

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 3003 – 3276

Dieses Heft wurde am 5. September 1983 ausgegeben.

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, XXII¹⁾

1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphane

*Axel Hinke*²⁾ und *Wilhelm Kuchen* *

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

Eingegangen am 29. Dezember 1982

1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphane $R(\text{Br})\text{P}-\text{P}(\text{Br})\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $4\text{-XC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, F , Cl) wurden in einem Eintopfverfahren durch Dehalogenierung von RPBr_2 mit Magnesium erhalten. Während in kristallisiertem **2** wahrscheinlich nur eine der beiden diastereomeren Formen vorliegt, besteht in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen *meso-2*, *rac-2* und deren Disproportionierungsprodukten RPBr_2 sowie $(\text{RP})_5$. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von R , Temperatur und Lösungsmittel wurde untersucht. – Die Reaktionsprodukte der *gelösten* Phenylverbindung **2a** entsprechen einer jeweiligen Umsetzung ihrer Disproportionierungsprodukte PhPBr_2 und $(\text{PhP})_5$, wobei erstes bevorzugt bei nucleophilen Substitutionen, letzteres mit elektrophilen Agenten reagiert. Unter *heterogenen* Reaktionsbedingungen können aus **2a** und LiR die Diphosphane $\text{Ph}(\text{R})\text{P}-\text{P}(\text{R})\text{Ph}$ erhalten werden.

On Organophosphorus Compounds, XXII¹⁾

1,2-Diaryl-1,2-dibromodiphosphanes

1,2-Diaryl-1,2-dibromodiphosphanes $R(\text{Br})\text{P}-\text{P}(\text{Br})\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $4\text{-XC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, F , Cl) were prepared by dehalogenation of RPBr_2 with magnesium in a one-batch procedure. While solid **2** presumably consists of only one diastereomer there exists an equilibrium between *meso-2*, *rac-2* and their disproportionation products RPBr_2 and $(\text{RP})_5$ in solutions of **2**. The influence of temperature, R and solvent on this equilibrium was investigated. – The reaction products of the dissolved phenyl compound **2a** correspond to a reaction of its disproportionation products PhPBr_2 and $(\text{PhP})_5$, the former preferably reacting on nucleophilic substitution, the latter with electrophilic agents. Under heterogenous conditions diphosphanes $\text{Ph}(\text{R})\text{P}-\text{P}(\text{R})\text{Ph}$ can be obtained from **2a** and LiR .

Chem. Ber. 116, 3003 – 3010 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/0909 – 3003 \$ 02.50/0

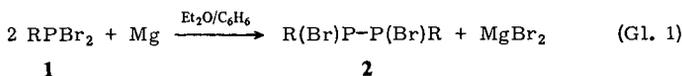
Bei der Umsetzung von PhPBr_2 mit Raney-Nickel erhielten wir über die Zwischenstufe des in Lösung äußerst instabilen $\text{Ni}(\text{PPhBr}_2)_4$, das 1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan (**2a**)^{3,4}, das zuvor bereits auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden war⁵. Formal handelt es sich bei dieser Reaktion um eine partielle Reduktion des Bromphosphans durch das Metall, die, wie wir fanden, dann besonders glatt verläuft, wenn man Aryldibromphosphane mit Magnesium gemäß Gl. (1) umsetzt. Man gelangt so sehr bequem zu 1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphanen **2**, einer Stoffklasse, über deren bemerkenswerte Eigenschaften im folgenden berichtet wird.

