

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten. LXI<sup>1)</sup>

## Nucleophile Spaltung von „Phenylphosphor“ mit Lithiumphenyl

Von K. ISSLEIB und F. KRECH

Inhaltsübersicht. Reaktionen von Phenylpolyphosphin A mit kleinen Mengen Lithiumphenyl führen zunächst zu 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin, Tetraphenylbiphosphin und 1-Lithium-1,2,2-triphenyl-biphosphin. Durch schrittweise Erhöhung der  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ -Konzentration können als weitere Zwischenprodukte 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphin und 1,2-Dilithium-diphenyl-biphosphin nachgewiesen werden. Nach Spaltung aller P–P-Bindungen liegen neben dem Hauptprodukt Lithium-diphenylphosphid wenig Dilithium-phenylphosphid und Triphenylphosphin vor. Bildung und Umsetzung der Substanzen werden durch Aufstellung einer Reihe abnehmenden elektrophilen Verhaltens interpretiert.

Abstract. Reactions of phosphobenzene (phenylpolyphosphine A) with various amounts of phenyllithium give 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphine, tetraphenyldiphosphine, 1,3-dilithio-1,2,3-triphenyltriphosphine, 1-lithio-1,2,2-triphenyl-diphosphine, 1,2-dilithio-diphenyldiphosphine and, after cleavage of all P–P bonds, lithium-diphenylphosphide, dilithio-phenylphosphide and triphenylphosphine. Formation and reactions of the products are discussed.

Im Rahmen der Arbeiten über das reaktive Verhalten von Phosphor-Phosphor-Bindungen<sup>1)2a-c)</sup> wurde die nucleophile Spaltung von Phenylpolyphosphin A durch Lithiumphenyl untersucht. Über das Molekulargewicht von gelöstem Phenylpolyphosphin A, im folgenden stets als „Phenylphosphor“ bezeichnet, existieren eine Reihe widersprüchlicher Angaben<sup>3-5)</sup>. Wir haben deshalb alle Umsetzungen, die in 6 verschiedenen Mengenverhältnissen mit steigendem Lithiumphenylanteil durchgeführt wur-

1) LX. Mitteilung: K. ISSLEIB u. F. KRECH, J. prakt. Chem. **311**, 463 (1969).

2) K. ISSLEIB u. F. KRECH, a) Z. anorg. allg. Chem. **328**, 21 (1964); b) J. organometallic Chem. [Amsterdam] **13**, 283 (1968); c) unveröffentlichte Ergebnisse.

3) W. RAPP, Dissertation Universität München, 1954.

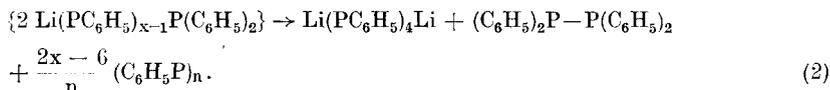
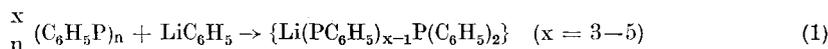
4) L. MAIER, Helv. chim. Acta **49**, 1119 (1966).

5) M. BAUDLER, K. KIPKER u. H. W. VALPERTZ, Naturwissenschaften **53**, 612 (1966).

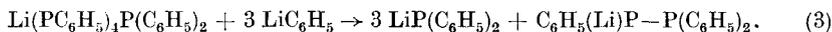
den durch die Relation „ $C_6H_5P^{4-}:LiC_6H_5$ “ charakterisiert. Die Umsetzungsprodukte wurden sowohl durch präparative Aufarbeitung als auch durch  $^{31}P$ -NMR-Spektren identifiziert.

