Z. anorg. allg. Chem. 428, 282—288 (1977) J. A. Barth, Leipzig

Reaktionsverhalten des Diäthylamino-divinylphosphines

Von K. Issleib und H. Becker

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

Inhaltsübersicht. Diäthylamino-divinylphosphin **1**, aus $(C_2H_5)_2NPCl_2$ und $CH_2{=}CHMgCl$ in THF leicht zugänglich, zeigt mit Schwefel, Brom bzw. Methyljodid die üblichen Reaktionen eines tert. Phosphins und läßt sich HCl zu $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ sowie polymeren $(CH_2{=}CH)_2PCl$ spalten. Die Addition von $(C_6H_5)_2PH$ bzw. $(C_4H_9)_3SnH$ an **1** führt u. a. zu $(C_2H_5)_2N{-}P[CH_2{-}CH_2{-}PR_2]_2$, $(C_2H_5)_2N{-}PCH{=}CH_2(CH_2{-}CH_2{-}SnR_3)$ oder $(C_2H_5)_2N{-}P[CH_2{-}CH_2{-}SnR_3]_2$. Während sich **1** und $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ radikalisch nicht polymerisieren lassen, liefert $(C_2H_5)_2N{-}P(S)(CH{=}CH_2)_2$ ein nicht brennbares Polymerisat. Durch Copolymerisation zwischen $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ bzw. **1** und Styrol erhält man ein Polymerprodukt mit einem Mol.-Gew. von etwa 2600.

Behaviour of Diethylamino-divinylphosphine

Abstract. The preparation of diethylamino-divinylphosphine **1** and its reaction with S_x, Br_2, CH_3J, HCl, $HP(C_6H_5)_2$, and $HSn(C_4H_9)_3$ are described. Whereas **1** and $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ do'nt polymerize by a radical mechanism, $(C_2H_5)_2N{-}P(S)(CH{=}CH_2)_2$ yields an unburnable polymerisation product. Copolymerisation of $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ or **1**, respectively, and styrene results in a polymeric substance with a molecular weight of about 2600.

Im Zusammenhang von Untersuchungen über das Polymerisationsverhalten vinylsubstituierter P(III)- und P(V)-Verbindungen galt es, das Diäthylamino-divinylphosphin **1** sowie dessen Derivate in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Analog der Synthese des $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ [1] aus $(C_6H_5)_2PCl$ und Vinylmagnesiumchlorid [3] läßt sich auch **1** aus dem leicht zugänglichen $(C_2H_5)_2NPCl_2$ [2] auf gleichem Wege in Tetrahydrofuran (THF) gemäß Gl. (1) gewinnen.

$$(C_2H_5)_2NPCl_2 + 2CH_2{=}CHMgCl \rightarrow (C_2H_5)_2N{-}P(CH{=}CH_2)_2 + 2\,MgCl_2. \quad (1)$$

1 ist eine luftempfindliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich unter Argon längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt. Die Ausbeuten aus **1** betragen etwa 50% ,was auf eine teilweise Spaltung der P—N-Bindung durch überschüssiges Grignardreagenz zurückzuführen ist [4]. Als tert. Phosphin reagiert **1** in Benzol mit Schwefel unter Bildung des Diäthylamino-divinyl-phosphinsulfids **2**, das sich im Gegensatz zu anderen tert. P-sulfiden durch Destillation i. Vak. in Form eines hellgelben Öles von campferartigem Geruch isolieren läßt. Sowohl **1** als auch **2** zeigen die charakteristischen Valenzschwingungsbanden $\nu_{CH=CH_2} = 1610$, $3070\ cm^{-1}$, $\nu_{N-C} = 1100\ cm^{-1}$ und $\nu_{P=S} = 695\ cm^{-1}$. Umsetzungen von **1** mit Brom in Benzol führen nicht zur Addition des Halogens an der Vinylgruppierung,

