

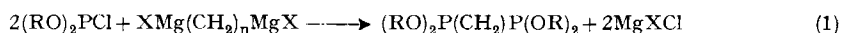
## 96. Organische Phosphorverbindungen XXII

Darstellung und Eigenschaften von diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkanen [1]<sup>1)</sup>

von Ludwig Maier

(11. XII. 65)

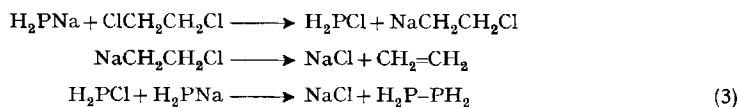
Über diprimäre  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane wurde in der Literatur erst in den letzten Jahren berichtet [2]. So wurden bei der Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit Fluorolefinen ohne [3] und mit Katalysator [4] neben primären und sekundären Phosphinen auch diprimäre Diphosphine wie  $\text{H}_2\text{PCF}_2\text{CF}_2\text{PH}_2$  [3] [4],  $\text{H}_2\text{PCFCICF}_2\text{PH}_2$  [3] und  $\text{H}_2\text{PCCl}_2\text{CF}_2\text{PH}_2$  [3] in geringer Ausbeute gebildet. 1,4-Bis-phosphino-butan,  $\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PH}_2$ , und 1,6-Bis-phosphino-hexan,  $\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PH}_2$ , wurden durch Reduktion der entsprechenden Alkan- $\alpha,\omega$ -bis-phosphonite,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{P}(\text{OR})_2$ , mit  $\text{LiAlH}_4$  in guten Ausbeuten erhalten [5]. Diese Methode ist jedoch zur Darstellung von Bis-phosphino-methan und 1,2-Bis-phosphino-äthan ungeeignet, da Methan- und Äthan-bis-phosphonite durch die bisher bekannte Darstellungsmethode für Alkan- $\alpha,\omega$ -bis-phosphonite, nämlich Umsetzung von O,O-Diäthylchlorphosphit mit einer



Di-GRIGNARD-Verbindung (Gl. 1), nicht darstellbar sind. Schliesslich wurde kürzlich noch über die Darstellung von *p*-Phenylen-bis-phosphin durch Reduktion von *p*-Phenylen-bis-dichlorphosphin,  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PCl}_2$ , mit  $\text{LiAlH}_4$  berichtet [6]. Versuche, Bis-phosphino-methan und 1,2-Bis-phosphino-äthan darzustellen, schlugen bisher fehl. LEFFLER & TEACH berichteten zwar [7], 1,2-Bis-phosphino-äthan durch Umsetzung von Natriumphosphid mit 1,2-Dichloräthan in flüssigem Ammoniak erhalten zu haben (Gl. 2), geben jedoch an, dass diese Verbindung oberhalb  $-78^\circ$  instabil sei. Wir fanden jedoch, dass 1,2-Bis-phosphino-äthan unter Normaldruck bei

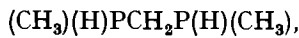


$112^\circ$  destilliert. Deshalb ist die Annahme wohl berechtigt, dass LEFFLER & TEACH 1,2-Bis-phosphino-äthan nicht in Händen hatten. Vielmehr vermuten wir, dass bei der Umsetzung nach Gl. 2, ähnlich wie es bei substituierten Alkaliphosphiden der Fall ist [2], ein Metall-Halogen-Austausch nach folgenden Gleichungen stattfand:



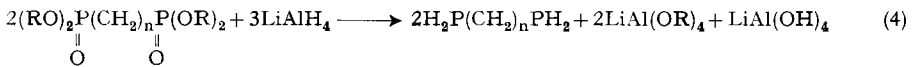
<sup>1)</sup> Vorgetragen an den Versammlungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Bonn und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf im September 1965 (Angew. Chem. 77, 1032 (1965)).

Danach würde also Biphosphin,  $H_2PPH_2$ , entstehen, was die Instabilität des von LEFFLER & TEACH dargestellten Produktes erklären würde. Wir vermuten, dass auch das in einer Patentschrift beschriebene Bis-methylphosphino-methan,



das oberhalb  $0^\circ$  instabil sein soll, dargestellt aus  $CH_3PHNa$  und  $CH_2Cl_2$  in flüssigem Ammoniak [8], in Wirklichkeit die Struktur des Biphosphins  $(CH_3)(H)P-P(H)(CH_3)$  besass.

A. *Darstellung von diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkanen.* Wir fanden, dass durch Reduktion von Alkan- $\alpha,\omega$ -bis-phosphonaten,  $(RO)_2P(O)(CH_2)_n(O)P(OR)_2$ , die nach Literaturangaben leicht dargestellt werden können [9] [10], mit  $LiAlH_4$  diprimäre  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane, einschliesslich Bis-phosphino-methan und 1,2-Bis-phosphino-äthan, leicht darstellbar sind (Gl. 4).



$$n = 1 \text{ bis } 4$$

Die Dampfdrucke der so dargestellten diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane sind in Tabelle 2 und die daraus berechneten Konstanten zusammen mit den Ausbeuten und beobachteten Siedepunkten in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Charakterisierung wurde neben der Elementaranalyse auch das  $^{31}P$ -kernmagnetische Resonanzspektrum aufgenommen. Wie zu erwarten war, wurden drei Signale mit den Intensitäten 1–2–1, hervorgerufen durch die Spin-Spin-Aufspaltung der Phosphorwasserstoffbindungen, erhalten. Die Kopplungskonstante lag in dem für primäre Phosphine angegebenen Bereich von 190 cps [11] (Tab. 1).

