

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, XIX¹⁾

Synthese und Eigenschaften bifunktionaler Organobromphosphate

Klaus Diemert, Wilhelm Kuchen* und Jürgen Kutter²⁾

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 12. Oktober 1981

Bifunktionelle Organobromphosphate $\text{Br}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{PBr}_2$ ($n = 1 - 10$) **1** und $\text{BrP}(\text{R}') - \text{R} - \text{P}(\text{R}')\text{Br}$ ($\text{R} = [\text{CH}_2]_n, p\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Ph}$) **4** bzw. **8a** wurden in Abhängigkeit von n , R und R' nach verschiedenen Verfahren synthetisiert. Einige ihrer Reaktionen werden beschrieben und ihre ³¹P-NMR-Spektren diskutiert. 1,2-Diphosphacycloalkane **13** wurden in stereospezifischer Reaktion durch Dehalogenierung von **4** mit Metallen erhalten.

On Organophosphorus Compounds, XIX¹⁾

Synthesis and Properties of Bifunctional Organobromophosphates

Bifunctional organobromophosphates $\text{Br}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{PBr}_2$ ($n = 1 - 10$) **1** and $\text{BrP}(\text{R}') - \text{R} - \text{P}(\text{R}')\text{Br}$ ($\text{R} = [\text{CH}_2]_n, p\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{Alkyl, Ph}$) **4** and **8a**, respectively, were synthesized by different methods depending on n , R and R' . Some of their reactions are reported and their ³¹P NMR spectra discussed. 1,2-Diphosphacycloalkanes **13** were obtained in a stereospecific reaction by dehalogenation of **4** with metals.

Bei unseren Arbeiten über Organophosphorverbindungen und ihre Metallkomplexe benötigen wir bifunktionelle Bromphosphate des allgemeinen Typs $\text{Br}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{PBr}_2$ (**1**) bzw. $\text{BrP}(\text{R}') - [\text{CH}_2]_n - \text{P}(\text{R}')\text{Br}$ (**4**), die wegen ihrer sehr reaktiven Phosphor-Halogenbindung nicht nur als Zwischenprodukte bei einigen phosphororganischen Synthesen, sondern auch als funktionelle Komplexliganden geeignet erscheinen. So gewinnen beispielsweise bei der homogenen Katalyse Metallkomplexe mit bifunktionalen Phosphanen, vor allen mit optisch aktiven Vertretern dieser Stoffklasse, zunehmend an technischer Bedeutung^{3,4)}. Die Synthese solcher chiraler Bisphosphate erweist sich jedoch häufig als sehr aufwendig^{5,6)}; **1** und **4** sollten den gezielten Aufbau solcher Verbindungen erleichtern.

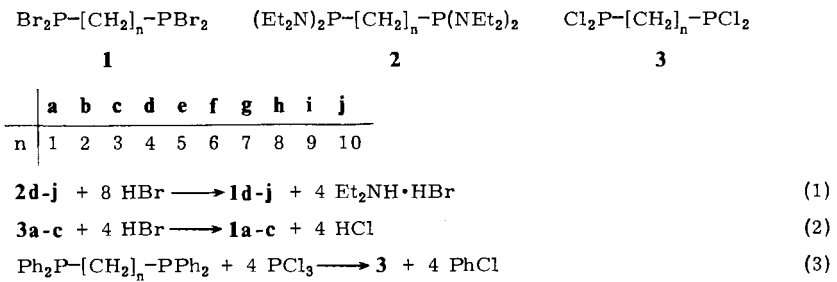
Unter diesen Aspekten entwickelten wir allgemeine Syntheseverfahren für diese 1,ω-Organodiylbis(bromphosphate), über deren Darstellung und Reaktionen nachfolgend berichtet wird.

