

Dieter Hellwinkel

## Wasserstoffderivate, Radikale und Anionen des fünfbindigen Phosphors \*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Juli 1968)

Das spirocyclische Phosphoniumsalz **1** reagiert mit Lithiumalanat oder *Natriumboranat* zu *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran* (**2**), das ungewöhnliche Spektraldaten aufweist. **2** kann seinen Wasserstoff als Proton, als Hydrid-Ion und überraschenderweise auch spontan als Atom abgeben! Das *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoranyl-Radikal* (**3**) liefert ein ESR-Dublett mit  $a_P = 17.9$  Gauß und dimerisiert u. a. zu einem Produkt **5** mit tri- und pentakoordiniertem Phosphor. Das durch Protonenabstraktion aus **2** erhältliche Phosphoranyl-Anion **4** steht im Gleichgewicht mit einem Phosphin-Carbanion **13**, das auch unabhängig darstellbar ist.

Während Peraryl-Derivate des hypothetischen *Phosphor(V)-wasserstoffs*  $PH_5$  in den letzten Jahren ausführlich untersucht wurden, liegt über dessen niedriger substituierte Abkömmlinge nur wenig Material vor. So kennt man, abgesehen von den rein anorganischen Fluorphosphoranen  $HPF_4$  und  $H_2PF_3$ <sup>1,2)</sup>, lediglich einige Verbindungen des Typs  $RPF_3H$ <sup>3)</sup> sowie spirocyclische Vertreter der formalen Strukturen  $(RO)_4PH$  bzw.  $(RO)_n(RNH)_{4-n}PH$ <sup>4)</sup>. Die Pentahydride der Elemente der fünften Hauptgruppe ließen sich nicht darstellen<sup>5)</sup>.

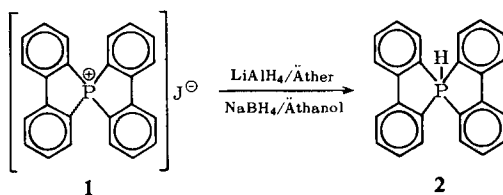
Die Frage der Existenzfähigkeit von Verbindungen  $(Ar)_4PH$  wurde wieder aktuell, als es gelang, das *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoniumkation* **1** zu synthetisieren<sup>6a)</sup>. Der außergewöhnlich stabilisierende Einfluß dieser spirocyclischen Gruppierung auf die höheren Koordinationsstufen der Elemente der fünften<sup>6,7)</sup> und auch sechsten<sup>8)</sup> Hauptgruppe ließ erwarten, daß aus **1** ein leidlich haltbarer Tetraaryl-phosphor(V)-wasserstoff herstellbar war.

\*) S. vorläufige Mittel.: *D. Hellwinkel*, *Angew. Chem.* **78**, 985 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 968 (1966).

- 1) *B. Blaser* und *K. Worms*, *Angew. Chem.* **73**, 76 (1961); *Henkell & Cie.* (Erf. *B. Blaser* und *K. Worms*) Dtsch. Bundes-Pat. 1106736 (1961), C. A. **56**, 11215 (1962); Dieselben, *Z. anorg. allg. Chem.* **361**, 15 (1968).
- 2) *R. R. Holmes* und *R. N. Storey*, *Inorg. Chem.* **5**, 2146 (1966).
- 3) *Zh. M. Ivanova* und *A. G. Kirsanov*, *J. allg. chem. (russ.)* **31**, 3991 (1961), C. A. **57**, 8605 h (1962); *G. I. Drozd*, *S. Z. Ivin*, *V. V. Sheluchenko*, *B. I. Tetel'baum* und *A. D. Varshavskii*, *J. allg. chem. (russ.)* **38**, 567 (1968); *G. I. Drozd*, *S. Z. Ivin*, *V. N. Kulakova* und *V. V. Sheluchenko*, ebenda **38**, 576 (1968), C. A. **69**, 4125 (1968).
- 4) <sup>4a)</sup> *N. P. Grechkin*, *R. R. Shagidullin* und *L. N. Grishina*, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR* **161**, 115 (1965), C. A. **62**, 14478 (1965); <sup>4b)</sup> *Monsanto & Co.* (Erf. *T. Reetz* und *J. F. Powers*) Amer. Pat. 3172903, C. A. **63**, 2981 (1965); <sup>4c)</sup> *R. Burgada*, *D. Houalla* und *R. Wolf*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **264**, 356 (1967); <sup>4d)</sup> *M. Sanchez*, *R. Wolf*, *R. Burgada* und *F. Mathis*, *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 773.
- 5) <sup>5a)</sup> *G. Wittig* und *K. Torsell*, *Acta chem. scand.* **7**, 1293 (1953); <sup>5b)</sup> *E. Wiberg* und *K. Mördritzer*, *Z. Naturforsch.* **11b**, 747 (1956); <sup>5c)</sup> *R. R. Sauers*, *Chem. and Ind.* **1960**, 717.
- 6) <sup>6a)</sup> *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **98**, 576 (1965); <sup>6b)</sup> **99**, 3628, 3642, 3660 (1966).
- 7) *G. Wittig* und *E. Kochendoerfer*, *Chem. Ber.* **97**, 741 (1964); *G. Wittig* und *A. Maercker*, ebenda **97**, 747 (1964); *G. Wittig* und *D. Hellwinkel*, ebenda **97**, 769, 789 (1964).
- 8) *D. Hellwinkel* und *G. Fahrbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 1 (1968); *Chem. Ber.* **101**, 574 (1968); *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 68 (1968).

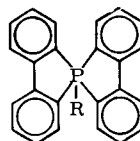
## Darstellung und Eigenschaften von Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran (2)

Tatsächlich entsteht aus **1** mit Lithiumalanat in Äther zu 53% kristalliner, farbloser *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphor(V)-wasserstoff* (**2**), der sich bei ca. 95° unter Dunkel-färbung zersetzt. Viel bequemer (ohne Inertgasschutz) läßt sich **2** aus **1** und Natriumboranat in Äthanol zu 78–88% gewinnen, wenn man durch Animpfen dafür sorgt, daß **2** möglichst rasch auskristallisiert. Bei der Synthese der analogen P-Deuterium-Verbindung **2-d** mit Natriumbor-deuterid (97% D) scheint während oder vor der Reaktion partieller H/D-Austausch stattzufinden, da das gebildete **2** nur zu 79% monodeutert ist.



**2** nimmt bezüglich seiner Spektraldaten eine Sonderstellung ein. Im  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum findet man ein Dublett mit der Kopplungskonstanten 482 Hz bei +112 ppm; diese chemische Verschiebung entspricht allerdings der Erwartung (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -Resonanzdaten von Spirophosphoranen (bez. auf 85proz. Phosphorsäure)



R	H*)	D**)	CH <sub>3</sub> <sup>6)</sup>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6)</sup>	<i>o</i> -Bi-phenylyl
$\delta$ (ppm)	+112	+112 <sup>9)</sup>	+97	+90	+85	+85

\*) Dublett,  $J_{\text{P-H}} = 482$  Hz.

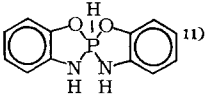
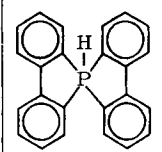
\*\*\*) Triplet,  $J_{\text{P-D}} = 75$  Hz,  $J_{\text{P-H}}/J_{\text{P-D}} = 6.43$ .

Mit gleicher Kopplung von 482 Hz erscheint im Protonenresonanzspektrum von **2** ein Dublett bei  $-9.33$  ppm. Die bei erstaunlich tiefem Feld auftretende Resonanz des H–P kann damit erklärt werden, daß dieses Wasserstoffatom sich im Entschirmungsbereich zweier 2.2'-Biphenylylen-Gruppen befindet. Die im Gegensatz zu vergleichbaren Phosphor(V)-wasserstoff-Derivaten (s. Tab. 2) kleine  $^{31}\text{P}$ –H-Kopplung in **2** ist ebenso ungewöhnlich wie die P–H-Valenzschwingung bei 2097/cm, die bei ähnlichen Verbindungen stets mehr als 300 Wellenzahlen höher liegt. Die bisher längstwellige P–H-Schwingung (2200/cm) wurde für das Triphenylphosphonium-jodid gemessen<sup>10)</sup>.

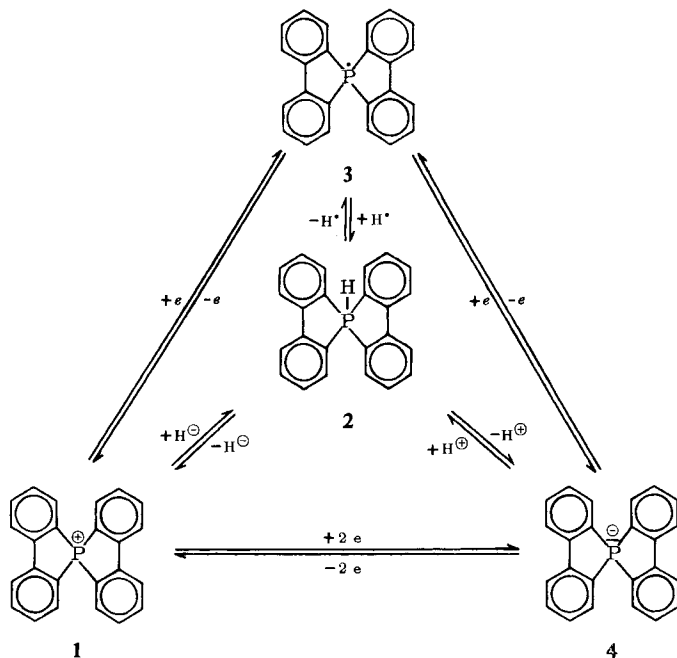
<sup>9)</sup> Ein kleiner Isotopeneffekt kann wegen der Unsicherheit der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen ( $\pm 2$  ppm) nicht ausgeschlossen werden. Vgl. E. Fluck und H. Binder, Z. Naturforsch. **22b**, 805, 1001 (1968).

<sup>10)</sup> H. Schindlbauer und E. Steining, Mh. Chem. **92**, 868 (1961).