Tabelle 1. *Physikalische Konstanten der dargestellten diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane*  
 $H_2P(CH_2)_nPH_2$

n	$\log P_{\text{Torr}} =$ $-A/T + B$	$\Delta H$ Verd. b. Sdp. (Kcal/Mol)	TROUTON- Konst.	Sdp. a) $^\circ C/760$ Torr	Smp. b) $^\circ C$	Aus- beute in %	$^{31}P$ -chem. Versch. in ppm	Koppl.- Konst. cps	
1				76–77 <sup>c)</sup>		19	+121,8	190	
2	1988,6	8,02813	9,094	23,5	113,2 <sup>d)</sup>	– 62,5	52,7	+130,8	193
3	2104,5	8,11275	9,625	23,93	129,1 <sup>e)</sup>	– 154– 153 <sup>f)</sup>	56,5	+138,6 $\pm$ 1,5	190
4	1884,7	6,89769	8,619	18,37	196,1 <sup>g)</sup>	– 52,5	89,2	+137,0 <sup>h)</sup>	192

a) Berechnet aus der Dampfdruckgleichung.

b) Der Smp. wurde nach der Methode von STOCK in der Hochvakuumapparatur bestimmt.

c) Azeotrop mit Dibutyläther oder Alkohol; reines  $H_2PCH_2PH_2$  konnte nicht erhalten werden. Ein Beweis für die Struktur wurde jedoch in der Reaktion mit Diäthylaminomethanol erhalten (siehe Teil B).

d) Beobachteter Sdp. bei 725 Torr: 114–117°.

e) Beobachteter Sdp. bei 725 Torr: 129–131°.

f) Fließpunkt des Glases. Die Substanz kristallisierte nicht.

g) Beobachteter Sdp. bei 13 Torr: 64,5°.

h) Die  $^{31}P$ -NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen, als Referenz diente 85-proz.  $H_3PO_4$ .

Tabelle 2. Dampfdrucke der dargestellten diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane  $H_2P-(CH_2)_nPH_2$ 

n	$t^\circ$	$P_{Torr}$ beob.	$P_{Torr}$ ber.	$t^\circ$	$P_{Torr}$ beob.	$P_{Torr}$ ber.
2	0	5,52	5,59	25,43	23,38	23,33
	+6,1	8,08	8,07	31,55	31,89	31,74
	11,0	10,66	10,70	36,60	40,86	40,56
	16,43	14,46	14,48	41,8	51,80	51,76
	20,70	18,09	18,32	45,75	61,38	61,98
3	0	2,54	2,56	26	12,06	11,96
	+5,15	3,58	3,55	33,45	18,02	17,73
	8,70	4,30	4,42	39,95	23,08	24,61
	15,90	6,65	6,79	45,2	32,06	31,77
	20,50	8,50	8,83	50,7	41,12	41,15
4	0	0,98	0,99	31,07	5,03	5,04
	+10,0	1,755	1,74	38,70	7,25	7,14
	16,55	2,26	2,46	43,45	9,00	8,80
	18,50	2,78	2,72	47,05	9,77	10,27
	20,55	2,85	3,02	48,75	11,49	11,03
	25,63	3,88	3,88	56,0	14,95	14,85
	28,70	4,43	4,50			

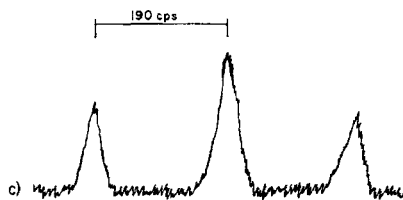
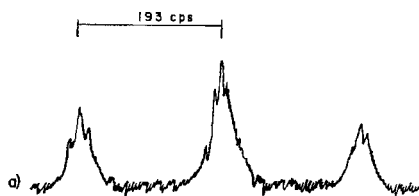
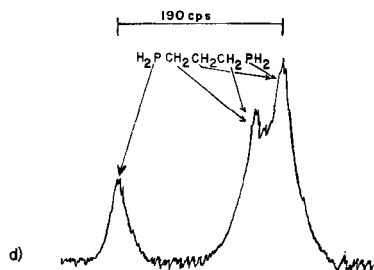
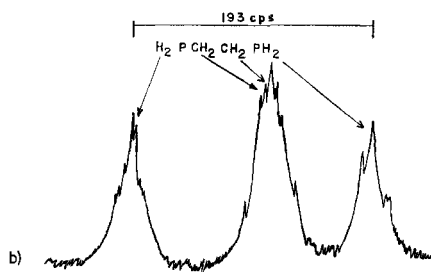


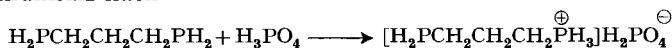
Fig. 1. a)  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum von  
1,2-Bis-phosphino-äthan  
b)  $^1H$ -NMR.-Spektrum von  
1,2-Bis-phosphino-äthan

