eine Lösung von 13,1 g (0,06 Mol) Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und 5,9 g (0,075 Mol) Acetylchlorid in 60 cm³ Schwefelkohlenstoff zugetropft. Unter HCl-Entwicklung scheidet sich dabei eine dunkelrote Zwischenverbindung ab. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 45 Min. unter Rühren auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch werden nach dem Abdekantieren des Schwefelkohlenstoffs unter Rühren 100 g Eis und 10 cm³ konz. Salzsäure gegeben. Das abgeschiedene dunkle Öl wird im Scheidetrichter mit 250 cm³ Benzol und die wäßrige Lösung nochmals mit 150 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge werden nach gründlichem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen mit CaCl₂ i. Vak. bis zum zurückbleibenden dunkelroten Öl (15 g) eingengt. Das Öl wird dann i. Vak. destilliert, es siedet zwischen 111 und 113°/0,7 Torr. Die Ausbeute beträgt 13 g (83,2% d. Th.) eines roten Öls.

C₁₁H₉O₄Mn (260,11) Ber. C 50,79 H 3,49.
 $n_D^{20} = 1,5922$ Gef. C 50,50 H 3,70.

In entsprechender Weise konnten bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid erhalten werden:

C₁₆H₁₁O₄Mn (322,18) Ber. C 59,64 H 3,44.
 a) gelbe Nadeln, Schmp. 121°; Gef. C 59,60 H 3,40.
 b) gelbe Nadeln, Schmp. 58°; Gef. C 59,60 H 3,60.

Ausbeute a) 47%, b) 32%.

I-Äthylierung:

In einem 250-cm³-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter, werden zu

35 g (0,26 Mol) Aluminiumchlorid 50 g Äthylbromid gegeben. Unter Rühren und Erhitzen auf einem Wasserbad von 40° Badtemperatur wird ein Gemisch von 40 g (0,18 Mol) I und 100 g Äthylbromid innerhalb von 2,5 Stdn. zugetropft. Die Reaktion läuft unter starker Halogenwasserstoff-Entwicklung ab. Es wird dann noch 3 Stdn. unter weiterem Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend das überschüssige Äthylbromid abdestilliert. Der dunkelrote Rückstand wird nach dem Abkühlen unter Rühren mit Eiswasser zersetzt, das abgesetzte dunkle Öl abgetrennt und die wäßrige Phase mit etwa 400 cm³ Benzol extrahiert. Benzollösung und Öl werden mehrmals mit verd. Salzsäure und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit CaCl₂ wird das Lösungsmittel unter Stickstoff i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende dunkle Öl (44,5 g) unter Stickstoff im Hochvakuum fraktioniert destilliert.

Es konnten hierbei neben anderen Fraktionen folgende Äthyl-I-Derivate isoliert werden:

Mono-äthyl-I, Sdp. 71,5–72° bei 0,15 Torr, n_D^{20} : 1,5708.

C₁₁H₁₁O₃Mn (246,13) Ber. C 53,67 H 4,50.
 Gef. C 53,30 H 4,70.

Di-äthyl-I, Sdp. 98,5–100,5° bei 0,3 Torr, n_D^{20} : 1,5571.

C₁₃H₁₅O₃Mn (274,18) Ber. C 56,94 H 5,51.
 Gef. C 57,30 H 5,70.

Tri-äthyl-I, Sdp. 114–116° bei 0,25 Torr, n_D^{20} : 1,5527.

C₁₅H₁₉O₃Mn (302,23) Ber. C 59,61 H 6,34.
 Gef. C 60,10 H 6,30.

Wir danken Herrn Dr. W. B. LIGETT, USA., für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

Wechselwirkung tertiärer aromatischer Phosphine mit Alkalimetallen

Von K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH

Anorganisch-chemisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena

(Z. Naturforschg. 14 b, 349–350 [1959]; eingegangen am 28. Februar 1959)

In Fortführung der Versuche über die Metallketylbildung aus Alkaliphosphor-Verbindungen – u. a. auch (C₆H₅)₃PLi – mit aromatischen Ketonen¹ haben wir für die Darstellung der Alkaliphosphor-Verbindungen unabhängig von WITTENBERG und GILMAN² die Wechselwirkung tertiärer aromatischer Phosphine mit Lithium, Natrium und Kalium untersucht. Für die Umsetzung schied Tetrahydrofuran als Lösungsmittel aus, da es uns nicht gelang, unter diesen Bedingungen die Diphenylphosphinalkalimetall-Verbindungen – R₂PMe – rein zu isolieren, was auch WITTENBERG und GILMAN² bestätigten. Einfach und leicht zugänglich waren Diphenyl-

phosphinnatrium und -kalium, als Triphenylphosphin und Natrium bzw. Kalium in absolutem Dioxan unter N₂ erhitzt wurden.