sondern unter Benutzung energetisch günstiger 3d-Bahnfunktionen des Phosphors. Es entsteht hierbei das Diäthylamino-divinyl-dibromo-phosphoran **3** in Form einer flüchtigen weißen, äußerst hydrolyseempfindlichen Verbindung. Überschüssiges Brom färbt **3** gelb, wobei Polyhalogenverbindungen entstehen. Daß die Bromaddition ausschließlich am dreibindigen Phosphor erfolgt, ist auf eine Polarisierung der Vinylsubstituenten infolge Wechselwirkung zwischen π-Elektronen und Phosphor-Elektronenpaar zurückzuführen, die eine Addition elektrophiler Agentien nicht begünstigt. Gleiche Beobachtungen wurden auch zwischen $(C_6H_5)_2P-CH=CH_2$ und Brom festgestellt. Auch hier resultiert $(C_6H_5)_2P(Br_2)-CH=CH_2$, das ebenso äußerst hygroskopisch ist und mit Wasser unter Abspalten mit Bromwasserstoff das Diphenyl-vinyl-phosphinoxid [1] liefert. In beiden Dibromphosphoranen sind die charakteristischen Vinyl-Absorptionsbanden IR-spektroskopisch nachweisbar.

Die gegenüber Stickstoff ausgeprägteren nucleophilen Eigenschaften des Phosphors in **1** sind als Grund dafür anzusehen, daß mit Methyljodid sich das Diäthylamino-divinyl-methylphosphoniumjodid **4** bildet. Die Umsetzung verläuft in äther. Lösung exotherm unter Bildung eines weißen Quartärsalzes [2, 4], das durch Behandeln mit Natronlauge Diäthylamin und Divinylmethyl-phosphinoxid bildet.

$$\mathbf{4} + NaOH \xrightarrow{-NaJ} \{(C_2H_5)_2N-P(CH=CH_2)_2CH_3\}OH \downarrow (C_2H_5)_2NH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{P}}(CH=CH_2)_2. \quad (2)$$

Die leichte Spaltung der P—N-Bindung in Aminophosphinen durch Chlorwasserstoff wurde auch für **1** mit dem Ziel angewendet, um auf diesem Wege das Divinylchlorphosphin [5] zu gewinnen.

$$\mathbf{1} + 2\,HCl \rightarrow (CH_2=CH)_2PCl + [(C_2H_5)_2NH_2]Cl. \quad (3)$$

Entsprechende Versuche gemäß Gl. (3) in Äther bzw. Petroläther bei Temperaturen zwischen -5 und $0\,°C$ führen eindeutig zu Diäthylammoniumchlorid. Das hierbei zu erwartende $(CH_2=CH)_2PCl$ läßt sich weder durch Destillation noch Extraktionsversuche isolieren. Es resultiert offenbar eine Polymerverbindung, die sich selbst nach Behandeln mit Natronlauge oder Eisessig nicht verändert und sich ab $220\,°C$ unter Zersetzung braun färbt. Das Polymerprodukt von $(CH_2=CH)_2PCl$ ist anhand der Analysendaten nicht einheitlich zusammengesetzt und weist Phosphorgehalte zwischen 19,5 bis 22,0% sowie Chlorgehalte zwischen 11,3 bis 13,9% auf. Die Löslichkeitsverhältnisse von $(CH_2=CH)_2PCl$ sowie der hohe Zersetzungspunkt und die ν_{OH}-Banden des IR-Spektrums lassen auf ein höheres Molekulargewicht sowie teilweise Hydrolyse durch Wasser während der Aufarbeitung schließen.

Eine Spaltung der P—N-Bindung in **1** durch Lithiumalanat, wonach das Divinylphosphin entstehen sollte, ließ sich ebenfalls nicht realisieren, da die Komponenten unverändert zurückgewonnen wurden. Nach orientierten Versuchen läßt sich aber **2** durch $LiAlH_4$ reduktiv spalten. Hierbei gelang es nur, Diäthylamin eindeutig zu charakterisieren. Die Befunde der Reduktion mit $LiAlH_4$ unterstützen die allgemeinen Beobachtungen der Stabilität der P—N-Bindung [6] in **1** infolge Wechselwirkung des N-Elektronenpaares mit d-Bahnfunktionen des dreibindigen Phosphors.