Fig. 2. c)  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum von  
1,3-Bis-phosphino-propan  
d)  $^1H$ -NMR.-Spektrum von  
1,3-Bis-phosphino-propan

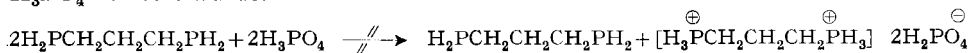
Das Triplet für die Phosphoratome zeigt Feinstruktur, verursacht durch die Methylenprotonen (Fig. 1). Diese Aufspaltung beträgt im Falle des 1,2-Bis-phosphino-äthans  $5,5 \pm 0,5$  cps. Dass das 1,2-Bis-phosphino-äthan die unverzweigte Struktur  $H_2PCH_2CH_2PH_2$  besitzt, und nicht die isomere Struktur  $CH_3CH(PH_2)_2$ , geht sowohl aus dem  $^1H$ -NMR.-Spektrum (Fig. 1) wie auch aus dem IR.-Spektrum hervor. So zeigt 1,2-Bis-phosphino-äthan im  $^1H$ -NMR.-Spektrum nur  $PH_2$ - (zentriert bei  $-3,3$  ppm;  $J_{P-H} = 192$  cps;  $J_{P-C-H} = 6$  cps) und  $CH_2$ - (zentriert bei  $-2,25$  ppm) -Protonen. Das Verhältnis der P-H- zu den C-H-Protonen ist wie zu erwarten 1:1. Das IR.-Spektrum zeigt nur Absorption für  $CH_2$  und P-H ( $2292\text{ cm}^{-1}$ ), jedoch keine Absorption für eine Methylgruppe. In gleicher Weise zeigt auch das  $^1H$ -NMR.-Spektrum von 1,3-Bis-phosphino-propan nur  $PH_2$ - (zentriert bei  $-2,932$  ppm,  $J_{P-H} = 190$  cps;  $J_{P-C-H} \sim 5$  cps) und  $CH_2$ -Gruppen (Fig. 2). Die den  $PH_2$ -Gruppen benachbarten  $CH_2$ -Gruppen sind bei  $-1,84$  ppm zentriert, während die mittlere  $CH_2$ -Gruppe unter eine  $PH_2$ -Gruppe (zentriert bei  $-1,32$  ppm) zu liegen kommt. Das Verhältnis der P-H- zu den C-H-Protonen beträgt 1:1,586, was gut mit dem theoretischen Wert von 1:1,5 übereinstimmt. Die  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR.-Spektren des 1,2-Bis-phosphino-äthans und 1,3-Bis-phosphino-propans sind in Fig. 1, bzw. Fig. 2 wiedergegeben.

Bei der Herstellung des 1,2-Bis-phosphino-äthans wurde bei der Destillation im Vorlauf eine kleine Menge Äthylphosphin durch  $^{31}P$ -NMR.-Spektroskopie nachgewiesen, was andeutet, dass sich dieses Phosphin bei der Destillation, wahrscheinlich nach  $H_2PCH_2CH_2PH_2 \longrightarrow H_2PCH_2CH_3 + [PH]$ , etwas zersetzt.

Bei Zugabe von etwas Phosphorsäure zu 1,3-Bis-phosphino-propan erscheint im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum neben dem Triplett bei  $+135,8 \pm 0,5$  ppm bei niedrigerem Feld zusätzlich noch ein Quartett bei  $+102,9 \pm 0,5$  ppm, was darauf hinweist, dass ein Phosphoniumsalz nach

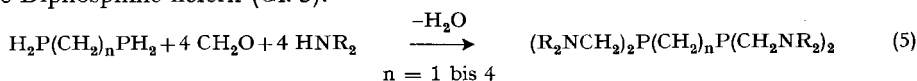


gebildet worden ist. Die Möglichkeit, dass ein doppeltes Phosphoniumsalz neben unverändertem Phosphin vorlag, kann ausgeschlossen werden, da mit Überschuss an  $H_3PO_4$  versetzt wurde.



B. *Umsetzung der diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen.* Phosphin, primäre und sekundäre Phosphine geben mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen (dargestellt aus Formaldehyd und *sek.* Amin) in ausgezeichneten Ausbeuten tertiäre Phosphine [2].

Wir fanden, dass diprimäre  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane ebenfalls sehr leicht mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen reagieren und in ausgezeichneten Ausbeuten ditertiäre Diphosphine liefern (Gl. 5).