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -Kernresonanz- und IR-Daten von Phosphor(V)-wasserstoffen

	$\text{HPF}_4^{2)}$	$(\text{NH})_2\text{H}(\text{NH})^{4c,d)}$	 11)		$\text{CH}_3\text{F}_3\text{PH}^{12)}$
$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	- 7,52	- 6,4-(- 7,1)	- 8,62	- 9,33	- 7,40
$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	1084	730-830	829/836	482	860
$\nu_{\text{P-H}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2478	2360-2410	2394/2436	2096	—

Den in den Spektraldaten erkennbaren Anomalien entsprechen auch die chemischen Verhaltensweisen von **2**, deren wesentliche Züge im folgenden Schema vorangestellt seien.



### Radikalreaktionen von **2**

Löst man das in reinem, kristallinem Zustand unter Stickstoff haltbare **2** in thio-phenfreiem Benzol (auch Äther und Tetrahydrofuran sind hierfür geeignet) unter Inertgas, so nimmt die zunächst klare, farblose Lösung nahezu momentan — auch im Dunkeln! — einen violetten Schimmer an und wird im Verlauf einiger Stunden tiefviolett. Mit der Farbvertiefung wächst ein Elektronenspinresonanz-Signal an, das als

<sup>11)</sup> M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla und R. Wolf, Bull. Soc. chim. France **1967**, 3930.

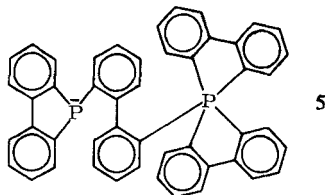
<sup>12)</sup> F. Seel, W. Gombler und K. H. Rudolph, Z. Naturforsch. **23b**, 387 (1968).

Dublett mit einer Phosphorkopplungskonstanten  $a_P = 17.9$  Gauß und einem Mitteldurchgang bei  $g = 2.0025 \pm 0.0001$  auftritt. Die Radikalintensität überschreitet nach 24 Stdn. ein Maximum und klingt dann über Monate hinweg ab.

Durch Titration einer Benzollösung von **2** mit eingestellter Jodlösung findet man nach 26 Stdn. maximal 8% Radikal. Einen ähnlichen Wert ergibt die Zersetzung mit Brom und Isolierung des nach Umsetzung mit Natriumjodid gebildeten Salzes **1**.

Die spontanen Veränderungen können auch im Phosphor- und Protonenresonanzspektrum verfolgt werden, wobei man eine zeitliche Schrumpfung bzw. Verbreiterung der Signale von **2** und nach etwa 7 Stdn. ihr Verschwinden registriert. Im  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum tritt dafür ein neues Signal bei +19 ppm auf, das dem 2,2'-Biphenylylen-2-biphenylphosphin (**10**) zugehört. Arbeitet man nach längerer Zeit auf, so isoliert man über 50% Phosphin **10** und wechselnde Mengen eines dimeren Produktes **5**.

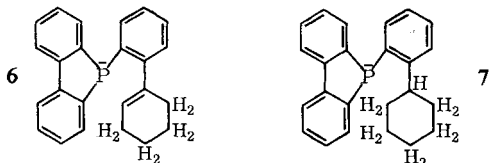
**5** liefert im  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum je ein Signal bei +19 ppm und bei +85 ppm, die unter Berücksichtigung bekannter Analoga – 2,2'-Biphenylylen-2-biphenylphosphin (**10**) (+19 ppm) und Bis-2,2'-biphenylylen-2-biphenylphosphoran (+85 ppm) (Tab. 1) – einem dreifach und einem fünffach koordinierten Phosphor zuzuordnen sind. Im Massenspektrum<sup>13)</sup> von **5** findet man neben dem Molekülpeak bei  $m/e = 671$  Fragmente, die aus der Struktur **5** erklärlich sind. Das IR-Spektrum von **5** zeigt nur die Banden für *o*-Disubstitution und ist im Bereich von 800–1600/cm dem der entsprechenden Antimonverbindung<sup>14)</sup> sehr ähnlich.



Das Dimere **5** ist erst nach etwa 6 Stdn. dünn-schichtchromatographisch nachzuweisen, während **10** praktisch von Beginn an vorliegt.

Erwärmt man die unter Stickstoff eingeschmolzene Lösung von **2** in thiophenfreiem Benzol sofort 6–7 Stdn. auf 110°, so kann man nach dem Abkühlen der roten Lösung, die immer noch ein ESR-Signal zeigt, 50% Dimeres **5** und etwa 40% Phosphin **10** isolieren.

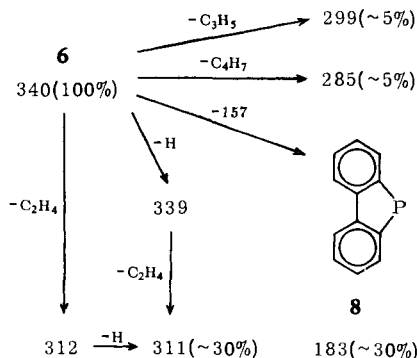
Daneben ist stets dünn-schichtchromatographisch eine dritte Substanz nachweisbar, die nach sorgfältiger Säulenchromatographie in 2proz. Ausbeute anfällt. Laut Massenspektrum handelt es sich um ein Gemisch aus 86% eines Tetrahydro- (**6**) und 13% eines Hexahydro-2,2'-biphenylylen-2-biphenylphosphins (**7**).



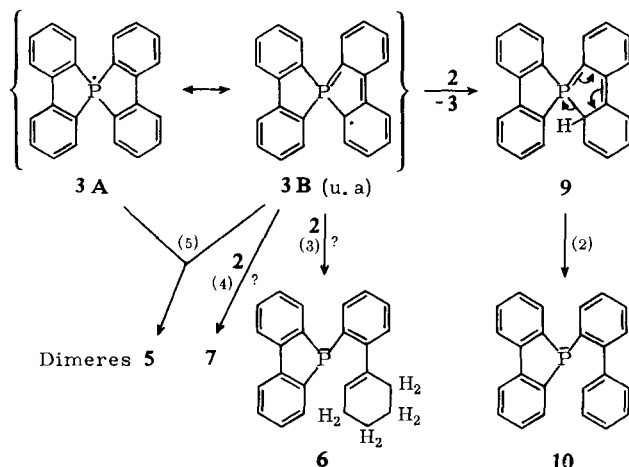
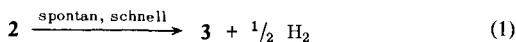
<sup>13)</sup> In Vorbereitung.

<sup>14)</sup> D. Hellwinkel und M. Bach, unveröffentlicht. (Die Antimonverbindung wird unter völlig anderen – nicht radikalischen – Reaktionsbedingungen aus anderen Ausgangsprodukten hergestellt.)

Die zur Konstitutionsfestlegung von **6** wesentlichen Fragmentierungen zeigt das Schema:



Die ESR- und NMR-Spektren erlauben zusammen mit den Resultaten der präparativen Untersuchungen folgendes Bild von den spontanen Vorgängen in der Benzollösung von **2**.



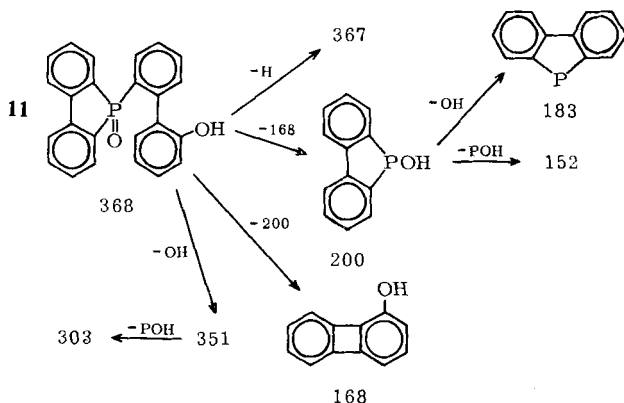
Zunächst dissoziiert **2** rasch in das *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphor-Radikal* **3** und Wasserstoff — nachgewiesen als  $\text{H}_2$  im Massenspektrometer —, ein Prozeß, für den ich keine Analogie kenne. Die weiteren Reaktionen lassen sich an Hand der mesomeren Grenzform **3 B** veranschaulichen: noch vorhandenes **2** überträgt seinen schwach gebundenen Wasserstoff auf **3 A** ↔ **3 B** zu **9** unter gleichzeitiger Neubildung von **3**; **9** lagert sich um zum Phosphin **10**. Währenddessen wächst die Radikalmenge durch die primäre Dissoziation weiter an. Erst wenn alles **2** durch die Vorgänge (1), (2), (3), (4) in Phosphin **10** bzw. Radikal **3** und die Hydroprodukte **6** und **7** umgewandelt ist, wird der langsamere Folgeprozeß (5) auch durch die Abnahme der Radikal-Signalintensität feststellbar.

Daß bei der Bildung des Phosphins **10** ausschließlich der H–P von **2** und kein Solvens-Wasserstoff verwendet wird, zeigt die Umlagerung des D–P-Produkts **2-d**, die zu Phosphin **10** mit dem gleichen Deuteriumgehalt wie **2-d** führt. Sorgt man indessen von vornherein für ein Überangebot an externem labilem Wasserstoff (Stehenlassen von **2** in Benzol/Methanol), so erhält man zwar wieder eine violette, radikalhaltige Lösung, die sich aber bereits im Verlauf von 7 Stdn. entfärbt und dann ausschließlich Phosphin **10** und keine Spuren Dimeres **5** oder Hydroprodukte **6**, **7** liefert.

Auch beim Erhitzen von festem **2** unter Stickstoff entstehen unter Dunkelfärbung 67% **10**, 11% **5** und Spuren **6**, **7**. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß unsachgemäß präparierte (s. Versuchsteil) Proben von **2** zur spontanen, exothermen Selbstzersetzung neigen, wobei wieder **10**, **5**, **6** und **7** gebildet werden.

Bei der Darstellung von **2** aus Spirosalz **1** und Lithiumalanat erhält man – besonders wenn beim Umkristallisieren zu lange erhitzt wird – stets ein in Äther unlösliches Nebenprodukt, das mit Salzsäure 94% Phosphin **10** liefert. Da dieses Produkt im IR-Spektrum sowohl die Banden des monosubstituierten Benzolkerns als auch eine Aluminium-Wasserstoff-Valenzschwingung bei 1782/cm aufweist, wird es im Einklang mit der Elementaranalyse als Addukt von zwei Molekülen Phosphin **10** an ein Molekül Aluminiumwasserstoff aufgefaßt. Anscheinend lagert also **2** bereits beim Erwärmen in Äther teilweise zu **10** um.

