

Marianne Baudler* und Athanasios Zarkadas

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 48¹⁾

Darstellung von Tetraorganyldiphosphanen und Quecksilber-bis(di-*tert*-butylphosphid)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln-1, Zülpicher Straße 47
(Eingegangen am 1. August 1972)

Tetraorganyldiphosphate, R_4P_2 , entstehen bei der Umsetzung von sekundären Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylphosphinen mit Di-*tert*-butylquecksilber in 91–96% Ausbeute. Die Reaktion verläuft über die bisher nicht bekannten Quecksilber-bis(diorganylphosphide), $Hg(PR_2)_2$. Als erster Vertreter wurde die *tert*-Butyl-Verbindung **4** isoliert, die oxidativ und thermisch überraschend beständig ist, photolytisch aber leicht in das entsprechende Diphosphan umgewandelt werden kann. Nach spektroskopischen Befunden weist die Phosphor-Quecksilber-Bindung in **4** einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil auf.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 48¹⁾

Synthesis of Tetraorganyldiphosphanes and Mercury Bis(di-*tert*-butylphosphide)

Tetraorganyldiphosphanes, R_4P_2 , are formed in 91–96% yield by the reaction of secondary alkyl-, cycloalkyl-, and arylphosphines with di-*tert*-butylmercury. The reaction proceeds via the mercury bis(diorganylphosphides), $Hg(PR_2)_2$, not described before. As the first compound of this class, the *tert*-butyl derivative **4** was isolated. It is surprisingly stable against oxidation and thermal decomposition, but is easily converted into the corresponding diphosphane by photolysis. As spectroscopic data indicate, the phosphorus-mercury bond in **4** has a considerable double-bond character.

Für die Synthese von Tetraorganyldiphosphanen, R_4P_2 , ist bereits eine Reihe von Verfahren bekannt²⁾. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das reaktive Verhalten von sekundären Phosphinen fanden wir in der Umsetzung dieser Verbindungen mit Di-*tert*-butylquecksilber eine neue, allgemein anwendbare Darstellungsmethode für alkyl-, cycloalkyl- und aryl-substituierte Diphosphate. Die Ausbeuten liegen bei 91–96%. Die sekundären Phosphine sind zum Teil im „Eintopfverfahren“ durch Grignard-Reaktion von PCl_3 und anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$ leicht zugänglich. Die Bildung der Diphosphate verläuft über die entsprechenden Bis(diorganylphosphino)-quecksilber-Verbindungen. Als erster Vertreter dieser bisher unbekannt Substanzklasse konnte das Quecksilber-bis(di-*tert*-butylphosphid) isoliert und in seinen Eigenschaften untersucht werden.

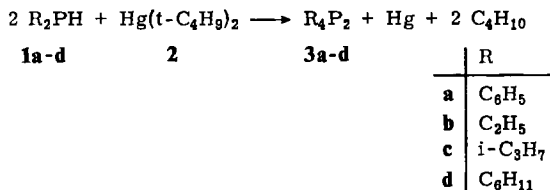
¹⁾ 47. Mittel.: M. Baudler, K. Glinka, U. Kelsch, H. Sandmann und W. Heller, Phosphorus, im Druck.

²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 182 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

*Postnikova und Lutsenko*³⁾ erhielten bei der Umsetzung des primären Phosphins $C_6H_5PH_2$ mit anderen Organylquecksilber-Verbindungen „Phenylphosphor“ in 70–80proz. Ausbeute.

