

KURT ISSLEIB und KRIEMHILD KRECH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXXVII¹⁾**Spaltung des Tetraäthyl- und
Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphins mit Alkalimetallen**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 17. Februar 1965)

Alkaliphosphide des Typs $\text{MeRP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRMe}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Me} = \text{Li}$, Na , K und $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{Me} = \text{K}$) und $\text{MeRP}-\text{PRMe}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Me} = \text{Na}$, K) entstehen aus Tetraäthyl- bzw. Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphin und Alkalimetallen in Tetrahydrofuran (THF). Sie liefern nach Hydrolyse die entsprechenden Phosphine, die sich zu RPH_2 und $[\text{RP}]_4$ disproportionieren. Während die aus $\text{MeRP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRMe}$ und Alkylhalogeniden gebildeten Phosphine $\text{R}'\text{RP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRR}'$ instabil sind und sich zu $\text{R}'\text{RP}-\text{PRR}'$ und $[\text{RP}]_4$ zersetzen, ist das 1.2-Dikalium-1.2-diäthyl-biphosphin zur Synthese der entsprechenden unsymm. Biphosphine und des 1.2-Diphosphacyclohexans bzw. -pentans geeignet. Die ^{31}P -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Tetraalkyl-biphosphine gegenüber Alkalimetallen beobachteten wir, daß eine Spaltung der P—P-Bindung vom induktiven Effekt der Organoreste am Phosphor abhängt und mit zunehmender Länge der Alkylreste unterbleibt²⁾. Es war von Interesse, entsprechende Versuche auch mit Tetraorgano-cyclotetraphosphinen durchzuführen, zumal sich „Phosphobenzol“⁽³⁾ mit Natrium sehr leicht zu $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Na})\text{P}-\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{Na}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ ⁴⁾ umsetzt. Während die Versuche zur Spaltung verschieden substituierter Cyclophosphine $(\text{RP})_n$ mit Alkalimetallen noch nicht völlig abgeschlossen sind, sollen zunächst erste Ergebnisse dieser Art unter Verwendung von Tetraäthyl- und Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphin⁵⁾ mitgeteilt werden.

Aus $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_4$ bzw. $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$ und Kalium bilden sich in z. T. exothermer Reaktion in Tetrahydrofuran (THF) entsprechend Gl. (1) die 1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetraorgano-tetraphosphine I—II. Während sich $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$ gegenüber Lithium und Natrium, selbst bei Variation der Reaktionsbedingungen, indifferent verhält, wird im Falle von $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_4$ analog Gl. (1) das 1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin (III) erhalten. Nur $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_4$ vermag sich besonders mit überschüss. Kalium nach Gl. (2)

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: K. ISSLEIB und H.-R. ROLOFF, Chem. Ber. **98**, 2091 [1965].

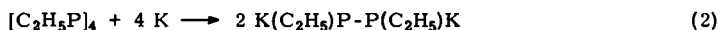
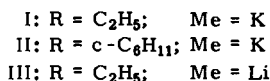
²⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **93**, 1852 [1960].

³⁾ WM. A. HENDERSON, M. EPSTEIN und F. SEICHTER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2462 [1963]; daselbst weitere Literaturzitate über Cyclophosphine.

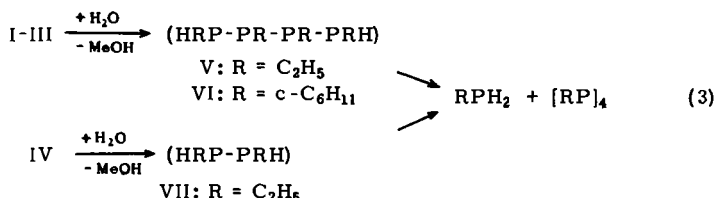
⁴⁾ J. W. R. REESOR und G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry **22**, 385 [1957]; W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

⁵⁾ K. ISSLEIB und Mitarbb., Z. Naturforsch. **15b**, 267 [1960]; Z. anorg. allg. Chem. **303**, 155 [1960].