Die physikalischen Konstanten der dargestellten  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylamino-methyl-phosphino)-alkane sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkane  $(Et_2NCH_2)_2P(CH_2)_nP(CH_2NEt_2)_2$* 

n	Sdp.	°C/Torr	Ausbeute in %	$n_D^{20}$	$^{31}P$ -Chem. Versch. in ppm (85-proz. $H_3PO_4$ als Ref.)
1	139–141/0,001		— a)	1,5006	+ 56,5 <sup>b)</sup>
2	152–155/0,005–0,001		92,4	1,5012	+ 48,7
3	165–168/0,005		80,0	1,5018	+ 52,9 <sup>c)</sup>
4	190–193/0,001		62,3	1,4990	+ 53,2

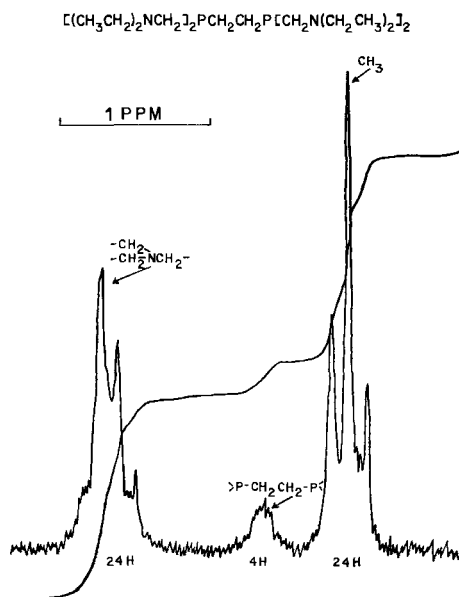
a) Ausbeute wurde nicht bestimmt.

b) Die  $^{31}P$ -NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen.

c) enthielt Verunreinigung bei + 36,5 und + 54,6 ppm.

Das  $^1H$ -NMR.-Spektrum der  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkane gibt 3 komplexe Banden, mehrfach gespalten, die auf Grund der quantitativen Analyse die Struktur der Produkte beweisen.

Ein typisches Beispiel eines Spektrums ist in Fig. 3 wiedergegeben; die Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Fig. 3.  $^1H$ -NMR.-Spektrum von  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-äthan

Diese Diphosphine geben mit Metallsalzen gefärbte Komplexe (z. B. bei  $n = 4$  ist der Nickelbromid-Komplex rotbraun, der Kobaltbromid-Komplex grün, bei  $n = 2$  ist der  $HgCl_2$ -Komplex gelblich), die jedoch nicht kristallin erhalten werden konnten.

Die charakteristischen Absorptionsfrequenzen der  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkane im Infrarot sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Ausser den Absorptionen, die durch die C-H- und C-C-Schwingung resultieren, zeigen alle Diphosphine eine starke scharfe Absorptionsbande zwischen  $2780$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ , die

Tabelle 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkane

n	A			B		C		B		A	
	$\left[ \overline{(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2} \right]_2 \text{P}(\overline{\text{CH}_2})_n \text{P}(\overline{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\overline{\text{CH}_3})_2})_2$										
Ref. $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Pik bei $-6,21$ ppm <sup>a)</sup>						Anzahl der Protonen					
Versch. in ppm (halbe Bandweite in cps in Klammern)											
A	B	C	A <sub>beob.</sub>	A <sub>ber.</sub>	B <sub>beob.</sub>	B <sub>ber.</sub>	C <sub>beob.</sub>	C <sub>ber.</sub>			
1	-0,96	-2,61 (14)	-1,40 (4,5)	24	24	23,8	24	2	2		
2	-0,95	-2,56 (11)	-1,53 (8,0)	24	24	23,7	24	4	4		
4	-0,98	-2,58 (12)	-1,46 (8,0)	23,8	24	23,6	24	8	8		

a) Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen.

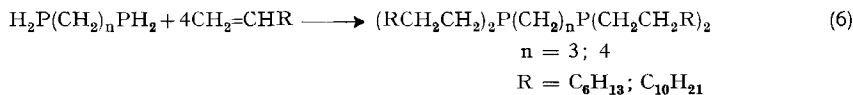
der C-H-Valenzschwingung in der Diäthylaminogruppe zugeschrieben werden kann. Ferner sind auch bei allen Diphosphinen starke, scharfe Absorptionsbanden zwischen 1200 und 1150  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 1085 und 1060  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden, die von der Diäthylamino-Skelettschwingung  $\left( \text{N} \begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \right)$  herrühren. Die Bande bei 800  $\text{cm}^{-1}$  wurde der P-C-P-Schwingung zugeordnet [10] [12]. Diese Zuordnung ist zweifelhaft, da auch VI-VIII, die keine P-C-P-Gruppe besitzen, eine Bande zwischen 806 und 808  $\text{cm}^{-1}$  zeigen.

Tabelle 5. Absorptionsbanden der dargestellten  $\alpha,\omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkane im Infrarot-Spektrum [in  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>a)</sup>