Reaktion von sekundären Phosphinen mit Di-*tert*-butylquecksilber

Diphenylphosphin (**1a**) reagiert mit Di-*tert*-butylquecksilber (**2**) im Molverhältnis 2:1 schon bei 0° unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Isobutan. Die Reaktionslösung hat beim Absitzen des Metalls eine grünlich-gelbe Farbe, die beim Erwärmen auf 80° allmählich wieder verschwindet. Als Reaktionsprodukt wird Tetraphenyldiphosphan (**3a**) in 93proz. Ausbeute erhalten:

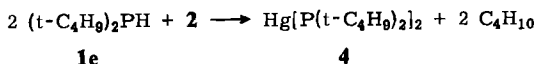


In gleicher Weise reagieren Diäthylphosphin (**1b**), Diisopropylphosphin (**1c**) und Dicyclohexylphosphin (**1d**), wobei die Diphosphane **3b–d** in Ausbeuten von 91 bis 96% isoliert werden können. Da **2** unter den Reaktionsbedingungen nicht ganz beständig ist, wird zweckmäßigerweise ein gewisser Überschuß (ca. 3–20% der ber. Menge) eingesetzt. Die erhaltenen Diphosphane wurden u. a. durch ihre ³¹P-NMR-Spektren und in einigen Fällen auch durch die Darstellung der Disulfide charakterisiert.

Die vorübergehend auftretende grünlich-gelbe Farbe der Reaktionslösung ließ vermuten, daß die Bildung der Diphosphane über die bisher unbekanntenen Quecksilber-bis(diorganylphosphide), $Hg(PR_2)_2$, verläuft. Die Farbintensität weist eine deutliche Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphin in der Reihenfolge $1a \approx 1b < 1c < 1d$ auf. Trotzdem gelang es nicht, diese Zwischenverbindungen zu isolieren, obwohl die Umsetzungsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Lichteinfluß) in weitem Rahmen variiert wurden. Offenbar sind die entsprechenden Bis(diorganylphosphino)-quecksilber-Verbindungen gegenüber einem Zerfall in Quecksilber und die Diphosphane **3a–d** relativ instabil. Ganz anders verläuft jedoch die Umsetzung von **2** mit Di-*tert*-butylphosphin.

Darstellung und Eigenschaften von $Hg[P(t-C_4H_9)_2]_2$

Di-*tert*-butylphosphin (**1e**) reagiert mit **2** erst bei 80° unter Grünfärbung der benzolischen Reaktionslösung, während gleichzeitig nur sehr wenig Quecksilber abgeschieden wird. Nach Vervollständigung der Umsetzung kristallisiert bei Raumtemperatur das Quecksilber-bis(di-*tert*-butylphosphid) (**4**) in 84proz. Ausbeute aus:



³⁾ G. B. Postnikova und I. F. Lutsenko, Zhur. Obshchei Khim. **33**, 4029 (1963), C. A. **60**, 9308 h (1964).

Die gelbgrünen, würfelförmigen Kristalle von **4** (Schmp. 177°, geschl. Rohr) sind in Benzol und Toluol mäßig löslich, dagegen unlöslich in n-Pentan, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Äther. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen oder warmem Wasser tritt Zersetzung ein, während Schwefelkohlenstoff ein rotes Reaktionsprodukt bildet. Beim Stehenlassen im Sonnenlicht zersetzt sich **4** nach wenigen Tagen unter Abscheidung von Quecksilber.

Bemerkenswert ist die beträchtliche Luftstabilität von **4**. Während die schon bekannten Quecksilber-Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe, $\text{Hg}(\text{ER}_3)_2$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)^{4,5)}, im allgemeinen recht luftempfindlich sind und diese Eigenschaft bei **4** noch ausgeprägter erwartet werden sollte, findet bei Raumtemperatur auch bei mehrtägiger Einwirkung von Luftsauerstoff keinerlei Veränderung der Substanz statt.

4 ist auch thermisch überraschend beständig. Beim Erhitzen in Benzol tritt keine Zersetzung unter Metallabscheidung ein, so daß die geringfügige Bildung von Quecksilber während der Darstellung auf den schon erwähnten Zerfall von **2** zurückzuführen ist. In der Schmelze erfolgt selbst bis ca. 400° keine Pyrolyse zu Quecksilber und Tetra-*tert*-butyldiphosphan.

