

# Beiträge zur Chemie des Phosphors, 228 [1]

## Funktionalisierte Diphosphane als Synthesebausteine:

### **LiH(*t*-BuP)<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>(*t*-BuP)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>2</sub>, (*i*-PrP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 228 [1]

Functionalized Diphosphanes as Synthetic Building Blocks:

LiH(*t*-BuP)<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>(*t*-BuP)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>2</sub>, (*i*-PrP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Marianne Baudler\*, Helmut Tschäbunin, Horst Suchomel, Jürgen Hasenbach

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Z. Naturforsch. **49b**, 773–777 (1994); eingegangen am 28. März 1994

Diphosphanes, 1-Lithium-2-hydrogen-1,2-di-*tert*-butyldiphosphide,  
1,2-Dilithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphide, 1,2-Dipotassium-1,2-diisopropylidiphosphide,  
1,2-Dichloro-1,2-diisopropylidiphosphane

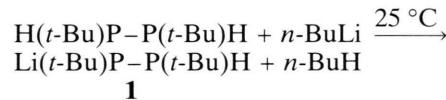
1-Lithium-2-hydrogen-1,2-di-*tert*-butyldiphosphide (**1**) and 1,2-dilithium-1,2-di-*tert*-butyl-diphosphide (**2**) have been synthesized by the metalation of 1,2-di-*tert*-butyldiphosphane with *n*-butyllithium. 1,2-Dipotassium-1,2-diisopropylidiphosphide (**3**) and 1,2-dichloro-1,2-diisopropylidiphosphane (**4**) were obtained by the degradation of a mixture of isopropylcyclophosphanes (*i*-PrP)<sub>3,4</sub> by potassium and phosphorus(V) chloride, respectively. The compounds **1–4** are easily accessible starting materials for the synthesis of open-chain and cyclic *tert*-butyl- or isopropylphosphanes. The <sup>31</sup>P NMR parameters of **1–4** as well as of the triphosphide K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>3</sub> and the tetraphosphide K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>4</sub> are reported.

Zur Synthese von kettenförmigen oder cyclischen Organylphosphanen mit P–P-Bindungen im Molekül sind funktionalisierte Organyldiphosphane als Ausgangsverbindungen von Interesse. Besondere Bedeutung haben in diesem Zusammenhang neben trimethylsilyl-substituierten Diphosphanen, wie Me<sub>3</sub>Si(Ph)P–P(Ph)SiMe<sub>3</sub> [2, 3], die Verbindungsklassen der 1,2-Dialkalimetall-1,2-diorganyl-diphosphide und der 1,2-Dihalogen-1,2-diorganyl-diphosphane. Als entsprechende Diphosphide sind in der Literatur die Phenylverbindungen M<sup>I</sup>(Ph)P–P(Ph)M<sup>I</sup> (M<sup>I</sup> = Li [4–6], Na [7, 8], K [5] und die Alkylderivate K(R)P–P(R)K (R = Et [9, 10], *t*-Bu [11]) beschrieben. Von den Halogen-substituierten Diphosphanen sind die Phenylverbindungen X(Ph)P–P(Ph)X (X = Br [12], I [13]) und die *tert*-Butylderivate X(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)X (X = Cl [14, 15], Br [14], I [14]) bekannt. Da sich zur präparativen Gewinnung und spektroskopischen Charakterisierung von phosphorreichen Organylphosphanen die *tert*-

butyl- und isopropyl-substituierten Verbindungen als besonders geeignet erwiesen haben [16], war es wünschenswert, die Palette der als Synthesebausteine verwendbaren Organyldiphosphane mit R = *t*-Bu und *i*-Pr zu erweitern. In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung und Eigenschaften der neuen funktionalisierten Diphosphane 1-Lithium-2-hydrogen-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**1**), 1,2-Dilithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**2**), 1,2-Dikalium-1,2-diisopropylidiphosphid (**3**) und 1,2-Dichlor-1,2-diisopropylidiphosphane (**4**) berichtet.