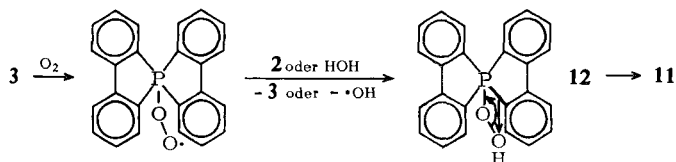
Lösungen von **2** in Benzol, Aceton, Äther oder Tetrahydrofuran färben sich auch bei Luftzutritt unter Bildung des Radikals **3** tiefviolett, scheiden aber während einiger Stdn. farblose Kristalle ab. Analysen, IR-Spektren (P=O-Bande bei 1275/cm, OH-Banden bei 3140 und 1380/cm<sup>15</sup>), <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ( $\delta = -30.8$  ppm) und Massenspektrum (s. Schema) sprechen sehr für die Struktur eines phenolischen Phosphinoxids **11**. In alkalischer Lösung kuppelt **11** mit einer salzsauren Lösung diazotierten Benzidins zu einem roten Farbstoff, der beim Ansäuern gelb ausflockt.



Durch Abbau von **11** mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran entsteht u. a. *o*-Hydroxybiphenyl.

<sup>15</sup> Ähnlich ungewöhnliche P=O- und OH-IR-Daten fanden auch G. Wittig und H. J. Cristau (unveröffentlicht) für andere hydroxylgruppen-haltige Triarylphosphinnoxide.

Für die Bildung von **11** aus **2** kommt eine Radikalkette über das Hydroperoxid **12** in Frage; dessen große Tendenz zur Umlagerung in das Phosphinoxid **11** wird aus einer einfachen thermodynamischen Schätzung verständlich, derzufolge die Reaktion mit einem Energiegewinn von mindestens 28 kcal/Mol<sup>16)</sup> verbunden ist. Auch hier erfolgt die primäre Homolyse wieder schneller als die Folgereaktion, so daß für quantitative Umsetzung ein zusätzlicher Wasserstoffspender wie etwa die Feuchtigkeit der Luft notwendig ist.



### Ionische Reaktionen mit **2**

Die glatte Homolyse der P—H-Bindung in **2** sprach dafür, daß **2** unter geeigneten Bedingungen seinen Wasserstoff auch als Hydrid oder als Proton abzugeben imstande ist. In der Tat erhält man aus **2** mit starken Elektrophilen, wie Salzsäure, Jod oder Methyljodid, unter formaler Hydrid-Abstraktion das Kation **1** zurück.

Setzt man dagegen **2** mit Basen wie Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran, Kaliumhydroxid in Methanol/Tetrahydrofuran oder in Wasser/Tetrahydrofuran um, so erfolgt binnen weniger Sekunden unter intermediärer Verfärbung Isomerisierung zum Phosphin **10**. Anscheinend steht das zunächst gebildete *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoranyl-Anion* (**4**)<sup>17)</sup> mit einem ringoffenen Carbanion **13** im Gleichgewicht, das ungleich basischer ist und irreversibel zu **10** protoniert wird.

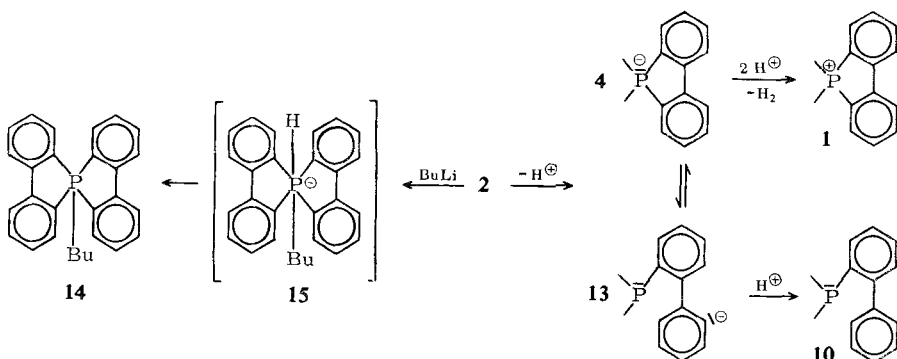
Bei Verwendung metallorganischer Basen unterbleibt die abschließende Protonierung, so daß das vermutete Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 13$  untersucht werden kann. Läßt man **2** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-70^\circ$  reagieren, so kann man nach saurer Aufarbeitung der blaugrünen Lösung nur 10% **1** isolieren, das über intermediäres **2** aus dem P-Anion **4** hervorgegangen ist, dafür aber mehr als 80% *Butyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran* (**14**), entstanden durch nucleophilen Austausch des Hydridions gegen den Butylrest<sup>18a)</sup>. Möglicherweise verläuft dieser Austausch über den intermediären  $\sigma$ -Komplex **15**. Daneben sind Spuren Phosphin **10** nachweisbar.

Führt man diese Umsetzung bei Raumtemperatur durch, so lassen sich nurmehr 10–18% Phosphoran **14**, 12–14% Spirophosphoniumsalz **1** und 18–24% Phosphin

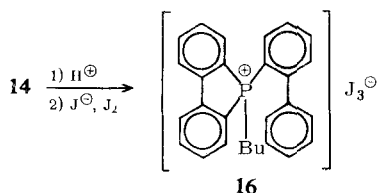
<sup>16)</sup> Energiewerte aus: *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., S. 80, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1964; *R. F. Hudson*, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, Academic Press, London—New York, 1965.

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> In der  $\sigma$ -Komplex-Nomenklatur (vgl. *W. Tochtermann*, Angew. Chem. **78**, 355 (1966)) wäre diese Verbindung als *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphat(III)* zu bezeichnen. <sup>17b)</sup> Nicht-cyclische Tetraarylphosphoranyl-Anionen werden von *G. Wittig* und *A. Maercker*, J. organometal. Chem. **8**, 491 (1967), als reaktive Zwischenstufen formuliert.

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> Vgl. *M. Schlosser*, *T. Kadibelban* und *G. Steinhoff*, Angew. Chem. **78**, 1018 (1966). <sup>18b)</sup> Auch in Äther erhält man mit *n*-Butyllithium ein Gemisch aus **14**, **4** und **13**. Bei allen Ansätzen mit *n*-Butyllithium konnten dünnschichtchromatographisch Spuren eines weiteren Produktes nachgewiesen werden, das durch Synthese eines Vergleichspräparates aus Phosphin **10** und *n*-Butyllithium als *n*-Butyl-2.2'-biphenylylen-phosphin identifiziert wurde.



**10** nachweisen<sup>18b)</sup>. Das Phosphoran **14** mußte hier wegen der speziellen Aufarbeitungsbedingungen (Versuchsteil) nach saurer Spaltung als *Butyl-2.2'-biphenylylen-2-biphenylphosphonium-trijodid* (**16**) nachgewiesen werden.



Um das Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 13$  näher untersuchen zu können, war es also nötig, die nucleophile Verdrängung des Hydrids zu verhindern. Dies gelang mit dem sperrigen tert.-Butyllithium, das wohl noch den Wasserstoff von **2** angreifen, aber nicht mehr bis an das Phosphoratom vordringen kann. Demgemäß entsteht aus **2** mit tert.-Butyllithium in Tetrahydrofuran eine tief blaugrüne Lösung, die mit äthanolischer Salzsäure bei Raumtemperatur bis zu 79% Phosphin **10** und 16% Spirophosphoniumsalz **1** ergibt. Nimmt man die Zersetzung mit äthanolischer Salzsäure bei  $-70^\circ$  vor (bei welcher Temperatur ein metallisch glänzender dunkler Niederschlag auftritt), so sind bis zu 76% Spirosalz **1** und  $\leq 15\%$  **10** zu isolieren.

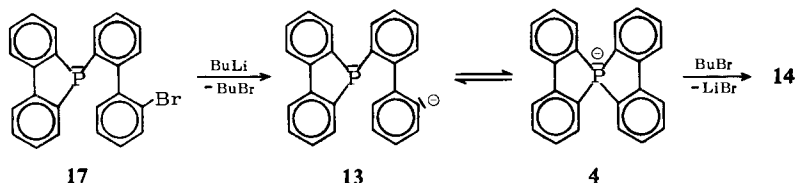
Die gleichen Umsetzungen ergaben in Äther bei Raumtemperatur bis zu 87% Phosphin **10** und höchstens 11% Spirosalz **1**, bei tiefer Temperatur 76% Spirosalz **1** und höchstens 11% Phosphin **10**. Es ist hier bemerkenswert, daß das bei  $-70^\circ$  blaugrüne Reaktionsgemisch beim Erwärmen auf ungefähr  $-40^\circ$  weinrot wird, um beim erneuten Abkühlen wieder die blaugrüne Farbe anzunehmen.

Um das Gleichgewicht P-Anion  $\rightleftharpoons$  C-Anion auch von der anderen Seite her einzustellen, synthetisierte man, wie in der nachfolgenden Arbeit<sup>19)</sup> beschrieben wird, das *2.2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphin* (**17**). Eine Suspension von **17** in Äther oder Tetrahydrofuran reagiert mit n-Butyllithium rasch zu der weinroten bzw. blaugrünen Lösung des P-Anion  $\rightleftharpoons$  C-Anion-Gleichgewichtsgemisches, das sich innerhalb von 2–3 Min. nahezu völlig entfärbt und im ersten Falle einen flockigen, farblosen Niederschlag abscheidet. Nach Alkohololyse kann man 90% bzw. 82% Phosphoran **14** isolieren. Bei dieser „inversen Phosphoransynthese“ reagiert das bei dem ein-

<sup>19)</sup> H. Hellwinkel, Chem. Ber. **102**, 548 (1969), nachstehend.



leitenden Halogen-Metall-Austausch angefallene Butylbromid (weiche Säure)<sup>20)</sup> sekundär mit dem P-Anion (weiche Base)<sup>20)</sup> des Gleichgewichtsgemischs  $4 \rightleftharpoons 13$ . Im allgemeinen werden Phosphorane vom Typ **14** ja aus Spirokation **1** und Organylanion gebildet<sup>6)</sup>.



Um dieser hier unerwünschten Substitution zu entgehen, griff man wieder zum tert.-Butyllithium. Die wie oben durchgeführten Umsetzungen mit **17** lieferten größenordnungsmäßig die gleichen Produktausbeuten (s. Tab. 3).