Spektren und Struktur von **4**

Das Massenspektrum⁶⁾ von **4** (ca. 60°, 15 bzw. 70 eV) ist auffallend linienarm. Die dominierende Signalgruppe bei m/e 488–495 entspricht dem Molekül-Ion in der berechneten Isotopenverteilung. Daneben treten mit merklicher Intensität noch die Fragment-Ionen $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}^+$ (m/e 145), $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}^+$ (88) und C_4H_9^+ (57) auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum⁷⁾ von **4** (10proz. Lösung in C_6D_6 , 24°) zeigt ein Dublett bei $\delta = 1.57$ ppm, dessen Aufspaltung durch „long range“-Kopplung mit dem ³¹P-Kern verursacht wird; $J_{\text{H-C-C-}^{31}\text{P}} = 12.0$ Hz. Das ³¹P-NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in C_6H_6 , 80°, gegen 85proz. H_3PO_4) weist ein etwas verbreitertes Signal bei $\delta = -103.3$ ppm auf, das bei noch merklich tieferem Feld liegt als die Absorption des Tetra-*tert*-butyldiphosphans (-41.5 ppm), die als einzige von allen bekannten Diphosphanen⁸⁾ im negativen Bereich auftritt. Das zentrale Quecksilberatom in **4** sollte wegen seines stärker elektropositiven Charakters im Vergleich zum Phosphor eine relativ große Abschirmung der ³¹P-Kerne bewirken. Statt dessen erfolgt, wie die Lage der Absorption bei vergleichsweise tiefem Feld ergibt, eine deutliche Entschirmung. Dieser Befund läßt auf das Vorliegen eines beträchtlichen Doppelbindungsanteils in der Phosphor-Quecksilber-Bindung schließen.

Eine Bestätigung für das Vorhandensein von π -Bindungen liefern die Schwingungsspektren. Die intensive Bande im Raman-Spektrum bei 370 cm^{-1} , die im IR-Spektrum nicht auftritt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit der symmetrischen Valenzschwingung

4) W. P. Neumann und U. Blaukat, *Angew. Chem.* **81**, 625 (1969), *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 611 (1969).

5) Zusammenfassung: N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev.* [Amsterdam] **3**, 323 (1968).

6) Herrn Dr. K. Glinka danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

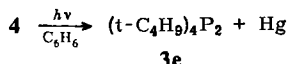
7) Herrn Dipl.-Chem. H. Sandmann danken wir für die kernresonanzspektroskopische Untersuchung.

8) K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).

der linearen >P-Hg-P< -Gruppierung zuzuordnen. Daraus ergibt sich für die Phosphor-Quecksilber-Bindung eine Kraftkonstante von 2.16 mdyn/Å und als Abschätzung für die Bindungsordnung⁹⁾ der Wert 1.5. Von den übrigen Banden dürften die intensiven Frequenzen bei 811 (IR) und 819 cm^{-1} (Raman) bevorzugt Schwingungen der Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen entsprechen.

Photolyse von 4

Beim Bestrahlen von 4 mit UV-Licht in Benzol (30–40°) erfolgt schon nach kurzer Zeit eine Entfärbung der grünen Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilber. Als Photolyseprodukt entsteht Tetra-*tert*-butyldiphosphan (3e) in 97proz. Ausbeute:



Zum Nachweis des radikalischen Reaktionsablaufs wurde die Photolyse direkt im Proberöhrchen eines ESR-Spektrometers durchgeführt; entsprechende Signale konnten jedoch nicht beobachtet werden. Ob dieser Befund auf eine zu geringe stationäre Radikalkonzentration oder aber auf eine intramolekulare Bildung von 3e in einem Radikalkäfig-Mechanismus¹⁰⁾ zurückzuführen ist, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. *Holland-Moritz* (Institut für Physikalische Chemie) für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer Gitter-Spektrometern 457 und 225 sowie dem Beckman-Gerät IR 11, Raman-Spektren mit dem Jarrell Ash 25-300 Spectrometer, NMR-Spektren mit dem Jeol JNM-C-60 HL Kernresonanz-Spektrometer und Massenspektren mit dem CH4-Gerät der Fa. Varian MAT aufgenommen.