Polymerisationsstudien an vinylsubstituierten P-Verbindungen beschränkten sich nach bisherigen Literaturangaben hauptsächlich auf entsprechende Phosphor-

säureester bzw. Phosphinoxide, wobei viskose Flüssigkeiten oder Gläser niedrigen Molekulargewichts entstehen [1, 7]. Eine Polymerisation von **1** und auch von Diphenyl-vinylphosphin in Lösungsmitteln oder ohne und unter UV-Bestrahlung bzw. in Gegenwart von Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN) oder Schwefelsäure bzw. $AlCl_3$ tritt auch nach längerer Reaktionsdauer nicht ein. Eine Lösungsmittel- bzw. Blockpolymerisation von **2** hingegen führt unter UV-Bestrahlung (Quecksilberniederdrucklampe) zu einem Polymerprodukt **B**, das ab 260 °C allmählich erweicht und in Lösungsmitteln, Alkalilauge und Säure unlöslich ist bzw. sich nicht verändert. **B** besitzt ein begrenztes Quellvermögen in Methylchlorid und Chloroform. Es ist nicht brennbar und verkohlt oberflächlich durch längere Flammeinwirkungen. Die Bildung von **B** verläuft nach einem radikalischen Mechanismus rasch und quantitativ. Vinyl-Absorptionsbanden sind in **B** IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar, was eine Vernetzung des Monomeren andeutet. Da **1** nicht, wohl aber **2**, einer Homopolymerisation unterliegt, ist auf die unterschiedliche Struktur beider Verbindungen zurückzuführen, wonach vermutlich durch Schwefel eine positive Polarisation des Phosphors eintritt, und daß die von induktiven Effekten kaum beeinflußten C=C-Doppelbindungen radikalischen Reaktionen zugänglich sind. Zum Vergleich wurde auch eine Lösungsmittel- und Block-Copolymerisation von Styrol und Diphenyl-vinylphosphin in Gegenwart von AIBN durchgeführt. Als Ergebnis dieser Versuche lassen sich hellgelbe Feststoffe mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2600 gewinnen. Die Copolymerisate enthalten 4 bis 6% Phosphor, was auf ein Mischungsverhältnis von Phosphin:Styrol = 1:5 schließen läßt. Die Copolymerisate beginnen ab 130 °C zu erweichen. Analoge Verhältnisse waren auch zwischen **1** und Styrol mit AIBN unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu beobachten.

Um weitere vinylsubstituierte, reaktionsfähige P-Derivate darzustellen, wurde Diphenyl-vinylphosphine mit Kalium in Dioxan umgesetzt, um auf diesem Wege das Kalium-phenyl-vinylphosphid zu gewinnen. Entsprechende Versuche verliefen jedoch ergebnislos, da als Reaktionsprodukt eindeutig Kaliumdiphenylphosphid resultiert. Letzteres wird nach Hydrolyse als Diphenylphosphin oder nach Umsatz mit Methyljodid als Diphenyl-dimethylphosphoniumjodid charakterisiert [8]. Als Ursache eines derartigen Spaltungsverlaufes ist sicher die stärkere Kopplung der π-Elektronen der Phenylgruppen mit dem P-Elektronenpaar anzusehen.

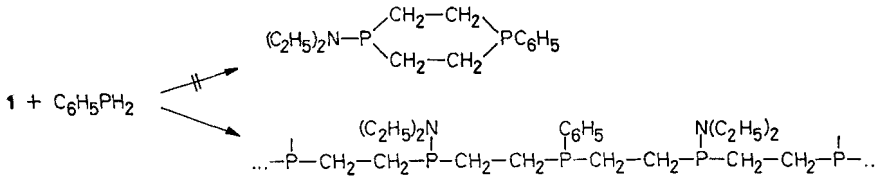
Die allgemein bekannte Reaktion, daß sich Diphenylphosphin an Vinylphosphin unter Bildung polytert. Phosphine addieren [9], wurde auch auf **1** übertragen. Aus äquimolaren Mengen von **1** und $(C_6H_5)_2PH$ erfolgt unter UV-Bestrahlung allmählich Umsetzung, wobei sich das Diäthylamino-vinyl-(äthylen-2-diphenylphosphino)-phosphin **5** bildet. **5** läßt sich jedoch nicht eindeutig isolieren, reagiert aber mit Schwefel zum entsprechenden P-sulfid. Letzteres ist auch aus **2** und $(C_6H_5)_2PH$ zugänglich. Die Monoadditionsprodukte (**5** und dessen P-sulfid) fallen in Form zähflüssiger Öle an und enthalten die charakteristischen Vinylabsorptionsbanden.

