

Kurt Issleib und Horst Weichmann

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LVI¹⁾

Synthese und Reaktionsverhalten der Äthylen-bis-organophosphine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 11. Januar 1968)

Die Reduktion von Äthylen-bis-[organophosphinsäure-isopropylestern] mit Lithiumalanat liefert Äthylen-bis-organophosphine (**1**–**3**). Deren Oxydation mit H₂O₂ oder Schwefel führt zu Äthylen-bis-organophosphinsäuren (**6**, **7**) bzw. Äthylen-bis-phenyldithiophosphinsäure (**8**). **1** läßt sich mit Natrium in flüssigem NH₃ zu C₆H₅(Na)P—[CH₂]₂—P(Na)C₆H₅ (**9**) metallieren, das mit 1.2-Dichlor-äthan 1.4-Diphenyl-1.4-diphosphacyclohexan (**10**) bildet. Partielle Metallierung von **3** führt zu C₂H₅(Li)P—[CH₂]₂—P(H)C₂H₅ (**12**), das mit Butylchlorid zu *P,P'*-Diäthyl-*P*-butyl-äthylendiphosphin (**13**) reagiert.

In früheren Mitteilungen wurde über die Darstellung disk. Phosphine des Typs R(H)P—[CH₂]_n—P(H)R (n = 2–6), hergestellt aus Alkaliphosphiden MP(H)R und Dihalogalkanen, berichtet^{2a–e)}. Eingehende Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese Reaktionen nur im Falle der Dihalogalkane X—[CH₂]_n—X mit n > 2 unabhängig vom eingesetzten Alkaliphosphid eindeutig im Sinne einer Substitution verlaufen. 1.2-Dichlor-äthan liefert zwar mit Kaliumäthylphosphid das Äthylen-bis-äthylphosphin^{2c)}, jedoch resultiert bei analoger Umsetzung mit NaP(H)C₆H₅ in flüssigem NH₃, nicht wie zuerst angenommen, das thermisch instabile Äthylen-bis-phenylphosphin^{2d)}, sondern ein Gemisch von Phenylphosphin, Äthyl-phenyl-phosphin und „Phosphobenzol“. Außerdem konnte hier gaschromatographisch Äthylen nachgewiesen werden.

Entsprechend der komplexen Natur des Reaktionsprodukts besteht dessen ³¹P-NMR-Spektrum aus einer Vielzahl von Signalen und ist sehr unübersichtlich³⁾.

Zur näheren Charakterisierung des Reaktionsverlaufes wurde das aus NaP(H)C₆H₅ und 1.2-Dichlor-äthan resultierende Reaktionsgemisch erneut mit Natrium in flüssigem NH₃ und anschließend mit Äthylchlorid umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte Diäthyl-phenyl-phosphin und *P,P'*-Diäthyl-*P,P'*-diphenyl-biphosphin. Dieses Resultat schließt das intermediäre Auftreten von C₆H₅(H)P—[CH₂]₂—P(H)C₆H₅ aus, denn

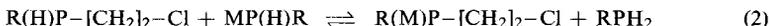
1) LV. Mittel.: K. Issleib, Ch. Rockstroh, I. Duchek und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) 2a) K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961); 2b) K. Issleib und F. Kreck, ebenda **94**, 2656 (1961); 2c) K. Issleib und G. Döll, ebenda **94**, 2664 (1961); 2d) K. Issleib und K. Standtke, ebenda **96**, 279 (1963); 2e) K. Issleib und G. Döll, ebenda **96**, 1544 (1963).

3) Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

dann sollte Äthylen-bis-[äthyl-phenyl-phosphin]⁴⁾ entstehen. Die Bildung von $C_2H_5(C_6H_5)P-P(C_6H_5)C_2H_5$ ist durch die bei der Metallierung des Phosphingemisches auftretende Spaltung von „Phosphobenzol“ durch das Alkalimetall selbst oder durch die entstehenden Alkaliphosphide zu erklären.

Als Ursache des differenzierten Verhaltens der Alkaliphosphide $MP(H)R$ gegenüber 1,2-Dichlor-äthan ist offensichtlich die unterschiedliche PH-Acidität anzusehen. Nimmt man als ersten Reaktionsschritt die Bildung von [β -Chlor-äthyl]-organophosphin infolge nucleophilen Ersatzes eines Chloratoms durch den Phosphidrest an, sollte dieses unter Metall-Wasserstoff-Austausch mit weiterem $MP(H)R$ nach den Gl. (1) und (2) reagieren.



