

KURT ISSLEIB und KRIEMHILD KRECH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXXI¹⁾Unsymmetrische Biphosphine des Typs $R_2P-PR'_2$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/Saale

(Eingegangen am 8. Oktober 1964)

Unsymm. Biphosphine des Typs $R_2P-PR'_2$ (R bzw. $R' = C_6H_5$, $c-C_6H_{11}$ und C_2H_5) bilden sich aus $MePR_2$ bzw. HPR_2 und R'_2PCl . Während sie sich mehr oder weniger rasch zu R_2P-PR_2 und $R'_2P-PR'_2$ symmetrisieren, sind die entsprechenden Bis-*P*-sulfide $R_2P(S)-P(S)R'_2$ beständig. Der Symmetrisierungsverlauf und die ^{31}P -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

Biphosphine²⁾ des Typs R_2P-PR_2 lassen sich relativ leicht gewinnen; ihre Eigenschaften sowie ihr Reaktionsverhalten wurden wiederholt beschrieben³⁾. Von den unsymm. Biphosphinen $R_2P-PR'_2$ hingegen ist lediglich $(CH_3)_2P-P(CF_3)_2$ ⁴⁾ bekannt; im folgenden beschreiben wir Darstellung und Eigenschaften weiterer Vertreter dieser Substanzklasse.

Zur Synthese der unsymm. Biphosphine $R_2P-PR'_2$ sind a priori die zur Knüpfung einer P—P-Bindung⁵⁾ allgemein bekannten Methoden unter Verwendung der Alkaliphosphide bzw. sek. Phosphine und Chlorphosphine am geeignetsten. Aus äquimolaren Mengen von $MePR_2$ und R'_2PCl bilden sich in Tetrahydrofuran bzw. Äther entsprechend Gl. (1) die unsymm. Biphosphine I—III. I kann auch aus $(C_6H_5)_2PH$ und $(c-C_6H_{11})_2PCl$ in Äther bei Anwesenheit von $(C_2H_5)_3N$ dargestellt werden. Wie orientierende Versuche zeigen, ist II auf gleiche Weise unter Verwendung von $(C_2H_5)_2PCl$ erhältlich. Die Reinisolierung von I—III bereitet angesichts der bei Aufarbeiten der Reaktionsansätze teilweisen oder vollständigen Zersetzung Schwierigkeiten. So enthalten I Tetraphenyl- und Tetracyclohexyl-biphosphin und III Tetraäthyl- und Tetracyclohexyl-biphosphin. Während der Destillation von II i. Vak. entstehen Tetraphenyl- und Tetraäthyl-biphosphin. All dies zeigt, daß sich I—III beim Aufbewahren allmählich, in Lösung und bei höherer Temperatur rasch nahezu vollständig symmetrisieren (Gl. (2)). I und II zersetzen sich offenbar infolge der Phenylreste thermisch

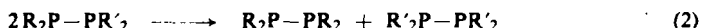
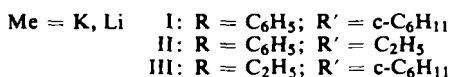
¹⁾ XXX. Mittel.: K. ISSLEIB und R. KÜMMEL, J. organometall. Chem., im Druck.

²⁾ Für Verbindungen mit einer P—P-Bindung wird die frühere Bezeichnung „Diphosphine“ durch „Biphosphine“ ersetzt. Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

³⁾ J. E. HUBEY, J. chem. Education **40**, 153 [1963], daselbst weitere Lit.-Zit. über diese Verbindungen.

⁴⁾ L. R. GRANT und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1834 [1962]; die Autoren bezeichnen diesen Verbindungstyp als „Hybrid Diphosphine“.

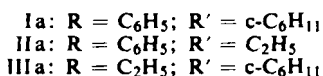
⁵⁾ E. WIBERG, M. VON GHEMEN und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Angew. Chem. **75**, 814 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 646 [1963].



rascher als III. Für den Symmetrisierungsvorgang von I–III ist entweder das Entstehen eines Zwischenzustandes zweier Biphosphinmolekeln zu einem P_4 -Ring unter Ausbildung intermolekularer π -Bindungen mit anschließender Stabilisierung zu den symm. Biphosphinen oder ein Radikalmechanismus analog dem organischer Schwefelverbindungen⁶⁾ zu diskutieren. Eine Entscheidung, ob die Zersetzung von I–III über Phosphorradikale⁷⁾ $\text{R}_2\bar{\text{P}}\cdot$ verläuft, bleibt späteren ESR-Untersuchungen vorbehalten. Hierzu sei bemerkt, daß die Symmetrisierung von I–III unter verschiedenen Reaktionsbedingungen – wie 20° , -10° oder in Lösung – ohne Farberscheinung, die die Existenz von Phosphorradikalen andeuten würde, verläuft. Eine Zersetzung von I–III, wie sie für $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ unter Abspaltung eines Organorestes beschrieben wurde⁴⁾, ist nicht zu beobachten.