Eindeutiger verläuft die Umsetzung von **1** und $(C_6H_5)_2PH$ im Molverhältnis 1:2. Unter gleichen Bedingungen entsteht über ein viskoses Öl ein weißer Fest-

stoff, der das Diäthylamino-bis-(äthylen-2-diphenylphosphino)-phosphin **6** darstellt.

$$\mathbf{1} + 2\,HP(C_6H_5)_2 \rightarrow \underset{\mathbf{6}}{(C_2H_5)_2N-P[CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2]_2} \tag{4}$$

6 ist relativ luftbeständig und löst sich als tritert. Phosphin in organischen Lösungsmitteln. **6** zeigt im IR-Spektrum weder eine Vinyl- noch PH-Absorption. Das gleiche Resultat wird auch durch Umsatz der Komponenten im Mol.-Verh. von 1:3 erzielt. Hierbei läßt sich unumgesetztes Diphenylphosphin zurückgewinnen, was eine Spaltung der P—N-Bindung von **1** ausschließt. Auch hier läßt sich aus **6** mit Schwefel das entsprechende P-sulfid **7** gewinnen. **7** entsteht auch unmittelbar aus **2** und 2 Mol $(C_6H_5)_2PH$ bei 60 °C. **7** wird aus dem Reaktionsgemisch durch Behandeln mit Petroläther isoliert und zeigt die typische $\nu_{P=S}$-Valenzschwingungsbande bei 695 cm^{-1}. Die Wechselwirkung zwischen **1** und $(C_6H_5)_2PH$ wird katalytisch nicht wesentlich beschleunigt. Ein Katalysator für die Umsetzung mit **2** hat zu unterbleiben, da sonst vorrangig Homopolymerisation von **2** eintritt. Die Anlagerung von $(C_6H_5)_2PH$ an **2** entspricht einer Michael-Addition. Die radikalkatalysierte Umsetzung von **1** mit $C_6H_5PH_2$ führt sowohl in Lösung unter Einhalten des Verdünnungsprinzips als auch ohne Lösungsmittel nicht zum entsprechenden 1,4-Diphosphorinan, sondern im Sinne einer intermolekularen Addition zu einem Polymerprodukt.



(5)

Schließlich wird in diesem Zusammenhang noch Tri-n-butylzinnhydrid an **1** in verschiedenen Molverhältnissen addiert. Unter katalytischer Wirkung von AIBN reagiert **1** mit $HSnBu_3$ im Mol.-Verh. von 1:1 zum Diäthylamino-vinyl-(äthylent-2-tri-n-butylstannyl)-phosphin **8**. Daneben läßt sich aus dem Reaktionsansatz unverändertes **1** und Diadditionsprodukt **9** durch Destillation isolieren. **8** stellt eine farblose, hochsiedende und hydrolyseempfindliche viskose Flüssigkeit dar. Es besitzt die typischen $\nu_{CH=CH_2}$-Banden bei 1610, 3090 cm^{-1}. Die Absorption zwischen 1420—1480 cm^{-1} ist den Methylengruppen und die bei 1110 cm^{-1} der tert.- Amingruppierung zuzuordnen. Die Umsetzung von **1** mit $HSn(C_4H_9)_3$ im Mol.-Verh. von 1:2 sowie 1:3 führt unter gleichen Bedingungen eindeutig nur zu Diäthylamino-bis-(äthylen-2-tri-n-butylstannyl)-phosphin **9**.

$$\mathbf{1} + 2\,HSn(C_4H_9)_3 \rightarrow (C_2H_5)_2N-P[CH_2-CH_2-Sn(C_4H_9)_3]_2. \tag{6}$$

Auch hier führt überschüssiges Tributylstannan nicht zur Spaltung der P—N-Bindung von **1**. **9** ist gleich **8** auch farblos, ölig sowie hydrolyseempfindlich und löst sich in organischen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum von **9** enthält keine Vinylabsorptionsbanden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen werden in Argonatmosphäre durchgeführt.