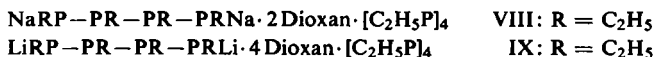
unter Bildung von 1.2-Dikalium-1.2-diäthyl-biphosphin (IV) umzusetzen, wobei ein sicher symm. Spaltungsverlauf von I zu IV erst nach längerem Kochen unter Rückfluß stattfindet. Eine Weiterreaktion zu $K_2PC_2H_5$ findet nicht statt.



IV



Im Gegensatz zu I und II kristallisiert III mit 3 Moll. THF, das sich während des Erhitzens i. Vak. auf 150° im Ölbad absplattet; nach Zugabe von Dioxan kristallisiert III dann mit 2 Moll. Dioxan. Eine der Umsetzung zwischen $[C_2H_5P]_4$ und Kalium analoge, wenn auch wesentlich langsamere Reaktion, wird nach orientierenden Versuchen auch mit Natrium beobachtet. Für den Spaltungsverlauf von $[C_2H_5P]_4$ und $[c-C_6H_{11}P]_4$ zu I–IV ist einmal die unterschiedliche Ionisierungstendenz in Richtung $Li < Na < K$, zum anderen der sterische Einfluß des Cyclohexylrestes maßgebend. Außerdem verlaufen die Umsetzungen in THF rascher als in Dioxan. Daß die Bildung von I–III stets als erster Schritt einer Spaltung der Cyclophosphine anzusehen ist, geht aus der Reaktion von $[C_2H_5P]_4$ mit 1 Natrium hervor. Nach 12stdg. Schütteln der Komponenten in Dioxan erhält man eine gelbe Fällung von 1.4-Dinatrium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin \cdot 2Dioxan \cdot $[C_2H_5P]_4$ (VIII)⁶⁾. Das ^{31}P -NMR-Spektrum läßt in VIII unverändertes $[C_2H_5P]_4$ bei $\delta = 15.7$ ppm³⁾ und kleinere Mengen 1.3-Dinatrium-1.2.3-triäthyl-triphosphin sowie 1.2-Dinatrium-1.2-diäthyl-biphosphin erkennen⁷⁾. Analoge Verhältnisse werden auch zwischen $[C_2H_5P]_4$ und 1 Lithium in Dioxan beobachtet, wobei sich das 1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin \cdot 4Dioxan \cdot $[C_2H_5P]_4$ (IX)⁶⁾ bildet.

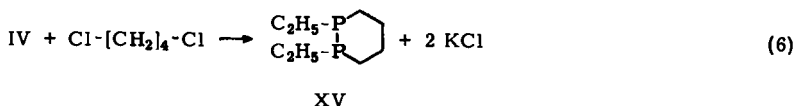
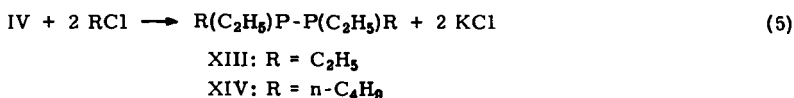
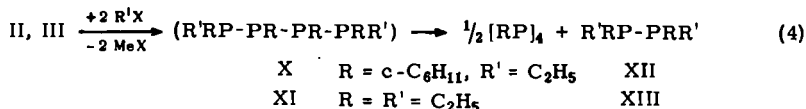


IV ist frei von anderen Spaltprodukten, wie 1.3-Dikalium-1.2.3-triäthyl-triphosphin, da nur 1 Signal bei $\delta = 79.6 \pm 1$ ppm auftritt. I–IV sind gelb, äußerst feuchtigkeitsempfindlich und entzünden sich sofort an der Luft. Die Hydrolyse liefert zunächst die entsprechenden Phosphine (V–VII), die sich aber nach Reaktionsschema (3) unter Protonenwanderung zu sek. Phosphinen und Tetraorgano-cyclotetraphosphinen zersetzen.

