

Einfache photochemische Synthese von Benzylphosphanen

Facile Photochemical Synthesis of Benzylphosphines

Gerhard Müller*, Martin Waldkircher, Martin Winkler

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560–M723, D-78434 Konstanz

Z. Naturforsch. **49b**, 1606–1614 (1994); eingegangen am 16. Mai 1994

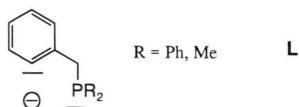
Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Benzylphosphines, Photochemical Synthesis

Facile large-scale synthesis of the benzyl-dibromo-phosphines $\text{R}(\text{PBr}_2)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$, 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) is accomplished by the photochemical reaction of toluene, mesitylene, and 2-bromotoluene, respectively, with PBr_3 in the absence of solvent. If the reactions are carried out up to 50% completion the amount of by-products formed is remarkably low, rarely exceeding 10% of the total amount of products formed. The selectivity of the photoreaction may be improved up to 98% if it is carried out in a modified Soxhlet apparatus which allows the predominant irradiation of only the starting materials. The apparent limitations imposed by the low turnovers required to achieve good product selectivity are by far outweighed by the large amounts of desired products formed in a short period of time and by the easy recovery of unreacted starting material by distillation. Thus in the case of 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBr}_2$, in a typical run 94 g (261 mmol) of product may be isolated after 2.5 h of irradiation of 970 mmol of 2- $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ and 1.39 mol of PBr_3 . In this case the turnover is 32%, the isolated yield 27%, and the by-product 2-methylphenyl-dibromo-phosphine only amounts to less than 2%. The benzyl-dibromo-phosphines are easily methylated with two equivalents of MeMgCl to give the respective benzyl-dimethyl-phosphines in 79–93% yield. Tertiary benzylphosphines MePRR' ($\text{R} = 2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$; $\text{R} = \text{R}' = 2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) are obtained in easy one-pot syntheses by consecutive reactions of 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBr}_2$ with $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ and MeMgCl , and with 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgBr}$ and MeMgCl , respectively.

Einleitung

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit der Komplexchemie von *ortho*-metallierten Benzylphosphanen **L** ($\text{R} = \text{Ph}$, Me), die sich als ausgezeichnete anionische Ligandsysteme zur Komplexbildung auch von Hauptgruppenelementen erwiesen haben [1–3]. In einigen Fällen war es dabei möglich, ungewöhnliche Koordinationsweisen an Hauptgruppenmetallen zu erzielen, wie zum Beispiel Fünffachkoordination am Aluminium durch drei C- und 2P-Atome [4].



Als Ligandvorstufen haben sich bei diesen Synthesen die entsprechenden 2-Brombenzylphosphane bewährt, die leicht durch Brom-Lithium-

Austausch mit Lithiumalkylen in die entsprechend lithiierten Verbindungen überführt werden können [1, 2], die dann anschließend z. B. durch Umsetzung mit Metallhalogeniden zu den Metallkomplexen führen [5]. Die 2-Brombenzylphosphane selbst werden zweckmäßigerweise durch Grignard-Reaktion der Monohalogenphosphane R_2PCl mit 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgBr}$ dargestellt [1, 2]. Während dabei Diphenylchlorphosphan eine wohlfeile Chemikalie darstellt, ist Dimethylchlorphosphan relativ teuer bzw. nur über eine mehrstufige Synthese zugänglich und außerdem wegen seiner Selbstentzündlichkeit an Luft besonders in großen Mengen nur unter besonderen Schutzvorkehrungen handhabbar. Wir haben daher nach alternativen Synthesen für Benzyltrimethylphosphane gesucht, die unter Umgehung teurer Ausgangsmaterialien in einfachen Umsetzungen die gewünschten Ligandvorstufen in größeren Mengen zu liefern vermögen [6].

Neben den erwähnten Grignard-Reaktionen ist vor allem die (nicht nebenproduktfreie) Umsetzung von weißem Phosphor mit Benzylbromid zur

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Müller.

Darstellung von Benzyl-dibrom-phosphan literaturbekannt, wobei die Ausbeute allerdings nur etwa 30% beträgt [7]. Benzyl-dichlor-phosphan läßt sich in guten Ausbeuten durch Reaktion von P_4 mit Benzylchlorid unter Zugabe von PCl_3 bei hohen Temperaturen im Autoklaven darstellen [8]. Aryl-dihalogen-phosphane lassen sich in einigen Fällen Lewis-Säure-katalysiert aus Phosphortrihalogeniden und Aromaten darstellen. Direkte Synthesen von Alkyl-dihalogen-phosphanen aus Alkanen und Phosphortrihalogeniden bei höheren Temperaturen wurden bisher nur für einfache Alkane wie Methan und Ethan beschrieben [9].

Photoreaktionen zur Darstellung von Organo-halogen-phosphanen sind vereinzelt bekannt [10]. Besonders gut untersucht wurden photo-initiierte Additionsreaktionen von Phosphortrihalogeniden an Doppel- und Dreifachbindungen [11]. Ähnliche Reaktionen wurden auch mit elementarem Sauerstoff als Starter beschrieben [12], der auch bei der Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrihalogeniden eingesetzt werden kann [13]. In diesen Fällen resultieren allerdings z. T. Halogenphosphan-oxide als Reaktionsprodukte. Bei der Photoreaktion von Tetramethylethylen mit PBr_3 wird keine Addition sondern mit 38% Ausbeute Substitution unter Bildung von (2,3-Dimethyl-2-butenyl)-dibrom-phosphan beobachtet [14]. Die Photoreaktionen von Iodbenzol [15] bzw. Benzol [16] mit Phosphortrihalogeniden ergeben auch nach längerem Bestrahlen nur Ausbeuten von maximal 11,5% an Phenyl-dihalogen-phosphan.