1. Darstellung von **2**

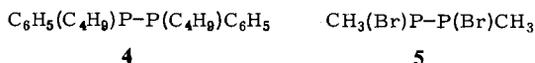
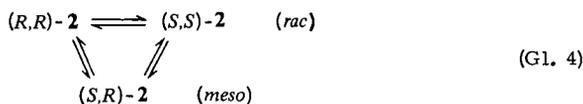
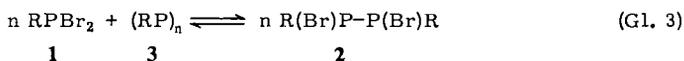
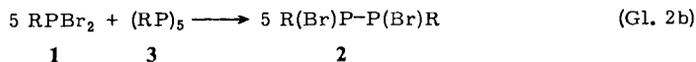
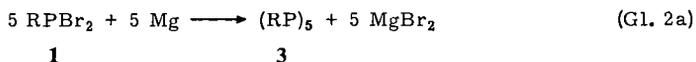
Gibt man gemäß Gl. (1) zu einer Suspension von Magnesium in Benzol/Ether allmählich Aryldibromphosphan **1**, so findet zunächst eine lebhaft, stark exotherme Reaktion statt. Nach Zugabe der halben stöchiometrischen Menge **1** ist alles Magnesium verbraucht, die Wärmeentwicklung klingt ab und es hat sich eine klare schwach gelbliche Lösung gebildet. Nach Zugabe des restlichen **1** scheiden sich aus dieser Lösung im Falle von **2a** und **2b** beim Abkühlen Kristalle des relativ schwerlöslichen Diphosphans ab. **2c** und **2d** sind wesentlich besser löslich. Um hier zu guten Ausbeuten zu kommen, fällt man zunächst das gelöste MgBr_2 als Dioxanat aus und isoliert die Diphosphane aus dem Filtrat. Die Ausbeuten an **2** betragen 50–80%.

Die oben geschilderten Beobachtungen während der Umsetzung lassen auf folgenden Reaktionsverlauf schließen:

1 wird zunächst gemäß Gl. (2a) vollständig zum entsprechenden Cyclophosphan **3** reduziert, das dann mit weiterem **1** nach Gl. (2b) zu **2** komproportioniert. U. a. durch diese Komproportionierungsreaktion war **2a** erstmals dargestellt worden⁵.



1, 2, 3	a	b	c	d
R =	C_6H_5	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$



2. Zur Konstitution von 2

a) In Lösung

Die Verbindungen **2** enthalten zwei chirale Phosphoratome mit gleichen Substituenten. Sie sollten daher in drei stereoisomeren Formen auftreten können, nämlich in der achiralen *meso*-Form und einem dazu diastereomeren chiralen Enantiomeren-Paar. Dementsprechend sollten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwei Singulets aufweisen. Tatsächlich aber zeigen Lösungen von **2a–d** in verschiedenen Lösungsmitteln vier intensive Resonanzen (Abb. 1 und Tab. 1), von denen die beiden Singulets bei ca. 70 bzw. 60 ppm der *rac*- bzw. *meso*-Form des Diphosphans, das Singulett bei ca. 150 ppm dem jeweiligen Dibromphosphan **1** und das Multiplett bei -3 bis -12 ppm dem Cyclophosphan $(\text{RP})_5$ (**3**) zuzuordnen sind. Das gleiche Phänomen wurde auch in Schmelzen der Phenylverbindung **2a** beobachtet.

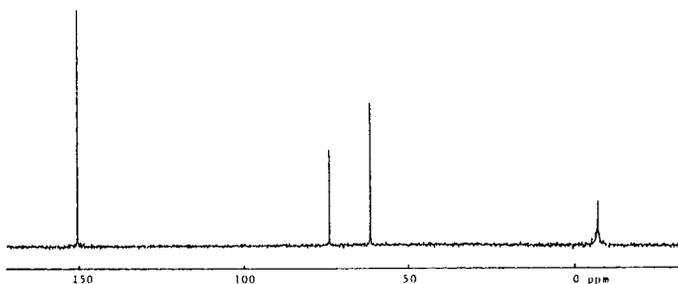


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Ph}(\text{Br})\text{P}-\text{P}(\text{Br})\text{Ph}$ (**2a**) (0.09 M in CHCl_3 , 0°C)

Die Diphosphane **2** unterliegen demnach in Lösung offensichtlich einer Disproportionierung, die zu einem Gleichgewicht gemäß Gl. (3) führt. (Ein analoges Gleichgewicht wurde kernresonanzspektroskopisch auch bei der Komproportionierung von $(\text{PhP})_5$ und PhPH_2 beobachtet^{6).})