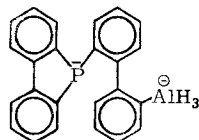
Tab. 3. Ausbeuten bei den Umsetzungen von **2** bzw. **17** mit tert.-Butyllithium (in %)

Reaktion	Solvens	Phosphin <b>10</b>	Spirosalz <b>1</b>	Temp.
<b>2</b> + tBuLi	THF	<16	65–76	–70°
	Äther	<11	76	
<b>17</b> + tBuLi	THF	< 5	81–89	
	Äther	<15	85–86	
<b>2</b> + tBuLi	THF	79–82	<16	+20°
	Äther*)	82–87	8–11	
<b>17</b> + tBuLi	THF	76–81	16–18	
	Äther	quantitat.	< 4	

\*) Reaktion zunächst bei –70° durchgeführt, dann auf +20° erwärmt.

Mit dem Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 13$  steht auch im Einklang, daß schon eine sehr kleine Menge metallorganischer Verbindung RLi (0.025 Äquiv.) **2** in einer anionischen Kettenreaktion in das Isomere **10** umzuwandeln vermag, indem **2** als Protonenlieferant für das Carbanion **13** fungiert.

**2** reagiert auch mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran zu einer farbeständigen blaugrünen P-Anion- $\rightleftharpoons$ C-Anion-Lösung. (In Äther erfolgt keine Reaktion.) Läßt man allerdings das Phosphonium-jodid **1** direkt mit zwei Äquivalenten Lithiumalanat reagieren, so verschwindet die blaugüne Farbe nach 15 Min.; auch in Gegenwart eines Überschusses Aluminiumhydrid (aus Lithiumalanat und AlCl<sub>3</sub> hergestellt) verschwindet die Färbung rasch. Hydrolysiert man anschließend mit schwerem Wasser, so erhält man Phosphin **10**, das zu 98% deuteriert ist! In der farblosen Lösung liegt



**18**

<sup>20)</sup> B. Saville, Angew. Chem. **97**, 966 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 928 (1967).

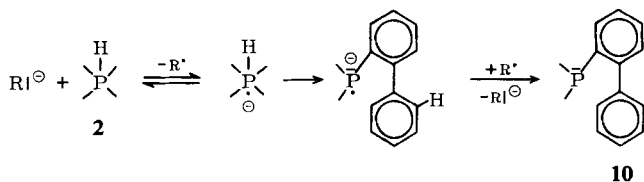
also noch immer ein C-Anion vor und *nicht bereits das Phosphin 10*. Es ist daher anzunehmen, daß überschüssiger Aluminiumwasserstoff mit dem C-Anion **13** einen at-Komplex **18** eingeht, wodurch das Gleichgewicht ganz nach rechts verlagert wird.

Durch Zugabe von Butyllithium kann diese Komplexbildung zum Teil wieder rückgängig gemacht werden – beobachtbar an dem Wiederauftreten der blaugrünen Farbe –, da das stärker basische Butylanion das Phenylanion des anionischen Phosphins **13** aus dem Komplex **18** verdrängt.

Wenn auch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse durch ein Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 13$  sehr plausibel erklärt werden können, lassen sie doch keine Aussagen über dessen Lage zu, da bei sehr beweglichem Gleichgewicht die Produktausbeuten der Tab. 3 lediglich die spezifischen Geschwindigkeiten der Abfangreaktionen widerspiegeln.

Daß bei den Umsetzungen von **2** mit n-Butyllithium temperaturabhängige Anteile an Hydridverdrängung und Protonenabstraktion beobachtet werden, mag durch temperaturabhängige Solvation von Reagenz, Substrat und Produkten erklärbar sein. Hierfür spricht der Befund, daß die Ätherlösungen des P-Anions **4** oberhalb  $-40^\circ$  rot, darunter aber blaugrün sind.

Über ein merkwürdiges Phänomen sind bislang nur spekulative Deutungsversuche möglich. Vereinigt man **2** mit tert.-Butyllithium in Äther bei Raumtemperatur, so erfolgt ein lebhaftes Farbenspiel von Rotviolett nach Graublau. Nach Zersetzung mit schwerem Wasser erhält man Phosphin **10**, das zu 73% undeutert ist. Die gleiche Reaktion in Benzol zeigt einen Farbwechsel von Dunkelgrün nach Braun und gibt Phosphin **10**, das zu 87% undeutert ist. In den Reaktionsgemischen muß sich also bereits *vor der Hydrolyse* fertiges Phosphin **10** befunden haben. Da Metallorganyle auch radikalisch reagieren können<sup>21)</sup>, wäre ein Reaktionsverlauf über ein Radikal-anion von **2** denkbar.



## Diskussion

Da das nicht-cyclische Analogon zu **2**, der Tetraphenyl-phosphor(V)-wasserstoff, unter vergleichbaren Bedingungen bisher nicht darstellbar war<sup>22)</sup>, dürfte die beachtliche Stabilität des *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphor(V)-wasserstoffs (2)* auf den geringeren sterischen Ansprüchen der zweizähligen Liganden beruhen<sup>23)</sup>, ähnlich wie bei dem im Vergleich zum relativ instabilen *Pentaphenylphosphoran* sehr haltbaren *Phenyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran*.

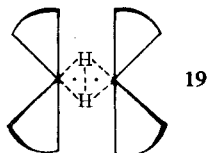
<sup>21)</sup> Vgl. D. A. Shirley und J. P. Hendrix, J. organometal. Chem. **11**, 217 (1968).

<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> G. Wittig und F. Löffler, unveröffentlicht; <sup>22b)</sup> H. G. Heal, J. inorg. nucl. Chem. **16**, 208 (1961).

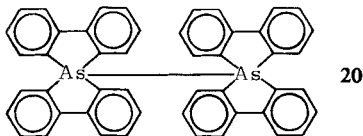
<sup>23)</sup> Vgl. Habilitationsschrift D. Hellwinkel, Univ. Heidelberg 1966.

Für Derivate des dreiwertigen Phosphors sind die mittleren P—H-Bindungsenergien (76 kcal/Mol<sup>16)</sup>) größer als die entsprechenden P—C-Bindungsenergien (63 kcal/Mol<sup>16)</sup>). Offensichtlich sind die energetischen Verhältnisse bei Abkömmlingen des *Bis-2.2'-biphenylylen-phosphoranyl-Gerüsts* umgekehrt, da nur die Wasserstoffverbindung **2** spontan homolysiert, während die entsprechende Methyl- oder Phenylverbindung, ja sogar das *Benzyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran*<sup>19)</sup> unter gleichen Bedingungen nicht homolysieren.

Einerseits begünstigt also sicher die ungewöhnliche, auf der Konjugation des freien Elektrons mit zwei planaren Biphenylylen-Einheiten beruhende, Stabilität des Radikals **3** die Homolyse von **2**. Andererseits muß aber geklärt werden, warum nur die P—H-Derivate, nicht aber die entsprechenden P—C-Derivate dieser Reaktion unterliegen. Hier hilft weiter, daß der primär und formal entstanden zu denkende atomare Wasserstoff mit einem Energiegewinn von 104 kcal/Mol dimerisieren kann, wogegen die Dimerisierung von Alkyl-Radikalen höchstens 83 kcal/Mol liefern würde. In einem Übergangszustand **19** könnte daher ein Teil der H—H-Bindungsenergie bereits zur Senkung der Aktivierungsenergie beitragen. Für entsprechende P—C-Verbindungen ist ein derartiger aktivierter Komplex aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich.



Neben der Resonanzstabilisierung sind aber auch sterische Faktoren dafür verantwortlich, daß das Radikal **3** nur zögernd dimerisiert und zwar nicht zu einem P—P-Dimeren, sondern zu dem P—C-Dimeren **5**. Alle Versuche zur Darstellung des entsprechenden *Bis-2.2'-biphenylylen-arsen-Radikals* haben dagegen das As—As-Dimere *Tetrakis-2.2'-biphenylylen-biarsen* (**20**) ergeben<sup>24)</sup>. Der größere Atombindungsradius des Arsens (1.21 Å gegenüber 1.10 Å beim Phosphor) begünstigt hier einerseits die As—As-Dimeren-Bildung, benachteiligt aber andererseits auch die Resonanzstabilisierung des zugrunde liegenden Arsenradikals.



Große sterische Destabilisierung und geringe konjugative Stabilisierung sind auch beim Tetraphenyl-phosphoranyl-Radikal (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P• zu erwarten, das lediglich als reaktive Zwischenstufe auftritt<sup>25–27)</sup> und offensichtlich auch nicht dimerisiert.

<sup>24)</sup> D. Hellwinkel, G. Kiltthau und B. Knabe, in Vorbereitung; G. Kiltthau, Dissertat., Univ. Heidelberg 1965.

<sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> L. Horner und J. Dörges, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 763; <sup>25b)</sup> M. L. Kaufman und C. E. Griffin, ebenda **1965**, 769.

<sup>26)</sup> L. Horner und H. Moser, Chem. Ber. **99**, 2789 (1966).

<sup>27)</sup> W. R. T. Cottrell und R. A. N. Norris, Chem. Commun. **1968**, 409, berichten über ein Tetraphenylphosphor-Amalgam.

Vergleichbare Radikale des zweibindigen Phosphors, wie das Diphenylphosphor-Radikal<sup>28)</sup>, sind ebenfalls unbeständig. Über das Monomere des sehr stabilen *Bis-2.2'-biphenylylen-biphosphins*<sup>29)</sup> liegen überhaupt noch keine Berichte vor. Anion-radikale des 2.2'-Biphenylylen-phosphid-Anions sind von *Britt* und *Kaiser*<sup>30)</sup> untersucht worden.

Noch nicht abgeschlossene Experimente haben gezeigt, daß das Spirokation **1** auch mit Alkalimetallen<sup>31)</sup> sowie elektrolytisch<sup>32)</sup> zum Radikal **3** und dann zum Anion **4** reduziert werden kann, wobei nicht auszuschließen ist, daß **4** *eventuell noch weitere Elektronen* aufzunehmen vermag. Auch bei den Umsetzungen von *Alkyl-* und *Aryl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoranen* vom Typ **14** mit Alkalimetallen konnten radikalische und anionische Zwischenstufen beobachtet werden. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Herrn Professor Dr. G. Wittig sei für sein förderndes Interesse an diesen Arbeiten herzlich gedankt. Herrn Dr. K. Penzien, Herrn A. von Klauy, Herrn Dr. Ch. Wünsche, Herrn Dr. H. P. Latscha und Herrn Dr. A. Mannscheck bin ich für die Aufnahme und teilweise Auswertung der ESR-, der Massen-, der Phosphor- und der Protonenresonanz-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Herrn M. Müller möchte ich für die prompte Fertigung von Glasgeräten vielmals danken. Der *Fonds der Chemischen Industrie* hat durch die Zuteilung von Sachmitteln zu diesen Arbeiten beigetragen, wofür ich mich ebenfalls bedanke.