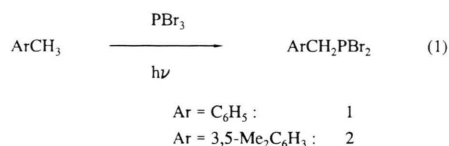
Wir fanden nun, daß die auch mit größeren Substanzmengen problemlos durchführbare Photoreaktion von 2-Bromtoluol mit PBr_3 überraschend selektiv zu 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan führt, das anschließend in guten Ausbeuten mit $MeMgCl$ dimethyliert werden kann. Die Synthese kann in analoger Weise auch zur Darstellung von Benzyl-dibrom-phosphan und 3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan vorteilhaft verwendet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von Benzyl-dibrom-phosphan (1) und 3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan (2) aus Toluol bzw. Mesitylen und Phosphortribromid

Bestrahlung eines Gemisches von Toluol (Sdp.: 110,8 °C) und einem geringen Unterschuß an PBr_3 (Sdp.: 173 °C) in der Siedehitze in einem weiten

Schlenkrohr mit Rückflußkühler und einer internen Hg-Hochdrucklampe (siehe Experimentalteil) führt bei niedrigen Umsätzen (bis max. 10%) mit guter Selektivität (größer als 95% umsatzbezogene Ausbeute) zu Benzyl-dibrom-phosphan (**1**) (Gl. (1)), das anschließend leicht destillativ von Edukten und den Nebenprodukten abgetrennt werden kann.

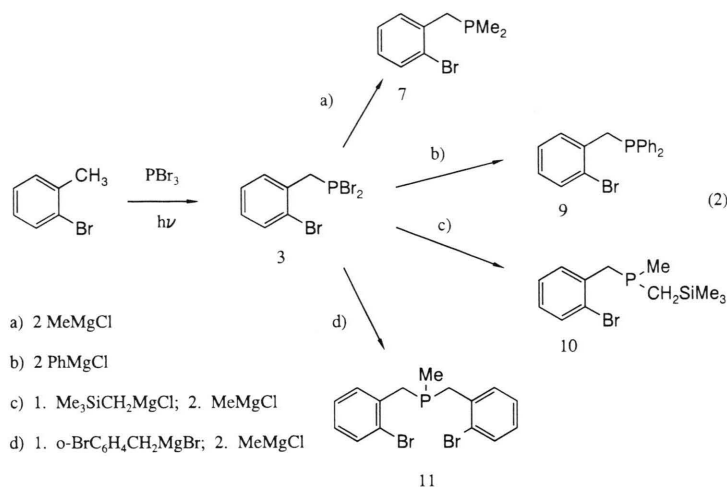


Immerhin lassen sich so nach etwa 4-stündiger Reaktionsdauer 35 g (130 mmol) an Benzyl-dibrom-phosphan isolieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Photoreaktion steigt deutlich mit steigender Reaktionstemperatur. Dies wird deutlich, wenn man Mesitylen (Sdp.: 163 °C) mit PBr_3 unter ähnlichen Bedingungen in der Siedehitze umsetzt. Nach 3,75 h werden bei 50% Umsatz mit 95% umsatzbezogener Ausbeute (Selektivität) 184 g (594 mmol) 3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan (**2**) (Gl. (1)) isoliert. Bemerkenswerterweise wird bei diesen Umsätzen keine Mehrfachphosphinosubstitution des Mesitylens beobachtet.

Darstellung von 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan (3) aus 2-Bromtoluol und Phosphortribromid

Die zur Darstellung von Benzyl-dibrom-phosphan analoge Photoreaktion von 2-Bromtoluol (Sdp.: 182 °C) mit einem Überschuß an PBr_3 in der Siedehitze führt nach einem Abbruch bei 12% Umsatz mit Selektivitäten bis zu 85% (¹H-NMR) zur Bildung von 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan (**3**) (Gl. (2)).

Bei einem 2,24 molaren Ansatz (bez. PBr_3) lassen sich so nach ca. 4 h Bestrahlung und anschließender destillativer Aufarbeitung 75 g (208 mmol) von **3** in fast reiner Form isolieren. Nebenprodukte sind vor allem Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (**4**) und 2-Methylphenyl-dibrom-phosphan. 2-Brombenzylbromid wird nur in Spuren gefunden. Die Bildung von 2-Methylphenyl-dibrom-phosphan erfolgt offenbar analog der erwähnten Photoreaktion von Iodbenzol und PBr_3 durch Kernsubstitution in der Kälte [15], denn Erhitzen der Edukte bis zum Sieden vor Beginn der Photo-



reaktion führt zu besonders geringer Bildung dieses unerwünschten Nebenprodukts.

Eine deutliche Verbesserung der Selektivität bis zu 98% bei größeren Umsätzen (bis 32%) läßt sich erreichen, wenn die Reaktion in einer kleinen Umlaufapparatur durchgeführt wird, die z. B. aus einem 500-ml-Rundkolben mit aufgesetztem mittelgroßem Tropftrichter (*ca.* 350 ml Inhalt) mit großem Druckausgleichsrohr bestehen kann. Das Druckausgleichsrohr dient dabei als Destillationsrohr und für den Rückfluß, analog den häufig für die Trocknung von Lösungsmitteln verwendeten Umlaufapparaturen [17]. Im oberen Gefäß der Apparatur befindet sich die Hg-Hochdrucklampe. Außerdem muß über einen zweiten seitlichen Normschliff ein Intensivkühler angesetzt sein. Bei dieser Reaktionsführung wird nun das Edukt-Gemisch kontinuierlich in das obere Gefäß destilliert und dort bestrahlt. Der Rückfluß bringt Produkte und Edukte wieder in das untere Destillationsgefäß. Das gebildete Produkt **3** (Sdp.: 122 °C/10⁻¹ mbar) dürfte nur geringfügig mit hochdestilliert werden. Lampen- und Reaktionswärme im oberen Teil der Umlaufapparatur halten dabei auch das Eduktgemisch bei der Bestrahlung kontinuierlich am Sieden. Auf diese Weise lassen sich in 2,5 h aus 970 mmol 2-BrC₆H₄Me und 1,39 mmol PBr₃ bei 32% Umsatz (bez. 2-BrC₆H₄Me) 94 g (261 mmol) von **3** in reiner Form darstellen, entsprechend einer Selektivität von 98%. Nebenprodukt sind jetzt ausschließlich nur noch kleinste Mengen an 2-Methylphenyl-dibrom-phosphan.