Da die Disproportionierungsprodukte achiral sind, müßten über diese Gleichgewichtsreaktion auch die Enantiomeren ineinander bzw. die *meso*- in die *rac*-Form übergeführt werden. Darüber hinaus könnte sich auch über einen Halogenaustausch, wie er bei P^{III} -Verbindungen schon bei Raumtemperatur abläuft^{2,7-9)}, unmittelbar ein Gleichgewicht zwischen den drei Stereoisomeren gemäß Gl. (4) einstellen, falls dieser Austausch nicht stereospezifisch erfolgt. Ein Hinweis auf die hohe Geschwindigkeit dieses Umwandlungsprozesses ergibt sich aus der Tatsache, daß die Resonanzen der Diphosphane bei hohen Konzentrationen und in polaren Lösungsmitteln, insbesondere im Falle der Verbindungen **2b** und **c**, eine starke Linienverbreiterung aufweisen.

Es handelt sich demnach hierbei um eines der wenigen Systeme, in denen bereits bei Raumtemperatur eine schnelle Umwandlung *meso* \rightleftharpoons *rac* stattfindet.

Ein außerdem denkbarer Isomerisierungsmechanismus, bei dem eine monomolekulare Inversion am Phosphor erfolgt, ist im vorliegenden Falle wenig wahrscheinlich. Obwohl im Vergleich zu tertiären Phosphanen die Inversionsbarriere in Diphosphanen herabgesetzt ist, wird sie doch andererseits durch elektronegative Substituenten, wie z. B. die Halogene, erhöht¹⁰⁻¹²⁾. Bei Ver-

bindungen des Typs $R(R')P-P(R)R$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) wird eine Isomerisierung erst bei Temperaturen über 100°C beobachtet. Die Aktivierungsenergien betragen ca. $22-26 \text{ kcal/mol}$ ^{12,13}. Nur beim Vorliegen längerer $P-P$ -Ketten mit sperrigen, elektropositiven Resten (z. B. Trimethylsilylgruppen) wurde bereits bei Raumtemperatur Inversion festgestellt^{14,15}.

Daß in Lösung von **2** tatsächlich ein Gleichgewicht gemäß Gl. (3) vorliegt und daß die Komponenten **1** und **3** nicht etwa einer irreversiblen Zersetzung von **2** entstammen, läßt sich durch folgende Befunde belegen:

– Durch Zugabe des Aryldibromphosphans **1** zu Lösungen von **2** erhöht sich, einem Gleichgewicht entsprechend, die Konzentration des Diphosphans, während die des Cyclophosphans **3** abnimmt.

– Beim Verdünnen einer Lösung von **2** nimmt die Konzentration an **1** und **3** relativ zu der der Diphosphane zu, das Gleichgewicht wird also gemäß Gl. (3) nach rechts verschoben. Das Verhältnis der beiden Resonanzen, die *meso*- bzw. *rac*-**2** zugeordnet wurden, ändert sich hierbei nicht. Dieser Sachverhalt ist leicht einzusehen, wenn man berücksichtigt, daß von den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{[(RP)_2][R_2PBr_2]^5}{[(RPBr)_2]^5} \quad (\text{mol/l}) \quad \text{bzw.} \quad K_2 = \frac{[\textit{meso}-(RPBr)_2]}{[\textit{rac}-(RPBr)_2]}$$

nur letztere dimensionslos ist.

– Die Konzentrationen der Gleichgewichtskomponenten ändern sich reversibel mit der Temperatur.

– Beim Eindunsten der Lösungen von **2** resultiert quantitativ Diphosphan.

– Der Schmelzpunkt von **2** hat sich auch nach mehrmaligem Schmelzen nicht verändert. Eine irreversible Zersetzung findet demnach hierbei nicht statt.