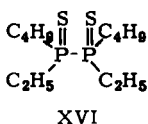
⁶⁾ R. HAASE, Diplomarb. Univ. Halle (S.) 1964.

⁷⁾ E. FLUCK und K. ISSLEIB, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Erwartungsgemäß reagieren I–IV mit Alkylhalogeniden im Sinne einer Kupplung. Aus II bzw. III und Äthylchlorid bzw. -bromid bilden sich nach Gl. (4) zunächst die Phosphine X und XI, die aber, wie andere Verbindungen dieser Art⁸⁾, nicht beständig sind und einer Disproportionierung unterliegen. So liefert X das 1.2-Diäthyl-1.2-dicyclohexyl-biphosphin (XII) und $[c-C_6H_{11}P]_4$ und XI $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (XIII) sowie $[C_2H_5P]_4$. Auf gleiche Weise setzt sich auch III mit äquimolaren Mengen Diäthylchlorphosphin um, wobei das zunächst entstandene $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)-P(C_2H_5)-P(C_2H_5)-P(C_2H_5)_2$ wiederum disproportioniert, so daß sich aus dem Reaktionsansatz $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (XIII) und $[C_2H_5P]_4$ isolieren ließen. IV eignet sich sehr gut zur Synthese symm. und unsymm. Tetraorganobiphosphine, wie es beispielsweise die Umsetzungen entsprechend Gl. (5) mit Äthylchlorid bzw. Butylchlorid zu Tetraäthyl-biphosphin (XIII) bzw. 1.2-Diäthyl-1.2-dibutyl-biphosphin (XIV) zeigen. Unter Verwendung von 1.4-Dichlor-butan resultiert mit IV nach Gl. (6) das 1.2-Diäthyl-1.2-diphosphacyclohexan (XV), und 1.3-Dichlor-propan liefert nach orientierenden Versuchen das entsprechende 1.2-Diphosphacyclopentan.



XIV und XV werden nach Umsetzung mit Schwefel als entsprechende Bis-P-sulfide näher charakterisiert. Im Gegensatz zu unsymm. Biphosphinen des Typs $\text{R}'\text{R}'\text{P}-\text{P}'\text{R}'\text{R}'$, deren ³¹P-Resonanzspektrum zwei Resonanzlinien gleicher Intensität entsprechend einer *meso*- und *d,l*-Form aufweist⁹⁾, wird für XIV nur ein Signal bei $\delta = 37.5 \pm 0.5$ ppm gefunden. Es ist anzunehmen, daß auf Grund der Bildungsweise von XIV aus IV entweder das Racemat oder die *meso*-Form entsteht, zumal auch für IV nur eine der beiden optischen Isomeren durch die elektropositiven Substituenten auftritt. Wenn auch das ³¹P-NMR-Spektrum von 1.2-Diäthyl-1.2-dibutyl-biphosphindisulfid (XVI) drei Resonanzlinien bei -47.6 ppm, -82.4 ppm und -104.0 ppm aufweist, so ist doch erstere eindeutig XVI zuzuordnen⁷⁾. Da XVI flüssig ist und sich Kristallisationsversuchen widersetzt, wurde versucht, es durch Destillation i. Vak. zu reinigen, so daß die beiden anderen Signale offenbar Zersetzungsprodukten entsprechen. Erwartungsgemäß zeigt XV nur 1 Signal bei $\delta = 46.0 \pm 1$ ppm.



⁸⁾ E. WIBERG, M. VAN GHEMEN und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, *Angew. Chem.* **75**, 814 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 646 [1963].