n = 1		n = 2		n = 3		n = 4	
2940 (breit)	<i>st</i>	2940 (breit)	<i>st</i>	2940 (breit)	<i>st</i>	2900 (sehr breit)	<i>sst</i>
2880 (breit)	<i>st</i>	2880 (breit)	<i>st</i>	2880 (breit)	<i>st</i>	2860	<i>sst</i>
2780	<i>st</i>	2800	<i>st</i>	2785	<i>sst</i>	2780	<i>sst</i>
1677	<i>m</i>	1682	<i>m</i>	1680 (1685 sh)	<i>s</i>		
1465 (1455 sh)	<i>st</i>	1470 (1457 sh)	<i>st</i>	1465 (1457 sh)	<i>st</i>	1680	<i>m</i>
1430	<i>m</i>	1430	<i>m</i>	1432	<i>m</i>	1465 (1455 sh)	<i>st</i>
1383 (1375 sh)	<i>st</i>	1385 (1375 sh)	<i>st</i>	1385 (1375 sh)	<i>st</i>	1430	<i>m</i>
						1382 (1373 sh)	<i>st</i>
1307 (1295 sh)	<i>m</i>	1310 (1295 sh)	<i>m</i>	1308 (1295 sh)	<i>m</i>	1308 (1294 sh)	<i>m</i>
1260 (1240 sh)	<i>m</i>	1263 (1242 sh)	<i>m</i>	1262 (1243)	<i>m</i>	1261 (1241 sh)	<i>m</i>
1200	<i>st</i>	1200	<i>st</i>	1200	<i>st</i>	1200	<i>st</i>
1150	<i>m</i>	1150	<i>m</i>	1153	<i>m</i>	1152	<i>m</i>
1105	<i>m</i>	1105	<i>m</i>	1104	<i>m</i>	1105	<i>m</i>
1085	<i>m</i>	1085	<i>m</i>	1085	<i>st</i>	1085	<i>st</i>
1060	<i>st</i>	1060	<i>st</i>	1060	<i>st</i>	1063	<i>sst</i>
1040	<i>m</i>	1042	<i>m</i>	1042	<i>m</i>	1041	<i>m</i>
990	<i>m</i>	990	<i>m</i>	990	<i>m</i>	990	<i>m</i>
935 (917 sh)	<i>m</i>	935 (918 m sh)	<i>s</i>	937 (917 m sh)	<i>s</i>	935 (916 sh)	<i>m</i>
864	<i>m</i>	860	<i>s</i>	860	<i>s</i>	860	<i>m</i>
805	<i>m</i>	808	<i>m</i>	808	<i>s</i>	806	<i>m</i>
765	<i>m</i>	770	<i>m</i>	768	<i>m</i>	767 (759 sh)	<i>m</i>

a) *s* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark, *sst* = sehr stark, sh = Schulter.

C. Umsetzung der diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane mit Olefinen. – Phosphin, primäre und sekundäre Phosphine addieren sich in Gegenwart von Radikalinitiatoren leicht an die C=C-Doppelbindung von Olefinen [2]. In gleicher Weise addieren sich auch diprimäre  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane an die C=C-Doppelbindung von Olefinen und geben in guten Ausbeuten ditertiäre  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkane (Gl. 6), die durch



Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Aceton in die entsprechenden Dioxide übergeführt werden können. Die Dioxide kristallisieren aus Aceton-Wasser in Form von Hydraten aus, die beim Erhitzen jedoch das Hydratwasser abgeben und so wasserfrei erhalten werden. Im IR.-Spektrum zeigen die Dioxide die charakteristische P=O-Absorptionsbande bei 1155–1160 cm<sup>-1</sup>.

Ich danke den Herren Dozent Dr. E. FLUCK und D. J. BAUER für einige <sup>31</sup>P-NMR.-Daten und H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektr. Herrn W. HOTZ danke ich für die Konstruktion des Tensiometers.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>

(mitbearbeitet von H. Pfister, K. Munz und A. Marxer)

A. Darstellung von diprimären  $\alpha,\omega$ -Bis-phosphino-alkanen, H<sub>2</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PH<sub>2</sub>. – 1. Bis-phosphino-methan, H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub> (I): Zu einer Suspension von 60 g LiAlH<sub>4</sub> (1,58 Mole) in 1000 ml Dibutyläther werden im Verlaufe von 3 Std. unter Eiskühlung und Rühren 144 g (0,5 Mol) (EtO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>(O)P(OEt)<sub>2</sub> [9] in 200 ml Dibutyläther getropft. Nach 36 stdg. Stehen bei Raumtemperatur wird mit 1200 ml HCl (1:1) unter Eiskühlung hydrolysiert, die Ätherschicht dekantiert, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Die Fraktion, die zwischen 76 und 135°/723 Torr übergeht, wird nochmals fraktioniert (bei der ersten Destillation wurde Gasentwicklung beobachtet); bei 76–77°/726 Torr gehen 7,6 g farblose Flüssigkeit über. Sie zeigte im <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum nur ein Triplett bei +121,8 ppm (Intensität 1–2–1, Kopplungskonst. 190 cps), zeigte aber zu hohe C-, H- und zu niedrige P-Werte, was auf die Anwesenheit von Dibutyläther oder Alkohol schliessen lässt.

2. 1,2-Bis-phosphino-äthan, H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub> (II): Zu einer Suspension von 40 g (1 Mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1000 ml Äther tropft man unter Eiskühlung und Rühren 100 g (0,33 Mol)

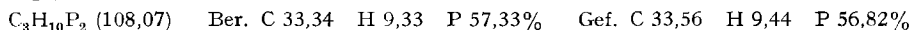


in 150 ml Äther innerhalb von 3 Std. Nach 36stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 800 ml HCl (1:1) hydrolysiert, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Alkohols (der nach dem <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum etwas C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> enthielt) erhält man 16 g (52,7%) II vom Sdp. 114–117°/725 Torr. Das <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum zeigt ein Triplett bei +130,8 ppm (Intensität 1–2–1, Kopplungskonst. 190 cps). IR. (Gas): 2920 (breit) m, 2292 st (P–H), 1085 m (breit), 930 s (breit), 838 m, 820 m (810 sh), 670 m cm<sup>-1</sup>.