Weitergehende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichten eine Zuordnung der beiden von den Diphosphanisomeren herrührenden Resonanzen (Tab. 1) zur *meso*- bzw. *rac*-Konfiguration. Hierzu wurden die Gleichgewichtslage bei den analog disproportionierenden Diphosphanen $\text{Ph}(X)P-P(X)\text{Ph}$ ($X = \text{Cl, I}$) sowie die Kopplungskonstanten J_{P-P} und deren Temperaturabhängigkeit bei $\text{Ph}(X)P-P(Y)\text{Ph}$ ($X, Y = \text{Cl, Br, I}$) ermittelt. Aus dem Zusammenhang zwischen $P-P$ -Kopplungskonstante und bevorzugter Konformation bei Diphosphanen^{14,15} sowie unter Berücksichtigung sterischer Effekte (Einfluß der Größe des Halogens auf das Verhältnis der Diastereomeren) ergab sich, daß das hochfeldverschobene Signal offensichtlich jeweils der *meso*-Form zuzuordnen ist². Dieses Ergebnis steht in Einklang mit Befunden, die kürzlich für *t*-Bu(Cl)P-P(Cl)*t*-Bu erhalten wurden¹⁶. Eine Zuordnung der Resonanzen durch Vermessen von **2** in chiralen Lösungsmitteln bzw. durch Einführung chiraler Substituenten **R** in **2** führte bisher noch nicht zum Ziel.

Weiterhin zeigte sich, daß die Lage der Gleichgewichte gemäß Gl. (3) bzw. (4) stark vom Lösungsmittel abhängt. Polare Solventien begünstigen die Disproportionierungsprodukte und erhöhen den Anteil der *rac*-Form relativ zur *meso*-Komponente.

Temperaturerhöhung fördert die Disproportionierung, beeinflusst jedoch das *meso-rac*-Verhältnis kaum. Substituenten am Aromaten haben keinen merklichen Einfluß auf die Lage des Disproportionierungsgleichgewichts, bedingen jedoch eine höhere relative Konzentration der *meso*-Form².

b) Im Festkörper

Bisher ist es uns noch nicht gelungen, von **2** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Daß in kristallisiertem **2** jedoch tatsächlich nur die Diphosphanstruktur vorliegt und die in Lösung beobachteten Komponenten **1** und **3** nicht auch, etwa als Addukt, im Festkörper enthalten sind, geht aus folgenden Befunden hervor:

– In den IR-Spektren der Verbindungen **1** treten sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische PBr-Valenzschwingung mit hoher Intensität auf. Die Festkörperspektren von **2** weisen indes nur die antisymmetrische Schwingung auf, da im Diphosphanmolekül die PBr-Valenzschwingung der Rasse A_g nur Raman-aktiv ist^{3,17}.

– Das FD-Massenspektrum von **2a** weist außer dem der Diphosphanstruktur entsprechenden Molekülion nur das durch Spaltung der P – P-Bindung resultierende Fragment PhPBr^+ auf, jedoch keine Molekülionen von **1a** und **3a**.

– Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum frisch bereiteter Lösungen von **2** in unpolaren Lösungsmitteln weist praktisch nur die beiden Resonanzen auf, die der *meso*- und *rac*-Form des Diphosphans zugeordnet wurden (Tab. 1). Die Resonanzen der Disproportionsprodukte **1** und **3** erreichen erst nach einiger Zeit die der Gleichgewichtskonzentration entsprechende Intensität.

Darüber hinaus lassen die scharfen Schmelzpunkte von kristallisiertem **2** vermuten, daß im Festkörper nur eines der beiden Diastereomeren vorliegt. *meso*,*rac*-Gemische von Diphosphanen schmelzen nämlich zumeist in einem größeren Temperaturintervall^{14,18}. Berücksichtigt man, daß sich die Gleichgewichte gemäß Gl. (3) und Gl. (4) kontinuierlich in Richtung der schwerstlöslichen Komponente verschieben, so ist ja auch zu erwarten, daß aus Lösungen von **2** nur eine der Komponenten auskristallisiert. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um *meso*-**2**. Denn die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse von **2a** stehen mit einer *trans*-Struktur (Punktgruppe C_i) in Einklang¹⁷.

3. Chemische Eigenschaften von **2**

Aufgrund der in Lösung stattfindenden Disproportionierung der Verbindungen **2** gemäß Gl. (3) war von vornherein zu erwarten, daß bei zahlreichen Umsetzungen bevorzugt deren Disproportionierungsprodukte **1** und **3** reagieren würden. Denn bei nucleophilen Reaktionen sollten die Verbindungen RPBr_2 am reaktivsten sein, da hier der Phosphor im Vergleich zu **2** infolge der zwei Halogensubstituenten stärker positiviert und sterisch weniger abgeschirmt ist. Bei elektrophilen Umsetzungen hingegen (z. B. mit O_2 oder S_8) sollten vorrangig die gegenüber diesen Agentien extrem empfindlichen Cyclophosphane $(\text{RP})_3$ reagieren.