Diphenylphosphin (1a) wurde aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und LiAlH_4 ¹¹⁾ dargestellt.

Diäthylphosphin (1b) wurde durch Reduktion von Tetraäthylphosphan-disulfid mit LiAlH_4 ¹²⁾ erhalten.

Diisopropylphosphin (1c) wurde im „Eintopfverfahren“ durch Grignard-Reaktion von PCl_3 mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ¹³⁾ und anschließende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit überschüssigem LiAlH_4 dargestellt. Ausb. (bezogen auf PCl_3) 27%.

Di-tert-butylphosphin (1e) wurde analog 1c nach l. c.¹⁴⁾ erhalten.

⁹⁾ W. Gordy, J. chem. Physics **14**, 305 (1946).

¹⁰⁾ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev und T. G. Gurikova, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **155**, 1108 (1964), C. A. **61**, 1885 g (1964).

¹¹⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

¹²⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 704 (1959).

¹³⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

¹⁴⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

Dicyclohexylphosphin (**1d**) wurde wie **1c** aus PCl_3 , $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}^{13}$ und LiAlH_4 dargestellt. Ausb. (bezogen auf PCl_3) 35%.

Di-tert-butylquecksilber (**2**)⁴ wurde durch Grignard-Reaktion von HgCl_2 mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}^{15}$ hergestellt.

Tetraphenyldiphosphan (**3a**): Ein Gemisch von 2.6 g (13.9 mmol) **1a** und 2.6 g (8.25 mmol, 19% Überschuß) **2** in 30 ml Benzol wird unter Rückfluß erhitzt, bis die (nach Absitzen des Metalls) zunächst grünlichgelbe Lösung farblos geworden ist (ca. 4 h). Anschließend wird die flüssige Phase mit einer Kanüle abgezogen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ligroin (100–120°) umkristallisiert. Schmp. 120° (120.5°¹¹), Ausb. 2.4 g (93%).

³¹P-NMR (~50% in C_6H_6 , 85proz. H_3PO_4 ext., 24°): $\delta = +14.7$ ppm.

Tetraäthylidiphosphan (**3b**): 5.8 g (64.4 mmol) **1b** und 10.5 g (33.3 mmol, 3.4% Überschuß) **2** in 40 ml Benzol werden wie bei **3a** umgesetzt. Anschließend wird vom Quecksilber und von geringen Mengen (ca. 30 mg) eines weißen Niederschlages durch eine G3-Fritte, deren Filterplatte mit einer ca. 3 cm hohen Schicht von Al_2O_3 neutral bedeckt ist, abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Benzol gewaschen und das Lösungsmittel aus dem vereinigten Filtrat abgezogen. Destillation des Rückstandes ergibt 5.2 g (91%) **3b** vom Sdp. 58°/2.5 × 10⁻² Torr (Sdp. 221–222°/760 Torr¹⁶).

³¹P-NMR (Substanz, 85proz. H_3PO_4 ext., 24°): $\delta = +33.5$ ppm.

Bei der Umsetzung mit Schwefel in Benzol¹⁶ wird Tetraäthylidiphosphan-disulfid vom Schmp. 75° (aus Aceton/Wasser) erhalten.

Tetraisopropyldiphosphan (**3c**): Analog **3a** werden 2.9 g (24.6 mmol) **1c** mit 4.5 g (14.3 mmol, 16% Überschuß) **2** in Benzol umgesetzt. Destillation des Einengrückstandes ergibt 2.6 g (91%) **3c** vom Sdp. 65°/3 × 10⁻⁴ Torr (Sdp. 110°/10 Torr¹⁷).

³¹P-NMR (Substanz, 85proz. H_3PO_4 ext., 24°): $\delta = +12.7$ ppm.