### I. Reaktionen im Verhältnis 4 „ $C_6H_5P^{4-}:1LiC_6H_5$ “

Entsprechend den Umsetzungen des Phenylphosphors mit Lithiumdiphenylphosphid<sup>1)</sup> erhält man auch mit Lithiumphenyl kein Phosphid, das der unmittelbaren Spaltung eines drei-, vier- oder fünfgliedrigen Phenylphosphormoleküls<sup>3-5)</sup> entstammen könnte. Lediglich eine vorübergehende Farbvertiefung nach Zugabe weniger Tropfen  $LiC_6H_5$ -Lösung deutet in Analogie zu entsprechenden Beobachtungen aus der Schwefelchemie<sup>6)</sup> auf die kurzfristige Existenz von  $\{Li(PC_6H_5)_{x-1}P(C_6H_5)_2\}$  ( $x = 3-5$ ) hin (Gl. (1)). Neben unumgesetztem „Phenylphosphor“ ( $A\ 3:\delta = 4,0$  ppm) lassen sich in allen Reaktionen Tetraphenylbiphosphin ( $A\ 3:\delta = 15,4$  ppm), 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin ( $A\ 1:\delta = 3,4; 11,7; 70,7; 80,4; 89,3$  ppm) und 1-Lithium-1,2,2-triphenyl-biphosphin ( $A\ 1:\delta = -3,3; 10,3; 62,9; 76,2$  ppm) nachweisen. Es ist anzunehmen, daß  $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$  und  $Li(PC_6H_5)_4Li$  aus den Primärsplaltprodukten des „Phenylphosphors“ durch intermolekulare Wechselwirkung hervorgehen<sup>1)</sup>, da die Verbindungen sowohl nucleophile wie elektrophile Zentren enthalten (Gl. (2)).



Die gleichzeitige Anwesenheit von „Phenylphosphor“ und 1-Lithium-1,2,2-triphenyl-biphosphin zeigt, daß der erste Schritt, die Spaltung des Phenylphosphorrings (Gl. (1)), langsamer verläuft als die weitere Umsetzung des Ringöffnungsprodukts mit Lithiumphenyl (Gl. (3)), die am Beispiel des (hypothetischen) 1-Lithium-1,2,3,4,5,5-hexaphenyl-pentaphosphin gezeigt werden soll.



Das gebildete Lithium-diphenylphosphid kann sofort wieder mit „Phenylphosphor“ zu den Primärprodukten  $\{Li(PC_6H_5)_xP(C_6H_5)_2\}$  reagieren, die entweder durch  $LiP(C_6H_5)_2$  bzw.  $LiC_6H_5$  (Gl. (3)) zu 1-Lithium-1,2,2-triphenylbiphosphin abgebaut werden, oder sich, wie es in Gl. (2) formuliert wurde, zu Tetraphenylbiphosphin und 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetra-

<sup>6)</sup> R. R. WÄGERLE, Dissertation Universität München, 1960.

phosphin umsetzen. Auch das zusätzlich vorhandene Lithium-diphenylphosphid, gemäß einer im Verhältnis 4 „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P“:1LiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>:1LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> durchgeführten Reaktion, wird in die verschiedenen nucleophilen Spaltungsvorgänge einbezogen. Im Kernresonanzspektrum der Phosphiddioxanate dieser Umsetzung ist LiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta = 26$  ppm) nicht nachzuweisen, da sich die vorhandenen Resonanzlinien ohne Ausnahme den Verbindungen Li(PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(Li)P—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zuordnen lassen. Infolge der nur gemeinsamen Bildung von Li(PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> resultiert eine Parallelität von Tetraphenylbiphosphin zu Disilanen R<sub>3</sub>Si—SiR<sub>3</sub> und Disulfanen RS—SR, welche ständig in den Reaktionen der Polycyclosilane [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) mit LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder LiSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>7)</sup> bzw. des elementaren Schwefels mit LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>9)</sup>, GRIGNARD-Reagenzien<sup>10a-b)</sup><sup>11)</sup> und anderen metallorganischen Verbindungen<sup>12)</sup><sup>13)</sup> als Begleitprodukte vorhanden sind.