Daß die Umsetzungen nach Gl. (1) – die unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden müssen, was eine Synthesemöglichkeit aus R_2PCL und Alkali-metall⁸⁾ ausschließt – eindeutig primär zu I–III verlaufen, geht aus den ^{31}P -NMR-Spektren⁹⁾ und aus den Reaktionsprodukten mit Schwefel hervor. So zeigt beispielsweise die Benzollösung von I vier ausgeprägte Signale bei $\delta = 2.8$ ppm, 11.8 ppm, 25.2 ppm und 34.4 ppm, während die der Symmetrisierungsprodukte für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei $\delta = 15.2$ ppm und für $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ bei $\delta = 21.5$ ppm hätten auftreten müssen⁹⁾. Der Symmetrisierungsverlauf von I läßt sich an Hand des NMR-Spektrums verfolgen, da die Signale der symm. Biphosphine allmählich auftreten und die von I kleiner werden. Die Symmetrisierung von II erfolgt relativ rasch, so daß das NMR-Spektrum nur nach sofortiger Präparation ermittelt werden kann. III hatte sich während des Aufbewahrens im Kühlschrank nach etwa 14 Tagen nahezu vollständig nach Gl. (2) zersetzt.

Aus den frisch bereiteten Reaktionsansätzen von I–III und Schwefel entstehen nach Gl. (3)



die Bis-*P*-sulfide Ia–IIIa. Im Gegensatz zu I–III sind Ia–IIIa beständig und unterliegen keiner Symmetrisierung. Sie sind nicht durch Bis-*P*-sulfide der symm. Biphosphine verunreinigt, wie einmal aus den Debyeogrammen z. B. von

⁶⁾ U. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **76**, 629 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 602 [1964].

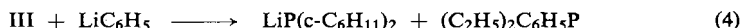
⁷⁾ U. SCHMIDT und Mitarbb., *Angew. Chem.* **75**, 640 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 400 [1963].

⁸⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, *Chem. Ber.* **92**, 2681 [1959].

⁹⁾ Die Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Doz. Dr. E. FLUCK, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, durchgeführt. Einzelheiten werden von ihm an anderer Stelle publiziert.

$(C_6H_5)_2P(S)-P(S)(C_6H_5)_2$, $(c-C_6H_{11})_2P(S)-P(S)(c-C_6H_{11})_2$ sowie Ia und zum anderen aus den NMR-Spektren von Ia—IIIa hervorgeht. Die chemischen Verschiebungen gesättigter Benzollösungen von Ia betragen -20.9 ppm und -64.0 ppm, die von IIa -26.0 ppm und -57.7 ppm und die von IIIa -57.1 ppm und -47.6 ppm. In diesen Lösungen sind auch nach längerem Stehenlassen aus den NMR-Spektren keine Bis-P-sulfide $(C_6H_5)_2P(S)-P(S)(C_6H_5)_2$, $(C_2H_5)_2P(S)-P(S)(C_2H_5)_2$ (-49.4 ppm)¹⁰ bzw. $(c-C_6H_{11})_2P(S)-P(S)(c-C_6H_{11})_2$ nachweisbar⁹.

I—III zeigen im wesentlichen gleiches Reaktionsverhalten wie symm. Tetraorganobiphosphine, nur daß der Spaltungsverlauf der P—P-Bindung mit elektrophilen sowie nucleophilen Agentien durch den verschiedenen nucleophilen Charakter der P-Atome bestimmt wird. Während die Spaltprodukte von I—III mit Methyljodid nur schwierig zu trennen sind, lassen sie sich bei Verwendung von Phenyllithium gut charakterisieren. Aus III und LiC_6H_5 entstehen in Äther nach Gl. (4)



Lithium-dicyclohexylphosphid und Diäthyl-phenyl-phosphin, ein Ergebnis, das mit den bisherigen Untersuchungen¹¹ übereinstimmt und die nucleophile Spaltung der P—P-Bindung durch primären Angriff des Phenylanions unterstreicht. Da in III die beiden P-Atome einen wenn auch geringen unterschiedlichen nucleophilen Charakter besitzen, ist der Angriff des Phenylanions am weniger nucleophilen Teil des Moleküls $-(C_2H_5)_2P-$ erklärlich. Analog verläuft nach orientierenden Versuchen die Spaltung von I bzw. II mit LiC_6H_5 . Die Spaltprodukte nach Gl. (4) werden einmal in Substanz isoliert, zum anderen nach Hydrolyse bzw. Zugabe von C_2H_5J als $(C_6H_{11})_2PH$ bzw. $[(C_2H_5)_3C_6H_5P]J$ charakterisiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.2-Dicyclohexyl-1.1-diphenyl-biphosphin (I)

a) Aus Kalium-diphenylphosphid: Zu 30 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 200 ccm THF läßt man unter Rühren bei -60° eine Lösung von 17.5 g $(c-C_6H_{11})_2PCL$ in 50 ccm Äther tropfen. Nach beendeter Umsetzung wird das farblose Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte filtriert. Die Lösung wird i. Vak. bei 20° eingeeengt und das zurückbleibende Öl mit Äther versetzt, wobei I kristallisiert. Man filtriert I ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Vak. Ausb. 15 g (52.5%); Zers. ab 92° .

