen notwendig. Derartige Magnesiumphosphide werden aber durch Verwendung von $MePR_2$ bzw. $MePHR$ ($Me = Li, K; R = \text{Alkyl, Cycloalkyl}$) darstellbar sein⁹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁵⁾

Magnesium-bis-diphenylphosphid (I)

a) Aus $MgBr_2$: Zu 32.8 g $MgBr_2 \cdot 4THF$ in 200 ccm THF gibt man 80.0 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. gerührt, vom KBr abfiltriert und die Lösung auf 125 ccm eingengt. Bei -70° kristallisiert im Verlauf einiger Stdn. $Mg[P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 4THF$ aus. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 18.5 g (43% d. Th.); Schmp. ab 40° . Aus der THF-Lösung läßt sich durch Einengen weiteres Produkt gewinnen. Die Schmelze von $Mg[P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 4THF$ liefert i. Vak. hellgelbes $Mg[P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 1/2 THF$.

$MgC_{24}H_{20}P_2 \cdot 1/2 C_4H_8O$ (430.7) Ber. Mg 5.65 P 14.35 Gef. Mg 5.40 P 14.40

b) Aus $Mg(C_2H_5)_2$: 8.2 g $Mg(C_2H_5)_2$ in 200 ccm Äther werden mit 37.2 g $(C_6H_5)_2PH$ versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bei gleichzeitiger Äthanentwicklung. Es wird unter Rückfluß und Rühren gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das ausgefallene, hellgraue I wird abfiltriert, mit 100 ccm Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 34.7 g (88% d. Th.); Zers. ab 200° . I löst sich gut in THF, schwer in Äther bzw. Dioxan und ist unlöslich in Benzol. Aus der THF-Lösung kristallisiert analog a) bei -70° $Mg[P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 4THF$.

$MgC_{24}H_{20}P_2$ (394.7) Ber. Mg 6.15 P 15.70 Gef. Mg 6.50 P 15.80

¹⁵⁾ Sämtliche Reaktionen werden unter Argon und in absol. Lösungsmitteln durchgeführt.

c) Aus $Mg(C_6H_5)_2$: Das Reaktionsgemisch aus 17.8 g $Mg(C_6H_5)_2$ und 37.2 g $(C_6H_5)_2PH$ in 200 ccm Äther wird 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht, wobei *I* auskristallisiert. Aus dem Filtrat läßt sich durch fraktionierte Destillation *Benzol* gewinnen.

d) Aus $(C_6H_5)_2PMgJ$: Zu der aus 2.4 g Mg und 15.6 g C_2H_5J in 200 ccm Äther bereiteten und filtrierten Grignard-Lösung gibt man 18.6 g $(C_6H_5)_2PH$. Das Reaktionsgemisch wird einige Stdn. unter Rühren gekocht, gebildetes $(C_6H_5)_2PMgJ$ abfiltriert und in 150 ccm THF gelöst. Aus der THF-Lösung kristallisiert $MgJ_2 \cdot 6THF$ sofort; das Filtrat liefert nach Einengen und Abkühlen $Mg[P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 4THF$.

$MgJ_2 \cdot 6C_4H_8O$ (710.8) Ber. J 35.60 Gef. J 35.70

$MgJ_2 \cdot 2THF$: Zu der aus 2.4 g Mg und 15.6 g C_2H_5J in 150 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung gibt man 100 ccm THF. Nach wenigen Min. kristallisiert nahezu quantitativ $MgJ_2 \cdot 6THF$ aus. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. bei 100° getrocknet, wobei es in $MgJ_2 \cdot 2THF$ übergeht. Ausb. 19.8 g (94% d. Th.).

$MgJ_2 \cdot 2C_4H_8O$ (422.3) Ber. J 59.90 Gef. J 59.20

$MgBr_2 \cdot 2THF$: Bei guter Außenkühlung gibt man langsam 32.0 g Brom zu 4.8 g Mg-Spänen in 250 ccm Äther. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit 600 ccm THF versetzt, wobei im Kühlschrank allmählich $MgBr_2 \cdot 4THF$ auskristallisiert. Während des Trocknens i. Vak. bei Raumtemperatur spaltet sich zunächst 1 Mol. THF und bei 100° ein weiteres Mol. THF ab. Ausb. 34.0 g (52% d. Th.) $MgBr_2 \cdot 2THF$.

$MgBr_2 \cdot 2C_4H_8O$ (328.3) Ber. Br 48.70 Gef. Br 48.75

Spaltung von I mit CH_3J : Zu 6.9 g *I* in 125 ccm THF gibt man 12.0 g CH_3J . Unter rascher Entfärbung der gelben Lösung entsteht ein farbloser Kristallbrei, der nach 1 Tag abfiltriert, durch Waschen mit Aceton von MgJ_2 befreit und aus absol. Methanol umkristallisiert wird. Schmp. von $(CH_3)_2(C_6H_5)_2P^+J^-$ 252°.