Die Spaltung des Oktaphenyl-cyclotetrasilans<sup>7)</sup> mit Triphenylsilyl-lithium führt zu 1,5 mal soviel Hexaphenyldisilan als mit der gleichen molaren Menge Lithiumphenyl. WUYTS<sup>10b)</sup> führt die Bildung von Diphenyldisulfan darauf zurück, daß das Primärprodukt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SMgBr weiter mit Schwefel reagiert.

Daraus ist zu entnehmen, daß Disilane, Biphosphine und Disulfane als Reaktionsprodukte stärker hervortreten, wenn der Abbau der Polycycloverbindungen des Siliciums, Phosphors und Schwefels durch schwache nucleophile Agenzien erfolgt. Offensichtlich sind diese Agenzien nicht in der Lage, die nach dem ersten Spaltungsschritt vorliegenden kettenförmigen Verbindungen (Gl. (1)) so rasch abzubauen, als daß Sekundärreaktionen nach Gl. (2) unterbleiben würden.

Eine Zunahme von 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin und Tetraphenylbiphosphin stellt man auch fest, wenn die Temperatur der Reaktionen erhöht wird. Der Anteil von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> am Gesamtphosphor steigt von 10—12% (–70°C) auf 19,5% (+90—110°C).

## II. Reaktionen im Verhältnis 4 „C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P“:2LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Von den vier unter I. beschriebenen Ausgangs- und Reaktionsprodukten „Phenylphosphor“, Tetraphenylbiphosphin, 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin und 1-Lithium-1,2,2-triphenylbiphosphin sind nach

<sup>7)</sup> A. W. P. JARVIE u. H. GILMAN, J. org. Chemistry **26**, 1999 (1961).

<sup>8)</sup> H. GILMAN u. F. K. CARTLEDGE, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **3**, 255 (1965).

<sup>9)</sup> H. GILMAN u. L. FULLHARDT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1478 (1949).

<sup>10)</sup> a) H. WUYTS u. G. COSYNS, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 689 (1903); H. WUYTS, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 166 (1906); b) H. WUYTS, Bull. Soc. chim. France [4 5], 405 (1909).

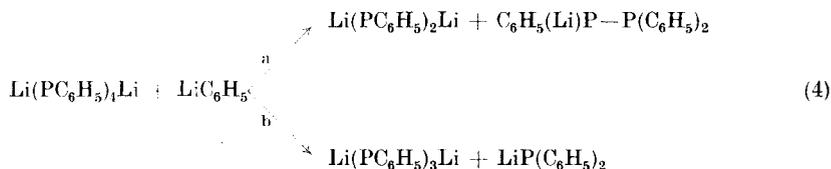
<sup>11)</sup> H. RHEINBOLDT, F. MOTT u. E. MOTZKUS, J. prakt. Chem. **134**, 257 (1932).

<sup>12)</sup> O. SCHERER u. M. SCHMIDT, Naturwissenschaften **50**, 302 (1963).

<sup>13)</sup> M. SCHMIDT u. V. POTSCHKA, Naturwissenschaften **50**, 302 (1963).

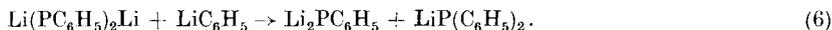
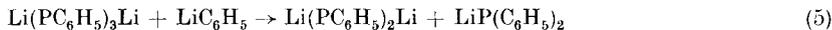
Zugabe eines weiteren Äquivalents Lithiumphenyl „Phenylphosphor“ und  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}$  in den Umsetzungen nicht mehr feststellbar. Den Hauptbestandteil der Phosphiddioxanate (A 7 bei  $-20^\circ\text{C}$ ) bildet 1-Lithium-1,2,2-triphenylbiphosphin ( $\delta = -3,2; 10,6; 63,3$  und  $76,9$  ppm), auf das mindestens 70% des Gesamtphosphors entfallen. Neben  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sind 3–6% Lithium-diphenylphosphid ( $\delta = 26,6$  ppm) nachweisbar und mit etwa gleichem Anteil am Gesamtphosphor (etwa 5%) ist 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphin ( $\delta = 57,5$  ppm) vertreten. Das Filtrat der Phosphiddioxanate enthält 2–11% des Gesamtphosphors als Tetraphenylbiphosphin und 2–4% als Triphenylphosphin.