Entsprechende Untersuchungen mit der Phenylverbindung **2a** bestätigten diesen Sachverhalt. Der Verlauf der Reaktionen wurde hierbei zum Teil durch Isolierung der Produkte, zum Teil ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. So entsteht bei der Einwirkung von trockenem O_2 auf Lösungen von **2a** quantitativ das Anhydrid der Phenylphosphonsäure $[\text{PhP}(\text{O})\text{O}]_n$ ^{19–21}, das üblicherweise bei der Oxidation von $(\text{PhP})_3$ resultiert ($\delta_{\text{P}} = \text{ca. } 2 \text{ (m)}$). PhPBr_2 (**1a**), das andere Disproportionierungsprodukt von **2a**, bleibt hierbei unverändert, da es erst unter drastischeren Bedingungen mit Sauerstoff reagiert.

Analog erhält man mit S_8 je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner sowie den Reaktionsbedingungen $(\text{PhPS})_3$ ^{19,22} [$\delta_P = 157, 88$ bzw. 76 (ABX-System), CS_2] bzw. $(\text{PhPS}_2)_2$ ^{19,23} [$\delta_P = 16.0$ (s), CS_2] und PhP(S)Br_2 ²⁴ [$\delta_P = 17.3$ (s), CS_2].

Bei der Hydrolyse von **2a** in THF unter Luftausschluß entsteht in Gegenwart von Dimethylanilin als Bromwasserstoffacceptor aus **1a** praktisch quantitativ Phenylphosphonigsäure PhP(O)(H)OH ²⁵ [$\delta_P = 19.8$ (s), THF], während **3a** unverändert bleibt.

Analog resultiert aus **2a** mit Methanol in Anwesenheit von Dimethylanilin Phenylphosphonigsäure-dimethylester PhP(OMe)_2 ²⁶ [$\delta_P = 159.1$ (s), C_6H_6]. **3a** wird auch hierbei nicht angegriffen.

Löst man **2a** in einer Mischung von Methylanilin und Dimethylanilin, wobei letzteres wiederum als HBr-Acceptor dient, so erhält man neben unverändertem **3a** Bis(*N*-methyl-phenylamino)phenylphosphan PhP(NMePh)_2 [$\delta_P = 84.1$ (s), C_6H_6].

Bei der Umsetzung von **2a** mit PhLi in benzolischer Lösung, also in homogener Phase, erhält man Ph_3P ²⁷ [$\delta_P = -6.0$ (s), C_6H_6], $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ ²⁷ [$\delta_P = -15.6$ (s), C_6H_6] und $(\text{PhP})_5$.

Bei heterogener Reaktionsführung hingegen war, wegen der Diphosphanstruktur von **2a**, die bevorzugte Bildung des Tetraphenyldiphosphans zu erwarten. In der Tat nahm bei den Umsetzungen von **2a**, suspendiert in Benzol, Ether oder Ligroin, das Produktverhältnis $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2/\text{PPh}_3$ in dieser Reihenfolge zu, entsprechend der sinkenden Löslichkeit von **2a** in diesen Lösungsmitteln.

Bei der Umsetzung einer Suspension von **2a** mit BuLi in Ligroin konnte daher $\text{Ph}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ph}$ (**4**) in 59proz. Ausbeute erhalten werden. Damit steht nunmehr eine neue Methode zur einfachen Darstellung gemischt substituierter Diphosphane $\text{R(R')P}-\text{P(R')R}$ zur Verfügung.

Auch bei der Umsetzung von **2** mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ lassen sich bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute Derivate dieser Diphosphane in Form der Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{R(Br)P}-\text{P(Br)R}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^{2,28,29} erhalten.