## Beschreibung der Versuche

*Vorbemerkungen:* Alle Umsetzungen mit metallorganischen Agentien wurden unter Reinststickstoff vorgenommen. Die äther. Solventien wurden vor Gebrauch stets frisch von Lithiumalanat unter Stickstoff abdestilliert. Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert und wurden im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma W. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt. Die <sup>31</sup>P-Resonanzspektren wurden mit dem Gerät HR 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., bei einer Sendefrequenz von 24.3 MHz, die Protonenresonanzspektren ( $\delta = 0$  für TMS) mit dem Gerät A 60 der gleichen Firma aufgenommen. Für die Massenspektren stand das Gerät Atlas-CH4 zur Verfügung. Die Elektronenspinresonanzspektren lieferte das Gerät X 20 der Firma AEG, Frankfurt/Main. Alle IR-Spektren wurden in KBr-Preßlingen mit dem Gerät „Modell 21“ von Perkin-Elmer aufgenommen. n-Butyllithium erhält man in 1.5 m Petrolätherlösung von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, t-Butyllithium von der Firma Metallchemie Handelsgesellschaft, Hamburg.

Folgende Abkürzungen werden durchgehend verwendet: THF (Tetrahydrofuran), DSC (Dünnschichtchromatogramm). Die Dünnschichtchromatographie wurde stets mit Kieselgel HF<sub>254</sub> + 366 nach *Stahl* durchgeführt, Anfärbung mit Jod.

### *Darstellung von Bis-2.2'-biphenylylen-phosphor(V)-wasserstoff (2)*

1) *Aus Bis-2.2'-biphenylylen-phosphonium-jodid (1) und Lithiumalanat:* In einem mit Fritte (G 2) versehenen Doppel-Schlenkrohr, an das über eine zweite Fritte eine Ampulle angeschmolzen ist, wird eine Suspension von 2.00 g (4.33 mMol) **1** in 15 ccm Äther mit 5 ccm einer ca. 1 m Lösung von *Lithiumalanat* in Äther unter Eiskühlung versetzt. Die farblose, trübe

<sup>28)</sup> U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau und Asmus Müller, Chem. Ber. **99**, 1497 (1966).

<sup>29)</sup> M. Davis und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3770.

<sup>30)</sup> A. D. Britt und E. T. Kaiser, J. org. Chemistry **31**, 112 (1966).

<sup>31)</sup> Vgl. L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959); diese Autoren haben bei der Reaktion von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup> mit Natrium Triphenylphosphin erhalten.

<sup>32)</sup> Vgl. L. Horner in *Organo-Phosphorus Compounds*, International Symposium Heidelberg 1964, Special Lectures, S. 227, Butterworths, London 1964.

Lösung filtriert man durch die erste Fritte und läßt unter Kühlung mit Methanol/Kohlensäure langsam kristallisieren. Nach einigen Stdn. saugt man den übersteh. Äther in das ursprüngliche Reaktionsrohr zurück (durch Kühlen mit Kältemischung) und destilliert frischen Äther auf das Kristallisat, indem man den entsprechenden Schenkel des Schlenkrohres mit flüssiger Luft kühlt und den Äther mit einem Wasserbad erwärmt. Dann werden die Kristalle durch Erwärmen im Wasserbad wieder gelöst, wobei sich ein unlöslicher kristalliner Niederschlag bildet und die Lösung sich leicht violett färbt. Durch Abkühlen bringt man das Phosphoran wieder zur Kristallisation und wiederholt dann die obigen Operationen, bis zur erneuten Kristallisation. Nachdem man wieder in warmem Äther gelöst hat, saugt man über die zweite Fritte in die Ampulle und läßt dort unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis kristallisieren. Nach 4 Stdn. saugt man den übersteh. Äther in das Schlenkrohr zurück und trocknet das Kristallisat durch Kühlen des Schlenkrohres mit flüssiger Luft. Anschließend wird die Ampulle abgeschmolzen. Man erhält so 765 mg (2.27 mMol, 53%) **2**, das sich je nach Geschwindigkeit des Aufheizens ab ca. 80° dunkel färbt und zwischen 95 und 100° unter Schwarzfärbung zersetzt.

$C_{24}H_{17}P$  (336.4) Ber. C 85.69 H 5.10 P 9.21 Gef. C 85.35 H 5.38 P 9.46

Das im Schlenkrohr verbliebene unlösliche, kristalline Produkt (400 mg, 26%) wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Es erweicht um 250–255°, ohne ganz zu schmelzen.

$C_{48}H_{34}P_2 \cdot AlH_3$  (702.7) Ber. C 82.04 H 5.31 Gef. C 81.49 H 4.99

IR: Monosubstitutionsbande bei 696/cm (Phosphin **10**: 698/cm), Al–H-Valenzschwingung bei 1782/cm ( $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$  1783/cm<sup>33</sup>).

Übergießt man 217 mg (0.309 mMol) dieser Substanz mit 5 ccm THF und 5 ccm konz. Salzsäure, so entsteht unter Aufschäumen eine klare Lösung, aus der nach Zugabe von Wasser 196 mg (94%) *Phosphin 10* auskristallisieren; Schmp. 162–164° (Mischprobe).

2) Aus *Spirosalz 1* und *Natriumboranat*: 5.33 g (11.5 mMol) **1** löst man in der Wärme in 80 ccm Äthanol und läßt auf etwa 25° abkühlen, ohne daß Kristallisation erfolgt. Nach Zugabe einer filtrierten Lösung von 530 mg (14.3 mMol) *Natriumboranat* in 70 ccm Äthanol und einiger Impfkristalle von **2** erfolgt momentane Kristallisation der Nadeln von **2**. Man kühlt sofort auf etwa –30°, saugt ab, wäscht mit etwa 50 ccm gekühltem Äthanol nach und trocknet im mit Stickstoff gespülten Exsikkator ( $P_2O_5$ ) unter Vak.; Ausb. 3.0–3.4 g (78 bis 88%), IR: Etwas verbreiterte Bande bei 2097/cm, sonst identisch mit obigem Produkt.

*Folgendes ist besonders zu beachten*: Methode 2) kann fehlschlagen, wobei sich kein schönes Kristallisat, sondern ein amorpher Niederschlag bildet, der sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzt. Man muß dann unbedingt Impfkristalle zugeben, die man nach einer zweckmäßig verkürzten Methode 1) herstellt. Unterläßt man nach Ausbildung des Kristallisats das Kühlen auf –30°, so zersetzt sich häufig das Produkt nach dem Absaugen unter starker Selbsterwärmung und Dunkelfärbung zu **10**, **5**, **6** und **7**.

<sup>31</sup>P-Resonanz: 710 mg (2.1 mMol) **2** werden unter Stickstoff in 5 ccm THF gelöst. Die rasch tief violett werdende Lösung zeigt zunächst ein Dublett  $\delta = +112 \pm 0.6$  ppm mit  $J = 482 \pm 3$  Hz. Nach 7 Stdn. ist das Dublett verschwunden, dafür aber ein Singulett bei  $\delta = +19.2$  ppm aufgetaucht, das unverändert bleibt. Läßt man nach 8 Tagen die noch immer violette Lösung zur Trockne dunsten und kristallisiert aus Äthanol um, so erhält man 480 mg (68%) *2,2'-Biphenylylen-2-biphenylphosphin (10)* vom Schmp. 157–162° (Mischprobe, DSC). Daneben können dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Cyclohexan 1 : 2) **5**, **6** und **7** nachgewiesen werden.

<sup>33</sup> H. Nöth und E. Wiberg, Fortschr. chem. Forschung **8**, 356 (1967).

Ebenso verhalten sich 710 mg (2.1 mMol) **2** in 5 ccm absol., thiophenfreiem Benzol: Dublett bei  $\delta = +112 \pm 1$  ppm, nach 7 Stdn. nur noch  $\delta = +19.7$  ppm. Nach 8 Tagen wird die noch violette Lösung zur Trockne gedunstet und mit 50–80 ccm Äthanol ausgekocht. Hierbei bleiben 100–180 mg (14–25%) Dimeres **5** ungelöst. Aus Aceton Schmp. 220–222° (Mischprobe mit dem weiter unten beschriebenen Produkt). Aus den äthanol. Lösungen erhält man nach Einengen, gegebenenfalls unter Aceton-Zusatz, 260–360 mg (37–51%) rohes *Phosphin 10* vom Schmp. 155–163° (Mischprobe, DSC). Dünnschichtchromatographisch sind noch Spuren **6**, **7** nachzuweisen.

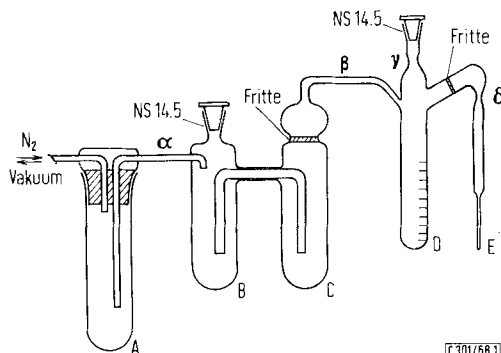
Bei allen Ansätzen ist beim Öffnen der Reaktionsgefäße beträchtlicher Überdruck zu beobachten. Leitet man die im Verlauf von 24 Stdn. entstandenen Gase direkt in ein Massenspektrometer, so kann *Wasserstoff* qualitativ nachgewiesen werden.

*Bestimmung des Radikal-Gehaltes in Benzollösungen von 2*: Mehrere Proben zu je 500 mg (1.49 mMol) *Phosphoran 2* in je 3 ccm Benzol werden nach 26 Stdn. mit einer 0.1 n *Jodlösung* (Benzol) titriert (scharfer Umschlag von Violett nach Gelblich). Im Mittel werden 1.15 ccm verbraucht, die 0.115 mMol Radikal **3** äquiv. sind; Radikalmenge also ca. 8%.