Die Anreicherung des 1-Lithium-1,2,2-triphenyl-biphosphins erfolgt zum Teil über den nach den Umsetzungen im Verhältnis  $4, \text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\text{c}} : 1 \text{LiC}_6\text{H}_5$  noch vorhandenen „Phenylphosphor“ und seine Reaktionsprodukte  $\{\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_{x-1}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$  durch  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^1$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  (Gl. (3)). Ferner wird  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  zusammen mit 1,2-Dilithium-1,2-diphenylbiphosphin aus 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin nach 4a gebildet.

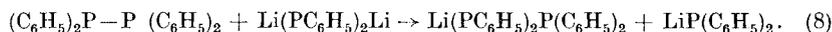
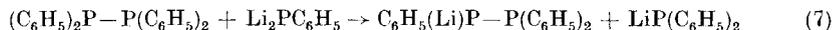


Auf eine weitere Quelle für  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sollen folgende Überlegungen hinweisen:

Von den für die Spaltungsreaktionen des  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}$  mit  $\text{LiC}_6\text{H}_5^{2c}$  typischen Produkten läßt sich nur eine relativ kleine Menge des 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphins identifizieren (Gl. (4b)). 1,2-Dilithium-1,2-diphenylbiphosphin, das nach den Gln. (4a) und (5) zu erwarten gewesen wäre sowie das Endprodukt  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  (Gl. (6)) konnten nicht nachgewiesen werden.

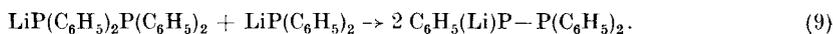


In diesem Zusammenhang muß die Verringerung des Tetraphenylbiphosphin-Anteils gesehen werden. Während nach Zugabe eines Äquivalents  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  je nach Reaktionstemperatur 10–20% Tetraphenylbiphosphin vorhanden sind, erscheint im Verlauf der weiteren Umsetzung mit steigenden Lithiumphenyl-Mengen weniger als die Hälfte des vorübergehend feststellbaren  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  als Triphenylphosphin. In den Reaktionen oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  ist deshalb neben der bekannten Umsetzung mit  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5^1$ , die nach Gl. (7) direkt zu  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  führt, auch eine Reaktion mit  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2\text{Li}$  nach Gl. (8) zu diskutieren.

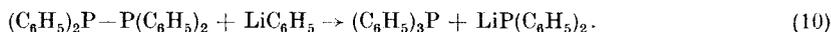


Diesen Umsetzungen muß eine rasche Wechselwirkung der Reaktionspartner entsprechend Gl. (9) oder mit Lithiumphenyl im Sinne von Gl. (3) folgen, da Zerfallsvorgänge nach Gl. (2)

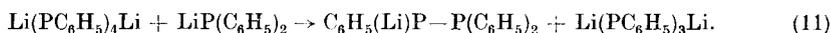
zu Tetraphenylbiphosphin und 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin führen würden.



Obwohl man nach den Gln. (4 b), (5), (6) die Bildung von Lithiumdiphenylphosphid erwarten sollte, ist der Anteil bemerkenswert niedrig. Er entspricht etwa dem des Triphenylphosphins und könnte damit nahezu allein aus der Spaltung des Tetraphenylbiphosphins mit Lithiumphenyl<sup>2a)</sup> (Gl. (10)) stammen.