4. Versuche zur analogen Darstellung von 1,2-Dialkyl-1,2-dibromdiphosphanen

Verschiedene Versuche, analog Gl. (1) auch 1,2-Dialkyl-1,2-dibromdiphosphane zu erhalten, blieben aus unterschiedlichen Gründen erfolglos:

Während der Umsetzung von CH_3PBr_2 mit Magnesium z. B. bildet sich bei Zugabe weiteren Bromphosphans zu der primär entstehenden Cyclophosphan-Lösung ein farbloser, feinpulvriger hochschmelzender Festkörper, der in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und extrem luftempfindlich ist. Analytische und spektroskopische Befunde lassen darauf schließen, daß es sich hierbei um ein Addukt aus Magnesiumbromid, Ether und Organobromphosphan, u. a. $\text{CH}_3(\text{Br})\text{P}-\text{P}(\text{Br})\text{CH}_3$ (**5**), handelt. Es gelingt nicht, **5** durch „härtere“ Basen oder durch Thermolyse des Addukts in Freiheit zu setzen. Man erhält lediglich Produktgemische, deren Zusammensetzung zwischen der von $(\text{CH}_3\text{P})_n$ und **5** schwankt, in deren EI-MS-Spektren allerdings das Molekülion von **5** mit hoher Intensität auftritt. Versuche, **5** durch Komproportionierung von CH_3PBr_2 und $(\text{CH}_3\text{P})_5$ herzustellen, blieben bisher ebenfalls erfolglos²⁾.

Mit Dibromcyclohexylphosphan resultiert, wie ³¹P-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde, ein Reaktionsgemisch, in dem ebenfalls ein Gleichgewicht gemäß Gl. (3) vorliegt

[C₆H₁₁(Br)P – P(Br)C₆H₁₁: $\delta_P = 100.2$ bzw. 92.4 , CS₂]. Aus diesem System fällt jedoch nicht das Diphosphan, sondern das Cyclophosphan (C₆H₁₁P)₄ als schwerstlösliche Komponente aus.

Auch bei der partiellen Reduktion von (–)-MenPBr₂ (Men = Menthyl) konnte kein Diphosphan isoliert werden, da in diesem Falle das Gleichgewicht praktisch ganz auf der Seite der Disproportionierungsprodukte liegt. Neben den Signalen für MenPBr₂ und (MenP)₄ [$\delta_P = -72.2$ (s), Benzol] tritt in dem für Men(Br)P – P(Br)Men zu erwartenden Bereich lediglich eine Resonanz sehr geringer Intensität bei ca. $\delta_P = 90$ auf.

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

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert. ³¹P-NMR (FT): HX 90 R, Bruker Physik. – MS: Varian MAT 311 A – IR: Perkin-Elmer 283. Alle Operationen wurden unter Schutzgas (N₂, Ar) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen RPBr₂ (R = C₆H₅, CH₃OC₆H₄, FC₆H₄, ClC₆H₄, CH₃, C₆H₁₁, (–)-Men) wurden nach Lit.¹⁾ hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphanen 2 durch partielle Reduktion mit Magnesium: Zu einer Suspension von 50 mmol Magnesiumpulver in 50 ml Ether und 25 ml Benzol werden während ca. 30 min 100 mmol Aryldibromphosphan in 25 ml Benzol derart getropft, daß der Ether schwach unter Rückfluß siedet. Nach beendeter Zugabe hat sich das Magnesium vollständig aufgelöst. Aufgearbeitet wird wie folgt.

Variante A: Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemp. fällt das Produkt als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert, mit wenig kaltem Ether/Benzol (2:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus dem Filtrat scheidet sich nach längerem Stehenlassen bei –30 °C weiteres Diphosphan ab.

Variante B: Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Magnesiumbromid durch tropfenweise Zugabe von 10 ml Dioxan ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand zunächst mit 10–20 ml Toluol und dann mit 100 ml Pentan versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei –30 °C haben sich Kristalle abgeschieden, die man bei 0 °C abfiltriert, mit Pentan wäscht und i. Vak. trocknet.