Die Austauschreaktion gemäß Gl. (2) ist jedoch nur im Falle von $NaP(H)C_6H_5$ von Bedeutung, weil dann die pK_A -Werte des konkurrierenden PH-Säurepaares genügend groß sind. Mit Alkalidervaten der schwächer sauren prim. aliphatischen Phosphine erfolgt dagegen — wie am Beispiel des $KP(H)C_2H_5$ gezeigt^{2e)} wurde — bevorzugt die Bildung der Äthylen-bis-organophosphine. Aus dem mit $NaP(H)C_6H_5$ entsprechend Gl. (2) gebildeten $C_6H_5(Na)P-CH_2CH_2-Cl$ entstehen — vermutlich über Phenylphosphiran als Zwischenprodukt analog der Phosphiransynthese aus $NaPH_2$ und 1,2-Dichlor-äthan⁵⁾ — die Endprodukte $C_6H_5PH_2$, $C_2H_5(C_6H_5)PH$, $(C_6H_5P)_n$ und $CH_2=CH_2$.

Relativ einfach und unabhängig vom Organorest am Phosphor lassen sich aber die Äthylen-bis-organophosphine $R(H)P-CH_2CH_2-P(H)R$ ($R = C_6H_5$ (1), $c-C_6H_{11}$ (2), C_2H_5 (3)) nach Gl. (3) in 50–60proz. Ausbeute⁶⁾ durch Reduktion der Äthylen-bis-[organophosphinsäure-isopropylester] mit Lithiumalanat in THF oder Äther darstellen. Die Diphosphinate gewinnt man entsprechend einer Arbusow-Reaktion aus Organophosphonigsäure-diisopropylester und Äthylenbromid^{7,8)}.

1–3 sind unzersetzt destillierbare, farblose und luftempfindliche Flüssigkeiten, deren ³¹P-NMR-Spektren erwartungsgemäß ein Dublett mit für sek. Phosphine charakteristischen chemischen Verschiebungen zeigen (1: $\delta = +42.1$ bzw. $+50.5$ ppm, $J_{P-H} = 205$ Hz; 3: $\delta = +53.4$ bzw. $+61.3$ ppm, $J_{P-H} = 191$ Hz). Das auf diesem Wege synthetisierte 3 ist mit dem aus $KP(H)C_2H_5$ und 1,2-Dichlor-äthan gewonnenen Produkt^{2e)} identisch. Gleich 3^{2e)} reagieren auch 1 und 2 mit Methyljodid unter Phosphoniumsalzbildung. Während 2 bei normaler Quartärisierung beider Phosphoratome gemäß Gl. (4) das erwartete Phosphoniumsalz 4 bildet, entsteht aus 1 nach Gl. (5) unter HJ-Abspaltung Äthylen-bis-[dimethyl-phenyl-phosphoniumjodid] (5).

4) C. H. S. Hitchcock und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2081; Äthylen-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] stellt man zur Vermeidung von Metall-Halogen-Austausch unter Bildung von Diäthyl-diphenyl-biphosphin besser aus $NaP(C_6H_5)C_2H_5$ und 1,2-Dichlor-äthan dar.

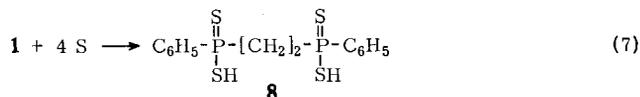
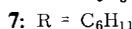
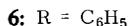
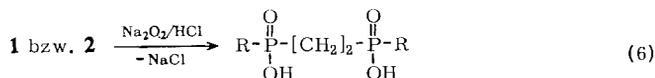
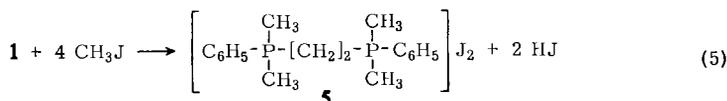
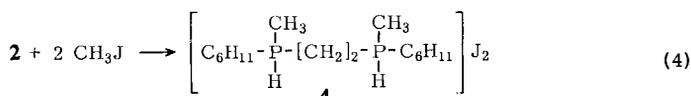
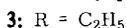
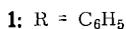
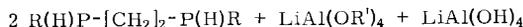
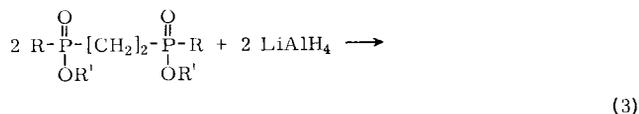
5) R. I. Wagner, L. V. D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1102 (1967).

