

## KURT ISSLEIB und DETLEF JACOB

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, VII<sup>1)</sup>Über disk. Phosphine RHP-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-PHR und Diphosphine RHP-PHR

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Alkali-Phosphorverbindungen des Typs MePHAR reagieren mit 1.3- oder 1.4-Dihalogen-alkanen unter Bildung der entsprechenden disk. Phosphine. Bei der Umsetzung von KPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit BrCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entsteht durch Austausch von Kalium gegen Halogen neben Äthylen bzw. Polymethylen das 1.2-Diphenyl-diphosphin. Die Phosphine RHP-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-PHR sowie RHP-PHR liefern mit Schwefel die entsprechenden Dithiosäuren und mit Phenyl-lithium R(Li)P-P(Li)R bzw. R(Li)P-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-P(Li)R. Während sich aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HP-PHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub>J das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HP<sup>⊕</sup>J<sup>⊖</sup> bildet, werden bei analoger Reaktion aus disk. Phosphinen die Phosphoniumsalze



erhalten. — Die Wechselwirkung des KPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit Brom führt nicht zur Bildung des 1.2-Diphenyl-diphosphins, sondern es entsteht hierbei Tetraphenyl-cyclotetraphosphin.

Im Rahmen der Untersuchungen über das reaktive Verhalten der Alkali-Phosphorverbindung des Typs MePR<sub>2</sub> gegenüber Dihalogen-alkanen<sup>2)</sup>, Säurechloriden<sup>3)</sup>, ω-Halogen-carbonsäureestern<sup>4)</sup>, Schwermetallsalzen<sup>5)</sup> und anderen Verbindungen<sup>6)</sup> interessierte es, in welcher Weise sich die Monoalkaliderivate prim. Phosphine — MePHR — mit den erwähnten organischen Verbindungen bzw. Metallsalzen umsetzen.

Während die Metallierung prim. Phosphine mit Phenyl-lithium nur zu den entsprechenden Dilithiumderivaten<sup>7)</sup> führte, versuchten wir unabhängig von F. PASS und H. SCHINDLBAUER<sup>8)</sup> direkt aus prim. Phosphinen und Alkalimetall die Alkali-Phosphorverbindungen des Typs MePHR darzustellen. Aus Phenylphosphin und Kalium entstand in Benzol beim Erwärmen unter H<sub>2</sub>-Entwicklung zunächst ein orangefarbenes Reaktionsprodukt, das bei weiterem Kochen hellgelb wurde und reines KPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I) darstellte. Es erwies sich als notwendig, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> im Überschuß einzusetzen, andernfalls bestand das Reaktionsprodukt aus I und K<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Im Gegensatz zur Umsetzung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> mit Natrium in Äther<sup>8)</sup> — NaPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist

1) VI. Mittel.: K. ISSLEIB und H.-M. MÖBIUS, Chem. Ber. 94, 102 [1961], vorstehend.

2) K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 3175 [1959].

3) K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. 92, 3183 [1959].

4) K. ISSLEIB und G. THOMAS, Chem. Ber. 93, 803 [1960].

5) K. ISSLEIB, Angew. Chem. 72, 171 [1960].

6) K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

7) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; daselbst weitere Literaturhinweise über die Bildung von Alkali-Phosphorverbindungen.

8) Mh. Chem. 90, 148 und 792 [1959].

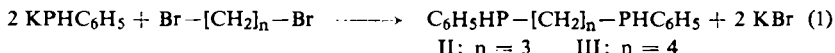
ätherlöslich und wurde von den Autoren nicht in Substanz isoliert — erfolgte bei analoger Reaktion mit Kalium keine Substitution des Wasserstoffs.

Die Wechselwirkung anderer prim. Phosphine, wie beispielsweise von Cyclohexylphosphin mit Kalium in Benzol verlief analog. Sowohl I als auch  $KPHC_6H_{11}$  sind äußerst hydrolyse- und luftempfindlich. Die Monoalkaliderivate prim. Phosphine gestatten die Synthese weiterer phosphororganischer Verbindungen.