1,2-Dibutyl-1,2-diphenyldiphosphan (4): 21.2 g (56.5 mmol) fein pulverisiertes **2a** werden unter kräftigem Rühren in 200 ml Ligroin (30–50 °C) suspendiert und bei 0 °C innerhalb von 5 min mit

Tab. 1. 1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphate R(Br)P – P(Br)R (**2**)

	Schmp. (°C)	Aufarbeitung nach Variante (% Ausb.)	RPBr ₂	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ^{a)}		(RP) ₅
				R(Br)P – P(Br)R <i>rac</i>	<i>meso</i>	
2a	125.5–27 Lit. ³⁾ 119–20	A (84)	150.7	74.9	62.6	ca. –4
2b	147–48	A (79)	151.7	74.1	62.9	ca. –12
2c	92–93	B (67)	147.7	71.1	60.0	ca. –9
2d	96–97	B (51)	147.2	70.8	59.8	ca. –3

^{a)} ca. 0.1 m in CHCl₃.

Tab. 2. Analytische Daten der Verbindungen R(Br)P – P(Br)R (2)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
		P	Br	Cl	
2b	C ₁₄ H ₁₄ Br ₂ O ₂ P ₂ (436.0)	Ber.	14.21	36.65	–
		Gef.	14.01	36.40	–
2c	C ₁₂ H ₈ Br ₂ F ₂ P ₂ (412.0)	Ber.	15.04	38.79	–
		Gef.	15.21	38.80	–
2d	C ₁₂ H ₈ Br ₂ Cl ₂ P ₂ (444.9)	Ber.	13.93	35.92	15.94
		Gef.	13.90	35.95	15.94

113 mmol BuLi in ca. 70 ml Hexan versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch sodann noch 30 min und läßt anschließend das entstandene LiBr absitzen. Dieses wird abfiltriert und mit insgesamt 100 ml Benzol gewaschen, die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingengt. Destillation des zurückbleibenden Öls über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm) gibt neben wenig (C₄H₉)₂C₆H₅P 11.0 g (59%) **4** als viskose, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 134 – 138 °C/10⁻² Torr (Lit.³⁰) 188 – 190 °C/4 Torr), die beim Abkühlen kristallin erstarrt. Schmp. 37 – 42 °C.

- 1) XXI. Mitteil.: A. Hinke und W. Kuchen, Phosphorus Sulfur **15**, 93 (1983).
- 2) Teil der Dissertation A. Hinke, Univ. Düsseldorf 1981.
- 3) Diplomarbeit A. Hinke, Univ. Düsseldorf 1978.
- 4) K. Diemert, A. Hinke und W. Kuchen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) M. Baudler, O. Gehlen, K. Kipker und P. Backes, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 1354 (1967).
- 6) J. P. Albrand und D. Gagnaire, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8630 (1972).
- 7) E. Fluck, J. R. van Wazer und L. C. D. Groenweghe, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6363 (1959).
- 8) L. Horner und M. Jordan, Phosphorus Sulfur **8**, 235 (1980).
- 9) K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, Chem. Ber. **115**, 1947 (1982).
- 10) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453 (1970), und dort zit. Literatur.
- 11) K. Mislow, N. Y. Acad. Sci. Ser. 11, **35**, 227 (1973).
- 12) J. B. Lambert, G. F. Jackson III und D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3093 (1970).
- 13) J. B. Lambert, G. F. Jackson III und D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6401 (1968).
- 14) M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch und B. Carlsohn, Chem. Ber. **113**, 1264 (1980).
- 15) M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **482**, 27 (1981), und dort zit. Literatur.
- 16) M. Baudler, J. Hellmann und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 11 (1982).
- 17) K. Hassler und F. Höfler, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 125 (1978).
- 18) K. Issleib und F. Krech, J. Prakt. Chem. **311**, 463 (1969).
- 19) W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).
- 20) N. A. Andreev, O. N. Grishina und V. N. Smirnov, Zh. Obshch. Khim. **49**, 332 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 5296 q].
- 21) K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4381 (1961).
- 22) M. Baudler, T. Vakratsas, E. Tolls und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. **413**, 239 (1975).
- 23) E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. **377**, 298 (1970).
- 24) L. Maier, Helv. Chim. Acta **47**, 120 (1964).
- 25) J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery und R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5715 (1956).
- 26) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Top. Phosph. Chem. **5**, 227 (1967).
- 27) L. Maier in: G. M. Kosolapoff/L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley Interscience, New York 1972.
- 28) A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 29) A.-M. Bohne, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf 1981.
- 30) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).

[386/82]