### **Li(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)H (1) und Li(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)Li (2)**

1-Lithium-2-hydrogen-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**1**) ist durch Metallierung von 1,2-Di-*tert*-butyl-diphosphane [17] mit *n*-Butyllithium in polaren oder unpolaren Solventien erhältlich. Bei Raumtemperatur



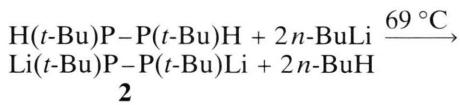
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.  
0932–0776/94/0600–0773 \$ 06.00  
© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen

wird auch bei Anwendung eines Überschusses von *n*-BuLi ausschließlich das Monolithiumsalz **1** gebildet. Wird die Metallierung in Diethylether oder

Tetrahydrofuran durchgeführt, so läßt sich **1** anschließend aus der Reaktionslösung weder durch Abkühlen noch durch Zugabe von *n*-Pentan abscheiden, was auf die Bildung von Lösungsmitteladdukten zurückzuführen sein dürfte. Bei Umsetzung in *n*-Pentan fällt **1** dagegen als gelblicher Feststoff aus und kann lösungsmittelfrei isoliert werden.

Das Monolithiumsalz **1** ist im trockenen Zustand ein beigefarbenes, an der Luft pyrophores Pulver, das in polaren Solventien leicht löslich, aber unlöslich in unpolaren Solventien ist. Beim Erwärmen unter Luftausschluß tritt oberhalb 220 °C Zersetzung unter Braunfärbung ein. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist **1** durch ein AB-System mit  $\delta_{\text{A}} = -14,9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -68,4$  und  $J_{\text{AB}} = -288,5$  Hz (in THF, 27 °C) charakterisiert. Bei Nichtentkopplung der Protonen werden die Tieffeld-Signale des P<sub>A</sub>-Atoms durch direkte P,H-Kopplung dublettiert ( $^1\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = +198$  Hz) und alle Linien des AB-Systems durch long-range-Kopplung mit den *tert*-Butylgruppen aufgespalten, so daß insgesamt sechs Dezets beobachtbar sind.

Die in der Literatur beschriebenen Dialkalimetall-diorganyldiphosphide M<sup>I</sup>(R)P–P(R)M<sup>I</sup> sind ausnahmslos durch Ringspaltung von Organyl-cyclophosphanen (PR)<sub>n</sub> ( $n = 5, 4$ ) mit Alkalimetallen erhalten worden [5–11]. Für den Abbau des kinetisch sehr beständigen Tetra-*tert*-butylcyclo-tetraphosphans bis zum 1,2-Dilithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**2**) ist die Nucleophilie von metallischem Lithium jedoch zu gering. Verbindung **2** kann aber durch Metallierung von 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan mit *n*-Butyllithium bei erhöhter Temperatur gewonnen werden. Um dabei eine partielle Zersetzung des eingesetzten



Diphosphans auszuschließen, wird dieses zu einer siedenden Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Bei dieser Reaktionsführung kann **2** nach Einengen und Abkühlen auf –30 °C frei von phosphorhaltigen Nebenprodukten erhalten werden. Ein nucleophiler Angriff der P–P-Bindung findet unter den Reaktionsbedingungen auch bei Überschuß von *n*-BuLi nicht statt.

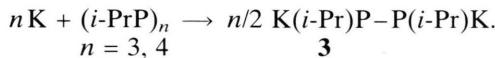
Die Dilithiumverbindung **2** ist ein schwach gelber, an der Luft selbstentzündlicher Feststoff, der

unter Schutzgas bei Raumtemperatur unzersetzt aufbewahrt werden kann. Im geschlossenen Gefäß tritt oberhalb 240 °C Zersetzung unter Braunfärbung ein. Frisch hergestelltes **2** bleibt im Gegensatz zu dem entsprechenden Kaliumsalz [11] in *n*-Hexan längere Zeit in beträchtlichen Konzentrationen gelöst (bis zu 0,7 mol/l bei –78 °C), so daß es für homogene Synthesen in Lösung geeignet ist. Mit Wasser im Überschuß findet bei Raumtemperatur eine quantitative Rückbildung von 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan statt. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **2** ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = -99,4$  (in *n*-Hexan, 20 °C), das in Tetrahydrofuran aufgrund der Bildung eines Lösungsmitteladduktes nach tieferem Feld verschoben wird.