Da „Phenylphosphor“ durch  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  vor  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}$  aus den Reaktionslösungen entfernt wird, bleibt als Reaktionspartner von  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  nur  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}$  übrig (Gl. (11)).

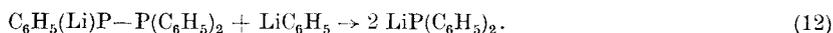


Eine Wechselwirkung von  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}$  mit  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ist wegen der geringeren Elektrophilität des „Triphosphins“ kaum noch in Betracht zu ziehen. Eine Spaltung von  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2\text{Li}$  durch  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  hingegen ist mit Sicherheit auszuschließen, da beide Verbindungen aus  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  entstehen<sup>1)</sup>.

### III. Reaktion im Verhältnis 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\bullet\bullet}$ “ : 3 $\text{LiC}_6\text{H}_5$

Nach weiterer Erhöhung der Lithiumphenyl-Menge ist auch 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphin unter den Reaktionsprodukten nicht mehr vertreten.

Die Konzentration von  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (A 11:  $\delta = -3,8; 9,7; 61,1$  und  $74,9$  ppm) geht auf 35–40% zurück, während der Anteil des Lithiumdiphenylphosphids ( $\delta = 24,1$  ppm) durch Spaltung des 1-Lithium-1,2,2-triphenyl-biphosphins<sup>2c)</sup> nach Gl. (12) auf etwa 40% ansteigt.



Die Phosphiddioxanate enthalten außerdem noch 1,2-Dilithium-1,2-diphenyl-biphosphin. Da Tetraphenylbiphosphin im Filtrat der Phosphiddioxanate nicht mehr nachweisbar ist und sich die Triphenylphosphinmenge gegenüber den Reaktionen im Verhältnis 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\bullet\bullet}$ “ : 2 $\text{LiC}_6\text{H}_5$  nicht vergrößert hat, muß ein wesentlicher Teil von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , wie schon erörtert, durch Lithiumphosphide umgesetzt worden sein.

### IV. Reaktionen im Verhältnis 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\bullet\bullet}$ “ : 4 $\text{LiC}_6\text{H}_5$

70–80% des Gesamtphosphors entfallen nach diesem Umsetzungsverhältnis nun auf Lithium-diphenylphosphid (A 12:  $\delta = 25,5$  ppm). Obwohl die Lithiumphenyl-Menge ausreicht, um alle Phosphor-Phosphor-Bindungen zu spalten, ist erst nach längerem Erhitzen auf 80–90°C die Umsetzung des 1,2-Dilithium-1,2-diphenyl-biphosphins nach Gl. (13) vollständig<sup>2c)</sup>.