6) Lediglich 2 entsteht — wahrscheinlich infolge Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Cyclohexylphosphonigsäure-diisopropylester mit Äthylenbromid — nur zu ca. 20%.

7) P. Mastalerz, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **38**, 61 (1964).

8) P. Mastalerz, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **39**, 1129 (1965).

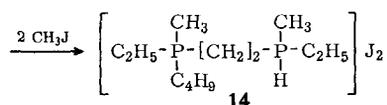
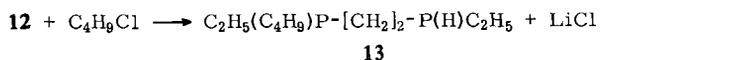
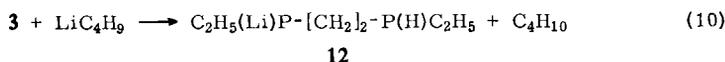
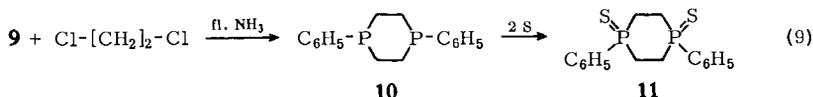
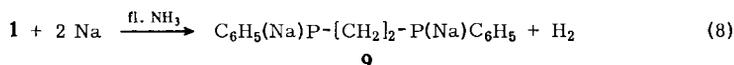
In der für sek. Phosphine charakteristischen Weise werden **1** und **2** durch $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ entsprechend Gl. (6) zu Äthylen-bis-phenylphosphinsäure (**6**) bzw. -cyclohexylphosphinsäure (**7**) oxydiert. Auf gleiche Weise bildet z. B. **1** und Schwefel in Benzol Äthylen-bis-phenyldithiophosphinsäure (**8**) (Gl. (7)).



1–3 enthalten am Phosphor relativ saure Protonen, die leicht durch Alkalimetall ersetzt werden können. Die Metallierung von **1** mit Natrium in flüssigem NH_3 gemäß Gl. (8) führt daher zu orangefarbenem, in NH_3 schwerlöslichem Dinatrium-äthylen-bis-phenylphosphid (**9**), das ohne vorherige Isolierung für weitere Reaktionen eingesetzt wird. Mehrstündiges Kochen von **1** mit Kalium in Dioxan liefert Dikalium-äthylen-bis-phenylphosphid $\cdot 2$ Dioxan, das in Form gelber luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle ausfällt.

Die sehr reaktiven Alkaliderivate von **1** reagieren naturgemäß mit halogen-funktionellen Verbindungen. So entsteht aus einer Suspension von **9** in flüssigem NH_3 und Äthylchlorid das bereits erwähnte Äthylen-bis-[äthyl-phenyl-phosphin], während die analoge Reaktion mit 1,2-Dichlor-äthan entsprechend Gl. (9) zu 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexan (**10**) führt, dessen nähere Charakterisierung durch Darstellung des Bis-*P*-sulfids **11** erfolgt.

Die partielle Metallierung von 1–3 und anschließende Umsetzung mit Alkylhalogeniden läßt die Bildung der Phosphine $R'R''P-[CH_2]_2-P(H)R$ erwarten, deren Alkaliderivate komplexchemisch interessant wären. Während die entsprechende Reaktion mit 1 ziemlich unübersichtlich verläuft, liefert 3 mit Butyllithium in *n*-Hexan (Mol-Verh. 1:0.8–0.9) gemäß Gl. (10) zunächst Monolithium-äthylen-bis-äthylphosphid (12) als gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Aus 12 und Butylchlorid entsteht dann *P,P'*-Diäthyl-*P*-butyl-äthylendiphosphin (13) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, deren Umsetzung mit Methyljodid zum Phosphonium-



salz 14 führt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 13 besteht aus einem Dublett ($\delta = +55.1 \pm 1$ ppm, $J_{\text{P-H}} = 188$ Hz) und einem Singulett ($\delta = +24.5 \pm 0.5$ ppm), was die Struktur beweist. Die Metallierung von 13 mit Butyllithium in indifferenten organischen Lösungsmitteln liefert in exothermer Reaktion eine gelbe Lösung. Versuche, daraus das entsprechende Phosphid zu isolieren, führten nur zu einem gelben Öl.