### K(i-Pr)P–P(i-Pr)K (3)

Während die Dikalium-dialkyldiphosphide K(Et)P–P(Et)K [9, 10] und K(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)K [11] durch Spaltung der entsprechenden Alkylcyclophosphanen mit Kalium erhältlich sind, ist über das reaktive Verhalten der Isopropylcyclophosphanen (*i*-PrP)<sub>3</sub> [18] und (*i*-PrP)<sub>4</sub> [19, 20] gegenüber Metallen bislang nichts bekannt. Diesbezügliche Versuche zeigten, daß die relativ stabile Dreiringverbindung (*i*-PrP)<sub>3</sub> beim Rühren mit Kalium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bereits innerhalb weniger Minuten quantitativ in die Vierringverbindung (*i*-PrP)<sub>4</sub> umgelagert wird, so daß als Edukt das leicht zugängliche Oligomerengemisch (*i*-PrP)<sub>3,4</sub> [18] einsetzbar ist. In konzentrierter THF-Lösung entsteht im Reaktandenverhältnis *i*-PrP:K  $\leq 2:1$  bei Raumtemperatur als einziges Spaltprodukt das schwerlösliche Tetraphosphid K(*i*-PrP)<sub>4</sub>K, das nach Trocknen im Hochvakuum lösungsmittelfrei als zitronengelbes Pulver erhältlich und im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AA'BB'-System mit folgenden Parametern charakterisiert ist:  $\delta_{\text{A,A'}} = -0,5$ ,  $\delta_{\text{B,B'}} = -78,0$ ,  $J_{\text{AB,A'B'}} = -334,7$  Hz,  $J_{\text{AB',A'B}} = -2,5$  Hz,  $J_{\text{AA'}} = -281,9$  Hz,  $J_{\text{BB'}} = +121,2$  Hz (in THF, –30 °C) [21]. In siedendem Tetrahydrofuran wird im Verhältnis *i*-PrP:K = 1,2:1 innerhalb von 7–10 d als Hauptprodukt das Triphosphid K(*i*-PrP)<sub>3</sub>K gebildet, das aber bislang nicht rein isoliert werden konnte; es gibt sich im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AB<sub>2</sub>-System mit  $\delta_{\text{A}} = -13,5$ ,  $\delta_{\text{B}} = -64,7$  und  $J_{\text{AB}} = -269,0$  Hz (in

THF, 10 °C) zu erkennen [21]. Bei weiterer Erhöhung des Kaliumanteils und Umsetzung im Verhältnis *i*-PrP:K  $\leq$  1:1 erfolgt schließlich ein weitgehender Abbau der längerkettigen Phosphide zum Diphosphid **3** gemäß der Bruttogleichung



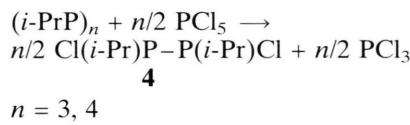
Wie die Untersuchungen zeigten, erfordert dabei die Bildung von **3** aus reinem (*i*-PrP)<sub>4</sub> wesentlich längere Reaktionszeiten als aus dem Oligomerengemisch (*i*-PrP)<sub>3,4</sub> [18]. Eine Verkürzung der Reaktionszeit wird außerdem durch hohe Anfangskonzentration des Cyclophosphans (*ca.* 1,5 g (*i*-PrP)<sub>3,4</sub>/10 ml THF) und Anwendung eines Kaliumüberschusses (20%) erreicht. Auf diese Weise lässt sich nach 20 h ein Phosphidgemisch aus etwa 85 Mol-% **3**, 10% K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>3</sub> und 5% KH(*i*-PrP) gewinnen, aus dem nach Filtration und Abkühlen auf -30 °C das Solvensaddukt K<sub>2</sub>(*i*-PrP)<sub>2</sub>×2 THF auskristallisiert. Durch Trocknen im Hochvakuum wird lösungsmittelfreies **3** erhalten.

$K_2(i\text{-PrP})_2 \times 2$  THF bildet klare, gelbe Kristalle, die an der Luft kurzzeitig beständig und in Tetrahydrofuran mäßig löslich sind. Die Lösungen sind extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich; bei Zutritt von Feuchtigkeit tritt die Bildung von  $K(i\text{-Pr})\text{P}(\text{P}(i\text{-Pr})\text{H})$  und anschließend von  $\text{H}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{P}(i\text{-Pr})\text{H})$  ein. Das solvensfreie Diphosphid **3** ist ein gelborangefarbenes, an der Luft pyrophores Pulver, das in Tetrahydrofuran nur sehr wenig löslich und in anderen Solventien praktisch unlöslich ist. Die Zusammensetzung beider Substanzen wurde durch Elementaranalyse belegt. Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle (gesättigt in THF, 29 °C) weist ein Singulett bei  $\delta = -45,5$  auf, dessen Lage mit dem Vorliegen eines Lösungsmitteladduktes (s. unter **2**) in Einklang steht.