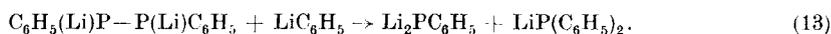


Tabelle 1  
Einzelheiten zur Umsetzung von „Phenylphosphor“ mit Lithiumphenyl

Reaktionsansatz	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6
Umsetzungsverhältnis „C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P“ : LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:2
Phenylphosphor (g)	10	40	40	9,25	50	40
Lösungsmittel (ml)	Toluol 75	Toluol 600	Toluol 600	Toluol 75	Toluol 250	Toluol 600
LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (g) in Di-n-propyläther (ml)	1,95 18,2	7,8 75	7,8 75	1,8 + 4,1 LiP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 16	9,7 95	15,5 150
Temperatur (°C) Reaktionszeit	-70 1 Min.	-70 1 Std.	-20 1,5 Stdn.	-70 1 Min.	90-110 50 Min.	-70 2 Stdn.
Phosphid-dioxanat (g) <sup>a)</sup>	8,4 [54,3]	36,5 [58,2]	36,4 [53,7]	12,7 [67,8]	44 [61,1]	61,6 [81,4]
Analyse % gef.	Li 1,84 P 18,53	Li 1,71 P 18,24	Li 1,75 P 16,91	Li 1,95 P 17,67	Li 1,92 P 19,88	Li 1,97 P 15,22
Atomverhältnis Li:P	1:2,26	1:2,39	1:2,16	1:2,03	1:2,31	1:1,73
<sup>31</sup> P-NMR-Spektrum in THF δ (ppm)	-3,3; 3,4; 10,3; 11,7; 62,9; 70,7; 76,2; 80,4; 84,3; 89,3; 93,4	-3,8; 2,4; 9,6; 58,3; 70,1; 75,8; 79,6; 88,3 93,1		-3,3; 2,6; 12,1; 21,6; 62,3; 69,2; 75,7; 79,0; 87,9	-2,3; 2,95; 11,3; 64,0; 77,3; 81,1; 90,4	
Umsetzung des Phosphid-dioxanats mit C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl: Phenylphosphor (g) <sup>a)</sup>		4,8 [12]	0,9 [2]		6,6 [13,2]	
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P] <sub>2</sub> (g)		14,2 [27,9]	12,1 [23,8]		12,8 [20,2]	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (g)		12,4 [18,1]	10,5 [15,3]		7,2 [8,4]	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P (g)						
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P (g)						
Filtratrückstand des Phosphid-dioxanats (g)	6,1	21,7	25	6,3	31	
<sup>31</sup> P-NMR-Spektrum in Benzol δ (ppm)			4,0; 15,4		2,7; 16,3	
Nach Oxydation bzw. Schwefelung des Filtrat: (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> POOH (g) <sup>a)</sup> (entspr. Tetraphenyl- biphosphin)	2 [9,9] (1,7)	10,2 [12,6] (8,7)	13,8 [17,2] (11,7)	2,4 [10,3] (2)	19,7 [19,5] (16,6)	8,6 [10,6] (7,3)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO (g)		0,7 [0,7]			0,2 [0,2]	2,3 [2,2]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PS (g)						

a) Alle Angaben in eckigen Klammern entsprechen %-Gesamtphosphor.

b) In den Ansätzen 10 und 14 wird die LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Lösung vorgelegt und die Lösung des Phenylphosphors zugepft.

A 7	A 8	A 9	A 10	A 11	A 12	A 13	A 14
4:2	4:2	4:2	4:2 <sup>b)</sup>	4:3	4:4	4:4,4	4:8 <sup>b)</sup>
30 Toluol 450	39,4 Benzol 160	40 Toluol 200	40 Toluol 200	40 Toluol 600	25,8 Toluol 400	35,7 Benzol 120	37 Benzol 200
11,7	15,3	15,5	15,5	23,3	20,1	30,9	57,6
115	150	150	150	233	188	300	680
-20 3,5 Stdn.	80-90 2 Stdn.	90-110 20 Min. <sup>c)</sup>	90-110 2,5 Stdn. <sup>c)</sup>	-20 4,5 Stdn.	-20 4 Stdn.	80-90 20 Min. <sup>c)</sup>	80-90 80 Min. <sup>c)</sup>
44,5 [83,7] Li 1,89 P 16,21 1:1,92 -3,2; 10,6; 26,6; 57,5; 63,3; 76,9;	64,3  -3,7; 10,0; 24,0; 57,2; 63,0; 76,8;	69,6 [95,7] Li 1,82 P 15,79 1:1,95	60,7 [85] Li 2,00 P 16,10 1:1,80	84,8 [95,2] Li 2,16 P 13,00 1:1,35 -3,8; 9,7; 24,1; 61,1; 74,9	61,1 [92,7] Li 2,30 P 11,24 1:1,09 25,5	nicht isoliert	nicht isoliert
12,5 [32,8]	17,4 [34,8]	19 [37,5]	15,4 [30,4]	10,1 [19,9]	5 [15,3]		
15 [29,2]	17,4 [25,8]	26,4 [38,5]	20,4 [29,8]	10,6 [15,5]			
1,6 [2,7]	3,5 [4,5]	4,9 [6,2]	7,1 [9]	36,2 [45,7]	34,2 [66,8]	57,6 [81,5]	62 [84,5]
						2 [3,6]	2,5 [4,4]
8,8 6,0; 15,6	10,8 5,2; 15,2	5,6	9,6	8,3 6,0	6,3 6,0		
6,4 [10,5]  (5,4) 3 [3,9]	7,6 [9,6]  (6,4) 2,4 [2,4]	1,3 [1,6]  (1,1) 2,2 [2,1]	5,2 [6,4]  (4,4) 2,7 [2,6]				
				4,2 [3,8]	3,3 [4,7]	3,3 [3,4]	3,1 [3,1]