Über das komplexchemische Verhalten der Äthylen-bis-organophosphine wird an anderer Stelle berichtet.

Beschreibung der Versuche⁹⁾

Äthylen-bis-phenylphosphin (1): 68 g *Äthylen-bis-[phenylphosphinsäure-isopropylester]*¹⁰⁾ löst man in 500 ccm heißem THF, aus dem es nach Abkühlen wieder auskristallisiert. Zu dieser Suspension werden bei -10 bis -20° unter kräftigem Rühren 16 g *Lithiumalanat*, suspendiert in 150 ccm THF, in kleinen Portionen gegeben. Nach 3–4stdg. Kochen zersetzt man die gelbe Lösung unter Eiskühlung mit Wasser und filtriert. Die Lösung wird durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet. Ausb. 23 g (54%); Sdp._{0.8} 161–162°. 1 löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, schwer in Äthanol und nicht in Wasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2$ (246.2) Ber. P 25.16 Gef. P 25.32

⁹⁾ Vgl. auch frühere Mitteilungen.

¹⁰⁾ Sowohl die *Organophosphonsäure-diisopropylester* als auch die *Äthylen-bis-[organophosphonsäure-isopropylester]* werden nach den von *P. Mastalerz*^{7,8)} angegebenen Vorschriften synthetisiert.

Äthylen-bis-äthylphosphin (3): Zu einer Suspension von 25 g *Lithiumalanat* in 150 ccm Äther läßt man unter Rühren bei -20° eine Lösung von 81 g *Äthylen-bis-[äthylphosphinsäure-isopropylester]* in 600 ccm Äther tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 23 g (57%); Sdp.₁₀ 81° . 3 besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie 1.

$C_6H_{16}P_2$ (150.1) Ber. P 41.26 Gef. P 41.35

Äthylen-bis-cyclohexylphosphin (2): Gleich 3 entstehen aus 69 g *Äthylen-bis-[cyclohexylphosphinsäure-isopropylester]* und 16 g *Lithiumalanat* in 500–600 ccm Äther 8.5 g (19%) 2, Sdp._{0,8} $152-154^{\circ}$. 2 gleicht in seinen Eigenschaften 1.

$C_{14}H_{28}P_2$ (258.3) Ber. P 23.98 Gef. P 24.24

Äthylen-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid] (4): Aus 2.0 g 2 und 4.5 g *Methyljodid* in 30 ccm Äthanol bildet sich nach Kochen 4 in Form farbloser Nadeln, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 3.5 g (83%); Schmp. $274-275^{\circ}$. 4 löst sich in Wasser und heibem Methanol.

$C_{16}H_{34}P_2J_2$ (542.2) Ber. P 11.43 J 46.81 Gef. P 11.44 J 47.11

Äthylen-bis-[dimethyl-phenyl-phosphoniumjodid] (5): Analog 4 erhält man aus 1.5 g 1 und 3.5 g *Methyljodid* in 30 ccm Äthanol 5 in farblosen Nadeln, die sich lediglich in Wasser etwas lösen. Ausb. 2.9 g (85%); Zers.-P. $298-303^{\circ}$.

$C_{18}H_{26}P_2J_2$ (558.2) Ber. C 38.73 H 4.70 P 11.10 J 45.47
Gef. C 37.23 H 5.08 P 11.31 J 45.25

Äthylen-bis-phenylphosphinsäure (6): 3.0 g 1 reagieren exotherm mit 2–3 g Na_2O_2 in 40 ccm Wasser. Nach kurzem Kochen wird die erkaltete Lösung bis zur sauren Reaktion mit halbkonz. *Salzsäure* versetzt, wobei 6 als farbloser Niederschlag ausfällt, der aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wird. Ausb. 2.7 g (72%); Schmp. $275-280^{\circ}$. 6 löst sich gut in Wasser und schwer in Äthanol.

$C_{14}H_{16}O_4P_2$ (310.2) Ber. C 54.20 H 5.20 P 19.97 Gef. C 54.39 H 5.39 P 19.87

Äthylen-bis-cyclohexylphosphinsäure (7): Analog 6 liefern 3.0 g 2 nach Umkristallisation der Rohsäure aus Äthanol 7 in Form farbloser Blättchen. Ausb. 2.8 g (75%); Schmp. 266 bis 271° . Die Löslichkeitseigenschaften von 7 gleichen 6.