Mehrere Proben zu je 1 mMol *Phosphoran 2* läßt man in 2 ccm Benzol gelöst unter Stickstoff 26 Stdn. stehen und zersetzt dann mit überschüss. *Brom*. Nach Abdunsten des Solvens kocht man mit Wasser aus, filtriert und fällt mit *NaJ* im Mittel 42 mg (9%) *Spirojodid 1* (Alanatprobe, s. unten).

*Homolyse von 2 in Gegenwart von Methanol*: Löst man 710 mg (2.1 mMol) **2** unter Stickstoff in 4.5 ccm thiophenfreiem Benzol mit 0.5 ccm *Methanol*, so erhält man wieder die violette Lösung mit dem Phosphordublett bei  $\delta +112 \pm 1$  ppm. Bereits nach 2.5 Stdn. erscheint neben noch erkennbarem Dublett das Signal des *Phosphins 10* bei  $\delta = +19.3$  ppm. Die nach 7 Stdn. nur noch schwach violette Lösung wird über Nacht farblos. Setzt man die doppelte Menge *Methanol* zu, so erfolgt die Entfärbung bereits in 7 Stdn. Nach Eindunsten und Anreiben mit Äthanol isoliert man 85% *Phosphin 10*, Schmp. 162–164° (Mischprobe, DSC). Weder **5** noch **6**, **7** sind nachweisbar.

*Protonenresonanz*: Zur Herstellung der Proben für die Protonenresonanz- und vor allem für die Elektronenspinresonanz-Messungen bedient man sich am besten des folgenden Gerätes.



Abbild. 1. Gerät zur Herstellung der Proben für  $^1\text{H}$ -NMR- und ESR-Messungen

Über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle **A** und eine mit einer geeigneten Waschlösung (*Phosphoran 2* in Benzol bzw. *Spirosalz 1* und Kalium in THF<sup>34</sup>) beschickte Waschflasche

<sup>34</sup> *Phosphoran 2* gibt ja das Sauerstoff und Feuchtigkeit vernichtende Radikal **3**. *Spirosalz 1* gibt mit Kalium dem gleichen Zweck dienende radikalische und anionische Spezies.

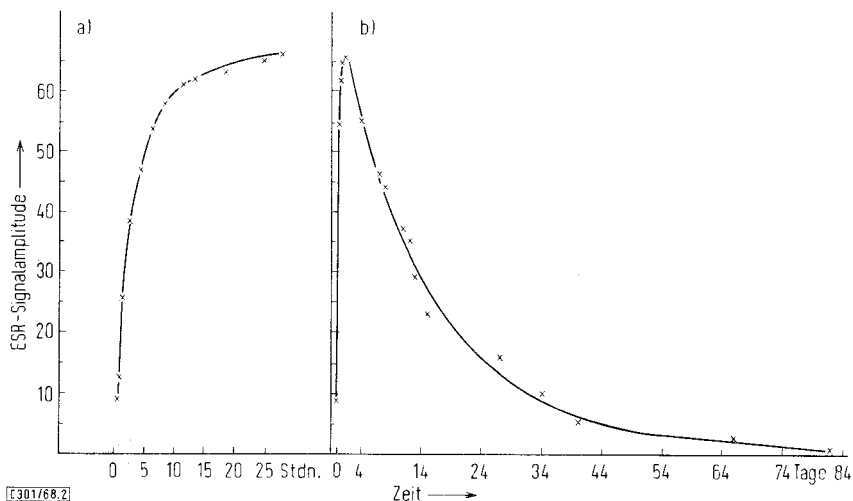
B, C kann das System D–E mit reinstem Stickstoff gespült werden (mehrfaches Evakuieren und Auffüllen mit  $N_2$ ). Danach führt man über die mit Schlißstopfen verschlossene Öffnung des Gefäßteiles D das rasch abgewogene Phosphoran **2** ein, schmilzt bei  $\gamma$  ab und spült mehrere Male mit Stickstoff. Schließlich legt man ein letztes Mal Vakuum an (1–10 Torr) und schmilzt bei  $\alpha$  ab. Nun läßt sich durch Kühlen von D mit flüssiger Luft und Erwärmen von B, C die gewünschte Menge höchstgereinigtes Solvens von C nach D überführen. Nach Auftauen und Abschmelzen bei  $\beta$  wird die gebildete Lösung über die nicht unbedingt notwendige Fritte in das Proberöhrchen E übergeführt, worauf man dann bei  $\delta$  abschmilzt.

Für die Protonenresonanz werden ca. 170 mg Phosphoran **2** (ca. 0.5 mMol) in 1–2 ccm Benzol oder THF gelöst und möglichst schnell vermessen.

$$\delta_{\text{Benzol}} = -9.33 \text{ ppm}, J_{\text{P-H}} = 482 \pm 1 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{THF}} = -9.30 \text{ ppm}, J_{\text{P-H}} = 478 \pm 2 \text{ Hz}$$

*Elektronenspinresonanz:* Wie oben werden 0.5 mMol **2** mit absol., thiophenfreiem Benzol auf 1 ccm aufgefüllt. Schon um  $+5^\circ$  – wo ein Teil des Benzols noch gefroren ist – beginnt die Violettfärbung der Lösung, so daß die Anfangsperiode der Radikalbildung nicht exakt erfaßbar ist. Anschließend ergibt sich folgende zeitliche Veränderung der Radikalintensität (Raumtemperatur) (Abbild. 2).



Abbild. 2.

a) Anfänglicher Anstieg der Radikalintensität

b) Verlauf der Radikalintensität über mehrere Wochen hinweg

Die quantitative Bedeutung der Kurven ist gering, da die Bedingungen des ESR-Gerätes nicht über einen so langen Zeitraum konstant zu halten sind und auch ein sich abscheidender Niederschlag die Messungen verfälscht. Nach 10 Monaten war noch immer ein schwaches Radikalsignal nachzuweisen.

*Darstellung von Bis-2,2'-biphenylylen-P-deutero-phosphoran (2-d):* 5.33 g (11.5 mMol) **1** werden nach Methode 2) mit 560 mg (13.6 mMol) Natriumbordeuterid<sup>35)</sup> (97% D) in Äthanol

<sup>35)</sup> Firma C. Roth, Karlsruhe.

umgesetzt (man impft vor Vereinigung der Reaktanden mit einer Spur **2**), Ausb. 85%. Zers.-P. unter Schwarzfärbung 100°.

$C_{24}H_{16}DP$  (337.4) Ber. C 85.43 H 4.78 D 0.60 P 9.18

Gef. C 85.26 H 5.02 D 0.59 P 9.22

Laut Massenspektrum ist das Produkt zu 17.5% undeutert, zu 79% monodeutert und zu 2.5% dideutert.

<sup>31</sup>P-Resonanz: 1.6 g **2-d** werden in 5 ccm Benzol unter Stickstoff gelöst und möglichst rasch vermessen,  $\delta = +112 \pm 2$  ppm,  $J_{P-D} = 75 \pm 3$  Hz (Triplet). 700 mg **2** und 1 g **2-d** in 6 ccm Benzol zeigen ein schlecht aufgelöstes Multipllett (Triplet in Dublett),  $\delta = +112 \pm 2$  ppm, das keinen H/D-Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung des Phosphors erkennen läßt.

Umwandlung von **2-d** in deuteriertes Phosphin **10**: 337 mg (1 mMol) **2-d** in 2.5 ccm Benzol werden nach 10 Tagen aufgearbeitet, wie für **2** in Benzol beschrieben. Das aus Aceton umkristallisierte Phosphin **10** ist laut Massenspektrum zu 16.6% un-, zu 77.5% mono- und zu 5.7% dideutert; Schmp. 160–163° (Mischprobe).

Thermolyse von **2** in Benzol: 2.0 g Phosphoran **2** in 9 ccm Benzol werden im zugeschmolzenen Röhrchen im Ölbad auf 100–120° geheizt. Schon nach kurzer Zeit fällt aus der violetten, später roten Lösung ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach 6 Stdn. läßt man abkühlen und saugt ab: fast reines Dimeres **5** (1.0 g, 50%), wie das Dünnschichtchromatogramm zeigt, Schmp. 214–217°, aus Aceton Schmp. 220–222°.

$C_48H_{32}P_2$  (670.7) Ber. C 85.95 H 4.81 P 9.24 Gef. C 85.78 H 4.93 P 9.37

Mol.-Gew. osmometr. in Benzol: 667.5, 635.7; massenspektroskop. 671

<sup>31</sup>P-Resonanz: 1.3 g **5** in 6 ccm Brombenzol heiß gelöst und vorsichtig abgekühlt auf Raumtemp.:  $\delta_1 = +85.5 \pm 1.5$  ppm,  $\delta_2 = +19.5 \pm 1.5$  ppm. Vergleichsmischung aus 600 mg Phosphin **10** und 700 mg Bis-2,2'-biphenylen-2-biphenylphosphoran in 6 ccm Brombenzol:  $\delta_1 = +85.7 \pm 1.5$  ppm,  $\delta_2 = +19.2 \pm 1.5$  ppm.

Das auf Kieselgel aufgezugene Filtrat wird mit Petroläther (40–60°) chromatographiert (Säule  $\varnothing = 3$  cm, Füllung 12 cm Kieselgel). Nach etwa 250 ccm Vorlauf werden 50-ccm-Fractionen aufgefangen. Fractionen 4–18 sind dünn-schichtchromatographisch einheitlich. Ab Fraction 19 erscheint zusätzlich Phosphin **10** im DSC, wobei die Anteile der ersten Substanz immer geringfügiger werden. Die Fractionen 4–18 (35 mg) werden aus Äthanol umkristallisiert und sintern ab 141°, um bei 152–156° zu schmelzen. Laut Massenspektrum liegt ein Gemisch aus 1% Phosphin **10** (MG 336), 13% Hexahydrophosphin **7** (MG 342) und 86% Tetrahydrophosphin **6** (MG 340) vor.

In einem Parallelansatz chromatographiert man das nach Absaugen von **5** (hier 990 mg (49%) vom Schmp. 217–222°) erhaltene Filtrat nicht, sondern kristallisiert nach Verjagen des Benzols aus Aceton um: 800 mg (40%) unreines Phosphin **10**, aus Aceton 400 mg (20%) reines **10** mit Schmp. 160–163° (Mischprobe, DSC). Die Hydroprodukte **6**, **7** werden dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen.