Die bei beiden Reaktionsführungen anfallenden großen Mengen an unumgesetzten Ausgangsprodukten 2-Bromtoluol und PBr₃ können zwar gut als Gemisch durch Destillation wiedergewonnen werden, eine Trennung durch Destillation ist aber wegen der ähnlichen Siedepunkte aufwendig. Man kann jedoch nach Bestimmung des Molverhältnisses der Komponenten [18] und eventueller Einstellung der geeigneten Zusammensetzung durch Zugabe einer Komponente das Eduktgemisch direkt wieder der Photoreaktion unterwerfen.

Bei den genannten Photoreaktionen fällt trotz der Einschränkung durch die klein zu haltenden Umsätze die Selektivität auf. Dabei überrascht zum einen das Fehlen der Mehrfachphosphino-Substitution des Mesitylens trotz Umsätzen bis zu 50%, zum anderen die Tatsache, daß fast keine Benzylbromide als Nebenprodukte gebildet werden. Dies verwundert umso mehr, als bei der Bestrahlung von PBr₃ primär die Bildung von PBr₂·- und Br·-Radikalen erfolgt [11, 19]. Es ist zu vermuten, daß eventuell gebildete Benzylbromide unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls unter Phosphinosubstitution abreagieren. Eine genaue Klärung dieses Sachverhalts kann aber erst zusammen mit der noch ausstehenden Aufklärung des Reaktionsmechanismus der neuen Reaktion erfolgen. Weniger überraschend ist die Bildung des Mehrfachsubstitutionsprodukts Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (**4**) unter Reaktionsbedingungen, bei denen auch das primär gebildete Monosubstitutionsprodukt **3** mitbestrahlt wird. Hier ist

anzunehmen, daß in 2-BrC₆H₄CH₂PBr₂ (**3**) ebenfalls photolytisch zunächst eine P–Br-Bindung gespalten wird und das Phosphorradikal 2-BrC₆H₄CH₂PBr· dann auch in den Reaktionszyklus eintritt. Die bei 2-BrC₆H₅CH₃ mögliche Kernsubstitution durch Br-Austausch erfolgt offenbar nur in der Kälte und auch dann nur in geringen Ausbeuten, entsprechend der erwähnten Reaktion von Iodbenzol mit PBr₃ [15].

Folgereaktionen

3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan (**2**) läßt sich mit zwei Äquivalenten MeMgCl leicht mit 93% Ausbeute in das entsprechende Dimethylphosphan (**5**) überführen [20], das wir dann mit H₂O₂ weiter in das Phosphanoxid (**6**) umgesetzt haben.

Aus 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan (**3**) läßt sich mit MeMgCl [21] ebenfalls in guten Ausbeuten (79%) das Dimethylphosphan (**7**) [2] darstellen, das uns damit wesentlich einfacher als Ausgangsmaterial für die *ortho*-Metallierung zur Verfügung steht (Gl. (2)). Es wurde auch in Form seines Phosphanoxids **8** charakterisiert [22]. Durch Umsetzung von **3** mit PhMgCl läßt sich auch die Diphenylverbindung **9** [1] herstellen, wobei allerdings wegen der einfachen Zugänglichkeit von Ph₂PCl der Vorteil gegenüber der klassischen Darstellungsweise nicht sehr groß ist.

Von besonderer Bedeutung ist ferner, daß in 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan (**3**) der Benzyl-Substituent ausreichend sperrig ist, daß mit Grignard-Reagenzien mit ebenfalls nicht zu kleinen Alkylresten mit guter Selektivität eine weitere Monoalkylierung möglich ist. So haben wir durch aufeinanderfolgende Umsetzungen von **3** mit Me₃SiCH₂MgCl und MeMgCl bzw. mit 2-BrC₆H₄CH₂MgBr und MeMgCl die Phosphate **10** und **11** [23, 24] problemlos dargestellt (Gl. (2)); Ausbeuten: **10**: 39%, **11**: 70%. Die Reaktionsführung kann dabei als Eintropfreaktion erfolgen; nach der ersten Alkylierung braucht nicht separat aufgearbeitet zu werden. Um eine besonders saubere Reaktionsführung zu gewährleisten, empfiehlt sich allerdings die Umsetzung mit stöchiometrisch genau eingestellten Grignard-Reagenzien. Übrigens läßt sich Bis(2-brombenzyl)methylphosphan (**11**) alternativ auch aus dem bei der Synthese von **3** als Nebenprodukt entstandenen

Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (**4**) durch Umsetzung mit MeMgCl darstellen (61% Ausbeute). **11**, das auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde [25], ist wieder ein wertvolles Ausgangsmaterial für doppelte *ortho*-Metallierungen [23]. Mit der Untersuchung der Komplexchemie dieses zweifach negativ geladenen Organophosphans sind wir beschäftigt [26].

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in einer Atmosphäre von trockenem gereinigtem Distickstoff (SWF Friedrichshafen) durchgeführt. Glasgeräte wurden vor dem Einsatz ausgeheizt, wiederholt evakuiert und mit Distickstoff gefüllt. Die verwendeten Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt und wurden über Molekularsieb unter einer Atmosphäre von trockenem N₂ aufbewahrt. Ausgangssubstanzen: 2-Bromtoluol (Janssen), Chlormethyltrimethylsilan (Merck), Me₃SiCH₂MgCl/Et₂O [27], 30% H₂O₂ (Merck). PBr₃ (techn., Aldrich) wurde vor Gebrauch destilliert. Für die Photoreaktion wurden Reaktionsgefäße auf der Basis eines weiten Schlenkrohres (**A**) bzw. einer Soxhlet-artigen Umlaufapparatur (**B**) verwendet.

A: Das Schlenkrohr hat bei 40 cm Länge 5,5 cm Innendurchmesser. Im mittleren Schliff und damit zentrisch im Schlenkrohr befindet sich die Hg-Hochdrucklampe, wodurch ein Gesamfüllvolumen von ca. 450 ml resultiert. Bei einem Durchmesser des Quarzrohres der Lampe von 2,5 cm hat der Bestrahlungsraum eine Dicke von ca. 1,5 cm. Seitlich am Schlenkrohr muß ein zweiter Schliff angesetzt sein, der mit einem Intensivkühler versehen ist.