Das (C₆H₅)₂PK · 2 Dioxan wurde nach Einengen der filtrierten dunkelroten Reaktionslösung in Form orangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 70% der Theorie erhalten. Nach Zugabe von Wasser zu der Reaktionslösung und anschließender Destillation wurde das Diphenylphosphin in gleicher Ausbeute [bez. auf (C₆H₅)₃P] rasch zugänglich.

Das Diphenylphosphinnatrium³ wurde auf die gleiche Weise dargestellt. Die Ausbeute betrug nur 25% der Theorie, obwohl (C₆H₅)₃P und Na im Molverhältnis 1 : 3,5 eingesetzt und längere Zeit (16 Stdn.) in Dioxan gekocht wurden. Das gelbe (C₆H₅)₂PNa kristallisiert mit 1,3 Molen Dioxan.

Die entsprechende Lithiumverbindung⁴ konnte nach diesem Verfahren nicht isoliert werden, da die Reaktionslösung zu viel Nebenprodukte infolge Reaktion des Phenyllithiums mit Dioxan enthielt. Das (C₆H₅)₂PLi⁵

¹ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Naturwissenschaften 44, 452 [1957].

² G. WITTENBERG u. H. GILMAN, J. org. Chem. 23, 1063 [1958]. Diphenylphosphonlithium wurde von den Autoren nicht in Substanz isoliert.

³ W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Angew. Chem. 69, 307 [1957], erhielten (C₆H₅)₂PNa aus (C₆H₅)₂PCL und Na.

⁴ W. RÜDORFF u. W. MÜLLER, Dissertation W. MÜLLER, Tübingen 1957, spalteten (C₆H₅)₃P mit Li in flüssigem NH₃ zu (C₆H₅)₃PLi.

⁵ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Chem. Ber., im Druck.

wurde daher aus $(C_6H_5)_2PH$ und C_6H_5Li rein dargestellt.

Das bei der Umsetzung des Triphenylphosphins mit Kalium gemäß der Gleichung

entstandene Phenylkalium setzte sich bei den hohen Reaktionstemperaturen mit Dioxan vollständig um; denn Einleiten von CO_2 in die Reaktionslösung lieferte keine Benzoesäure. Ganz analoge Beobachtungen trafen für die Reaktion des $(C_6H_5)_3P$ mit Na zu. Wurde dagegen $(C_6H_5)_3P$ mit einer Kalium-Natrium-Legierung (4 : 1) in Dioxan bei Zimmertemperatur und unter Außenkühlung des Reaktionsgefäßes gerührt und gleichzeitig CO_2 eingeleitet, so konnte nach Hydrolyse Benzoesäure ohne weiteres isoliert werden.

Wir nehmen an, daß bei der Wechselwirkung des $(C_6H_5)_3P$ mit Alkalimetallen diese zunächst addiert werden und im weiteren Verlauf der Reaktion das intermediär gebildete Triphenylphosphindialkalimetall-Addukt in Diphenylphosphinalkalimetall und Alkalimetallphenyl zerfällt. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß das wesentlich mesomeriefähigere Triphenylphosphin in Dioxan 2 Atome Kalium bzw. Natrium addiert. Aus der filtrierten, intensiv bordeauxroten Lösung des Reaktionsproduktes von $(C_6H_5C_6H_4)_3P$ und Kalium wurde nach Einengen und Zugabe von Äther ein rotes Reaktionsprodukt erhalten, aus dessen Analysenergebnissen sich ein Atomverhältnis von $P : K = 1 : 2,2$ errechnete⁶. Im Gegensatz zum Triphenylphosphin führt die Einwirkung von Kalium auf Triphenylphosphin (bei 50–60°C) nicht zur Abspaltung eines Xenylrestes, denn nach Hydrolyse und Oxydation war keine Dixenylphosphinsäure nachweisbar. Die Umsetzung des $(C_6H_5C_6H_4)_3P$ mit Na verlief analog. In Tetrahydrofuran erfolgte die Addition der Alkalimetalle an das Triphenylphosphin schon bei Zimmertemperatur; über Einzelheiten hierzu wird später berichtet.

⁶ Die zu hohen Kaliumwerte deuten auf geringfügige Hydrolyse hin.