Thermolyse von festem **2**: 765 mg (2.28 mMol) des nach Methode 1) hergestellten Phosphorans **2** werden unter Stickstoff im Ölbad auf 120° erhitzt. Die dunkle, halbgeschmolzene Masse wird alsbald wieder heller. Nach 0.5 Stdn. kühlt man ab und kristallisiert aus Aceton um: 460 mg Phosphin **10** vom Schmp. 162–163°. Beim weiteren Einengen der mit Äthanol versetzten Mutterlauge scheiden sich 85 mg (11%) Dimeres **5** ab, Schmp. 221–223° (Mischprobe, IR-Vergleich). Nach weiterem Einengen fallen nochmals 50 mg Phosphin **10** an (Mischprobe). Gesamtausb. an Phosphin **10**: 510 mg (67%).



**Phosphoran 2 und Luft:** Läßt man 2.3 g (6.84 mMol) **2** in 50 ccm Benzol im Becherglas an der Luft stehen, so scheidet die tiefviolette Lösung allmählich ein farbloses Kristallisat ab. Nach 3 Stdn. (Entfärbung) saugt man **11** ab, 2.4 g (95%); ein Teil schmilzt bereits bei 227 bis 230°, der Rest bei 247°. (In der Mutterlauge kann dünnenschichtchromatographisch Phosphin **10** nachgewiesen werden.) Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton schmilzt **11** bei 247–249°, IR-identisch mit der Rohsubstanz.

$C_{24}H_{17}O_2P$  (368.4) Ber. C 78.25 H 4.65 P 8.41 Gef. C 78.30 H 4.71 P 8.45

<sup>31</sup>P-Resonanz: 750 mg **11** werden in 5 ccm Dimethylformamid in der Wärme gelöst und vorsichtig auf Raumtemp. gebracht,  $\delta = -30.8 \pm 0.4$  ppm.

IR-Spektrum: P=O-Bande bei 1275, OH-Banden bei 3140 und 1380/cm.

**Bildung eines Farbstoffes aus 11:** **11** wird in einem Gemisch aus 1 ccm 2*n* NaOH, 5 ccm Äthanol und 6 ccm Wasser klar gelb gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen einer diazotierten, salzsauren Benzidinlösung entsteht eine kräftig rote Lösung, die Gewebe anfärbt. Zugabe von Salzsäure liefert einen orangefarbenen Niederschlag, der beim Zutropfen von NaOH wieder mit recht scharfem Umschlag rot in Lösung geht.

**Umsetzung von 11 mit Lithiumalanat:** 449 mg (1.22 mMol) **11** werden mit 15 ccm ca. 1 *m* LiAlH<sub>4</sub>-Lösung (THF) übergossen (Orangefärbung). Nach 3 täg. Kochen hydrolysiert man vorsichtig, säuert an und schüttelt mit Benzol aus. Der nach Verdunsten des Benzols verbleibende schmierige Rückstand wird mit 2*n* NaOH weitgehend gelöst, worauf man filtriert und ansäuert. Das hierbei entstehende schmierige Produkt kocht man mit Petroläther (40–60°) aus. Nach Einengen und Kühlen erhält man schöne Kristalle vom Schmp. 54–57.5°, nach Mischprobe, DSC und IR-Vergleich identisch mit authent. 2-Hydroxy-biphenyl.

Der vom Petroläther nicht gelöste Rückstand wird mit Äthanol und etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt und mit Wasser zur Kristallisation gebracht, Schmp. 231–242°. Die Substanz reagiert sauer und gibt mit Lithiumalanat/THF eine Orangefärbung. Es scheint sich demnach um nicht ganz reine 2,2'-Biphenylylen-phosphinsäure zu handeln.

**Reaktion von 2 mit Jod:** Aus 167 mg (0.497 mMol) **2** bildet sich mit überschüss. Jod in THF unter Gasentwicklung eine braune Lösung, die nach Einengen und Zusatz von Äthanol dunkelbraune Kristalle abscheidet; 262 mg (74%) Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-trijodid, Zers.-P. 223–225° (Mischprobe).

**2 und Salzsäure:** 200 mg (0.595 mMol) **2** werden in 20 ccm THF mit 50 ccm 2*n* HCl versetzt. Unter Gasentwicklung entsteht eine klare Lösung, aus der man das THF durch Einengen entfernt. Nach Abkühlen und Filtration von 11 mg ungelösten Niederschlages versetzt man mit wäßr. NaJ-Lösung, wobei ein zunächst schmieriger, dann kristallisierender gelber Niederschlag entsteht: 227 mg (82%) Spirosalz **1** (IR-Vergleich, Überführung in das Trijodid, Alanatprobe).

**2 und Methyljodid:** 336 mg (1 mMol) **2** werden in 15 ccm Methyljodid unter Stickstoff gelöst. Bereits nach etwa 15 Min. beginnt die Abscheidung gelber Kristalle. Tags darauf versetzt man mit 40 ccm Äther und saugt ab: 422 mg (91%) Spirosalz **1** (Alanatprobe).

**Alanatprobe:** Auf einem Uhrglas versetzt man die Substanz mit etwas Lithiumalanat und absol. THF. Es entsteht momentan eine tief blaugrüne Farbe, wenn Spirosalz **1** vorliegt.

**Reaktionen von Bis-2,2'-biphenylylen-phosphor(V)-wasserstoff (2) mit Basen**

**Reaktion von 2 mit Kalium-tert.-butanolat:** 1 mMol **2** in 10 ccm THF versetzt man bei –70° mit 100 mg doppelt sublimiertem Kalium-tert.-butanolat. Die momentan entstehende, stundenlang tief blaugrüne Lösung entfärbt sich beim Auftauen auf Raumtemp. sofort. Nach

Alkoholyse verdunstet man die Solventien und kristallisiert aus Aceton/Äthanol um: 221 mg (66%) 2.2'-Biphenylylen-2-biphenylphosphin (**10**) vom Schmp. 162–164° (Mischprobe).

**2** und KOH/Methanol bzw. KOH/Wasser: Zu 150 mg (0.446 mMol) **2** in 5 ccm THF unter Stickstoff gibt man zunächst 5 ccm absol. Methanol, wobei keine Veränderung zu beobachten ist. Nach Zugabe eines KOH-Plätzchens entsteht eine vorübergehende Gelbfärbung. Nach 5 Min. versetzt man mit konz. Salzsäure, engt ein und erhält 120 mg (80%) Phosphin **10** mit Schmp. 159–161° (Mischprobe). Führt man die gleiche Reaktion mit Wasser/KOH durch, so isoliert man nach Zersetzung mit HCl 73% Phosphin **10**.

Reaktion von **2** mit *n*-Butyllithium: Zu 1 mMol **2** in 40 ccm absol. THF gibt man bei –70° 1.17 mMol *n*-Butyllithium in 0.8 ccm Petroläther. Die blaugrüne Lösung gibt man nach 15 Min. unter Rühren in 150 ccm 2*n* HCl, wobei 320 mg (82%) fast reines Butyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran (**14**) ausfallen, Schmp. 171–176°; aus Aceton/Äthanol 235 mg (60%), Schmp. 178–180° (Mischprobe, IR-Vergleich). Dünnschichtchromatographisch kann nur eine Spur Phosphin **10** nachgewiesen werden.

Nach Einengen der wäbr. Lösung auf die Hälfte filtriert man, versetzt mit NaJ und etwas schwefliger Säure und erhält 46 mg (10%) bräunliches, unreines Spirosalz **1** (Alanatprobe).

**2** mit *n*-Butyllithium bei Raumtemp.: Zu 1 mMol **2** in 20 ccm THF gibt man bei Raumtemp. 1.2 mMol *n*-Butyllithium in 0.8 ccm Petroläther. Nach 1 Stde. gießt man die blaugrüne Lösung in 150 ccm 2*n* HCl; der ölige Niederschlag wird beim Reiben fest: 230 mg, laut DSC ein Gemisch aus Phosphoran **14** und Phosphin **10**. Man löst es in 3 ccm THF und versetzt tropfenweise mit 5 ccm konz. Salzsäure (evtl. etwas Wasser zugeben): 60–80 mg (18–24%) Phosphin **10**, Schmp. 157–162° (Mischprobe, DSC). Die Mutterlauge engt man mehrmals unter Zusatz von Wasser ein, filtriert und fällt mit Natriumjodid 52–93 mg (10–18%) Butyl-2.2'-biphenylylen-2-biphenylphosphonium-jodid, Zers.-P. 165–175°. Mit Jod in Äthanol erhält man daraus das entsprechende Trijodid **16** vom Schmp. 139–141° (Mischprobe und IR-Vergleich).

Die nach der Zersetzung der Reaktionsmischung und Filtration erhaltene wäbr. Lösung engt man ein, bis alles THF vertrieben ist und fällt wieder mit Natriumjodid. Die schmierigen Niederschläge ergeben bei weiterer Umsetzung mit Jod in Äthanol 12–14% Bis-2.2'-biphenylylen-phosphonium-trijodid (Mischprobe, IR-Vergleich, Alanatprobe).

Vergleichspräparat zu **16**: 200 mg (0.51 mMol) **14** werden in 3 ccm THF tropfenweise mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 20 Min. fügt man 20 ccm Wasser sowie etwas schweflige Säure und Natriumjodid zu. Hierbei erhält man 183 mg (69%) Monojodid, entspr. **16**, Zers.-P. 181–184° und daraus mit Jod in Äthanol 209 mg (77%) Trijodid **16** vom Zers.-P. 140°.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>P]J<sub>3</sub> (774.2) Ber. C 43.45 H 3.38 J 49.20 Gef. C 43.17 H 3.47 J 48.56

**2** und *n*-Butyllithium in Äther bei –70°: 1 mMol **2** wird in 30 ccm absol. Äther gelöst und bei –70° mit 1.17 mMol *n*-Butyllithium in 0.8 ccm Petroläther versetzt. Die dabei entstehende schmierige blaugrüne Suspension zersetzt man nach 15 Min. mit 150 ccm 2*n* HCl und dunstet den Äther ab. Anreiben führt zu 315–320 mg eines kristallinen Gemisches aus Phosphoran **14** und Phosphin **10** (DSC). Man löst dieses in 5 ccm THF, fügt 5 ccm konz. Salzsäure zu und bringt nach etwa 15 Min. durch Zugabe von Wasser zur Kristallisation: 82–120 mg (24–36%) Phosphin **10**, Schmp. 158–163° (Mischprobe, DSC).