B: Die modifizierte Rückflußapparatur besteht aus einem 500-ml-Einhalskolben, in dem die Reaktionsmischung vorgelegt wird. Darauf befindet sich das eigentliche Bestrahlungsgefäß, das aus einem 350-ml-Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr bestehen kann. Im mittleren Normschliff befindet sich die Hg-Hochdrucklampe; wie bei **A** muß ein weiterer Schliff zur Aufnahme des Intensivkühlers seitlich angesetzt sein. Bei einem Innendurchmesser des Tropftrichters von ca. 4,2 cm und dem Durchmesser der Lampe von 2,5 cm resultiert ein Bestrahlungsraum von 0,8 cm Dicke und bei 20 cm Länge ein Füllvolumen von ca. 180 ml. Bei Verwendung eines Tropftrichters bleibt der Hahn während der gesamten Reaktion geschlossen.

Geräte: Heraeus-Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler TQ 150 (150 W); Mattson Polaris

(FTIR); Bruker WM 250 (^1H -NMR); Jeol JNM GX 400 (^{13}C -, ^{31}P -NMR). Chemische Verschiebungen in ppm; negative Vorzeichen entsprechen höheren Feldstärken. Referenzsubstanzen: TMS int. (^1H , ^{13}C), 85% H_3PO_4 ext. (^{31}P). Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennung als Doppelbestimmungen von Mikroanalytischen Labor der Universität Konstanz (Heraeus CHN-O-RAPID) durchgeführt. Die Schmelzpunkte (Büchi 530) sind unkorrigiert, die Ausbeuten wurden nicht optimiert und beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die analysenreinen Substanzen.

Darstellung von Benzyl-dibrom-phosphan (**1**)

223 ml (193 g; 2,1 mol) Toluol und 161 ml (460 g; 1,7 mol) PBr_3 werden in eine Bestrahlungsapparatur des Typs **A** (siehe oben) eingebracht. Nach etwa 2 min Bestrahlung beginnt die HBr -Entwicklung und die Reaktionsmischung kommt zum Sieden. Nach 4-stündigem Bestrahlen wird die Lampe abgeschaltet, worauf die Gasentwicklung sofort endet. Nicht umgesetztes Toluol und PBr_3 werden bei Temperaturen bis zu $68^\circ\text{C}/25$ mbar abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Bei $81\text{--}84^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar erhält man 35,4 g (126 mmol) **1** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 7,4% bez. PBr_3 ; umsatzbezogene Ausbeute: 95%.

IR [cm^{-1}]: 3084 w, 3061 s, 3029 s, 1600 w, 1494 vs, 1453 s, 1397 s, 1062 s, 1030 w, 910 w, 824 s, 800 w, 766 vs, 697 vs, 563 w, 474 s. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 173,32$, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 4,04$, d, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 17,4$ Hz; 7,18–7,41, Ph. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 48,6$, d, CH_2 , $^1J(\text{PC}) = 50,0$ Hz; 127,7, d, C-4, $^5J(\text{PC}) = 3,3$ Hz; 128,8, d, C-3,5, $^4J(\text{PC}) = 2,3$ Hz; 129,5, d, C-2,6, $^3J(\text{PC}) = 5,9$ Hz; 133,0, d, C-1, $^2J(\text{PC}) = 10,6$ Hz.

Analyse für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\text{P}$ (281,91)

Ber. C 29,82 H 2,50%,

Gef. C 30,05 H 2,60%.

Darstellung von 3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan (**2**)

339 ml (293 g; 2,44 mol) Mesitylen und 161 ml (460 g; 1,7 mol) PBr_3 werden in einer Apparatur analog der Darstellung von **1** 3,75 h bestrahlt. Nicht umgesetztes Mesitylen und PBr_3 werden bei $65\text{--}80^\circ\text{C}/26$ mbar abdestilliert. Destillation im Vakuum ergibt bei $107\text{--}108^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar 184,2 g (594 mmol) **2** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 45% bez. PBr_3 ; umsatzbezogene Ausbeute: 95%. Ein Rückstand von 8 g wurde nicht weiter aufgearbeitet.

IR [cm^{-1}]: 3016 s, 2916 s, 1700 w, 1653 w, 1607 vs, 1559 w, 1465 s, 1396 s, 1376 s, 1037 s, 949 w, 849 vs, 822 s, 715 w, 685 vs, 614 w, 509 w. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 173,0$, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 2,31$, s, CH_3 ; 3,97, d, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 14,8$ Hz; 6,88, s, H_2 , 6,94, s, H_4 . ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 21,3$, s, CH_3 ; 48,8, d, CH_2 , $^1J(\text{PC}) = 50,0$ Hz; 127,3, d, C-2,6, $^3J(\text{PC}) = 6,2$ Hz; 129,4, d, C-4, $^5J(\text{PC}) = 3,6$ Hz; 132,8, d, C-1, $^2J(\text{PC}) = 10,5$ Hz; 138,3, d, C-3,5, $^4J(\text{PC}) = 2,4$ Hz.

Analyse für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{P}$ (309,97)

Ber. C 34,87 H 3,58%,

Gef. C 34,76 H 3,78%.

Darstellung von 3,5-Dimethylbenzyl-dimethyl-phosphan (**5**)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Seitenhahn, KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 31,0 g (100 mmol) 3,5-Dimethylbenzyl-dibrom-phosphan (**2**) in 250 ml Diethylether vorgelegt und auf -20°C Innentemperatur gekühlt. Anschließend wird im Verlauf von mindestens einer Stunde eine Lösung von 200 mmol MeMgCl in 100 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugetropft, wobei die Innentemperatur bei -20°C gehalten wird. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf R.T. kommen, ersetzt den KPG-Rührer durch einen Rückflußkühler und kocht kurz unter Rückfluß auf. Anschließend wird unter Eiskühlung mit 100–150 ml 15-proz. sauerstofffreier wässriger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden unter Inertgas getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten THF/ Et_2O -Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum oder durch Abdestillieren bei Normaldruck entfernt. Destillation bei vermindertem Druck ergibt 16,6 g (93 mmol) **5**. Sdp.: $113^\circ\text{C}/9$ mbar. Ausbeute: 93%.