**Cl(*i*-Pr)P-P(*i*-Pr)Cl (4)**

Ähnlich wie mit Alkalimetallen reagieren Organyl-cyclophosphane auch mit Halogenen unter Öffnung des  $P_n$ -Ringes und Abbau der zunächst gebildeten längerkettigen Halogenierungsprodukte [12–14]. Für die Darstellung von 1,2-Dichlor-1,2-diisopropylidiphosphan (**4**) kann als Ausgangssubstanz wiederum das Oligomerengemisch (*i*-PrP)<sub>3,4</sub> [18] eingesetzt werden. Mit Phosphor(V)-chlorid findet in Diethylether zwischen

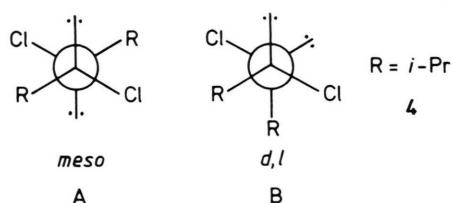
-78 °C und Raumtemperatur die Bildung von **4** gemäß der Bruttogleichung



statt; neben den Hauptprodukten liegen noch etwas  $(i\text{-PrP})_{3,4}$  und  $i\text{-PrPCl}_2$  vor. Auch bei Anwendung von  $\text{PCl}_5$  im Unterschub ist kein Tetraphosphoran  $\text{Cl}(i\text{-PrP})_4\text{Cl}$  und nur gelegentlich etwas Triphosphoran  $\text{Cl}(i\text{-PrP})_3\text{Cl}$  nachweisbar. Offensichtlich reagieren diese langerkettigen Dichlorisopropylphosphane merklich schneller mit dem Chlorierungsmittel als das Cyclophosphangemisch  $(i\text{-PrP})_{3,4}$ . Verbindung **4** kann aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation im Hochvakuum analysenrein abgetrennt werden.

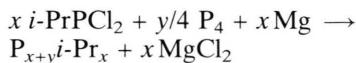
1,2-Dichlor-1,2-diisopropylidiphosphan (**4**) ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit (Sdp. 49 °C/ $5 \times 10^{-3}$  Torr), die unter Schutzgas bei -78 °C längere Zeit beständig ist. Sie löst sich sehr gut in organischen Solventien, doch findet in Lösung – ebenso wie beim Erwärmen – zunehmende Disproportionierung unter Bildung von *i*-PrPCl<sub>2</sub>, (*i*-PrP)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub> sowie mono- und polycyclischen Isopropylphosphanen statt. An der Luft tritt bei kleinen Mengen starke Erwärmung und Rauchentwicklung, bei größeren Mengen oder in Kontakt mit Zellstoff spontane Selbstentzündung ein.

Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt zwei nahezu intensitätsgleiche Singulets bei  $\delta = +109,0$  und  $+104,7$  (in  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ), die den beiden möglichen Konfigurationsisomeren entsprechen. Die Zuordnung der betreffenden Signale zu der *d,1*- und *meso*-Form sowie die Bestimmung der jeweils bevorzugten Konformere – grundsätzlich sind insgesamt sechs Rotamere möglich – ergibt sich aus einer Abschätzung der relativen Konformationsenergien. Nach den Befunden bei der analogen *tert*-Butylverbindung [15] sind dabei vor allem die gegenseitige Abstoßung der elektro-



negativen Cl-Atome und deren bevorzugte *gauche*-Anordnung zum freien Elektronenpaar am  $\beta$ -Phosphoratom [22] zu berücksichtigen. Dementsprechend sollte – wie bei  $\text{Cl}(t\text{-Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{-Bu})\text{Cl}$  [15] – das Hochfeld-Isomer der *meso*-Form in der Konformation A und das Tieffeld-Isomer der *d,l*-Form in der Konformation B zuzuordnen sein. Beide Diastereomere liegen bereits unterhalb Raumtemperatur im Gleichgewichtszustand nebeneinander vor.