$C_{14}H_{28}O_4P_2$ (322.3) Ber. C 52.17 H 8.76 P 19.22 Gef. C 51.81 H 8.92 P 19.27

Äthylen-bis-phenyldithiophosphinsäure (8): 2.4 g 1 und 1.3 g *Schwefel* werden in 30 ccm Benzol gekocht. Nach Einengen der Lösung erhält man 8 in farblosen Kristallen, die aus wenig Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 2.6 g (70%); Schmp. $142-144^{\circ}$. 8 löst sich in heißem Benzol sowie in äthanol. Alkalilauge.

$C_{14}H_{16}P_2S_4$ (374.5) Ber. P 16.54 S 34.25 Gef. P 16.49 S 34.00

Dikalium-äthylen-bis-phenylphosphid · 2Dioxan: 5 g 1 und 1.3 g *Kalium* werden in 200 ccm *Dioxan* solange gekocht, bis das Kalium verbraucht ist. Unter H_2 -Entwicklung fällt ein gelbes, kristallines Produkt aus, das abgetrennt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 8 g (79%). Das Phosphid löst sich in THF, ist unlöslich in Äther und Benzol und zersetzt sich mit Äthanol sowie Wasser.

$K_2C_{22}H_{30}O_4P_2$ (498.6) Ber. K 15.68 P 12.43 Gef. K 15.63 P 12.52

1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexan (10): Zu einer aus 9.5 g 1 und 1.8 g *Natrium* in 250 ccm flüssigem NH_3 bereiteten Suspension von 9 gibt man 4 g *1,2-Dichlor-äthan*, wobei unter $NaCl$ -Bildung die Lösung farblos wird. Nach Abdunsten von NH_3 versetzt man mit Äther,

filtriert NaCl ab und engt das Filtrat vollständig ein. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man **10** in farblosen Nadeln erhält. Ausb. 8 g (76%); Schmp. 104–105°. **10** löst sich gut in Benzol, mäßig in Äther und schwer in Äthanol.

$C_{16}H_{18}P_2$ (272.3) Ber. C 70.59 H 6.66 P 22.75 Gef. C 69.80 H 6.76 P 22.49

1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexan-1,4-disulfid (**11**): 2.5 g **10** und 620 mg Schwefel werden in 50 ccm Benzol gekocht, wobei **11** auskristallisiert. Ausb. 1.7 g (56%); Schmp. 253 bis 255° (aus Xylol bzw. Aceton).

$C_{16}H_{18}P_2S_2$ (336.4) Ber. C 57.13 H 5.39 P 18.42 S 19.06
Gef. C 56.70 H 5.77 P 18.44 S 18.91

Monolithium-äthylen-bis-äthylphosphid (**12**): 10 g **3** in 200 ccm n-Hexan werden unter Rühren langsam mit 3.85 g *Butyllithium* in 60 ccm n-Hexan versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich hellgelbes und feinkristallines **12** ab, das filtriert, mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 8 g (77%). **12** löst sich in Äther und THF; es ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$LiC_6H_{15}P_2$ (156.1) Ber. Li 4.45 P 39.69 Gef. Li 4.47 P 40.02

P,P'-Diäthyl-*P*-butyl-äthylendiphosphin (**13**): Eine aus 10 g **3** und 3.85 g *Butyllithium* bereitete Suspension von **12** in 250 ccm n-Hexan versetzt man bis zur Entfärbung mit 6 g *Butylchlorid* und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Nach Zugabe von 50–60 ccm Wasser wird LiCl entfernt, die organische Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. zu **13** aufgearbeitet. Ausb. 4 g (32%); Sdp._{0.5} 84–85°. **13** gleicht in seinen Eigenschaften **3**.

$C_{10}H_{24}P_2$ (206.3) Ber. P 30.03 akt. Wasserstoff 100%
Gef. P 30.10 akt. Wasserstoff 105%

P,P'-Dimethyl-*P,P'*-diäthyl-*P*-butyl-äthylendiphosphoniumjodid (**14**): 2 g **13** und 3.5 g *Methyljodid* kocht man in 20 ccm Äthanol. Nach Zugabe von Äther zu der erkalteten Lösung wird **14** ausgefällt, das aus Äthanol/Äther mehrmals umkristallisiert wird. Ausb. 2 g (42%); Schmp. 209–213°.

$C_{12}H_{30}P_2J_2$ (490.2) Ber. C 29.40 H 6.17 P 12.64 J 51.78
Gef. C 30.48 H 6.53 P 12.42 J 51.37