Diäthylamino-divinyl-phosphin **1**. Zu einer auf −50°C gekühlten Lösung — Butanol Trockeneis — von 60 g $(C_2H_5)_2NPCl_2$ in 600 ml Äther läßt man unter kräftigem Rühren 0,8 Mol Vinyl-magnesiumchlorid in THF tropfen. Nach 5-stdg. Rühren und Abfiltrieren von $MgCl_2$ wird die Lösung i. Vak. fraktioniert destilliert. Ein vollständiges Einengen ist infolge überschüssiger Grignardlösung zu vermeiden. Ausb. 33 g (52,9% d. Th.); Sdp.$_3$ 34°C. **1** ist farblos, riecht unangenehm, ist luftempfindlich und löst sich in organischen Lösungsmitteln.

$C_8H_{16}NP$ (157,2) C: 60,73 (ber. 61,13); H: 9,95 (ber. 10,26); N: 8,12 (ber. 7,91); P: 19,44 (ber. 19,71)%.

Diäthylamino-divinyl-phosphinsulfid **2**. 7 g **1** und 1,4 g Schwefel werden in 50 ml Benzol 15 Min. unter Rückfluß gekocht und danach durch Destillation i. Vak. zu **2** aufgearbeitet. Ausb. 8 g (94,9%) d. Th.); Sdp.$_2$ 94°C. **2** ist hellgelb, riecht kampferartig, ist luftbeständig und löst sich in organischen Lösungsmitteln, nicht hingegen in Wasser.

$C_8H_{16}NPS$ (189,2) N: 7,36 (ber. 7,40); P: 16,29 (ber. 16,37); S: 17,20 (ber. 16,94)%.

Diäthylamino-divinyl-dibromo-phosphoran **3**. 5 g **1** werden in 80 ml Pentan unter Kühlen und kräftigem Rühren mit 5,1 g Brom in 40 ml Pentan versetzt, wobei sofort **3** als weißes und stark hydrolyseempfindliches Produkt ausfällt. **3** wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 9,2 g (91,2% d. Th.).

$C_8H_{16}NPBr_2$ (317,0) N: 4,10 (ber. 4,42); P: 9,58 (ber. 9,77)%.

Diphenyl-vinyl-dibromo-phosphoran. Analog **3** werden 11 g $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ mit 8,3 g Brom in 100 ml Äther umgesetzt. Die weiße Fällung wird abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 16,8 g (87,2% d. Th.).

$C_{14}H_{13}PBr_2$ (372,0) P: 8,25 (ber. 8,33); Br: 42,23 (ber. 42,96)%.

Diäthylamino-divinyl-methylphosphoniumjodid **4**. Aus 8 g **1** in 60 ml Äther und 8 g CH_3J bildet sich sofort **4**, das nach Filtrieren aus Dimethylformamid/Äther umgefällt wird. **4** löst sich in DMF und heißem Äthanol, nicht hingegen in Aceton, Chloroform, Methylenchlorid oder Benzol. Ausb. 13,2 g (86,7% d. Th.); Zers.-P. ab 243—245°C.

$C_9H_{19}NPJ$ (299,1) N: 4,49 (ber. 4,68); P: 10,12 (ber. 10,35); J: 41,94 (ber. 42,42)%.

Spaltung von **1** mit HCl. In eine Lösung von 19 g **1** in 150 ml Äther leitet man unter Rühren bei etwa 0°C getrockneten Chlorwasserstoff. Das gebildete $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ vom Zers.-P. 224°C wird abfiltriert. Die Lösung wird vollständig eingeengt, wobei ein Feststoff anfällt, der sich ab 220°C zersetzt. Die Analysenergebnisse wiederholter Ansätze sind nicht einheitlich; P: 19,50—22,00; Cl: 11,30—13,90%.

Polymerisation von **2**. a) in Lösung: In einem Quarzkolben werden 5 g **2** in 50 ml Heptan unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Nach 2—3 Stunden hat sich ein hellgelbes Polymerisat **B** gebildet. **B** wird abfiltriert, 2 ml mit 20 ml Heptan gewaschen und i. Vak. getrocknet. **B** löst sich weder in Wasser oder Alkohol noch in organischen Lösungsmitteln und zeigt in CH_2Cl_2 langsames, in $CHCl_3$ rasches Quellvermögen. Ausb. 2,7 g (54,0% d. Th.); Schmp. ab 255°C.

b) ohne Lösungsmittel: Wie zuvor, bestrahlt man 5 g **2** bei 60°C. Nach kurzer Zeit hat sich **B** gebildet, das man nach Zugabe von 80 ml Heptan zerkleinert und wie üblich isoliert. Ausb. 4,8 g (96,0% d. Th.).