Darstellung von $\text{Br}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{PBr}_2$ (**1**)

Die Darstellung dieser Verbindungen wurde auf mehreren Wegen versucht (vgl. Lit.²⁾). **1d - j** werden am bequemsten durch Spaltung der entsprechenden Aminophos-

phane **2d-j** ($n = 4-10$) mit HBr gemäß Gleichung (1) erhalten. **2d-j** werden durch Umsetzung bifunktioneller Grignardverbindungen mit $(Et_2N)_2PCl$ gewonnen^{2,7}. Da die kurzkettigen Aminophosphane **2a-c** ($n = 1-3$) auf diese einfache Art nicht erhältlich sind – die entsprechenden bifunktionellen Grignardverbindungen sind unbeständig – wird zur Darstellung von **1a-c** anders verfahren: Durch Umsetzung der Chlorphosphane **3a-c** mit HBr nach Gleichung (2) können sie unter Halogenaustausch in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Das Chlorphosphan **3a** wurde nach *Fild*⁸) hergestellt. In Anlehnung an diese Vorschrift wurde **3c** gewonnen, während **3b** käuflich erhältlich war⁹). Das Verfahren von *Sommer*¹⁰), das die Darstellung dieser Verbindungen nach Gleichung (3) beschreibt, lieferte bei unseren Versuchen nur sehr geringfügige Ausbeuten.



Die Verbindungen **1** sind farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeiten. Nur **1d** bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle. Einige ihrer Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln und lassen sich i. Vak. unzersetzt destillieren.

Darstellung von $R'P(Br) - [CH_2]_n - P(R')Br$ (**4**) und $CH_3P(Br) - p-C_6H_4 - P(Br)CH_3$ (**8a**)

Die Darstellung der 1, ω -Organdiylbis(organylbromphosphane) **4** bzw. von **8a** sollte durch Umsetzung der entsprechenden Aminophosphane **5** bzw. **8b** oder der Chlorphosphane **6** bzw. **8c** mit HBr erfolgen, da wir hier einen ebenso glatten Reaktionsverlauf erwarteten wie bei der Darstellung der 1, ω -Organdiylbis(dibromphosphane) **1**. Es zeigt sich jedoch, daß bei beiden Verfahrensweisen im Falle der Alkyl-Derivate **4a-d** Schwierigkeiten auftraten, während die Aryl-Verbindungen **4e** und **8a** auf diese Weise leicht herzustellen sind.

Die Komplikation bei der Darstellung der Alkyl-Verbindungen besteht darin, daß die primär entstehenden Bromphosphane **4a-d** überschüssigen Bromwasserstoff z. T. unter Bildung von Phosphoniumbromiden des Typs **7** anlagern.

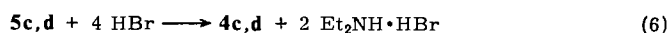
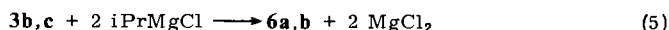
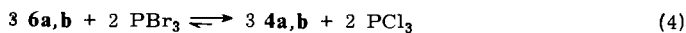
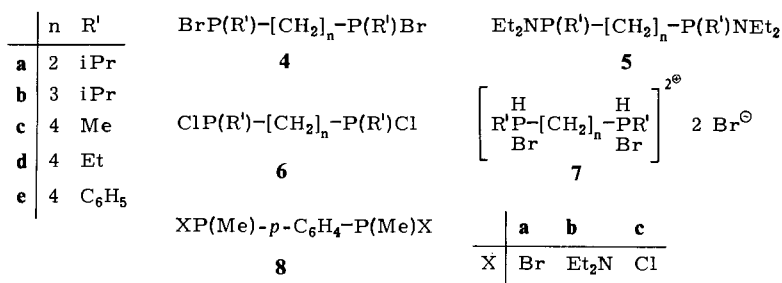
So wurde z. B. bei der Umsetzung des entsprechenden Chlorphosphans **6a** nicht **4a**, sondern farblose Kristalle der analytischen Zusammensetzung **7a** ($n = 2$, $R' = iPr$) erhalten. Diese sind in polaren organischen Lösungsmitteln mäßig löslich, und ihre spektroskopischen Eigenschaften bestätigen die angenommene Konstitution. Während monofunktionelle Phosphoniumsalze $[R_2P-$

(H)X[⊕]Br[⊖] bei Raumtemperatur instabil sind – sie zerfallen bereits bei tiefen Temperaturen in R₂PX und HX¹⁾ – ist die bifunktionelle Verbindung **7a** in dieser Hinsicht relativ stabil.