Mol.-Gew. gefunden: 95,4 (aus Dampfdichte).

3. 1,3-Bis-phosphino-propan, H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub> (III): Analog II aus 50 g (1,28 Mole) LiAlH<sub>4</sub> 1200 ml Äther und 107 g (0,377 Mol) (EtO)<sub>2</sub>P(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(O)P(OEt)<sub>2</sub> [10] in 200 ml Äther. Nach 1/2 Std. Rückfluss wie bei II aufgearbeitet. Destillation gibt 23,0 g (56,5%) III vom Sdp. 129–131°/725 Torr (s. Tab. 1); d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,877; IR.-Spektrum: P–H bei 2270 cm<sup>-1</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum zeigt ein Triplett (Intensität 1–2–1), zentriert bei +138,6 ± 1,5 ppm (Kopplungskonst. 190 cps).



<sup>2)</sup> Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

4. *1,4-Bis-phosphino-butan*  $H_2P(CH_2)_4PH_2$  (IV): Analog II aus 50 g (1,28 Mole)  $LiAlH_4$  in 1200 ml Äther und 118 g (0,358 Mol)  $(EtO)_2P(O)(CH_2)_4(O)P(OEt)_2$  [10] in 200 ml Äther. Nach  $\frac{1}{2}$  Std. Rückfluss wie bei II aufgearbeitet: 39 g (89,2%) IV vom Sdp. 64,5°/13 Torr.  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum: Triplett (Intensität 1–2–1), zentriert bei +137,0 ppm (Kopplungskonst. 192 cps). IR.-Spektrum: P–H bei 2270  $cm^{-1}$ .

$C_4H_{12}P_2$  (122,12) Ber. C 39,35 H 9,91% Gef. C 38,86 H 9,80%

Die Dampfdrucke der diprimären  $\alpha, \omega$ -Bis-phosphino-alkane wurden in einem etwas abgewandelten Tensiometer nach BURG [13] bestimmt (Tab. 2). Statt der bisherigen Gummiverbindung vom Tensiometer zum Glasstopfen, die nach kurzer Zeit immer wieder erneuert werden musste, da sie undicht wurde, wurde eine KPG-Hülse angeschmolzen (A) (s. Fig. 4). Die Temperaturablesungen wurden mit einem auf  $\frac{1}{10}^\circ$  genormten Thermometer vorgenommen. Vor jeder Ableseung wurde das Phosphin zur thermischen Gleichgewichtseinstellung  $\frac{1}{2}$  Std. auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Druckablesung erfolgte mit einem Kathetometer von SPINDLER und HOYER (Göttingen), das auf 0,02 mm kalibriert war.

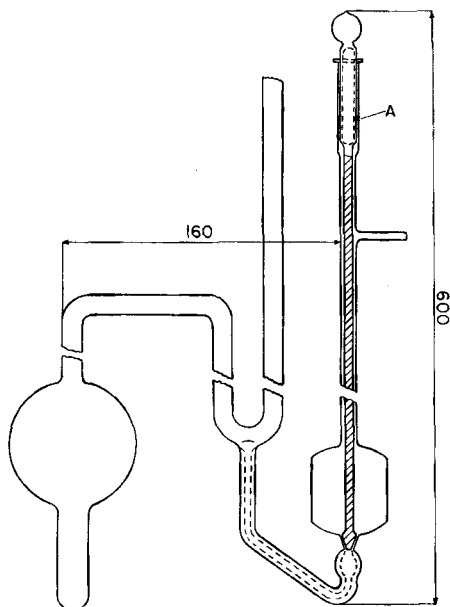


Fig. 4. Tensiometer zur Bestimmung von Dampfdrücken

(Statt der bisher üblichen Gummiverbindung vom Glasstopfen zum Tensiometer wurde bei A eine KPG-Hülse angeschmolzen)

### B. Darstellung von $\alpha, \omega$ -Bis-(bis-diäthylaminomethyl-phosphino)-alkanen

$(Et_2NCH_2)_2P(CH_2)_nP(CH_2NEt_2)_2$  (Tab. 4). – 1.  $(Et_2NCH_2)_2PCH_2P(CH_2NEt_2)_2$  (V): Zu einer Mischung aus 26 g 40-proz.  $CH_2O$  und 25,6 g  $Et_2NH$  lässt man 6 g I tropfen (azeotrop). Reaktion ist exotherm. Nach einer Std. Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt mit Petroläther extrahiert (Sdp. 40°), mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und fraktioniert: 10 g V vom Sdp. 139–141°/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,5006$ . Das  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum zeigte nur ein Signal bei +56,5 ppm.