⁹⁾ L. MAIER, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 275 [1962]; *Helv. chim. Acta* **45**, 2381 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin (I): 14 g $[C_2H_5P]_4$ werden mit 4.55 g Kalium in 50 ccm Tetrahydrofuran (THF) geschüttelt. In exothermer Reaktion entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach einigen Stdn. I kristallisiert. I wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Petroläther (Sdp. 50–60°) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 13 g (71%). Aus dem Filtrat lassen sich nach Abdestillieren von THF weitere 5 g I gewinnen. I löst sich gut in THF, schwer in Dioxan und ist unlöslich in Petroläther. Es wird durch Wasser bzw. Äthanol sofort zersetzt und entzündet sich an der Luft.

$C_8H_{20}P_4K_2$ (318.3) Ber. P 38.92 K 24.56 Gef. P 38.80 K 23.90

1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetracyclohexyl-tetraphosphin (II): 12.0 g $[c-C_6H_{11}P]_4$ und 2.05 g Kalium werden in 150 ccm THF 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. II wird wie üblich isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 12.5 g (89%). II besitzt die gleichen Eigenschaften wie I.

$C_{24}H_{44}P_4K_2$ (534.7) Ber. P 23.17 K 14.62 Gef. P 23.25 K 14.60

1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin · 3 THF (III · 3 THF): Analog I werden 9.5 g $[C_2H_5P]_4$ und 0.55 g Lithium in 100 ccm THF geschüttelt. Nach 2 Stdn. ist Lithium umgesetzt. Die gelbe Lösung wird i. Vak. eingeeengt und 100 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) zugegeben, wobei III · 3 THF auskristallisiert. Es wird wie üblich isoliert. Ausb. 14 g (76%). III · 3 THF gleicht in seinen Eigenschaften I.

$C_8H_{20}P_4Li_2 \cdot 3 THF$ (470.3) Ber. P 26.34 Li 2.95 Gef. P 27.00 Li 2.95

Durch Erhitzen von III · 3 THF i. Vak. auf 150° im Ölbad wird THF nahezu quantitativ abgespalten.

$C_8H_{20}P_4Li_2$ (254.0) Ber. P 48.78 Li 5.47 Gef. P 48.45 Li 5.12

1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin · 2 Dioxan (III · 2 Dioxan): 6 g III · 3 THF werden wie zuvor auf 150° erhitzt. Nach 3 Stdn. wird das intensiv gelbe THF-freie III mit 30 ccm Dioxan versetzt. Man erhält 5 g (91%) III · 2 Dioxan.

$C_8H_{20}P_4Li_2 \cdot 2 Dioxan$ (430.2) Ber. P 28.80 Li 3.23 Gef. P 29.00 Li 3.21

1.2-Dikalium-1.2-diäthyl-biphosphin · THF (IV · THF): Analog I werden 16 g $[C_2H_5P]_4$ mit 10.4 g Kalium in 180 ccm THF umgesetzt. Während sich I sehr rasch bildet, reagiert weiteres Kalium nur sehr langsam zu IV. Nach 36stdg. Erhitzen hat sich der größte Teil des Kaliums umgesetzt. Die gelbbraune Lösung wird abfiltriert, i. Vak. eingeeengt und mit Petroläther (Sdp. 30–50°) versetzt, wobei IV · THF auskristallisiert. Ausb. 31 g (86%). IV · THF löst sich in THF, ist unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther und entzündet sich an der Luft.

$C_4H_{10}P_2K_2 \cdot THF$ (270.4) Ber. P 22.91 K 28.92 Gef. P 23.20 K 29.05

Durch Erhitzen von IV · THF i. Vak. auf dem Wasserbad läßt sich $\frac{1}{2}$ Mol. THF abspalten.