Vinyllead Compounds

By BODO BARTOCHA and M. Y. GRAY

Chemistry Division, U.S. Naval Ordnance Laboratory, Corona, California U.S.A.

(Z. Naturforsch. **14b**, 350–351 [1959]; eingegangen am 2. März 1959)

Tetravinylblei wurde durch Behandlung von Kaliumhexachloroplumbat mit einem Überschuß von Vinylmagnesiumbromid hergestellt. Zur Darstellung der gemischten Vinyl-Äthyl-Bleiverbindungen, $Pb(C_2H_5)_n(C_2H_5)_4-n$, verwendet man die Chloride oder Bromide $Pb(C_2H_5)_nX_{4-n}$ und läßt darauf eine Vinyl-Grignard-Verbindung einwirken.

The discovery of the vinyl Grignard reagent¹ has permitted the preparation of vinyl compounds of several metals and non-metals². Current interest in vinyl-deri-

Weitere Versuche ergaben, daß das Tri- α -naphthylphosphin beispielsweise mit Kalium gespalten wird. Es sind Untersuchungen im Gange, Verbindungen des Typs R_2P und $R'R''R'''P$ mit Alkalimetallen umzusetzen, um die unterschiedliche Abspaltung der verschiedenen Reste zu studieren.

Triäthyl- und Tricyclohexylphosphin, als Vertreter aliphatischer und cycloaliphatischer Phosphine, reagierten auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nicht mit Lithium, Natrium und Kalium.

Die Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylderivate der Alkaliphosphor-Verbindungen⁵ des Typs $MePR_2$ und Me_2PR sind besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch große Reaktionsfreudigkeit aus. So wurden, um nur einige Beispiele anzuführen, aus $BrCH_2-CH_2Br$ und $(C_6H_{11})_2PLi$ das $(C_6H_{11})_2P-CH_2CH_2-P(C_6H_{11})_2$, Schmp. 167 bis 169°C, aus CH_3COCl und $(C_6H_5)_2PNa$ das $CH_3C(O)P(C_6H_5)_2$, Sdp. 143–146°C (2,5 mm Hg), aus $(C_6H_5)_3PO$ und $(C_6H_5)_2PLi$ das rote $(C_6H_5)_3PO \cdot LiP(C_6H_5)_2$ und aus $ClCH_2C(O)OC_2H_5$ und $(C_6H_5)_2PNa$ der Phosphinosäureester $(C_6H_5)_2P \cdot CH_2C(O)OC_2H_5$, Sdp. 186–187°C (5 mm Hg) bzw. nach Verseifen die Säure $(C_6H_5)_2P-CH_2-COOH$, Schmp. 117–118°C, erhalten.

Über die Darstellung der Alkaliphosphor-Verbindungen R_2PMe und $RPMe_2$ sowie deren Umsetzungen mit Dihalogenalkanen, anorganischen und organischen Säurechloriden, Halogencarbonsäureestern, Ketonen, Aldehyden, Nitroverbindungen, Phosphinoxyden, Nitrilen, C–C-, N–N- bzw. CN-Doppelbindungs-Systemen, Äthylenoxyd, Äthylenimin, Metallhalogeniden, NO , CO_2 und SO_2 wird in den Chem. Ber. unter dem Titel „Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten“ ausführlich berichtet. Außerdem wird das komplexchemische Verhalten der zuvor erwähnten phosphororganischen Verbindungen gegenüber Metallsalzen untersucht und an anderer Stelle mitgeteilt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fr. HEIN danken wir für die fördernde Unterstützung dieser Arbeiten.

vatives of metals has prompted us to report two new vinyllead compounds which we are using to prepare vinyl compounds of group III and V elements by utilizing a method similar to one previously described³. A more detailed account of this work will be published in the near future.

This communication deals with the preparation of tetravinyllead and divinyl-diethyllead. We have found that tetravinyllead can be made in good yield by the addition of potassium hexachloroplumbate, K_2PbCl_6 , to a solution of vinylmagnesium bromide or chloride in tetrahydrofuran. The new compound has the general properties of alkyl-lead compounds; it is stable to air, water and light and can be stored at room temperature for months. Divinyl-diethyllead was obtained in yields up

¹ H. NORMANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **239**, 1510 [1954].

² B. BARTOCHA and F. G. A. STONE, Z. Naturforsch. **13b**, 347

[1958] and earlier work cited therein.

³ B. BARTOCHA, F. E. BRINCKMAN, H. D. KAESZ and F. G. A. STONE, Proc. chem. Soc. **1958**, 116.