Die Darstellung der Alkylverbindungen **4a** und **b** erfolgt daher zweckmäßiger durch Äquilibrierung der entsprechenden Chlorphosphane **6** mit PBr₃ nach Gleichung (4).

Die Chlorphosphane **6a** und **b** sind problemlos nach Gleichung (5) aus den bifunktionellen Dichlorphosphanen **3b** und **c** erhältlich, da einerseits die relativ reaktionsträge P–Cl-Bindung, andererseits der sperrige Isopropylrest bevorzugt eine Monosubstitution ermöglicht, wenn man die Umsetzung bei ca. –70 °C ausführt.

Verwendet man statt der Chlorphosphane **3b, c** bei dieser Reaktion die entsprechenden Bromphosphane **1b** und **c**, so erhält man unter sonst analogen Bedingungen ein komplexes Gemisch aller möglichen Substitutionsstufen.



4c und **d** werden zweckmäßig aus den in diesen Fällen leicht zugänglichen Aminophosphanen²⁾ durch Umsetzung mit HBr nach Gleichung (6) dargestellt. Durch Verwendung eines nur geringen Überschusses an HBr kann hierbei die konkurrierende Phosphoniumsalzbildung weitgehend zurückgedrängt werden, allerdings auf Kosten der Ausbeute an **4** (ca. 30–40%), da infolge dieser Maßnahme eine nur unvollständige Umsetzung des eingesetzten Aminophosphans erfolgt.

4c und **d** sind farblose Flüssigkeiten, die übrigen Bromphosphane **4** sowie **8a** blaßgelbe kristalline Substanzen. Alle Verbindungen **4** und **8a** sind äußerst luftempfindlich; sie lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln (Tab. 2).

Spektroskopische Eigenschaften von **1** und **4**

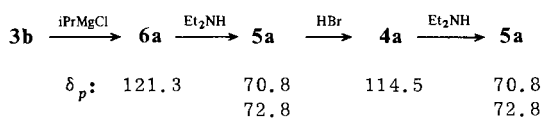
Eine Zusammenstellung und ausführliche Diskussion der IR-, MS- und ¹H-NMR-Spektren findet sich in Lit.²⁾ Die dort aufgeführten Daten stehen mit den für **1** und **4** postulierten Konstitutionen in Einklang. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen Lösungen von **1**, **4** und **8a** in Toluol bei Raumtemperatur jeweils nur ein einziges Signal (vgl. Tab. 1 und 2).

Im Unterschied zu den Verbindungen **1** enthalten die Bromphosphane **4** und **8a** zwei chirale Phosphoratome. Bei ihrer Synthese sollte daher ein Gemisch der *meso*- und *rac*-

Form resultieren, für die zumeist zwei unterschiedliche ^{31}P -Resonanzsignale beobachtet werden¹²⁾. Dies ist jedoch – wie erwähnt – bei **4** und **8a** bei Raumtemperatur nicht der Fall.

Wie nun die Reaktionsfolge gemäß Schema 1 am Beispiel von **4a** und der analogen Chlorverbindung **6a** zeigt, ist die Ursache hierfür vermutlich in dem für P^{III} -Halogenide charakteristischen schnellen Halogenaustausch zu sehen^{13,14)}, der einen ständigen Konfigurationswechsel der chiralen Phosphoratome zur Folge hat; das entsprechende Diastereomergemisch des Aminophosphans **5a** zeigt nämlich zwei scharfe Singulets.

Schema 1

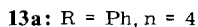
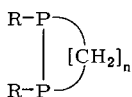
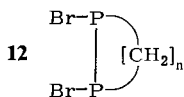
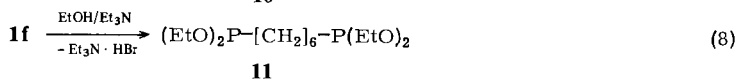
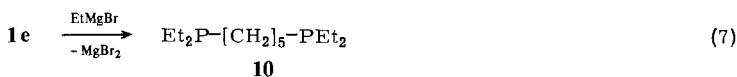
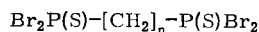


Hiermit im Einklang steht auch der Befund, daß **4e** als bifunktionaler Chelatligand im Komplex $(\text{CO})_4\text{Mo} - \text{cis-Br}(\text{Ph})\text{P} - [\text{CH}_2]_4 - \text{P}(\text{Ph})\text{Br}$ zwei Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt⁷⁾, die seiner *meso*- und *rac*-Form zuzuordnen sind, da infolge der Blockierung des freien Elektronenpaares durch Komplexbildung der Halogenaustausch unterbunden wird¹⁵⁾.