b) Aus Diphenylphosphin: 12 g $(C_6H_5)_2PH$ und 15 g $(c-C_6H_{11})_2PCL$ werden in 200 ccm Äther bei Anwesenheit von 6.5 g $(C_2H_5)_3N$ im Kältebad (-70°) unter Rühren umgesetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch kurze Zeit bei Raumtemperatur stehen und filtriert das gebildete $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ ab. Die Lösung wird rasch mit Wasser geschüttelt, die äther. Schicht mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt, wobei I auskristallisiert. Ausb. 9 g (36.6%); Zers. ab 90° . Das Produkt ist durch wenig Tetraphenyl- und Tetracyclohexyl-biphosphin verunreinigt. I löst sich gut in Aceton, THF, Schwefelkohlenstoff und Benzol und schwer in Äther und Petroläther.

2.2-Dicyclohexyl-1.1-diphenyl-biphosphindisulfid (Ia): 1.2 g I werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 0.2 g Schwefel versetzt. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Aceton behandelt. Hierbei kristallisiert Ia

¹⁰ K. MOEDRITZER, L. MAIER und L. C. D. GROENWEGHE, J. chem. engng. Data 7, 307 [1962].

¹¹ K. ISSLEIB und F. KRECH, Z. anorg. allg. Chem. 328, 21 [1964].

aus, es wird abfiltriert und mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen. Ausb. 1 g (72%); Schmp. 193—194°. Ia löst sich gut in Benzol und Schwefelkohlenstoff und schwer in Methanol sowie Aceton.

$C_{24}H_{32}P_2S_2$ (446.6) Ber. S 14.40 Gef. S 14.20

2.2-Diäthyl-1.1-diphenyl-biphosphin (II): Wie bei I werden 24.0 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 150 ccm THF mit 7.5 g $(C_2H_5)_2PCl$ in 50 ccm THF umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man II als farbloses Öl, das sich bei der Destillation i. Vak. zersetzt, wobei 6 g (56%) $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (Sdp.₁ 55—60°) und als Rückstand 8 g (58%) $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ (Schmp. 115—118°) isoliert werden.

2.2-Diäthyl-1.1-diphenyl-biphosphindisulfid (IIa): Der Reaktionsansatz, wie vorstehend, wird nach Filtrieren mit 4 g Schwefel versetzt. Man destilliert das THF ab und versetzt den Rückstand mit Methanol, wobei IIa kristallisiert; es wird wie üblich isoliert. Ausb. 12.0 g (59%); Schmp. 110—112°. IIa löst sich gut in Aceton, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff und schwer in Methanol.

$C_{16}H_{20}P_2S_2$ (338.4) Ber. S 18.95 Gef. S 18.50

2.2-Diäthyl-1.1-dicyclohexyl-biphosphin (III): Zu der äther. Lösung von 16 g $LiP(C_2H_5)_2$ läßt man bei -60° 25 g $(c-C_6H_{11})_2PCl$ in 40 ccm Äther tropfen. LiCl wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 4 g (14%) $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (Sdp.₁ 55—60°), 16 g (53%) III (Sdp.₂ 155—160°) und als Rückstand 5 g (12%) $(c-C_6H_{11})_2P-P(c-C_6H_{11})_2$ (Schmp. 173°). III löst sich in organischen Lösungsmitteln, es ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wird bei Raumtemperatur langsam, in der Wärme rascher zu Tetraäthyl- und Tetracyclohexyl-biphosphin symmetrisiert.

$C_{16}H_{32}P_2$ (286.4) Ber. P 21.60 Gef. P 22.00

2.2-Diäthyl-1.1-dicyclohexyl-biphosphindisulfid (IIIa): Aus 2 g III, 0.45 g Schwefel und 30 ccm Benzol erhält man nach Einengen des Reaktionsgemisches IIIa. Es wird aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und wie üblich isoliert. Ausb. 1.8 g (73%); Schmp. 117—118°. IIIa besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie IIa.

$C_{16}H_{32}P_2S_2$ (350.5) Ber. S 18.30 Gef. S 17.90

Spaltung von III mit LiC_6H_5 : Zu 10.5 g III in 50 ccm Äther gibt man 70 ccm äther. Phenyllithiumlösung (1 ccm = 87 mg LiC_6H_5). Nach Abdestillieren von 50—60 ccm Äther wird das Reaktionsgemisch 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei $LiP(c-C_6H_{11})_2$ ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 7 g (93%).

Das Filtrat wird mit Wasser zersetzt und aus der äther. Schicht $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ durch Destillation isoliert. Ausb. 3.8 g (62%); Sdp.₈ 95°.

$LiP(c-C_6H_{11})_2$ wird nach Zersetzen mit Wasser als $(c-C_6H_{11})_2PH$ — Ausb. 5 g (73%); Sdp.₈ 138—140° — und $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ nach Umsetzen mit C_2H_5J als $[(C_2H_5)_3C_6H_5P]J$ — 2 g $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ liefern 3 g Phosphoniumsalz (77%); Schmp. 135—136° — charakterisiert.