Einer der effektivsten Darstellungswege für polycyclische Isopropylphosphane ist die Enthalogenierung von Dichlor(isopropyl)phosphan mit Magnesium in Gegenwart von weißem Phosphor [16]:



Es stellte sich die Frage, ob durch Verwendung von **4** anstelle von  $i\text{-PrPCl}_2$  möglicherweise bevorzugt höheralkylierte Polycyclophosphane mit geradzahliger Anzahl von Isopropylsubstituenten gebildet werden. Wie vergleichende Untersuchungen mit  $i\text{-PrPCl}_2$  und **4** unter weitgehend gleichen Reaktionsbedingungen zeigten, ist dies tatsächlich der Fall. Die massenspektrometrisch ermittelte Produktpalette ist zwar bei beiden Enthalogenierungsreaktionen qualitativ identisch, weist aber hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung deutliche Unterschiede auf. So wird im Fall von **4** eine merkliche Abnahme der Anteile von  $\text{P}_7i\text{-Pr}_5$ ,  $\text{P}_7i\text{-Pr}_3$  und  $\text{P}_9i\text{-Pr}_3$  sowie eine Zunahme der Anteile von  $\text{P}_{12}i\text{-Pr}_8$ ,  $\text{P}_{15}i\text{-Pr}_9$  und vor allem von  $\text{P}_{8}i\text{-Pr}_6$  beobachtet. Offensichtlich verläuft die Enthalogenierung von **4** primär unter Erhalt der P–P-Bindung, die aber bei der erhöhten Reaktionstemperatur aufgrund der thermischen Labilität von **4** zunehmend gespalten wird.

### Schlußbemerkung

Mit den Verbindungen **1–4** konnten vier neue funktionalisierte Organyldiphosphane hergestellt werden, die als leicht zugängliche Synthesesteine für die Gewinnung von kettenförmigen und cyclischen *tert*-Butyl- oder Isopropylphosphanen mit P–P-Bindungen im Molekül geeignet sind.

### Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre

von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit dem Bruker-Kernresonanzspektrometer WP 60 und Raman-Spektren mit dem Gerät U 1000 der Fa. Instruments S.A. mit Krypton-Laser Innova 90 der Fa. Coherent aufgenommen.

### 1-Lithium-2-hydrogen-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**1**)

Zu einer Lösung von 3,06 g (17,2 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan [17] in 20 ml *n*-Pentan werden bei R.T. (25 °C) unter Röhren innerhalb von 2 min 10,9 ml (17,2 mmol) einer 1,58 M-Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan getropft. Die anfangs schwach gelbe Lösung (Färbung verursacht durch *n*-BuLi) wird nach etwa 4 min intensiv gelb. Kurz darauf beginnt das Reaktionsgemisch zu sieden, und es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach 30 min weiteren Röhrens wird abfiltriert und der Feststoff zehnmal mit je 10 ml Pentan gewaschen (zur Entfernung geringer Mengen  $(t\text{-BuP})_4$ ). Mehrständiges Trocknen bei  $10^{-2}$  Torr ergibt 2,62 g (83%) **1**;  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reinheit 100%.

### 1,2-Dilithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (**2**)

Zu 20,0 ml (33,0 mmol) einer 1,65 M-Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan werden in der Siedehitze unter Röhren innerhalb von 60 s 2,94 g (16,5 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan getropft. In exothermer Reaktion färbt sich die Lösung gelb. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 30 min nachgerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte läßt man einige Zeit bei –30 °C stehen. Der abgeschiedene Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan (–30 °C) gewaschen und bei  $10^{-2}$  Torr getrocknet; Ausbeute 2,54 g (81%) **2**;  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reinheit 100%.

### 1,2-Dikalium-1,2-diisopropyldiphosphid (**3**)

3,0 g ( $i\text{-PrP})_{3,4}$  [18] (entsprechend 41,0 mmol  $i\text{-PrP}$ ) werden mit 1,93 g (49,4 mg-atom) Kalium in 20 ml Tetrahydrofuran unter starkem Röhren 18 h zum Sieden erhitzt. Anschließend filtriert man bei R.T. von überschüssigem Kalium und dem gebildeten dunkelgrünen Niederschlag ab und läßt zur Kristallisation 7 d bei –30 °C stehen. Die abgeschiedenen gelben Kristalle werden in der Kälte abfiltriert, mit 5 ml Tetrahydrofuran (–30 °C) gewaschen und dann in etwa 20 ml hei-

ßem Tetrahydrofuran aufgenommen. Aus der tiefroten Lösung bilden sich nach 48 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erneut Kristalle, die kalt filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und 1 min bei 15 Torr getrocknet werden; Ausbeute 3,3 g (43%, bezogen auf *i*-PrP) reines  $\text{K}_2(\text{i-PrP})_2 \times 2\text{ THF}$ .