Reaktionen von 1 und 4

Die bifunktionalen Bromphosphane **1** und **4** sollten einer Reihe von Reaktionen sowohl am P-Atom als auch an der P–Br-Bindung zugänglich sein^{16,17)}.

Als Beispiel einer nucleophilen Reaktion des Phosphors wurde die Umsetzung von **1b** und **h** mit Schwefel untersucht. **1h** setzt sich mit Schwefel und Aluminiumbromid als Katalysator in Toluol bereits bei Raumtemperatur quantitativ zu **9b** um, während die im Vergleich hierzu kurzketzig verbrückte Verbindung **1b** selbst bei 160 °C noch nicht reagiert. Erst ohne Lösungsmittel bei 170 °C erfolgt hier eine praktisch vollständige Umsetzung zu **9a**.



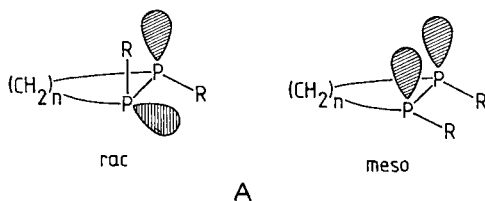
Als Beispiel für Substitutionsreaktionen an der P – Br-Bindung seien die Umsetzungen von **1e** mit Ethylmagnesiumbromid und von **1f** mit Ethanol aufgeführt. Im ersten Falle entsteht nach Gleichung (7) glatt das bifunktionelle tertiäre Phosphan **10**, das bereits von *Issleib* auf anderen Wegen erhalten wurde^{18,19}. Verbindungen dieses Typs sind als Liganden in der Komplexchemie häufig verwendet worden²⁰.

Mit Ethanol entsteht nach Gleichung (8) mit 70% Ausbeute 1,6-Hexandiylbis(phosphonigsäure-diethylester) (**11**), welcher von *Sander*²¹) durch Reaktion von $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ mit $\text{BrMg}[\text{CH}_2]_6\text{MgBr}$ in 47proz. Ausbeute erhalten wurde.

Während monofunktionelle Bromphosphane RPBr_2 mit Magnesium je nach Reaktandenverhältnis entweder Diphosphane $\text{Br(R)P} - \text{P(R)Br}^{15}$ oder Cyclophosphane $(\text{RP})_n^{22}$ ergeben, gelang es uns noch nicht, bei der Dehalogenierung bifunktioneller Verbindungen **1** definierte cyclische Diphosphane des Typs **12** zu erhalten.

Eine selektivere Reaktion als bei den Bromphosphanen **1** erwarteten wir für die Verbindungen des Typs **4**, weil hier an jedem Phosphoratom nur noch eine reaktive P – Br-Bindung vorliegt. In der Tat konnten wir aus **4e** mit überschüssigem Magnesium in THF praktisch quantitativ 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan (**13a**) erhalten, das nach einer anderen Methode bereits von *Issleib*²³) hergestellt worden war. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des nach unserem Verfahren gewonnenen **13a** zeigt nur ein einziges scharfes Signal bei $\delta_{\text{p}} = -34.6$, obwohl Cyclodiphosphane des Typs **13** infolge ihrer beiden chiralen P-Atome eine *meso*- und *rac*-Form bilden sollten, die sich wie bei Diphosphanen üblich durch unterschiedliche Signallagen zu erkennen geben müßten^{12,24}. Dieser Befund und der scharfe Schmelzpunkt von **13a** lassen den Schluß zu, daß die Reduktion des Bromphosphans **4e** stereospezifisch erfolgt.