Wie im obigen Versuch mit THF erhält man aus dem wäbr. Filtrat 115 bis 245 mg (15–31%) Trijodid **16**, Schmp. 141–143° (Mischprobe), und aus dem Filtrat des Gemisches aus **14** und **10** höchstens 31 mg (7%) unreines Spirojodid **1** (Alanatprobe).

*n*-Butyl-2.2'-biphenylylen-phosphin: Etwa 500 mg Phosphin **10** werden unter Stickstoff in Äther mit überschüss. *n*-Butyllithium/Petroläther umgesetzt. Nach 2 Stdn. destilliert man den Äther unter Stickstoff ab und löst den Rückstand unter Stickstoff in Äthanol. Nach Kühlen

auf  $-70^{\circ}$  erhält man Kristalle, die nochmals ebenso aus Äthanol umgelöst werden, Schmp.  $47-48^{\circ}$ . An der Luft zersetzlich.

$C_{16}H_{17}P$  (240.3) Ber. C 79.97 H 7.13 P 12.89 Gef. C 80.53 H 7.29 P 12.54

Die Substanz ist laut Dünnschichtchromatogramm noch mit Spuren Phosphin **10** verunreinigt.

#### Umsetzungen von Phosphoran **2** bzw. Phosphin **17** mit *tert.*-Butyllithium

*In THF bei Raumtemperatur:* 1 mMol Phosphoran **2** in 30 ccm THF wird mit 2 mMol *tert.*-Butyllithium in 2 ccm Petroläther versetzt. Man rührt die blaugrüne Lösung (bei Verwendung unreiner Rührmagneten fällt häufig ein metallisch glänzender Niederschlag aus; der Ansatz muß dann wiederholt werden, weil die Gleichgewichtslage beeinträchtigt ist) 30 Min. und fügt dann in einem Guß 2 ccm gesätt. äthanolische Salzsäure zu. Nachdem man zur Trockne gedunstet hat, reibt man mit Wasser an, wobei 265–275 mg (79–82%) rohes Phosphin **10** (laut DSC einheitlich) zurückbleiben. Aus Äthanol Schmp.  $163-164^{\circ}$  (Mischprobe).

Aus der wäbr. Lösung erhält man nach Filtrieren und Fällern mit NaJ bis zu 74 mg (16%) sehr unreines Spirosalz **1** (Alanatprobe).

*In THF bei  $-70^{\circ}$ :* Eine wie oben hergestellte Reaktionsmischung hält man 15 Min. bei Raumtemp. und kühlt 15 Min. auf  $-70^{\circ}$ , wobei ein dunkler Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 2–3 ccm auf  $-70^{\circ}$  gekühlter äthanol. Salzsäure (momentane Entfärbung) arbeitet man wie oben auf und erhält höchstens 53 mg (16%) wasserunlöslichen Rückstand, der laut DSC Phosphin **10** enthält. Aus der wäbr. Lösung fällt man mit NaJ 300–350 mg (65–76%) Spirosalz **1** (Alanatprobe).

*In Äther bei Raumtemp.:* Man gibt 2 mMol *tert.*-Butyllithium in 2 ccm Petroläther zu 30 ccm auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Äther und fügt rasch 1 mMol Phosphoran **2** zu. Die blaugrüne Suspension wird beim Auftauen ab etwa  $-40^{\circ}$  weinrot und behält diese Farbe auch bei Raumtemp. bei. Nach 30 Min. zersetzt man rasch mit 2 ccm äthanol. HCl (momentane Entfärbung). Wie oben isoliert man 275–292 mg (82–87%) Phosphin **10** (laut DSC einheitlich), aus Äthanol Schmp.  $162-164^{\circ}$  (Mischprobe), und 35–51 mg (8–11%) rohes Spirosalz **1** (Alanatprobe).

*In Äther bei  $-70^{\circ}$ :* Einen Ansatz wie oben bringt man auf Raumtemp. (Farbwechsel von Blaugrün nach Weinrot). Bei  $-70^{\circ}$  erhält man die ursprünglich blaugrüne Suspension zurück. Nach 15 Min. zersetzt man mit auf  $-70^{\circ}$  gekühlter äthanol. HCl und arbeitet wie oben auf: 38 mg (11%) rohes Phosphin **10** (DSC) und 350 mg (76%) Spirosalz **1** (Alanatprobe).

Die Umsetzungen des 2,2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphins (**17**) mit *tert.*-Butyllithium, in Äther bzw. THF analog ausgeführt, lieferten die bereits im allg. Teil (S. 536, Tab. 3 angegebenen Ausbeuten.

#### Umsetzung von Phosphin **17** mit *n*-Butyllithium

*In Äther:* Zur Suspension von 415 mg (1 mMol) Phosphin **17** in 15 ccm Äther fügt man 1.17 mMol *n*-Butyllithium in 0.8 ccm Petroläther. Die weinrote Lösung scheidet unter Entfärbung nach nur 2–3 Min. einen flockigen Niederschlag ab. Nach 15 Min. versetzt man mit der gleichen Menge Äthanol und saugt ab: 180 mg Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran (**14**) mit Schmp.  $178-180^{\circ}$  (Mischprobe), aus der Mutterlauge nach Einengen weitere 175 mg mit Schmp.  $169-172^{\circ}$  (Mischprobe, IR), Gesamtausb. 90%.

*In THF:* Die wie oben hergestellte, zunächst blaugrüne Lösung hellt sich rasch (2 Min.) nach Bräunlich auf (kein Niederschlag). Nach Zugabe von etwas Äthanol dunstet man zur Trockne und reibt dann mit Äthanol an: 323 mg (82%) Phosphoran **14**; aus Aceton/Äthanol 220 mg (56%), Schmp.  $178-180^{\circ}$  (Mischprobe).

*Umsetzung von Phosphoran 2 mit Unterschluß Metallorganyl:* Versetzt man 1 mMol *Phosphoran 2* in 30 ccm THF mit 1 Tropfen (ca. 0.025 mMol) *tert.-Butyl-* oder auch *n-Butyllithium*, so verschwindet die blaugrüne Farbe in 2 Min. Ein weiterer Tropfen Metallorganyl bringt dann keine Blaugrünfärbung mehr zustande. Man versetzt mit 30 ccm konz. *Salzsäure*, wonach 295 mg (88%) *Phosphin 10* auskristallisieren, Schmp. 162–164° (Mischprobe).

*Reaktion von Phosphoran 2 mit Lithiumalanat:* Beim Versetzen einer Probe *Phosphoran 2* mit überschüss. *Lithiumalanat* in THF erhält man eine blaugrüne Lösung, die die Farbe tagelang beibehält. Setzt man aber 1 mMol *Phosphoran 2* zu einer Lösung aus 0.5 mMol *Aluminiumchlorid* und 3 mMol *Lithiumalanat* in 30 ccm THF, so verschwindet die blaugrüne Farbe nach höchstens 15 Min. völlig und erscheint mit überschüss. *Butyllithium* wieder.

*Reaktion von Spirosalz 1 mit Lithiumalanat:* 1 mMol *Spirosalz 1* wird in 20 ccm THF suspendiert und mit 4 ccm einer 0.8*m* *LiAlH<sub>4</sub>*-Lösung (THF) versetzt. Die zunächst blaugrüne Lösung entfärbt sich in 20 Min. völlig und wird mit *Butyllithium* wieder blaugrün. Man zersetzt mit 1 ccm *D<sub>2</sub>O*, dunstet zur Trockne und kristallisiert 2mal aus Äthanol. Laut Massenspektrum ist das so erhaltene *Phosphin 10* zu 98% monodeutert.

*Reaktionen von Phosphoran 2 mit tert.-Butyllithium in unpolaren Solventien bei Raumtemp.:* Versetzt man eine Lösung von 1 mMol *Phosphoran 2* in 20 ccm absol. Äther bei Raumtemp. mit 1.5 mMol *tert.-Butyllithium* in 1.5 ccm Petroläther, so erhält man zunächst eine rotviolette Lösung. Nach ca. 10 Sek. beginnt unter Schäumen (Gasentwicklung?) eine Verfärbung nach Blaugrau. Nach 20 Min. zersetzt man mit *Salzsäure* und kann wie üblich 89% rohes *Phosphin 10* isolieren. Aus der wäßr. Lösung fallen Spuren *Spirosalz 1* an.

Führt man die Zersetzung nicht mit *Salzsäure*, sondern mit *D<sub>2</sub>O* durch, so erhält man *Phosphin 10*, das nur zu 27% monodeutert ist.

Führt man die Reaktion von *tert.-Butyllithium* mit *Phosphoran 2* bei Raumtemp. in *Benzol* durch, so beobachtet man ein Farbspiel von Dunkelgrün nach Braun. Mit *D<sub>2</sub>O* erhält man *Phosphin*, das zu 13% monodeutert ist.

#### Vorläufige Versuche

*Umsetzungen von Spirosalz 1 mit Kalium:* Aus 500 mg (1.08 mMol) **1** in 20 ccm THF erhält man mit 100 mg (2.5 mg-Atomen) *Kalium* zunächst nach ca. 3 Min. eine violette Lösung mit ESR-Dublett ( $a_p \approx 17.9$  Gauß). Die später dunkelgrüne Lösung zeigt ein noch nicht zugeordnetes Vielliniensignal. Nach 2 Tagen zersetzt man mit 3 ccm *Methyljodid*, dunstet zur Trockne und reibt mit Äthanol an: 230 mg (61%) rohes *Methyl-bis-2.2'-biphenylen-phosphoran*<sup>6)</sup>, Schmp. 205–208° (Mischprobe, IR-Vergleich).

*Reaktion von Methyl- bzw. Phenyl-bis-2.2'-biphenylen-phosphoran*<sup>6a)</sup> *mit Kalium:* Die *Methylverbindung* gibt mit überschüss. *Kalium* in THF eine grüne Lösung mit ESR-Dublett ( $a_p \approx 18$  Gauß). Weitere Reaktion führt zu einem neuen Viellinien-ESR-Signal.

Aus 1 mMol der *Phenylverbindung* in 20 ccm THF erhält man mit 100 mg *Kalium* in 2 Min. eine blaugrüne Lösung. Nach 4 Stdn. zersetzt man vorsichtig mit 30 ccm 2*n* *HCl* und dunstet zur Trockne. Man reibt mit Wasser an, filtriert und fällt mit *NaJ* 56 mg unreines *Spirosalz* (Alanatprobe). Der wasserunlösliche schmierige Rückstand enthält laut DSC *Phosphin 10* und *Biphenyl*.