Es soll daher zunächst über die Wechselwirkung von I mit Dihalogen-alkanen berichtet werden. Andere Umsetzungen unter Verwendung von Alkali-Phosphorverbindungen —  $MePHR$ ;  $R = \text{Aryl, Cycloalkyl und Alkyl}$  — sind z. Z. im Gange, ihre Ergebnisse werden demnächst in dieser Zeitschrift publiziert werden.

#### Umsetzung von $KPHC_6H_5$ (I) mit 1.3- und 1.4-Dihalogen-alkanen

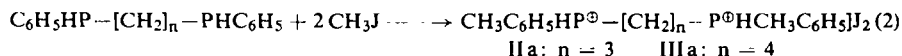
Versetzt man eine Suspension von I in Benzol oder Toluol mit 1.3-Dibrom-propan bzw. 1.4-Dibrom-butan, so entstehen nach der Gleichung



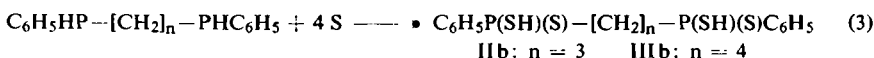
neben Kaliumbromid das Propylen-(II) und das Butylen-bis-monophenylphosphin (III) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten. Ein Überschuß an Dihalogen-alkan ist zu vermeiden, um das Auftreten quartärer Salze des disk. Phosphins auszuschließen. Dies konnte u. a. bei der Reaktion von I mit 1.3-Dibrom-propan beobachtet werden. Außer II wurde hierbei ein Phosphoniumsalz isoliert, das mit dem aus II und 1.3-Dibrom-propan erhaltenen identisch war.

An Stelle von 1.4-Dibrom- ist 1.4-Dichlor-butan verwendbar, wie auch für I die äther. Lösung von  $NaPHC_6H_5$ <sup>8)</sup> eingesetzt werden kann. Orientierende Versuche zeigten, daß aus I und 1.5- bzw. 1.6-Dihalogen-alkanen die entsprechenden disk. Phosphine zugänglich sind. Einzelheiten hierzu werden im Rahmen komplexchemischer Arbeiten mitgeteilt<sup>9)</sup>. Die Ausb. an II und III deuten darauf hin, daß die Umsetzungen nach Gl.(1) nicht vollständig verlaufen, sondern daß z. T. nur 1 Halogen substituiert wird. Bei der Darstellung beispielsweise von III aus I und  $Cl[CH_2]_4Cl$  wurde neben III eine Flüssigkeit vom Sdp.<sub>2</sub> 116° isoliert, die nach allem 1-Phenyl-cyclotetramethylenphosphin darstellt.

Zur Charakterisierung von II und III wurden mit Methyljodid die entsprechenden Phosphoniumsalze dargestellt. Die Analysenergebnisse beweisen, daß beide P-Atome quartär vorliegen und die Umsetzung nach Gl. (2) erfolgt:



Die Wechselwirkung von II und III mit Schwefel lieferte gemäß



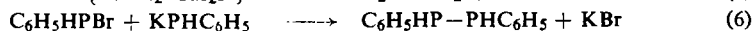
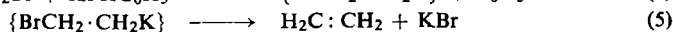
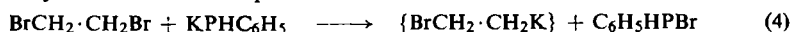
Dithiol-dithion-diphenylphosphinsäuren, die sich in Natronlauge lösen und durch Salzsäure z. T. als Öle wieder ausgefällt werden. Diese Umsetzung entspricht der Reaktion einfacher prim. sowie sek. Phosphine mit Schwefel.

<sup>9)</sup> Untersuchungen über die Komplexchemie disk. Phosphine sind z. Z. im Gange, die Ergebnisse werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Die disk. Phosphine reagieren mit Schwermetallsalzen wie  $\text{NiBr}_2$  bzw.  $\text{CoBr}_2$  unter Bildung von roten bzw. grünen Komplexverbindungen<sup>9)</sup>.