Da in diesem cyclischen Diphosphan die freie Rotation um die P – P-Bindung aufgehoben ist, nehmen wir an, daß es sich in unserem Fall um das Racemat handelt, denn in der *meso*-Form würden sich nach Betrachtungen an Dreiding-Modellen die sperrigen Phenylreste stark behindern (**A**).



13a kann auch aus **4e** durch Reduktion mit Kalium erhalten werden, ebenso wie 1,2-Diisopropyl-1,2-diphosphacyclopentan (**13b**) aus **4b**. Auch in diesen Fällen erfolgt nach NMR-Untersuchungen eine stereospezifische Reduktion.

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Siede- und Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert. – ^{31}P -NMR (FT): HX 90 R, Bruker Physik. – MS: Varian Mat 311 A (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 μA , Quelltemperatur 150–200°C, Proben temperatur 40–200°C). – Alle Operationen

Tab. 1. 1, ω -Organdiylbis(dibromphosphane) I

...bis(dibrom- phosphat)	Ver- fahren	Summenformel (Molmasse)	Sdp. (°C) 0,1 Torr	Ausb. (%)	$\delta_p^a)$ (ppm)	EI-MS M ⁺ (%)	Analyse	
							P	Br
1a	Methylen-	CH ₂ Br ₄ P ₂ (395.6)	80	98	165.5	392 (4)	Ber. — Gef. —	80.80 80.87
1b	1,2-Ethandiyl-	C ₂ H ₄ Br ₄ P ₂ (409.6)	105	98	186.5	406 (6)	Ber. 15.12 78.03 Gef. 15.21 78.00	78.03 78.00
1c	1,3-Propandiyl	C ₃ H ₆ Br ₄ P ₂ (423.7)	112	97	184.9	—	Ber. 14.62 75.45 Gef. 14.84 75.30	75.45 75.30
1d	1,4-Butandiyl-	C ₄ H ₈ Br ₄ P ₂ (437.7)	123 ^{b)}	81	187.4	—	Ber. 14.15 73.03 Gef. 14.26 72.80	73.03 72.80
1e	1,5-Pentandiyl-	C ₅ H ₁₀ Br ₄ P ₂ (451.7)	136	78	187.1	—	Ber. 13.71 70.76 Gef. 13.84 70.73	70.76 70.73
1f	1,6-Hexandiyl-	C ₆ H ₁₂ Br ₄ P ₂ (465.7)	148	83	192.3	—	Ber. 13.30 68.63 Gef. 13.05 68.72	68.63 68.72
1g	1,7-Heptandiyl-	C ₇ H ₁₄ Br ₄ P ₂ (479.8)	156	76	192.4	476 (1)	Ber. 12.91 66.62 Gef. 12.95 66.80	66.62 66.80
1h	1,8-Octandiyl-	C ₈ H ₁₆ Br ₄ P ₂ (493.8)	167	87	192.3	490 (1)	Ber. 12.55 64.73 Gef. 12.62 64.81	64.73 64.81
1i	1,9-Nonandiyl-	C ₉ H ₁₈ Br ₄ P ₂ (507.8)	174	79	192.1	504 (1)	Ber. 12.20 62.94 Gef. 12.19 62.93	62.94 62.93
1j	1,10-Decandiyl-	C ₁₀ H ₂₀ Br ₄ P ₂ (521.8)	183	90	191.9	518 (1)	Ber. 11.87 61.25 Gef. 11.81 61.30	61.25 61.30

a) 33% in Toluol. — b) Schmp. 49 °C.

werden unter Schutzgas (N_2 , Ar) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1,ω-Organoylbis(dibromphosphane) 1 (Tab. 1)

Allgemeines Verfahren 1: Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man auf eine Lösung von 10 mmol 1,ω-Organoylbis(dichlorphosphan) **3** in 150 ml Toluol 3.4 g (42 mmol) Bromwasserstoff. Nach dem Auftauen rührt man 30 min bei $-85^\circ C$, zieht das Toluol bei Raumtemp. ab und destilliert den Rückstand i. Vak.