$C_{21}H_{50}N_4P_2$  (420,6) Ber. C 59,96 H 11,98 N 13,32% Gef. C 59,50 H 11,90 N 13,49%

2.  $(Et_2NCH_2)_2PCH_2CH_2P(CH_2NEt_2)_2$  (VI): Analog V aus 39 g 40-proz.  $CH_2O$ , 37 g  $Et_2NH$  und 9,4 g II. Reaktion ist stark exotherm. Destillation des Petroläther-Extrakts gibt 40,0 g (92,4%) VI vom Sdp. 152–155°/0,005–0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,5012$ . Das  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum zeigt nur ein Signal bei +48,7 ppm.

$C_{22}H_{52}N_4P_2$  (434,63) Ber. C 60,79 H 12,06 N 12,89% Gef. C 60,79 H 12,16 N 13,13%



3.  $(Et_2NCH_2)_2P(CH_2)_3P(CH_2NEt_2)_2$  (VII): Analog V aus 15 g 40-proz.  $CH_2O$ , 15 g  $Et_2NH$  und 3,7 g III. Die Temperatur steigt auf 48° an. Es wird eine Stunde gerührt. Destillation des Petroläther-Extrakts gibt 12,5 g (80%) VII vom Sdp. 180–181°/0,01 Torr,  $n_D^{20} = 1,5018$ .  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum: Signal bei +52,9 ppm; 2 Signale bei +36,5 und +54,6 ppm als Verunreinigung.  $C_{23}H_{54}N_4P_2$  (448,65) Ber. C 61,57 H 12,13 N 12,49% Gef. C 60,19 H 12,21 N 12,14%

4.  $(Et_2NCH_2)_2P(CH_2)_4P(CH_2NEt_2)_2$  (VIII): Analog V aus 30 g 40-proz.  $CH_2O$ , 29,0 g  $Et_2NH$  und 7,0 g IV. Nach 2 Std. Rühren bei Raumtemperatur liefert die Destillation des Petroläther-Extraktes 16,5 g (62,3%) VIII vom Sdp. 190–193°/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,4990$ .  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum: Signal bei +53,2 ppm.

$C_{24}H_{56}N_4P_2$  (462,68) Ber. C 62,30 H 12,20 N 12,11% Gef. C 62,34 H 12,06 N 12,02%

**G. Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis-dialkylphosphino-alkanen  $R_2P(CH_2)_nPR_2$ .** -1.  $(n-C_8H_{17})_2P(CH_2)_2P(n-C_8H_{17})_2$  (IX): Eine Mischung aus 2,7 g III, 14 g 1-Octen und 0,3 g AIBN<sup>3)</sup> wird unter  $N_2$  5 Std. auf 70° erwärmt. Die fraktionierte Destillation gibt nach einem Vorlauf (Sdp. 120–174°/0,01 Torr) 8,1 g (58,5%) IX vom Sdp. 175–180°/0,01 Torr,  $n_D^{20} = 1,4837$ ,  $^{31}P$ -chem. Versch. +33,7 ppm (Verunreinigungen bei +14,6 und +27,8 ppm und 1,7 g einer höhersiedenden Fraktion, Sdp. 180–240°/0,01 Torr (teilweise oxydiert). IR. (von IX in Subst., 0,015 mm Dicke): Banden bei 2950 *st*, 2920 *st*, 2840 *st*, 1465 *m*, 1417 *s*, 1374 *s*, 1342 *ss*, 1300 *ss*, 1025 *ss*, 720 *m*  $cm^{-1}$ . Zur Analyse wurde die Substanz durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in Aceton in das Dioxid, Smp. 145–150°, übergeführt.

$C_{35}H_{74}O_2P_2$  (588,9) Ber. C 71,37 H 12,66% Gef. C 71,36 H 12,29%

2.  $(n-C_{12}H_{25})_2P(CH_2)_4P(n-C_{12}H_{25})_2$  (X): Aus 1,86 g IV, 11,28 g 1-Dodecen und 0,3 g AIBN<sup>3)</sup> wie in IX. Die fraktionierte Destillation gibt nach einem Vorlauf (Sdp. 42–140°) 3,1 g einer teilweise alkylierten Mischung (Sdp. 140–180°/0,1 Torr) und 3,3 g (27,3%) X vom Sdp. 190–210°/0,01 Torr. Zur Analyse wurde X durch Oxydation mit 30-proz.  $H_2O_2$  in Aceton/Benzol in das Dioxid übergeführt, das als Hydrat bei 65–67° schmolz, hydratfrei (erhalten durch Erhitzen des Hydrates auf 160° und Umkristallisation aus Aceton) bei 91–91,8°.

$C_{52}H_{108}O_2P_2$  (827,34) Ber. C 75,48 H 13,15% Gef. C 75,71 H 12,64%

IR. des Dioxids (in KBr): Banden bei: 2908 *sst* (sh 2940), 2835 *st*, 1465 *m* (sh 1472), 1415 *ss*, 1376 *s*, 1215 *s*, 1157 *st* (P=O), 1015 *s*, 970 *s*, 930 *s*, 878 *s*, 834 *s*, 795 *s*, 770 *s*, 760 *s*, 727 *s*, 720 *s*  $cm^{-1}$ .