*Umsetzung von  $\text{KPHC}_6\text{H}_5$  mit 1.2- und 1.1-Dihalogen-alkanen*

Die Umsetzung von 1.2-Dibrom-äthan mit I verlief im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen völlig anders. Unter Abscheidung von  $\text{KBr}$  entstand Äthylen, und nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes wurde 1.2-Diphenyl-diphosphin (IV) isoliert. Der Reaktionsverlauf entspricht einer Metall-Halogen-Austauschreaktion, wie sie auch schon bei der Umsetzung von Phenyl-lithium<sup>10)</sup>, Lithium-diäthylphosphid und Lithium-dicyclohexylphosphid<sup>2)</sup> mit 1.2-Dibrom-äthan beobachtet worden war. Somit ist anzunehmen, daß das „ $\text{C}_6\text{H}_5\bar{\text{P}}\text{H}$ “-Anion im Gegensatz zum „ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\bar{\text{P}}$ “ gegenüber dem Bromäthylrest stärker nucleophil ist.

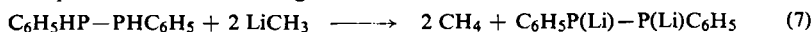


IV

Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und I entstand auch hier nicht das Methylen-bis-monophenylphosphin, sondern ebenfalls IV und Polymethylen. Für diesen Reaktionsverlauf ist ein Austausch von Kalium und Chlor zu diskutieren.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei der Wechselwirkung von  $\text{KPHC}_6\text{H}_{11}$  und 1.2-Dibrom-äthan neben Äthylen als weitere Reaktionsprodukte Cyclohexylphosphin und Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphin entstanden. Unter Verwendung von 1.4-Dichlor-butan erfolgte unter normaler Substitutionsreaktion die Bildung von Butylen-bis-monocyclohexylphosphin vom Schmp.  $4^\circ$ <sup>11)</sup>.

Bei der kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol wurde für IV ein höheres Mol.-Gew., als es der monomeren Form entspricht, gefunden. Dies deutet darauf hin, daß IV in Lösung assoziiert ist. Zufällig wurde für den Konzentrationsbereich von 0.027 bzw. 0.044 Mol/Liter gerade der doppelte Wert von IV ermittelt. Der Schmp.  $151-152^\circ$  von IV liegt in der gleichen Größenordnung wie der vom Tetraphenyl-cyclotetraphosphin. Auf Grund dieser Ergebnisse schien es angebracht, den Wasserstoff von IV eindeutig nachzuweisen. Dies gelang durch Umsetzung mit Methyl-lithium. Entsprechend der Gleichung



entstand Methan und das doppelt metallierte IV. Die gleiche Reaktion kann auch mit Phenyl-lithium durchgeführt werden.

Auch die anderen disk. Phosphine lassen sich mit Phenyl-lithium metallieren und gestatten somit die Synthese unsymm. ditert. Phosphine. Aus III wurde nach Metallieren mit Phenyl-lithium und Umsetzen mit Äthylbromid bzw. Cyclohexylbromid das Butylen-bis-äthylphenyl- und das Butylen-bis-cyclohexylphenylphosphin dargestellt<sup>11)</sup>. Unsymmetrische ditert. Phosphine sind auch über die Hydrojodide der disk. Phosphine (Typ IIa und IIIa) nach Behandeln mit Natronlauge zugänglich. Es konnte beispielsweise aus

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HP}^\ominus - [\text{CH}_2]_4 - \text{P}^\oplus\text{HCH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}_2$  das  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P} - [\text{CH}_2]_4 - \text{PCH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$  isoliert werden<sup>11)</sup>.

<sup>10)</sup> G. WITTIG und H. H. HARBORTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 309 [1944].

<sup>11)</sup> K. ISSLEIB, G. DÖLL und F. KRECH, unveröffentlichte Ergebnisse, Publikation in Vorbereitung.

Zur näheren Charakterisierung von IV wurde wiederum die Reaktion mit Schwefel bzw. Methyljodid herangezogen. Aus IV und Schwefel entstand wie im Falle von II und III eine Dithiol-dithionsäure der Formel

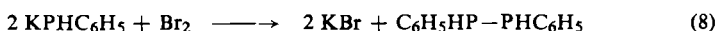


IVa reagierte mit Nickelchlorid unter Bildung schwarz-glänzender Blättchen, und aus IIIb und Kobaltbromid entstand neben HBr das grüne Kobaltsalz von IIIb —  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{S}_4\text{Co}$  —. Auch diese Ergebnisse werden z. Z. noch näher untersucht.