Allgemeines Verfahren 2: Auf eine 10proz. Lösung von 50 mmol 1,ω-Organoylbis[bis(diethylamino)phosphan] **2** in Toluol kondensiert man unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 34.0 g (420 mmol) Bromwasserstoff. Nach dem Auftauen rührt man 30 min bei $-90^\circ C$, filtriert bei $-20^\circ C$ vom ausgefallenen Ammoniumsalz ab und wäscht zweimal mit je 50 ml Ether nach. Die vereinigten Filtrate werden bei Raumtemp. eingeeengt, und der Rückstand wird i. Vak. destilliert.

1,ω-Organoylbis(organylbromphosphane) 4 und 8a (Tab. 2)

4a und b: Zu einer Lösung von 40 mmol **6a** bzw. **b** in 150 ml Pentan tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 6.0 ml PBr_3 . Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und beläßt 24 h bei $0^\circ C$. Hierbei kristallisieren die Bromphosphane aus.

Tab. 2. 1,ω-Organoylbis(organylbromphosphane) **4** und **8a**

	Summenformel (Molmasse)	Ausb. (%)	δ_P^* (ppm)	Schmp. ($^\circ C$)	Analyse P Br
4a 1,2-Ethandiylbis(bromisopropylphosphan)	$C_8H_{18}Br_2P_2$ (336.0)	61	114.5	60–62	Ber. 18.44 47.56 Gef. 18.53 47.36
4b 1,3-Propandiylbis(bromisopropylphosphan)	$C_9H_{20}Br_2P_2$ (350.0)	56	113.0	81–83	Ber. 17.70 45.66 Gef. 17.90 45.60
4c 1,4-Butandiylbis(brommethylphosphan)	$C_6H_{14}Br_2P_2$ (307.9)	32	92.0	–	Ber. 20.12 51.90 Gef. 19.83 52.23
4d 1,4-Butandiylbis(bromethylphosphan)	$C_8H_{18}Br_2P_2$ (336.0)	39	106.7	–	Ber. 18.44 47.56 Gef. 18.23 47.68
4e 1,4-Butandiylbis(bromphenylphosphan)	$C_{16}H_{18}Br_2P_2$ (432.1)	68	82.6	60–61	Ber. 14.34 36.99 Gef. 14.31 36.92
8a 1,4-Phenylenbis(brommethylphosphan)	$C_8H_{10}Br_2P_2$ (327.9)	53	74.1	61–62	Ber. 18.89 48.73 Gef. 19.03 48.55

*) 10 Gew.-% in Toluol.

4c und d: Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man 18.1 g (224 mmol) Bromwasserstoff auf eine Lösung von 43 mmol **5c** bzw. **d** in 300 ml Ether. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches rührt man 2 h bei $-90^\circ C$ und filtriert bei $-20^\circ C$ das entstandene Ammoniumsalz ab, das man zweimal mit je 50 ml Ether auswäscht. Die vereinigten Filtrate werden mittels einer Vigreux-Kolonnen (80 cm) auf ca. 100 ml eingeeengt und auf $-80^\circ C$ abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehenlassen kristallisieren die Bromphosphane aus, von denen man das Lösungsmittel dekantiert und die anschließend i. Vak. bei $-40^\circ C$ getrocknet werden.

4e und 8a: Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man 11.7 g (144 mmol) Bromwasserstoffgas auf eine Lösung von 32 mmol **5e** bzw. **8b** in 300 ml Ether. Man erwärmt innerhalb von 4 h auf Raumtemp., filtriert vom entstandenen Ammoniumsalz ab, wäscht dieses zweimal mit je 50 ml Ether und engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemp. ein. Der Rückstand wird aus Ether bei $-30^\circ C$ umkristallisiert.

1,2-Ethandiylbis(chlorisopropylphosphan) (6a): 100 mmol 1,2-Ethandiylbis(dichlorphosphan) (**3b**) in 400 ml Ether werden bei -70°C innerhalb von 5 h mit 200 ml einer 1.0 M Isopropylmagnesiumchloridlösung in Ether versetzt. Unter Rühren erwärmt man auf -30°C , gibt 20 ml Pyridin hinzu, rührt noch 1 h bei Raumtemp. und läßt dann 18 h stehen. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert, dieser mit insgesamt 250 ml Ether in kleinen Portionen gewaschen, das Filtrat bei Raumtemp. eingengt und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) fraktioniert. Sdp. $61^{\circ}\text{C}/0.04$ Torr; Ausb. 15.8 g (64%). – ^{31}P -NMR (pur): $\delta = 121.3$.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (247.1) Ber. Cl 28.70 P 25.07 Gef. Cl 28.58 P 25.00