$C_4H_{10}P_2K_2 \cdot \frac{1}{2} THF$ (234.3) Ber. P 26.45 K 33.37 Gef. P 26.35 K 33.10

1.4-Dinatrium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin · 2 Dioxan · $[C_2H_5P]_4$ (VIII): 2.5 g $[C_2H_5P]_4$ und 0.26 g Natrium werden in 10 ccm Dioxan 150 Stdn. geschüttelt. Es entsteht zunächst eine gelbe Lösung und nach 12 Stdn. eine Fällung gleicher Farbe. VIII wird abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3 g (82%). Es löst sich in Äther und THF, ist unlöslich in Benzol und luft- sowie hydrolyseempfindlich.

$C_8H_{20}P_4Na_2 \cdot 2 Dioxan \cdot C_8H_{20}P_4$ (702.2) Ber. P 35.30 Na 6.55 Gef. P 34.95 Na 6.70

1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin · 4 Dioxan · $[C_2H_5P]_4$ (IX): Analog VIII werden 1.87 g $[C_2H_5P]_4$ und 0.54 g Lithium in 10 ccm Dioxan umgesetzt. Nach 10 Min. wird die

Lösung gelb und nach 3 Stdn. entsteht eine farblose Fällung. Nach längerem Schütteln bildet sich IX, das wie üblich isoliert wird. Ausb. 2.8 g (85%).

$C_8H_{20}P_4Li_2 \cdot 4$ Dioxan $\cdot C_8H_{20}P_4$ (845.9) Ber. P 29.32 Li 1.64 Gef. P 29.25 Li 1.70

Zersetzen von II mit Wasser: 6.3 g II werden in 20 ccm Dioxan suspendiert und mit 25 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Unter Erwärmung des Reaktionsgemisches entsteht ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ccm Äther geschüttelt und $[c-C_6H_{11}P]_4$ abfiltriert. Nach Waschen mit Methanol und Äther Ausb. 3.5 g (87%); Schmp. 219–220° (aus Toluol).

Die äther. Schicht des Filtrates wird abgetrennt, zu *Cyclohexylphosphin* (Sdp. 148°) aufgearbeitet und dieses nach Zugabe von Jodwasserstoff als $[(c-C_6H_{11})PH_3]J$ (Zers.-P. 170°) charakterisiert.

Zersetzen von III mit Wasser: Wie zuvor werden 14 g III in 30 ccm Äther mit Wasser versetzt. Nach Abtrennen der äther. Phase wird Äther und Äthylphosphin abdestilliert. Das zurückbleibende Öl siedet bei 160°/4 Torr und stellt $[C_2H_5P]_4$ dar. Ausb. 4.5 g (84%). Infolge des niedrigen Siedepunktes des Äthylphosphins wird die Ätherlösung mit Lithiumphenyl (Bildung von $Li_2PC_2H_5$) und anschließend mit Methyljodid umgesetzt, wobei das *Trimethyl-äthylphosphoniumjodid* auskristallisiert. Ausb. 1.2 g (17%); Zers.-P. 315–320°.

$C_5H_{14}PJ$ (232.1) Ber. J 54.71 Gef. J 54.60

Zersetzen von IV mit Wasser: Eine Suspension von 21 g IV in 100 ccm Diisobutyläther wird unter Kühlung mit sauerstofffreiem Wasser versetzt. Nach Entfärben der Lösung wird das gebildete *Äthylphosphin* mit THF abdestilliert und in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen. Äthylphosphin wird wie zuvor charakterisiert. Ausb. 2.5 g (14%) $[(CH_3)_3C_2H_5PJ]$; Zers.-P. 315–320°.

Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 3.8 g (81%) $[C_2H_5P]_4$; Sdp.₄ 160°.

Umsetzung von II mit C_2H_5Br : 8 g II werden in 150 ccm Äther mit 3.5 g C_2H_5Br versetzt. Nach Entfärben der Lösung wird der Niederschlag abfiltriert, mit Äther und Wasser gewaschen. Im Waschwasser wird *Kaliumbromid* bestimmt. Ausb. 2.9 g (89%).

Der Filtrerrückstand erweist sich als *Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphin*. Ausb. 3 g (88%); Schmp. 219–220°.