c) Nach Zusammengeben der Reaktionskomponenten wird weiter zum Sieden erhitzt.  
Ansatz 9: 50 Min., Ansatz 10: 1 Std., Ansatz 13: 7 Stdn., Ansatz 14: 2,5 Stdn.

Wird der Reaktionsansatz bei  $-20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, dann ist auch nach längerer Aufbewahrung (2 Monate) Dilithium-phenylphosphid, bzw. Diäthylphenylphosphin — nach Umsetzung mit Äthylchlorid — nicht festzustellen. Die Lösungen enthalten hingegen bis zu 15% 1,2-Diäthyl-1,2-diphenyl-biphosphin, das aus 1,2-Dilithium-1,2-diphenyl-biphosphin und Äthylchlorid gebildet wird. Der Triphenylphosphin-Anteil bleibt mit 3–5% des Gesamtphosphors im Bereich der Triphenylphosphin-Ausbeuten der beiden vorangegangenen Phenylphosphor-Lithiumphenyl-Umsetzungsverhältnisse.

## V. Reaktionen, in denen Lithiumphenyllösungen vorgelegt werden

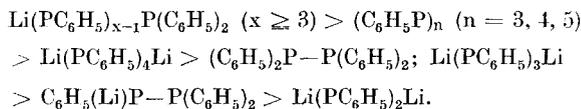
Versuche, durch langsames Zugeben einer benzolischen Lösung von „Phenylphosphor“ zu überschüssigem Lithiumphenyl in siedendem Di-*n*-propyläther (Verhältnis 8  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ : 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “), die Bildung von Dilithium-phenylphosphid und Triphenylphosphin völlig auszuschießen, blieben ohne Erfolg. Es gelang, nach der Umsetzung mit Äthylchlorid, die gleichen Mengen von Diäthylphenylphosphin und Triphenylphosphin zu isolieren wie sie bei einem Reaktionsverhältnis von 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “: 4  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  ( $80-90^{\circ}\text{C}$ ) auftraten.

Ähnliche Erfahrungen<sup>10a-b)11)</sup> liegen von Umsetzungen des Schwefels mit überschüssigen GRIGNARD-Lösungen vor, in denen nach der Hydrolyse neben dem in 50–75proz. Ausbeute anfallendem Mercaptan noch Disulfid, Thioäther und Schwefelwasserstoff auftreten. Als Ursache ist in beiden Fällen ein Eingreifen der Spaltprodukte  $\text{LiPR}_2$  bzw.  $\text{BrMgSR}$  in die nucleophilen Reaktionen anzusehen.

Eine unter analogen experimentellen Bedingungen durchgeführte Umsetzung im Verhältnis 2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ : 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “ zeigt die gleichen Ergebnisse der unter II. besprochenen Reaktionen. Der Verlauf läßt sich in zwei Phasen unterteilen. Nach Zutropfen der halben „Phenylphosphormenge“ liegt entsprechend dem Verhältnis 4  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ : 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “ neben wenig Dilithium-phenylphosphid und Triphenylphosphin hauptsächlich Lithium-diphenylphosphid vor, das in der zweiten Phase mit dem Rest des „Phenylphosphors“ reagiert<sup>1)</sup>.