1,2-Propandiylbis(chlorisopropylphosphan) (6b): Darstellung analog. Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.09$ Torr; Ausb. 12.5 g (48%). – ^{31}P -NMR (pur): $\delta = 117.1$.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (261.1) Ber. Cl 27.16 P 23.72 Gef. Cl 27.00 P 23.61

1,2-Ethandiylbis(bromisopropylphosphonium)-bromid (7a): Zu 10 mmol **6a** in 50 ml Toluol werden bei -196°C 50 mmol HBr kondensiert. Man erwärmt auf Raumtemp., filtriert den Festkörper ab und trocknet kurz i. Vak.; Ausb. 96%. – ^{31}P -NMR (CHCl_3 , gesättigt): $\delta = 77$.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{P}_2$ (497.8) Ber. Br 64.20 Gef. Br 63.96

1,2-Ethandiylbis(dibromphosphansulfid) (9a): 1.04 g (2.5 mmol) **1b**, 0.16 g (5.0 mmol) Schwefel und 10 mg Aluminiumbromid werden in einer evakuierten Glasampulle 4 h auf 170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Methylenchlorid gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat auf -80°C abgekühlt. Nach 1 d werden die entstehenden farblosen Kristalle bei -50°C abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$; Ausb. 0.92 g (77%). – ^{31}P -NMR (10% in CH_2Cl_2): $\delta = 23.7$. – EI-MS: $m/e = 470$ (M^{++} , 2%).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (473.8) Ber. Br 67.47 P 13.08 S 13.54 Gef. Br 67.58 P 12.91 S 13.59

1,8-Octandiylbis(dibromphosphansulfid) (9b): 1.80 g (3.6 mmol) **1h** und 0.23 g (7.2 mmol) Schwefel werden in 20 ml Toluol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Abziehen des Toluols resultierende Rückstand wird aus Methylenchlorid bei -50°C umkristallisiert. Schmp. $71-72^{\circ}\text{C}$; Ausb. 1.78 g (89%). – ^{31}P -NMR (10% in CCl_2D_2): $\delta = 41.8$. – EI-MS: $m/e = 554$ (M^{++} , 5%).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (557.9) Ber. Br 57.29 P 11.10 S 11.49 Gef. Br 57.21 P 11.00 S 11.36

1,5-Pentandiylbis(diethylphosphan) (10): Zu einer Lösung von 4.5 g (10.0 mmol) **1e** in 150 ml Ether tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 11.0 ml einer 1.0 M Ethylmagnesiumbromidlösung in Ether. Man filtriert vom Magnesiumhalogenid ab, wäscht dieses dreimal mit je 15 ml Ether, engt die Filtrate ein und destilliert i. Vak. Sdp. $83^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr (Lit.¹⁸) $136-139^{\circ}\text{C}/3$ Torr; Ausb. 2.0 g (82%). – ^{31}P -NMR (10% in Toluol): $\delta = 17.2$.

1,6-Hexandiylbis(phosphonigsäure-diethylester) (11): Zu einer Lösung von 4.7 g (10.0 mmol) **1f** und 2 ml Triethylamin in 100 ml Ether tropft man bei 0°C 2.5 g (53.0 mol) Ethanol innerhalb von 10 min. Man filtriert den Niederschlag ab, engt das Filtrat ein und destilliert i. Vak. Sdp. $118^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr (Lit.²¹) $138-145^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr; Ausb. 2.3 g (72%). – ^{31}P -NMR (25% in Toluol): $\delta = 178.4$.