Mit Schwefel in Benzol wird Tetraisopropyldiphosphan-disulfid¹⁷ vom Schmp. 92° (aus Methanol) erhalten.

Tetracyclohexyldiphosphan (**3d**): 6.2 g (31.3 mmol) **1d** und 5.4 g (17.1 mmol, 9% Überschuß) **2** werden in 80 ml Toluol wie bei **3a** umgesetzt. Anschließend wird die heiße Reaktionslösung vom Quecksilber abfiltriert und bis auf ca. 10 ml i. Vak. eingengt. Die abgeschiedenen Kristalle werden mit 50 ml n-Pentan digeriert, abfiltriert und dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen. Schmp. 171° (172°¹⁶), Ausb. 5.9 g (96%).

³¹P-NMR (~50% in THF, 85proz. H_3PO_4 ext., 24°): $\delta = +21.3$ ppm.

Quecksilber-bis(di-tert-butylphosphid) (**4**): 5.5 g (37.6 mmol) **1e** und 5.9 g (19.0 mmol) **2** werden in 30 ml Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt; dabei tritt nach etwa 1 h Grünfärbung und Abscheidung von geringen Mengen Quecksilber ein. Nach der Umsetzung wird die heiße Reaktionslösung von dem Metallkugelnchen dekantiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren 5.2 g **4** aus, die abfiltriert und dreimal mit Benzol gewaschen werden. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Einengen i. Vak. bis auf 10 ml weiteres **4** ab, das aus Benzol umkristallisiert wird (2.4 g). Gesamtausbeute 7.6 g (84%) **4** vom Schmp. 177°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{HgP}_2$ (491.0) Ber. C 39.14 H 7.39 Hg 40.85 P 12.62

Gef. C 39.11 H 7.63 Hg 40.63 P 12.40

Mol.-Gew. 492 (massenspektrometr., bezogen auf die Isotope ¹²C und ²⁰²Hg)

¹⁵) Vorschrift Th. Kruck, Privatmitteilung.

¹⁶) K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

¹⁷) K. Issleib und F. Krech, J. organomet. Chem. **13**, 283 (1968).

IR (CsJ, Preßling bzw. Polyäthylen, Nujol): 2978 st, 2925 sst, 2880 sst, 2858 sst, 2699 schw, 1468 s: Sch, 1462 st, 1452 st Sch, 1443 m Sch, 1383 m, 1353 sst, 1194 m Sch, 1167 sst, 1120 m, 1067 m, 1012 m Sch, 1010 st, 942 sschw Sch, 928 m, 811 st, 664 sschw, 628 schw, 593 m, 584 m, 566 schw, 511 m, 461 m, 415 m, 395 sschw, 355 sschw, 315 sschw, 298 sschw, 217 m, 180 m, 133 sschw, 108 cm^{-1} schw.

Raman: 2987 (2), 2947 (3), 2930 (3), 2903 (3), 2888 (4), 2856 (3), 1464 (3), 1440 (2), 1203 (3), 1190 (4), 1174 (4), 1165 (2 Sch), 1016 (3), 930 (4), 819 (6), 593 (3), 574 (5), 464 (3), 436 (6), 370 (6), 273 (4b), 207 (10), 186 (6 Sch), 120 cm^{-1} (9).

Photolyse von 4: In einer Pyrex-Ringapparatur wird eine Lösung von 2.2 g (4.48 mmol) **4** in 30 ml Benzol (ca. 40°) mit einer Quecksilberhochdrucklampe (150 Watt) bis zur Entfärbung (ca. 20 min) bestrahlt. Nach Dekantieren vom abgeschiedenen Quecksilber und Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Einengrückstand mit 10 ml Acetonitril versetzt, wobei **3e** auskristallisiert. Schmp. 46° (48°⁸), Ausb. 1.25 g (97%).

³¹P-NMR (~50% in THF, 85proz. H₃PO₄ ext., 24°): $\delta = -41.5$ ppm.

[293/72]