Erwartungsgemäß lieferte IV mit Methyljodid unter Spaltung der P—P-Bindung das  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$ , welches mit dem aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$  und HJ erhaltenen Phosphoniumsalz identisch ist. Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$  konnte nach Behandeln mit Natronlauge und Zugabe von  $\text{CH}_3\text{J}$  das Trimethyl-phenylphosphoniumjodid<sup>12)</sup> erhalten werden.

#### Umsetzung von $\text{KPHC}_6\text{H}_5$ mit Brom

Durch Umsetzung von I mit Brom gemäß



sollte versucht werden, IV herzustellen. Entgegen der Erwartung entstand hierbei neben KBr auch Bromwasserstoff. Nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes wurde eine Substanz isoliert, die ein Atomverhältnis von P : C : H = 1 : 6 : 5 enthielt. Der Schmp. von  $154-156^\circ$ , die Umsetzung mit Schwefel zu  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}]_4$ <sup>13)</sup> sowie das Ausbleiben einer Reaktion mit Methyl-lithium — wie erwähnt, liefert IV mit  $\text{LiCH}_3$  Methan — charakterisieren jenes Reaktionsprodukt eindeutig als Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin<sup>13)</sup>.

Auch unter veränderten Reaktionsbedingungen, wie Umsetzung in der Kälte und bei Zugabe wechselnder Mengen Brom, gelang die Darstellung von IV nicht. In allen Fällen resultierte Tetraphenyl-cyclotetraphosphin.

Eine weitere Unterscheidung zwischen IV und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  ist mit Hilfe von Komplexbildungsreaktionen möglich. Während  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  mit  $\text{NiBr}_2$  bzw.  $\text{CoBr}_2$  nicht reagierte, entstand aus IV und  $\text{NiBr}_2$  ein Komplex der Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}-\text{PHC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NiBr}_2$ <sup>9)</sup>.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung von  $\text{KPHC}_6\text{H}_5$  sowie der disk. Phosphine wird in einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Gaseinleitungs- bzw. -ableitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Weitere Umsetzungen der dargestellten phosphororganischen Verbindungen erfolgen in Schlenk-Gefäßen unter  $\text{N}_2$ .

Die verwendeten Lösungsmittel werden über Benzophenon-natrium und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre jeweils frisch destilliert.

*Kalium-monophenylphosphid (I):* Zu einer Lösung von 100 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$  in 600 ccm Benzol gibt man 10 g Kalium. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß und kräftigem Rühren so lange gekocht, bis die  $\text{H}_2$ -Entwicklung — Beginn ab etwa  $45^\circ$  — beendet ist und das anfangs orange-braune Reaktionsprodukt hellgelb geworden ist. Nach Erkalten wird I auf einer G3-Fritte gesammelt, mit Benzol und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Überschüss.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$  gewinnt man aus dem Filtrat zurück.

<sup>12)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **181**, 363 [1876].

<sup>13)</sup> W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

I ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und löst sich nicht in indifferenten organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_6PK$  (148.2) Ber. P 20.90 K 26.39 Gef. P 20.70 K 26.10

*Propylen-1.3-bis-monophenylphosphin (II)*: Einer heißen Suspension von 20 g I in 500 ccm Benzol läßt man unter Rühren im Verlauf 1 Stde. 13 g *1.3-Dibrom-propan* zutropfen. Die Reaktion verläuft unter Wärmetönung, so daß die Heizquelle vorübergehend entfernt werden kann. Zur vollständigen Umsetzung wird so lange gekocht, bis die ursprünglich gelbe Suspension farblos geworden ist. Das KBr wird über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach Einengen des Filtrates erhält man II durch fraktionierte Destillation. Ausb. 13 g (74% d. Th.); Sdp.<sub>5</sub> 191–200°. II löst sich in Äther, Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Äthanol und Schwefelkohlenstoff und ist luftempfindlich.