$C_{14}H_{16}PJJ$ (342.1) Ber. J 37.10 Gef. J 37.20

Umsetzung von I mit 1,4-Dichlor-butan: 19.7 g *I* in 250 ccm THF versetzt man unter Rühren mit 6.3 g 1,4-Dichlor-butan in 50 ccm THF. Nach kurzem Kochen werden 3.2 g Schwefel zugesetzt; man erhitzt erneut, kühlt auf 20°, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn, um $MgCl_2$ zu entfernen, mit 1-proz. Salzsäure und löst aus Dioxan um. *Tetramethylen-bis-diphenylphosphinsulfid* schmilzt bei 231°. Ausb. 10.5 g (43% d. Th.).

$C_{28}H_{28}P_2S_2$ (490.6) Ber. P 12.60 S 13.05 Gef. P 12.45 S 13.15

Äthylmagnesium-diphenylphosphid (II): Analog *I* b) werden 8.2 g $Mg(C_2H_5)_2$ in 200 ccm Äther mit 18.6 g $(C_6H_5)_2PH$ umgesetzt. *II* kristallisiert als farbloses Ätherat aus; es wird abfiltriert und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Ausb. 19.5 g (62% d. Th.).

$MgC_{14}H_{15}P \cdot C_4H_{10}O$ (312.7) Ber. P 9.90 Gef. P 10.00

Aus dem Ätherat erhält man durch Trocknen i. Vak. bei 100° *II*.

$MgC_{14}H_{15}P$ (238.6) Ber. P 12.95 Gef. P 12.75

Spaltung von II mit HJ: In die Lösung von 11.9 g *II* in 150 ccm THF leitet man bis zur Entfärbung *HJ*. Entstandenes *Diphenylphosphoniumjodid* wird nach 2 Stdn. abfiltriert, mit absol. Aceton gewaschen und aus absol. Methanol umkristallisiert.

$C_{12}H_{12}PJJ$ (314.1) Ber. J 40.50 Gef. J 41.2

Magnesium-bis-diphenylamid: 8.2 g $Mg(C_2H_5)_2$ und 33.8 g $(C_6H_5)_2NH$ werden in 200 ccm Äther analog *I* b) umgesetzt. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand in 200 ccm THF gelöst. Während des Abkühlens in einem CO_2 /Äthanol-Kältebad kristallisiert *Ma*-

gnesium-bis-diphenylamid in langen Nadeln aus. Sie werden abfiltriert und i. Vak. bei 120° getrocknet. Ausb. 23.0 g (64% d. Th.). Gut löslich in heißem THF, schwer in Äther und Dioxan.

$\text{MgC}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (360.8) Ber. Mg 6.75 Gef. Mg 6.20

Magnesium-bis-monophenylphosphid: Analog Ib) erhält man aus 8.2 g $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 22.0 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ in 200 ccm Äther nach üblicher Aufarbeitung 21.4 g (88% d. Th.) *Magnesium-bis-monophenylphosphid*.

$\text{MgC}_{12}\text{H}_{12}\text{P}_2$ (242.5) Ber. P 25.50 Gef. P 25.90

Äthylmagnesium-monophenylphosphid und Magnesium-monophenylphosphid (III): 8.2 g $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 11.0 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ werden in 200 ccm Äther 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht. Während des Einengens der Lösung kristallisiert $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgPH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ aus. Es wird abfiltriert und im Ölbad 2–3 Stdn. auf 160° erhitzt. Unter Abspaltung von *Äthan* entsteht *III*. Ausb. 12.7 g (96% d. Th.). *III* löst sich nicht in Äther oder THF.

$(\text{MgC}_6\text{H}_5\text{P})_x$ (132.4)_x Ber. P 23.35 Gef. P 22.80

P.P'-Trimethylen-magnesium-bis-phenylphosphid (IV): Zu 300 ccm siedendem Xylol läßt man gleichzeitig 8.2 g $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 200 ccm Di-n-butyläther und 26.0 g der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ in 200 ccm Xylol tropfen. Nach kurzer Zeit kristallisiert *IV* aus, das wie üblich abfiltriert und i. Vak. bei 125° getrocknet wird. Ausb. 20.3 g (72% d. Th.). *IV* löst sich schwer in Äther und wandelt sich während des Umkristallisierens aus THF von einer zunächst gut löslichen Form in eine schwer lösliche um.

$\text{MgC}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2$ (282.5) Ber. Mg 8.60 P 21.90 Gef. Mg 8.10 P 21.10
Mol.-Gew. 295.0 (ebullioskop. in THF)