IR [cm^{-1}]: 3015 vs, 2893 vs, 2812 s, 2731 w, 2360 w, 2331 w, 1700 w, 1602 vs, 1464 s, 1427 vs, 1376 s, 1290 s, 1276 s, 1227 s, 1204 s, 1162 s, 1120 s, 1038 s, 938 vs, 910 vs, 871 s, 844 vs, 821 w, 739 s, 694 vs, 668 w, 662 w. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , R.T.): $\delta = -45,44$, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 0,99$, d, PCH_3 , $^2J(\text{PH}) = 2,4$ Hz; 2,28, s, CCH_3 ; 2,66, s, CH_2 ; 6,75, s, H-2,6; 6,80, s, H-4. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 13,4$, d, PCH_3 , $^1J(\text{PC}) = 14,8$ Hz; 21,1, s, CCH_3 ; 38,5, d, CH_2 , $^1J(\text{PC}) = 13,8$ Hz; 126,7, d, C-4, $^5J(\text{PC}) = 5,1$ Hz; 127,2, d, C-2,6, $^3J(\text{PC}) = 2,3$; 137,4, d, C-3,5, $^4J(\text{PC}) = 2,4$ Hz; 137,5, d, C-1, $^2J(\text{PC}) = 3,2$ Hz.

Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{P}$ (180,23)

Ber. C 73,31 H 9,51%,

Gef. C 73,57 H 9,56%.

Darstellung von 3,5-Dimethylbenzyl-dimethylphosphanoxid (6)

Zu 4,1 g 30-proz. H_2O_2 (36 mmol) in 45 ml H_2O gibt man 5,4 g (30 mmol) **5**. Unter Rühren erwärmt sich die zunächst trübe Lösung und wird klar. Man rührt noch 1,5 h und extrahiert die Lösung mit insgesamt 100 ml Chloroform. Nach Trocknung der Chloroform-Extrakte über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Rotavapor entfernt. Das zurückbleibende, langsam erstarrende Öl wird aus Petrolether (60–80 °C) umkristallisiert. Nach Abnutzen erhält man 4,9 g an **6**. Einengen der Mutterlauge auf 25 ml ergibt weiteres kristallines Produkt. Farblose Nadeln; Fp.: 92 °C. Gesamtausbeute: 5,25 g (26,8 mmol, 89%).

IR (Nujol) [cm^{-1}]: 1301 s, 1285 w, 1170 s, ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 1132 s, 932 s, 898 w, 876 s, 850 w, 745 w, 704 s. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 41,70, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 1,44, d, PCH_3 , $^2J(\text{PH})$ = 12,5 Hz; 2,30, s, CCH_3 ; 3,09, d, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ = 15,6 Hz; 6,84, s, H-2,6; 6,90, s, H-4. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 15,1, d, PCH_3 , $^1J(\text{PC})$ = 69,2 Hz; 20,7, s, CCH_3 ; 39,2, d, CH_2 , $^1J(\text{PC})$ = 63,6 Hz; 126,7, d, C-2,6, $^3J(\text{PC})$ = 5,1 Hz; 128,1, d, C-4, $^5J(\text{PC})$ = 3,2 Hz; 131,6, d, C-1, $^2J(\text{PC})$ = 7,4 Hz; 137,8, d, C-3,5, $^4J(\text{PC})$ = 2,8 Hz.

Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OP}$ (196,23)

Ber. C 67,33 H 8,73%,

Gef. C 67,12 H 8,68%.

Darstellung von 2-Brombenzyl-dibrom-phosphan (3)**Photoreaktion im Schlenkrohr A:**

304 ml (433 g; 2,53 mol) 2-Bromtoluol und 213 ml (606 g; 2,24 mol) PBr_3 werden in einer Apparatur des Typs **A** bis zum Sieden erhitzt und anschließend 4 h bestrahlt. Bei 63–80 °C/16 mbar werden unumgesetztes 2-Bromtoluol und PBr_3 abdestilliert (insgesamt 884 g). Der Rückstand wird in einen 250-ml-Kolben überführt. Fraktionierung im Vakuum ergibt bei 122 °C/10⁻¹ mbar 78,9 g farblose Flüssigkeit, die im wesentlichen aus **3** besteht. Laut ^1H -NMR beträgt der Gehalt an **3** 75,1 g (208 mmol). 2,8 g (10 mmol) sind 2-Methylphenyl-dibrom-phosphan [**8**] ($\delta(^{31}\text{P})$ = 155,36 ppm; CDCl_3) und 1,0 g (4 mmol) 2-Brombenzylbromid. Ausbeute an **3**: 9,3% bez. PBr_3 ; umsatzbezogene Ausbeute: 85% bez. PBr_3 . Zwei höhersiedende Fraktionen enthalten neben **3** auch das Disubstitutionsprodukt Bis(2-brombenzyl)bromphosphan (**4**) [28]. 1. Fraktion (Sdp.: 130–180 °C/10⁻¹ mbar): 7,5 g bestehend aus 5,4 g (15 mmol) **3** und 2,1 g (4 mmol) **4**. 2. Fraktion (Sdp.: 180–

210 °C/10⁻¹ mbar): 16,6 g bestehend aus 3,6 g (10 mmol) **3** und 13,1 g (29 mmol) **4**. Die zweite Fraktion kann ohne weitere Auftrennung zur Darstellung von **11** verwendet werden (siehe unten).

Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (**4**): ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 96,95, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 3,67, d, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ = 7,5 Hz; 7,05–7,35, m, H-4,5,6; 7,55, dd, H-3, $^3J(\text{HH})$ = 8,0 Hz, $^4J(\text{HH})$ = 1,1 Hz.

Photoreaktion in Umlaufapparat B:

117 ml (166 g; 970 mmol) 2-Bromtoluol und 132 ml (376 g; 1,39 mol) PBr_3 werden in eine Apparatur des Typs **B** eingebracht, in das Bestrahlungs-/Überlaufgefäß hochdestilliert und anschließend 2,5 h lang bestrahlt, wobei die Reaktionsmischung kontinuierlich weiter am Sieden gehalten wird. Das Reaktionsgemisch deutet laut ^1H -NMR einen Umsatz von 32% an und besteht praktisch ausschließlich aus **3**. 2-Methylphenyl-dibrom-phosphan [**8**] wird als einziges Nebenprodukt nur in Spuren gefunden (<2% umsatzbezogene Ausbeute). Unumgesetztes 2-Bromtoluol und PBr_3 werden bei 63–80 °C/16 mbar abdestilliert. Fraktionierung des Rückstands im Vakuum ergibt bei 122 °C/10⁻¹ mbar 94,3 g (261 mmol) **3**. Ausbeute: 27%; umsatzbezogene Ausbeute: 98% (beides bez. 2-Bromtoluol).