$C_{15}H_{18}P_2$  (260.3) Ber. C 69.25 H 6.92 P 23.83 Gef. C 68.95 H 6.85 P 23.80

*Propylen-1.3-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid] (IIa)*: Zu einer Lösung von 4 g II in 70 ccm Äther gibt man 7 g  $CH_3J$ . Das Reaktionsgemisch wird 90 Min. unter Rückfluß gekocht, einige Zeit im Eisschrank aufbewahrt und IIa dann über eine G3-Fritte abfiltriert. Ausb. 5.1 g (61.2% d. Th.); Schmp. 154–155° (aus Äthanol). Es löst sich in Wasser, Äthanol und Aceton und ist unlöslich in Benzol, Toluol, Cyclohexan und Dioxan.

$C_{17}H_{24}P_2J_2$  (542.3) Ber. P 11.45 J 46.75 Gef. P 11.75 J 45.90

*Umsetzung von II mit 1.3-Dibrom-propan*: Die Lösung von 7 g II und 5.4 g *1.3-Dibrom-propan* in 170 ccm Toluol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von 130 ccm Toluol erhält man während des Abkühlens im Eisschrank farblose Kristalle, die sich ab 120° zersetzen. Ausb. 10.2 g (82% d. Th.). Das Phosphoniumsalz löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Aceton, Toluol, Benzol, Äther und Tetrahydrofuran.

$C_{18}H_{24}P_2Br_2$  (462.1) Ber. P 13.40 Br 34.60 Gef. P 12.70 Br 35.00

*Propylen-1.3-bis-[phenyl-dithiophosphinsäure] (IIb)*: Die Lösung von 2 g II in 50 ccm Benzol wird mit einem Überschuß an Schwefel längere Zeit gekocht und dann das Benzol i. Vak. abdestilliert. Als Rückstand erhält man ein Öl, das infolge Verunreinigungen nicht kristallisiert. Das Öl löst sich in NaOH und kann mit HCl wieder ausgefällt werden. Die Reindarstellung von IIb wird bei späteren Untersuchungen über Dithiosäuren beschrieben.

*Butylen-1.4-bis-monophenylphosphin (III)*: Analog II werden 28 g I mit 15.3 g *1.4-Dibrom-butan* in 500 ccm Toluol umgesetzt. Das KBr (gef. 23.5 g, ber. 22.7 g) wird abfiltriert, mit Toluol und Äther gewaschen und III wie üblich isoliert. Ausb. 18 g (69.5% d. Th.), Sdp.<sub>4</sub> 208–212°. III weist die gleiche Löslichkeit wie II auf und ist luftempfindlich.

$C_{16}H_{20}P_2$  (274.3) Ber. C 70.10 H 7.30 P 22.62 Gef. C 70.40 H 7.50 P 22.70

*Butylen-1.4-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid] (IIIa)*: Entsprechend IIa entstehen aus 4.5 g III und 8 g  $CH_3J$  in 70 ccm Äther 4.8 g (52.7% d. Th.) IIIa (umkristallisiert aus Äthanol/Äther). Schmp. 157–159°. Die Löslichkeit von IIIa entspricht IIa.

$C_{18}H_{26}P_2J_2$  (556.3) Ber. P 11.11 J 45.32 Gef. P 11.31 J 44.78

*Butylen-1.4-bis-[phenyl-dithiophosphinsäure] (IIIb)*: Der Lösung von 9 g III in 30 ccm Benzol werden 4.2 g Schwefel zugefügt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß läßt man IIIb in einer Schale auskristallisieren, filtriert ab, wäscht mit Methanol und kristallisiert aus Aceton um. Ausb. 9 g (68.1% d. Th.); Schmp. 124° (KOFLER).

$C_{16}H_{20}P_2S_4$  (402.5) Ber. P 15.39 S 31.86 Gef. P 14.60 S 32.62

### 1.2-Diphenyl-diphosphin (IV)

a) *Umsetzung von I mit 1.2-Dibrom-äthan*: Einer Suspension von 31 g I in 500 ccm Toluol läßt man unter Rühren 28.1 g 1.2-Dibrom-äthan in 50 ccm Toluol zutropfen. Im Verlauf der Umsetzung wird das entstehende Äthylen in einem Gasometer aufgefangen. Die volumetrische Bestimmung mit Bromwasser ergibt etwa 2500 ccm Äthylen (63% d. Th.).