1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan (13a)

a) Zu einer Suspension von 0.60 g (15.3 mmol) Kalium in 30 ml Toluol gibt man bei 65°C innerhalb von 30 min 1.30 g (3.0 mmol) **4e**. Man rührt noch 3 h bei 65°C , läßt über Nacht stehen, filtriert vom Niederschlag ab und engt das Filtrat bei Raumtemp. ein. Der kristalline Rückstand wird aus Ether bei -30°C umkristallisiert. Schmp. 92°C (Lit.²³) 90°C ; Ausb. 0.80 g (93%). – ^{31}P -NMR (5% in Toluol): $\delta = -34.6$. – EI-MS: $m/e = 272$ (M^{++} , 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}_2$ (272.3) Ber. C 70.58 H 6.66 P 22.75 Gef. C 70.49 H 6.55 P 22.59

b) 1.3 g (3.0 mmol) **4e** und 100 mg (4.1 mmol) Magnesiumspäne werden in 20 ml THF während ca. 30 min unter Rückfluß erwärmt. Anschließend versetzt man zunächst mit 10 ml Wasser, dann mit 20 ml Ether, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Na_2SO_4 , engt auf ca. 5 ml ein und versetzt mit Ligroin (30–50 °C) bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen auf –20 °C scheiden sich allmählich farblose Kristalle ab, die aus Ligroin/Ether (1:1) umkristallisiert werden. Ausb. 0.7 g (86%).

1,2-Diisopropyl-1,2-diphosphacyclopentan (13b): Zu einer Suspension von 0.60 g (15.3 mmol) Kalium in 30 ml Toluol gibt man bei 65 °C innerhalb von 20 min 1.8 g (5.2 mmol) **4b**. Man rührt noch 3 h bei 65 °C, läßt über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag ab, engt das Filtrat bei Raumtemp. ein und destilliert den hochviskosen Rückstand. Sdp. 112 °C/0.03 Torr; Ausb. 0.90 g (92%). – ^{31}P -NMR (5% in Toluol): $\delta = -8.3$. – EI-MS: $m/e = 190$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{P}_2$ (190.2) Ber. C 56.83 H 10.60 P 32.57 Gef. C 56.80 H 10.40 P 32.33

- 1) XVIII. Mittell.: *K. Diemert, P. Haas und W. Kuchen*, Chem. Ber. **111**, 629 (1978).
- 2) Teil der Dissertation *J. Kutter*, Univ. Düsseldorf 1981.
- 3) *H. Brunner*, Chem. Unserer Zeit **14**, 177 (1980).
- 4) *V. Caplar, G. Comisso und V. Sunjic*, Synthesis **1981**, 85.
- 5) *W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. C. Vineyard und D. J. Weinkauff*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2567 (1975).
- 6) *J. C. Poulin, T. P. Dang und H. B. Kagan*, J. Organomet. Chem. **84**, 87 (1975).
- 7) Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8) *M. Fild, I. Heinze und W. Krüger*, Chem.-Ztg. **101**, 259 (1977).
- 9) Strem Chemicals, Newburyport MA 01950, USA.
- 10) *K. Sommer*, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 37 (1970).
- 11) *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 16, C, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- 12) *H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und J. C. Nash*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 240.
- 13) *E. Fluck, I. R. van Wazer und L. C. D. Groenweghe*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6363 (1959).
- 14) *L. Horner und M. Jordan*, Phosphorus Sulfur **8**, 235 (1980).
- 15) ^{15a}) Dissertation *A. Hinke*, Univ. Düsseldorf 1981. – ^{15b}) *A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter*, Angew. Chem. **93**, 1112 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1060 (1981).
- 16) *M. Fild und R. Schmutzler* in *Kosolapoff/Maier*, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 4, Wiley Interscience, New York 1972.
- 17) *K. Sasse* in Methoden der Organ. Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Organische Phosphorverbindungen, Bd. 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- 18) *K. Issleib und D. W. Müller*, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).
- 19) *K. Issleib, K. Krech und K. Gruber*, Chem. Ber. **96**, 2186 (1963).
- 20) *C. A. McAuliffe*, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Elsevier, Amsterdam 1979.
- 21) *M. Sander*, Chem. Ber. **95**, 473 (1962).
- 22) *W. Kuchen und W. Grünwald*, Chem. Ber. **98**, 480 (1965).
- 23) *K. Issleib und K. Krech*, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).
- 24) ^{24a}) *G. Tossing*, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf 1979. – ^{24b}) *G. Hägele, G. Tossing und R. K. Harris*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[361/81]