## VI. Reaktivitätsreihe der Spaltprodukte des „Phenylphosphors“

Nach allem lassen die Umsetzungen des „Phenylphosphors“ mit Lithiumphenyl erkennen, daß für die Reaktionsprodukte hinsichtlich ihres elektro-philien Verhaltens gegenüber Lithiumphenyl folgende Sequenz resultiert.



Anfangsglieder dieser Reihe repräsentieren  $\{\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_{x-1}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$  ( $x \geq 3$ ), die zwar nicht nachgewiesen werden konnten, wohl aber als unmittelbare Produkte der Wechselwirkung verschieden großer Phenylphosphormoleküle entstehen müssen. Sie unterliegen, zumindest teilweise, einem sehr schnellen Abbau durch Lithiumphenyl. 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin muß nach „Phenylphosphor“ folgen, da die Umsetzungen im Verhältnis 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “: 1  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  noch kein 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphin enthalten, das aus dem  $\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}$  entsteht. Die Reihenfolge von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  zu 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyl-triphosphin läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Tetraphenylbiphosphin steht vermutlich vor

$\text{Li}(\text{PC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}$ , da Triphenylphosphin als Spaltprodukt von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in Spuren schon in 4 „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ “ : 1  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ -Reaktionen nachzuweisen ist. Das geringste elektrophile Verhalten gegenüber  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  zeigt 1,2-Dilithium-1,2-diphenyl-biphosphin, das als letztes Glied der Reihe dem 1-Lithium-1,2,2-triphenylbiphosphin folgt.

### Experimenteller Teil<sup>14)</sup>

Alle Umsetzungen werden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden über Benzophenon-Natrium getrocknet und jeweils kurz vor Verwendung destilliert.

Umsetzungen von „Phenylphosphor“ mit Lithiumphenyl. In eine Lösung von „Phenylphosphor“ in Toluol bzw. Benzol tropft man die entsprechende Menge Lithiumphenyl<sup>15)</sup>, gelöst in Di-n-propyläther. Durch Zugabe von Dioxan (etwa 1–3mal soviel, als der Gewichtsanteil von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  beträgt) wird eine Auftrennung in die unter diesen Bedingungen unlöslichen Lithiumphosphiddioxanate und die löslichen Verbindungen Phenylphosphor, Tetraphenylbiphosphin und Triphenylphosphin erzielt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Den nach Ausführung von Analysen und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren verbleibenden Teil der Dioxanataffällung suspendiert man in Äther und setzt mit einem Äthylchloridüberschuß um. Aus dem Niederschlag, der bei dieser Reaktion entsteht, wird  $\text{LiCl}$  mit Methanol herausgelöst und der Anteil des Phenylphosphors bestimmt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhält man aus dem Rückstand der ätherischen Lösung die in der Tabelle aufgeführten Phosphine und Biphosphine (vgl. Tab. 1).

Das Filtrat der Lithiumphosphid-dioxanate wird eingeeengt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Mit Benzol lassen sich hier noch einige Gramm Phosphiddioxanat abscheiden, die zur Hauptmenge gegeben werden. Nach erneutem Einengen wiegt man den lösungsmittelfreien Rückstand.

Die Trennung und Charakterisierung erfolgt entweder durch Schwefelung oder durch Oxydation in benzolischer Lösung mit Wasserstoffperoxid und einer kleinen Menge Jod. Bei oxydativer Aufarbeitung kann der Anteil des „Phenylphosphors“ im Filtrat abgeschätzt werden, wenn man die Gewichts Differenz zwischen noch nicht oxydiertem Rückstand und der Summe  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2$ , berechnet aus den Oxydationsprodukten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$ , ermittelt (vgl. Tab. 1).

<sup>14)</sup> Vgl. frühere Mitteilungen.

<sup>15)</sup> W. SCHLENK u. J. HOLTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 272 (1917).

Halle (Saale), Sektion Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1969.