Die heiße Reaktionslösung filtriert man vom KBr über eine G3-Fritte ab, wäscht das KBr mit 100 ccm heißem Dioxan und engt das Filtrat ein. Der Rückstand wird so lange mit 60–70 ccm Petroläther (Sdp. 80–90°) geschüttelt, bis sich ein feinkristalliner Niederschlag bildet. Nun läßt man einige Zeit im Eisschrank stehen, sammelt IV auf einer G4-Fritte, wäscht mit Äther und trocknet i. Vak. Ausb. 13 g (57% d. Th.); Schmp. 151–152°. IV löst sich in Benzol, Toluol, Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Aceton und ist unlöslich in Äther, Wasser und Äthanol.

$C_{12}H_{12}P_2$  (218.2) Ber. C 66.10 H 5.50 P 28.40

Gef. C 65.90 H 5.40 P 28.30 Mol.-Gew. 431, 436, 429 \*)

\*) kryoskop. nach BECKMANN in Benzol.

b) *Umsetzung von I mit Dichlormethan*: Bei der gleichen Umsetzung von 12 g I mit 3.4 g  $CH_2Cl_2$  wird keine Gasentwicklung beobachtet. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 0.6 g Polymethylen und 4.5 g IV (50.8% d. Th.) vom Schmp. 151–152°.

*Spaltung von IV mit Methyljodid*: 2 g IV und 6 g  $CH_3J$  werden in 75 ccm Äther einige Zeit unter Rückfluß gekocht, wobei sich allmählich  $(CH_3)_2C_6H_5HP^{\oplus}J^{\ominus}$  bildet. Die Kristallisation wird durch Aufbewahren im Eisschrank vervollständigt. Ausb. etwa 2 g (42.2% d. Th.) – aus Äthanol/Äther; Schmp. 107–108° (KOFLEK). Das Phosphoniumsalz löst sich in Äthanol, Wasser und Aceton und ist unlöslich in Äther, Dioxan, Benzol und Toluol.

$C_8H_{12}PJ$  (266.0) Ber. P 11.65 J 47.70 Gef. P 11.97 J 47.58

*Umsetzung von  $(CH_3)_2C_6H_5HP^{\oplus}J^{\ominus}$  mit NaOH*: 1 g Phosphoniumjodid wird mit 15 ccm 2 n NaOH und 30 ccm Äther kräftig geschüttelt, die Ätherschicht abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und  $CH_3J$  zugegeben. Das entstandene  $(CH_3)_2C_6H_5P^{\oplus}J^{\ominus}$  fällt als  $(CH_3)_3C_6H_5P^{\oplus}J^{\ominus}$  aus. Schmp. 226–227°<sup>12)</sup>.

*Bis-phenyldithiophosphinsäure (IVa)*: IV wird in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Schwefel versetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß läßt man das Lösungsmittel abdunsten, wobei IVa als feste, etwas schmierige Substanz anfällt. Kristallisationsversuche waren ohne Erfolg. Zers. ab 225° unter Braunfärbung. Löslichkeitseigenschaften von IVa entsprechen IIb und IIIb.

*Umsetzung von IV mit  $LiCH_3$* : Zu 10 g IV in 300 ccm Benzol wird tropfenweise unter Rühren eine äther. Lösung von 2 g  $LiCH_3$  gegeben. Im Verlauf der Umsetzung fällt das Dilithiumsalz von IV aus, während sich gleichzeitig Methan entwickelt, das in einem Gasometer aufgefangen wird. Die Gasanalyse mit der Explosions- und KOH-Pipette ergibt folgenden Methangehalt ( $VK$  = Volumenkontraktion,  $m_{CO_2}$  = Kohlendioxydmenge).

$$\text{Ber. } \frac{VK}{m_{CO_2}} = 2.0 \quad \text{Gef. } \frac{VK}{m_{CO_2}} = 2.0; 1.9$$