Ber. C 45,38 H 8,16 K 21,10 P 16,72%,  
Gef. C 45,41 H 7,53 K 21,09 P 17,00%.

Zur Gewinnung von lösungsmittelfreiem **3** wird das Solvensaddukt etwa 2 h bei  $10^{-3}$  Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; dabei zerfallen die Kristalle in ein gelborangefarbenes Pulver.



Ber. C 31,84 H 6,24 K 34,55 P 27,37%,  
Gef. C 31,89 H 5,97 K 34,54 P 27,33%.

### 1,2-Dichlor-1,2-diisopropylidiphosphan (**4**)

13,5 g (*i*-PrP)<sub>3,4</sub> (entsprechend 182,4 mmol *i*-PrP) in 300 ml Diethylether werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter starkem Rühren mit 23,6 g (113,3 mmol)

Phosphor(V)-chlorid versetzt. Man lässt dann langsam auf R.T. erwärmen und röhrt bis zum Erhalt einer klaren Lösung nach (ca. 2 h). Nach Abziehen der leicht flüchtigen Bestandteile ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{PCl}_3$ , *i*-PrPCl<sub>2</sub>) wird der hellgelbe Rückstand bei  $5 \times 10^{-3}$  Torr über eine Zincke-Apparatur mit Spinne destilliert, wobei das Wasserbad des Destillationskolbens nicht über  $60^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird. Die bei  $49^{\circ}\text{C}$  übergehende Fraktion besteht aus reinem (*i*-PrPCl)<sub>2</sub> (**4**); Ausbeute 8,89 g (45%, bezogen auf *i*-PrP) [23].



Ber. C 32,90 H 6,44 Cl 32,37 P 28,28%,  
Gef. C 32,80 H 6,46 Cl 32,35 P 28,26%.

Raman (<550 cm<sup>-1</sup>, Krypton, 647,1 nm): 123 m, 166 m, 180 w, 211 m, 223 s, 276 s, 313 s, 367 m, 402 vs, 440 s, 483 vs, 507 s, 517 m cm<sup>-1</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- 
- [1] 227. Mitt.: M. Baudler, B. Wingert, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1977 (1993).
  - [2] M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, Chem. Ber. **106**, 3962 (1973).
  - [3] M. Baudler, B. Carlssohn, B. Kloth, D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 67 (1977).
  - [4] P. R. Bloomfield, K. Parvin, Chem. Ind. (London) **1959**, 541.
  - [5] K. Issleib, K. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).
  - [6] K. Issleib, F. Krech, J. Prakt. Chem. **311**, 463 (1969).
  - [7] W. Kuchen, H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).
  - [8] J. W. B. Reesor, G. F. Wright, J. Org. Chem. **22**, 385 (1957).
  - [9] K. Issleib, K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).
  - [10] E. Fluck, K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. **339**, 274 (1965).
  - [11] M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 169 (1978).
  - [12] M. Baudler, O. Gehlen, K. Kipker, P. Backes, Z. Naturforsch. **22b**, 1354 (1967).
  - [13] H. Hoffmann, R. Grünwald, Chem. Ber. **94**, 186 (1961).
  - [14] M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **480**, 129 (1981).
  - [15] M. Baudler, J. Hellmann, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 11 (1982).
  - [16] Übersichten: a) M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982); b) M. Baudler, Angew. Chem. **99**, 429 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 419 (1987); c) M. Baudler, K. Glinka, Chem. Rev. **93**, 1623 (1993).
  - [17] M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, Chem. Ber. **115**, 1739 (1982).
  - [18] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **498**, 57 (1983).
  - [19] W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2462 (1963).
  - [20] L. R. Smith, J. L. Mills, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3852 (1976).
  - [21] H. Suchomel, Dissertation, Köln (1981).
  - [22] S. Wolfe, Acc. Chem. Res. **5**, 102 (1972).
  - [23] Weitere Angaben siehe J. Hasenbach, Dissertation, Köln (1989).