IR [cm^{-1}]: 3056 m, 3013 w, 2976 w, 2913 w, 1621 w, 1590 w, 1568 m, 1466 vs, 1439 vs, 1397 s, 1277 w, 1209 w, 1182 w, 1161 w, 1138 w, 1086 m, 1044 s, 1025 vs, 943 w, 825 s, 758 vs, 728 s, 670 w, 658 s, 575 w, 500 m, 441 s. ^{31}P -NMR (CDCl_3 oder C_6D_6 , R.T.): δ = 173,8, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 4,27, d, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ = 13,7 Hz; 7,15–7,40, m, H-4,5,6; 7,59, d, H-3, $^3J(\text{HH})$ = 7,6 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): δ = 49,6, d, CH_2 , $^1J(\text{PC})$ = 51,1 Hz; 124,7, d, C-2, $^3J(\text{PC})$ = 4,8 Hz; 127,7, d, C-5, $^4J(\text{PC})$ = 2,3 Hz; 129,4, d, C-4, $^5J(\text{PC})$ = 3,2 Hz; 131,9, d, C-6, $^3J(\text{PC})$ = 5,4 Hz; 133,0, d, C-3, $^4J(\text{PC})$ = 2,2 Hz; 133,2, d, C-1, $^2J(\text{PC})$ = 8,4 Hz.

Analyse für $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_3\text{P}$ (360,81)

Ber. C 23,30 H 1,68%,

Gef. C 23,42 H 1,78%.

Darstellung von 2-Brombenzyl-dimethylphosphan (7) [2]

Entsprechend der Darstellung von **5** (siehe oben) werden 36,1 g (100 mmol) **3** in 250 ml Diethylether vorgelegt. Unter Kühlung auf –20 °C Innentemperatur wird im Verlauf von mindestens einer Stunde eine Lösung von 200 mmol MeMgCl in Tetrahydrofuran unter Rühren zugegot. Die

Aufarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei **5**. Fraktionierung über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne ergibt bei 119–121 °C/6,5 mbar 18,3 g (79 mmol) **7** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 79%. Der Vorlauf der Destillation enthält das ebenfalls gebildete 2-Methylphenyl-dimethyl-phosphan, wenn das eingesetzte **3** nicht frei von 2-Methylphenyl-dibromphosphan war.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = -42,9$, s [2].

Darstellung von 2-Brombenzyl-dimethyl-phosphanoxid (8) [2]

Zu 4,1 g 30-proz. H_2O_2 (36 mmol) in 45 ml H_2O gibt man 6,9 g (30 mmol) **7**. Unter Rühren erwärmt sich die zunächst trübe Lösung und wird klar. Man rührt noch 1,5 h, extrahiert mit insgesamt 150 ml Chloroform und arbeitet dann wie oben für **6** beschrieben weiter auf. Farblose Nadeln; Fp.: 84 °C. Ausbeute: 6,0 g (24,3 mmol, 81%).

IR (Nujol) [cm^{-1}] [2]: 1422 w, 1294 s, 1281 w, 1163 s ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 1024 w, 934 w, 917 w, 884 s, 762 s, 741 w, 731 s, 712 w, 446 w. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 42,35$, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 1,51$, d, CH_3 , $^2J(\text{PH}) = 12,6$ Hz; 3,43, d, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 15,2$ Hz; 7,09–7,17, 7,28–7,34, m, H-4,5; 7,43–7,49, m, H-6; 7,59, d, H-3, $^3J(\text{HH}) = 6,9$ Hz [2]. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 16,0$, d, CH_3 , $^1J(\text{PC}) = 69,1$ Hz; 38,3, d, CH_2 , $^1J(\text{PC}) = 62,7$ Hz; 124,1, d, C-2, $^3J(\text{PC}) = 6,9$ Hz; 127,7, d, C-5, $^4J(\text{PC}) = 2,8$ Hz; 128,4, d, C-4, $^5J(\text{PC}) = 3,2$ Hz; 131,3, d, C-6, $^3J(\text{PC}) = 4,2$ Hz; 132,1, d, C-1, $^2J(\text{PC}) = 7,8$ Hz; 132,9, d, C-3, $^4J(\text{PC}) = 2,8$ Hz.

Analyse für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrOP}$ (247,07)

Ber. C 43,75 H 4,90%,

Gef. C 43,69 H 4,88%.

Darstellung von 2-Brombenzyl-diphenyl-phosphan (9) [1]

Entsprechend der Darstellung von **5** (siehe oben) werden 36,1 g (100 mmol) **3** in 270 ml Diethylether vorgelegt. Unter Kühlung auf –30 °C Innentemperatur wird im Verlauf von 90 min eine Lösung von 200 mmol PhMgCl in 100 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren bei R.T. wird mit 10-proz. wässriger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird zweimal mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten Ether-Extrakte über Na_2SO_4 wird der Ether im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Bei 195 °C/10 $^{-1}$ mbar erhält man 30,8 g (87 mmol, 87%) an **9**. Das zunächst erhaltene gelbliche Öl erstarrt nach einigen Stunden und wird aus 80 ml

Ethanol umkristallisiert, zweimal mit je 10 ml kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 27,8 g (78 mmol, 78%); Fp.: 69 °C.