Das äther. Filtrat des Reaktionsansatzes wird eingeeengt, wobei das *1.2-Diäthyl-1.2-dicyclohexyl-biphosphin* (XII) in Form farbloser Blättchen auskristallisiert. XII löst sich gut in Äther, Benzol und Methanol; Schmp. 115°.

$C_{16}H_{32}P_2$ (286.4) Ber. P 21.64 Gef. P 21.65

Umsetzung von III mit C_2H_5Cl : Die Lösung von 18 g III in 100 ccm Äther wird auf –60° gekühlt und mit 5 g C_2H_5Cl versetzt. Nach Abfiltrieren des *Lithiumchlorids* wird die Lösung i. Vak. fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: Sdp.₄ 75° $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (XIII); Ausb. 6.4 g (94%).

2. Fraktion: Sdp.₄ 160° $[C_2H_5P]_4$; Ausb. 4.4 g (96%).

Umsetzung von III mit $(C_2H_5)_2PCl$: Wie zuvor werden 13.5 g III in 150 ccm Äther mit 7 g $(C_2H_5)_2PCl$ umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 5 g $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$ (XIII) (98%) und 5.5 g $[C_2H_5P]_4$ (81%).

Tetraäthyl-biphosphin (XIII): Zu einer Suspension von 22 g IV in 150 ccm Äther läßt man unter Kühlung 10.6 g C_2H_5Cl tropfen. Nach Abfiltrieren von *Kaliumchlorid* wird die Ätherlösung durch Destillation i. Vak. zu XIII aufgearbeitet. Ausb. 11 g (76%); Sdp.₄ 75°.

1.2-Diäthyl-1.2-dibutyl-biphosphin (XIV): Zu 15 g *IV* in 200 ccm Äther läßt man bei -20° unter Rühren 10.3 g *Butylchlorid* tropfen. Nach Filtrieren wird die Ätherlösung durch fraktionierte Destillation i. Vak. zu *XIV* aufgearbeitet. Ausb. 11 g (85%); Sdp.₃ 106° . *XIV* ist ein farbloses leicht bewegliches Öl, das sich in Äther, Benzol, THF und Petroläther gut löst, nicht aber in Wasser.

$C_{12}H_{28}P_2$ (234.3) Ber. P 26.44 Gef. P 27.00

1.2-Diäthyl-1.2-diphosphacyclohexan (XV): Zu einer Suspension von 12 g *IV* in 200 ccm Äther werden bei -10° unter Rühren 5.7 g *1.4-Dichlor-butan* getropft. Aus dem Reaktionsgemisch erhält man wie zuvor *XV*. Ausb. 6 g (70%); Sdp.₂ $70-71^{\circ}$. *XV* löst sich gut in Äther, Benzol und THF.

$C_8H_{18}P_2$ (176.2) Ber. P 35.16 Gef. P 34.85

1.2-Diäthyl-1.2-dibutyl-biphosphindisulfid (XVI): 2 g *XIV* werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 0.55 g *Schwefel* umgesetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wird die Lösung eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.1 g (79%); Sdp.₄ 165° . *XVI* widersetzt sich hartnäckig Kristallisationsversuchen und ist infolge Destillation durch wenig Zersetzungsprodukte verunreinigt. Es löst sich gut in Benzol, Methanol, Aceton und Äther, nicht aber in Wasser.

$C_{12}H_{28}P_2S_2$ (298.4) Ber. P 20.76 S 21.49 Gef. P 21.25 S 21.84

1.2-Diäthyl-1.2-diphosphacyclohexandisulfid: Analog *XVI* werden 3 g *XV* und 1.1 g *Schwefel* in 30 ccm Benzol umgesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (79%); Schmp. 115° . Die Verbindung besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie *XVI*.

$C_8H_{18}P_2S_2$ (240.3) Ber. P 25.78 S 26.68 Gef. P 26.15 S 26.95 [63/65]