#### SUMMARY

The preparation and properties of diprimary  $\alpha,\omega$ -bis-phosphino-alkanes of the general structure  $H_2P(CH_2)_nPH_2$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) are described. Their reactions with N-hydroxymethyl-dialkylamines and with olefins, which yield ditertiary  $\alpha,\omega$ -bis-phosphino-alkanes,  $(R_2NCH_2)_2P(CH_2)_nP(CH_2NR_2)_2$  and  $R_2P(CH_2)_nPR_2$ , respectively, are also reported. The physical properties of two new  $\alpha,\omega$ -bis-dialkylphosphinyl-alkanes have been determined.

MONSANTO RESEARCH SA., 8045 Zürich,  
Binzstrasse 39

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXI. Mitteilung: L. MAIER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [2] L. MAIER in «Progress in Inorganic Chemistry», ed. F. A. COTTON, Interscience 1963, Vol. V, S. 40.
- [3] G. W. PARSHALL, D. C. ENGLAND & R. V. LINDSEY, JR., J. Amer. chem. Soc. 81, 4801 (1959).
- [4] G. M. BURCH, H. GOLDWHITE & R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. 1963, 1083.
- [5] M. SANDER, Chem. Ber. 95, 473 (1962).
- [6] E. M. EVLETH, JR., L. V. D. FREEMAN & R. I. WAGNER, J. org. Chemistry 27, 2192 (1962).
- [7] A. J. LEFFLER & E. G. TEACH Abstr. of Papers, 133rd ACS Meeting, San Francisco, April 1958, S. 29 N.

<sup>3)</sup> Azo-bis-isobutyronitril.

- [8] R. I. WAGNER, U. S. Pat. 3086056 (1963), Chem. Abstr. 60, 559 (1964).  
[9] G. SCHWARZENBACH & J. ZURC, Mh. Chem. 81, 202 (1950).  
[10] K. MOEDRITZER & R. R. IRANI, J. inorg. nucl. Chemistry 22, 297 (1961).  
[11] Ref. [2], S. 142; J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY & R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956).  
[12] J. J. RICHARD, K. E. BURKE, J. W. O'LAUGHLIN & C. V. BANKS, J. Amer. chem. Soc. 83, 1722 (1961).  
[13] A. B. BURG & H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 (1937).

## 97. Die Auftrennung der Chlorophylle durch Gegenstromextraktion

von H. Arn, E. C. Grob und R. Signer

(13. XII. 65)

Zum Studium von Chemie und Biosynthese der Chlorophylle suchten wir einen Weg, Chlorophyll a und b sowie Protochlorophyll präparativ zu isolieren. Dazu bedient man sich im allgemeinen der Chromatographie [1] an Cellulosepulver, Stärke oder Puderzucker, welcher häufig eine Vorreinigung durch Adsorption an Talk [2] oder Polyäthylen [3] vorausgeht. Die von WILLSTÄTTER [4] angewandte Methode der Darstellung von reinen Chlorophyllpräparaten durch wiederholtes Verteilen der Pigmente zwischen Petroläther und Methanol verschiedenen Wassergehalts ist durch das Aufkommen der Chromatographie etwas in Vergessenheit geraten, obwohl letztere zu Aufarbeitungen in grösserem Maßstab schwierig durchzuführen ist.

Die Entwicklung vielstufiger Verteilungsapparate legt die Wiederaufnahme der WILLSTÄTTER'schen Methode nahe. So trennten CONIGLIO & WOLF [5] die Pigmente von *Spinacia oleracea* durch Gegenstromextraktion zwischen 90-proz. Äthanol und Petroläther in einer 100 stufigen CRAIG-Apparatur auf; METZNER & STRUSS [6] erhielten bei einer ähnlichen Auftrennung eines Extrakts von *Anacystis nidulans* über 40 Stufen im System 94-proz. Methanol/Petroläther Präparate von intaktem Chlorophyll a. Reines Chlorophyll b war jedoch schwieriger zu erhalten, da es im einen Fall [5] mit den Xanthophyllen, im andern [6] mit Chlorophyll a vergesellschaftet auftrat.

Der in dieser Arbeit verwendete Verteilungsapparat, über den demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet wird, arbeitet nach dem 1956 veröffentlichten Prinzip der dauernden Bewegung beider Phasen ohne Zerteilung ineinander [7]. Die 187 Kammern von je 10 ml beider Phasen sind zu einem länglichen rotierenden Zylinder vereinigt, der unter 45° zur Horizontalebene geneigt ist. Die leichtere Phase bildet in jeder Kammer eine auf der schwereren schwimmende dünne Schicht und durchströmt den Zylinder kontinuierlich von oben nach unten. Die Drehzahl des Zylinders beträgt 17,5 Umdrehungen pro Minute. Mit diesem Apparat wurden die Chlorophylle a und b aus *Brennesselblättern* zwischen 95-proz. wässrigem Methanol als ruhender und Petroläther als bewegter Phase isoliert.

Um die Allomerisation der Chlorophylle bei der mehrtägigen Berührung mit Methanol zu verhindern, setzten wir pro Liter Methanol 10 mg Oxalsäure zu [4]; andererseits spülten wir Lösungsmittel und Apparatur vor und während der Trennung mit Stickstoff, um die Einwirkung des Luftsauerstoffs möglichst auszuschalten. Die Ex-