Darstellung von 2-Brombenzyl-trimethylsilylmethyl-methyl-phosphan (10)

In einem 1-l-Zweihalskolben mit Seitenhahn, Tropftrichter und Innenthermometer werden 36,1 g (100 mmol) **3** in 280 ml Diethylether vorgelegt. Man hält die Innentemperatur bei –60 °C und tropft langsam eine Lösung von 100 mmol $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in 50 ml Diethylether zu. Anschließend wird nach 25-minütigem Rühren eine Lösung von 100 mmol MeMgCl in 40 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Man läßt unter Rühren auf R.T. kommen, hydrolysiert mit 20-proz. wässriger NH_4Cl -Lösung und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt besteht laut ^1H -NMR aus 68 mmol **10** und je 5 mmol **7** und 2-Brombenzyl-bis(trimethylsilylmethyl)phosphan. Fraktionierung über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne ergibt bei 89–92 °C/10 $^{-1}$ mbar 11,9 g (39 mmol) reines **10** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 39%. Eine Fraktion bei 55–89 °C/10 $^{-1}$ mbar (6,2 g) enthält 5 mmol **7** und 17 mmol **10**, eine bei 100–125 °C/10 $^{-1}$ mbar (5,9 g) 12 mmol **10** und 5 mmol 2-Brombenzyl-bis(trimethylsilylmethyl)phosphan.

IR [cm^{-1}]: 3057 w, 2953 s, 2897 s, 1566 w, 1467 s, 1438 s, 1423 s, 1283 w, 1248 vs, 1202 w, 1085 s, 1045 w, 1024 s, 907 s, 885 s, 855 vs, 838 vs, 757 s, 732 s, 693 s, 657 w, 442 w. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = -34,52$, s. ^1H -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 0,09$, s, SiCH_3 ; 0,66, dd, 0,79, d, PCH_2Si , $^2J(\text{PH}) = 2,6$ Hz; 2,88, d, 2,99, d, PCH_2Ar , $^2J(\text{HH}) = 13,7$ Hz; 1,05, d, PCH_2Si , $^2J(\text{PH}) = 3,3$ Hz; 7,02–7,22, m, H-4,5,6; 7,53, d, H-3, $^3J(\text{HH}) = 8,2$ Hz.

Analyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BrPSi}$ (303,25)

Ber. C 47,53 H 6,65%,

Gef. C 46,33 H 6,48%.

Darstellung von Bis(2-brombenzyl)methyl-phosphan (11) [23]

Aus **3**, 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgBr}$ und MeMgCl :

Aus 2,4 g (100 mmol) Mg-Spänen, suspendiert in 150 ml Diethylether, und 25 g 2-Brombenzylbromid (100 mmol) in 40 ml Diethylether wird bei R.T. die Grignard-Verbindung bereitet und ihre Konzentration nach Hydrolyse eines Aliquots mit 0,1 N HCl titrimetrisch bestimmt. Ebenso wird

eine MeMgCl-Lösung in Tetrahydrofuran bereitet und ihr Gehalt bestimmt.

21,6 g (60 mmol) **3** werden in 250 ml Diethylether in einem 1-l-Dreihalskolben vorgelegt und bei -40°C Innentemperatur langsam unter Rühren die äquimolare Menge an $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgBr}$ zugetropft. Man rührt 20 min weiter und gibt dann eine äquimolare Menge der MeMgCl/Tetrahydrofuran-Lösung zu. Nach Rühren über Nacht bei R.T. wird die Reaktionsmischung kurz zum Sieden gebracht und nach neuerlichem Erkalten mit 100 ml einer 20-proz., sauerstofffreien wäßrigen NH_4Cl -Lösung versetzt. Nach Abtrennung der etherischen Phase und dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Bei $160\text{--}170^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{ mbar}$ fallen dabei 16,7 g (43,2 mmol; 72%) **11** als farbloses Öl an, das langsam kristallisiert. Fp.: 78°C .

Aus Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (4) und MeMgCl:

Die höhersiedende Fraktion (16,5 g) bei der Darstellung von **3** im Schlenkrohr (Synthese **A**; siehe oben), bestehend aus 13,1 g (29 mmol) Bis(2-brombenzyl)brom-phosphan (**4**) und 3,6 g (10 mmol) **3**, wird in 100 ml Diethylether vorgelegt und bei -40°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 20 ml einer 2,9 M MeMgCl-Lösung in

Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auf R.T. kommen und rührt weiter über Nacht. Anschließend wird die Reaktionsmischung kurz zum Sieden gebracht und nach neuerlichem Erkalten mit 150 ml einer 20-proz., sauerstofffreien wäßrigen NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung analog der doppelten Grignard-Synthese (siehe oben) liefert 6,8 g (17,7 mmol, 61%) **11**, das bei $160\text{--}170^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{ mbar}$ übergeht.

IR [cm^{-1}]: 3054 s, 3011 m, 2959 m, 2898 s, 1589 m, 1565 s, 1467 vs, 1438 vs, 1422 vs, 1284 sh, 1206 s, 1159 m, 1098 m, 1045 s, 1024 vs, 943 w, 911 s, 897 s, 837 m, 809 m, 756 vs, 699 m, 657 s, 505 m, 442 s. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , R.T.): $\delta = -25,1$, s [24]. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , R.T.): $\delta = 10,8$, d, CH_3 , $^1J(\text{PC}) = 18,9\text{ Hz}$; 36,4, d, CH_2 , $^1J(\text{PC}) = 9,7\text{ Hz}$; 124,4, d, C-2, $^3J(\text{PC}) = 4,2\text{ Hz}$; 127,1, d, C-5, $^4J(\text{PC}) = 0,4\text{ Hz}$; 127,2, d, C-4, $^5J(\text{PC}) = 2,3\text{ Hz}$; 130,6, d, C-6, $^3J(\text{PC}) = 6,9\text{ Hz}$; 132,7, d, C-3, $^4J(\text{PC}) = 1,4\text{ Hz}$; 137,5, d, C-1, $^2J(\text{PC}) = 4,6\text{ Hz}$.

Analyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{P}$ (386,07)

Ber. C 46,67 H 3,92%,

Gef. C 46,74 H 3,91%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn-Bad Godesberg), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) für die gewährte Unterstützung.