$C_8H_{16}NPS$ (189,2) N: 7,55; 6,95 (ber. 7,40); P: 16,12; 16,48 (ber. 16,37)%.

Lösungsmittelcopolymerisation von $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$ und Styrol. Zu 7 g $(C_6H_5)_2P{-}CH{=}CH_2$, 0,31 g AIBN in 50 ml Heptan läßt man unter Rühren bei 100°C 3,4 g Styrol tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 3 bis 4 Tage bei 100°C gerührt. Es entsteht allmählich ein hellgelber Feststoff, den man abfiltriert und dreimal aus Methanol/Äther umfällt. Das weiße Copolymerisat erweicht ab 130°C, löst sich in Äther, $CHCl_2$, $CHCl_3$, warmen Essigsäureäthylester, ist unlöslich in Wasser, Methanol und Heptan. Ausb. 1,3 g (12,0% d. Th.).

Mol.-Gew. 2600 (kryoskop. in Benzol) P: 4,10; C: 88,33; H: 7,87%.

Blockcopolymerisation von Styrol mit $(C_6H_5)_2P-CH=CH_2$. Wie zuvor, werden 12 g $(C_6H_5)_2P-CH=CH_2$ bei 100 °C unter Rühren mit 5,9 g Styrol und 0,36 g AIBN versetzt. Das Reaktionsgemisch behandelt man 4 Tage bei 100 °C, versetzt das zähflüssige Öl mit 80 ml Äther, wobei ein Feststoff entsteht. Er wird abfiltriert und viermal aus $CHCl_3$/Heptan umgefällt. Ausb. 3,6 g (20% d. Th.). Erweichungspunkt zwischen 110—135 °C. Das Copolymerisat löst sich gut in Benzol, $CHCl_2$, $CHCl_3$, Essigsäureäthylester, nicht hingegen in Wasser, Methanol, Äther und Heptan. Das mittlere Mol.-Gew. beträgt 3400; P: 6,20; C: 87,53; H: 6,88%.

Diäthylamino-vinyl-(äthylen-2-diphenylphosphino)-phosphin **5**. 3 g **1** und 3,6 g $(C_6H_5)_2PH$ (Mol.-Verh. 1:1) werden 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren nicht umgesetzter Ausgangsprodukte i. Vak. bleitb **5** als nicht unzersetzt destillierbares Öl zurück. Es reagiert mit Schwefel zum entsprechenden festen, hellgelben P-sulfid, das sich ebenfalls aus 3 g **2** und 3 g $(C_6H_5)_2PH$ nach üblicher Behandlung und Aufarbeitung bildet. Die Analysendaten weichen von den theoretischen ab.

Diäthylamino-bis-(äthylen-2-diphenylphosphino)-phosphin **6**. 3,8 g **1** und 9,5 g Diphenylphosphin werden 80 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei zunächst ein dünnes, später zähflüssiges Öl und schließlich festes **6** entsteht. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wird **6** abfiltriert, dreimal mit je 40 ml Petroläther (Sdp. 50—60 °C) gewaschen und durch 30 Min. Erhitzen i. Vak. auf dem Wasserbad von Fremdstoffen befreit. Aus der Schmelze kristallisiert **6** in Form weißer Nadeln. Ausb. 7,2 g (56,0% d. Th.), Schmp. 49 °C. **6** löst sich gut in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform oder Essigsäureäthylester, schwer in Äthanol und nicht in Wasser. In Lösung ist **6** luftempfindlich, fest hingegen nicht.

$C_{32}H_{42}NP_3$ (533,6) C: 72,61 (ber. 72,03); H: 7,87 (ber. 7,94); N: 2,75 (ber. 2,62); P: 17,38 (ber. 17,42)%.

Diäthylamino-bis-(äthylen-2-diphenylphosphino)-phosphinsulfid **7**. 3,5 g **2** und 7 g Diphenylphosphin werden 70 Stdn. unter Rühren auf 60 °C erwärmt. **7** wird analog **6** abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Petroläther (Sdp. 50—60 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6,4 g (61,6% d. Th.); Schmp. 88—90 °C, Löslichkeit analog **6**.

$C_{32}H_{42}NP_3S$ (565,6) C: 68,01 (ber. 67,94); H: 6,87 (ber. 7,48); N: 2,23 (ber. 2,47); P: 16,43 (ber. 16,43)%.

Umsetzung **1** mit $C_6H_5PH_2$. Eine Mischung von 8 g **1** und 5,6 g $C_6H_5PH_2$ werden 3—4 Tage im Quarzrohr mit UV-Licht bestrahlt. Es entsteht ein glasartiges, farbloses Polymerprodukt, das sich ab 140 °C erweicht, in $CHCl_3$ allmählich auflöst und in Äthanol sowie CH_2Cl_2 quillt. Der uneinheitliche Feststoff zeigt variierende Analysendaten. C: 60,0—61,0; H: 8,5—8,8; N: 3,8—4,6; P: 24,0—28,1%.

Diäthylamino-bis-(äthylen-2-tributylstannyl)-phosphin **9**. 3,5 g **1**, 19,5 g Tri-n-butylzinnhydrid und 0,4 g Azo-bis-(isobuttersäurenitril) werden 60 Stdn. analog **7** auf 50 °C erwärmt. Das ölige Reaktionsprodukt wird i. Vak. fraktioniert destilliert, wobei zunächst etwa 6,5 g $(n\text{-}C_4H_9)_3SnH$ und bei 0,15 Torr zwischen 215—218 °C 11,4 g **8** (69,3% d. Th.) übergehen. **9** gleicht in seiner Löslichkeit **6** und ist hydrolyseempfindlich.

$C_{32}H_{72}NPSn_2$ (739,3) C: 51,73 (ber. 51,98); H: 9,55 (ber. 9,82); N: 1,76 (ber. 1,89); P: 4,10 (ber. 4,19); Sn: 31,68 (ber. 32,11)%.

Diäthylamino-vinyl-(äthylen-2-tri-n-butylstannyl)-phosphin **8**. Analog **9** werden 6 g **1**, 11,1 g Tri-n-butylzinnhydrid und 0,3 g Azo-bis-isobuttersäurenitril umgesetzt. Durch Destillation werden 1,8 g **1**, 4,5 g **8** und 7,2 g **9** erhalten. **8** repräsentiert eine farblose, ölige Flüssigkeit, die hydrolyseempfindlich ist und die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **6** aufweist.

$C_{20}H_{44}NPSn$ (448,2) C: 53,71 (ber. 53,59); H: 9,99 (ber. 9,90); N: 2,95 (ber. 3,11); P: 6,58 (ber. 6,91); Sn: 26,12 (ber. 26,48)%.

Literatur

[1] K. Darrell u. G. B. Butler, J. Org. Chem. **26**, 2537 (1961).
[2] K. Issleib u. W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).
[3] H. E. Ramsden, J. Org. Chem. **22**, 1602 (1957).
[4] A. B. Burg u. P. J. Slota jr., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).
[5] H. E. Ramsden, US-Pat. 3160666 (1964).
[6] A. H. Cowley u. J. R. Schweiger, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4179; (1973); E. L. Muetterties, Accounts Chem. Res. **3**, 266 (1970).
[7] R. M. Pike u. R. A. Cohen, J. Polymer. Sci. **44**, 531 (1960); R. Rabinowitz u. J. Pellon, J. Org. Chem. **26**, 4623 (1961).
[8] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).
[9] R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4158 (1971).

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. Issleib und Dr. H. Becker, Sektion Chemie d. Univ., DDR-402 Halle/S., Weinbergweg 16

Chefredakteur: Professor Dr. Dr. h. c. Günther Rienäcker, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5.
Anzeigen Inland: DEWAG-Werbung Leipzig, DDR-701 Leipzig, Brühl 34–40, Ruf 79740. Ausland: Interwerbung GmbH, DDR-104 Berlin, Tucholskystr. 40, Ruf 2825196.
Für die Anzeigenpreise gelten die Festlegungen gemäß Preiskatalog Nr. 286/1 vom 1. 7. 1975.
Verlag Johann Ambrosius Barth, DDR-701 Leipzig, Salomonstraße 18b, Ruf 295245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR.
Druck: VEB Druckhaus Köthen, DDR-437 Köthen
Printed in the German Democratic Republic
AN (EDV) 75410