- [1] H.-P. Abicht, K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 237 (1976).
- [2] H.-P. Abicht, K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 53 (1978).
- [3] H.-P. Abicht, K. Issleib, Z. Chem. **24**, 414 (1984); K. Jurkschat, H.-P. Abicht, A. Tzschach, B. Mahieu, J. Organomet. Chem. **309**, C47 (1986); H.-P. Abicht, K. Jurkschat, A. Tzschach, K. Peters, E.-M. Peters, H.-G. von Schnering, J. Organomet. Chem. **326**, 357 (1987); G. Reber, J. Riede, G. Müller, Z. Naturforsch. **43b**, 915 (1988); G. Müller, J. Lachmann, J. Riede, Z. Naturforsch. **47b**, 823 (1992); G. Müller, J. Lachmann, Z. Naturforsch. **48b**, 1248 (1993).
- [4] G. Müller, J. Lachmann, A. Ruffinowska, Organometallics **11**, 2970 (1992); G. Müller, J. Lachmann, Z. Naturforsch. **48b**, 1544 (1993).
- [5] H.-P. Abicht, K. Issleib, Z. Chem. **17**, 1 (1977); **21**, 341 (1981).
- [6] Übersicht über Organo-dihalogen-phosphan-Darstellungen: K. Sasse, in E. Müller (Herausg.): Houben Weyl – Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/1, G. Thieme, Stuttgart (1963), S. 302; H. Neumaier in M. Regitz (Herausg.): Houben Weyl – Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1, S. 276, G. Thieme, Stuttgart (1982).
- [7] A. I. Titov, P. O. Gitel, Dokl. Akad. Nauk SSSR **158**, 1380 (1964); engl.: 1119.
- [8] N. K. Bliznyuk, Z. N. Kvasha, A. F. Kolomiets, Zh. Obshch. Khim. **37**, 890 (1967); engl.: 840. Siehe auch: Y. I. Baranov, O. F. Filippov, S. L. Varshavskii, M. I. Kabachnik, Dokl. Akad. Nauk SSSR **182**, 337 (1968); engl.: 799.
- [9] J. A. Pianfetti, L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc. **84**, 851 (1962); J. A. Pianfetti, FMC Corp., US-P. 3210418 (1965); C. A. **64**, 2188 (1966); K. Gehrman, A. Ohorodnik, K. H. Steil, S. Schäfer, Hoechst AG, DE-P. 2629299 (1977); C. A. **89**, 24531 (1978); J. K. Kramer, Shell International Research M.N.V., NL-P. 7013363 (1972); C. A. **77**, 101889 (1972). Siehe auch: H. Staendeke, H.-J. Kleiner, Angew. Chem. **85**, 973 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 877 (1973); H. Harnisch, Angew. Chem. **88**, 517 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 468 (1976), und dort zitierte Literatur.
- [10] Übersicht über Radikalreaktionen von Phosphorverbindungen: J. Emsley, D. Hall, "The Chemistry of Phosphorus", Kap. 9, Harper & Row, London (1976), und dort zitierte Literatur.
- [11] J. R. Little, P. F. Hartman, J. Am. Chem. Soc. **88**, 96 (1966); B. Fontal, H. Goldwhite, J. Org. Chem. **31**, 3804 (1966); M. V. Sendyurev, T. N. Belyaeva, A. V. Dogadina, V. E. Kholmogorov, B. I. Ionin, A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **51**, 2803 (1981); engl.: 2418; S. A. Shilov, M. V. Sendyurev, A. M. Taber, B. I. Ionin, Zh. Obshch. Khim. **55**, 224 (1985); engl.: 197; T. N. Belyaeva, M. N. Krivchun, M. V. Sendyurev, A. V. Dogadina, V. V. Sokolov, B. I. Ionin, A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **56**, 1184 (1986); engl.: 1042; M. N. Krivchun, M. A. Baklanov, M. V. Sendyurev, B. I. Ionin, Zh. Obshch. Khim. **58**, 758 (1988); engl.: 669.
- [12] N. S. Zefirov, N. V. Zyk, A. A. Borisenko, M. Y. Krysin, T. G. Schestakova, Tetrahedron **39**, 3145 (1983), und dort zitierte Literatur.
- [13] J. O. Clayton, W. L. Jensen, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3880 (1948); W. L. Jensen, C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2384 (1949); A. Furman Isbell, F. T. Wadsworth, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6042 (1956); Y. Okamoto, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 3407 (1975).
- [14] M. N. Krivchun, M. V. Sendyurev, B. I. Ionin, A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **60**, 2394 (1990); engl.: 2140.
- [15] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. (C), 566 (1966).
- [16] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. (C), 485 (1970).
- [17] Geeignet sind auch Soxhlet-Extraktoren, bei denen das kleine Überlaufrohr verschlossen und seitlich ein zweiter Normschliff für den Intensivkühler angesetzt sein muß.
- [18] Die Gehaltsbestimmung kann gaschromatographisch oder aber besonders einfach über den Brechungsindex der Mischung erfolgen.
- [19] M. Jan-Khan, R. Samuel, Proc. Phys. Soc. **48**, 626 (1936).
- [20] Siehe auch: D. Jerchel, Ber. Dt. Chem. Ges. **76**, 600 (1943).
- [21] Reaktion mit MeMgI führt zu deutlich schlechteren Ausbeuten.
- [22] Unterschiedlich aryl-substituierte Benzyl-dimethylphosphanoxide werden als selektive Herbizide beschrieben: H. Kosaka, N. Mito, M. Sasaki, H. Okuda, Sumitomo Chem. Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koko, J-P. 63,218684 [88,216684], (1987); C. A. **110**, 95539 (1989).
- [23] K. Jurkschat, H.-P. Abicht, Z. Chem. **25**, 338 (1985).
- [24] H.-P. Abicht, K. Jurkschat, Z. Chem. **28**, 371 (1988).
- [25] M. Winkler, M. Lutz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] G. Müller, M. Winkler, M. Lutz, Angew. Chem., im Druck.
- [27] L. H. Sommer, G. M. Goldberg, J. Gold, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **69**, 980 (1947).
- [28] Eine zumindest teilweise Bildung des Disubstitutionsprodukts Bis(2-brombenzyl)bromphosphan (**4**) aus **3** durch Dismutierung unter gleichzeitiger Bildung von PBr₃ während der Destillation (Badtemperaturen >220 °C) kann nicht ausgeschlossen werden. Von Benzyl-dibrom-phosphan ist die analoge Dismutierung bei Erhitzen auf 210–220 °C bekannt: Y. I. Baranov, S. V. Gorelenko, Zh. Obshch. Khim. **39**, 836 (1969); engl.: 799.