$C_6H_5P(Li) - P(Li)C_6H_5$  (IVb): Einer Lösung von 8.5 g IV in 250 ccm Benzol<sup>V</sup> läßt man unter Rühren 6.56 g  $LiC_6H_5$ \*) in Äther zutropfen und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das hellgelbe IVb über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Äther gelöst, das

\*)  $LiC_6H_5$  wird aus 20 g  $Hg(C_6H_5)_2$  und 6 g Lithiumband in 100 ccm Äther hergestellt. 1 ccm Phenyl-lithium-Lösung enthält 88 mg  $LiC_6H_5$ .

Filtrat eingeengt und durch Zugabe von Benzol *IVb* ausgefällt. Ausb. 7.3 g (81% d. Th.). *IVb* löst sich in Äther gut und in Benzol schwer.

$\text{Li}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2$  (230.0) Ber. Li 6.09 P 26.90 Gef. Li 5.95 P 26.20

*Umsetzung von I mit Brom:* Einer Suspension von 40 g *I* in 400 ccm Cyclohexan läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 42 g *Brom* in 50 ccm Cyclohexan zutropfen. Die Umsetzung verläuft unter Bildung von Bromwasserstoff, der durch Kochen (3 Stdn.) unter Rückfluß vollständig entfernt wird. Das Cyclohexan wird nahezu vollständig abdestilliert, das entstandene KBr mit Toluol ausgekocht und noch heiß über eine G3-Fritte abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats und Zugabe von Petroläther wird das Reaktionsprodukt ausgefällt. Schmp. 154–156°. Es ist identisch mit *Tetraphenyl-cyclotetraphosphin*.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}_4$  (432.3) Ber. C 66.60 H 4.90 P 28.50 Gef. C 66.40 H 5.00 P 28.40

Aus  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  und Schwefel entsteht  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}]_4$  vom Schmp. 150 – 151°<sup>13)</sup>.

## KURT ISSEIB und SIEGFRIED HÄUSLER

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, VIII<sup>1)</sup>

### Über die Bildung cyclischer Phosphine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Alkali-Phosphorverbindungen des Typs  $\text{Li}_2\text{RP}$  reagieren mit 1.5- und 1.4-Dihalogen-alkanen unter Bildung von Cyclopentamethylen- und Cyclotetramethylen-phosphinen, mit 1.3- bzw. 1.6-Dihalogen-alkanen entstehen polymere P-haltige Reaktionsprodukte. Die cyclischen Phosphine zeigen die üblichen Reaktionen des 3-bindigen Phosphors, so liefern sie mit Schwefel bzw. Alkylhalogenid die entsprechenden Sulfide bzw. Phosphoniumsalze.

Über die Synthese cyclischer Verbindungen des Phosphors sind bisher einige Verfahren bekannt geworden. So konnte aus Phosphenylchlorid bzw. aus *N,N*-Diäthylamidophosphoryldichlorid und der Di-Grignard-Verbindung des 1.5-Dibrom-pentans das 1-Phenyl-cyclopentamethylenphosphin<sup>2)</sup> bzw. die Cyclopentamethylenphosphonsäure<sup>3)</sup>, aus Dihalogenphosphinen des Typs  $\text{RPX}_2$  und Dienen die entsprechenden Derivate des 1.1-Dihalogen-cyclopentenphosphins<sup>4)</sup>, aus Diäthyl-[2-( $\gamma$ -brom-propyl)-phenyl]-phosphin das 1.1-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phosphinoliniumbromid<sup>5)</sup>, aus [ $\gamma$ -Brom-propyl]-phosphonsäuredichlorid und Magnesium die Cyclotrimethylenphosphinsäure<sup>6)</sup> und aus Dehydrobenzol und Triphenylphosphin das Phenyl-biphenylen-phosphin<sup>7)</sup> gewonnen werden. Außerdem wird über die

1) VII. Mittel.: K. ISSEIB und D. JACOB, Chem. Ber. **94**, 107 [1961], vorstehend.

2) G. GRÜTTNER und M. WIERNIK, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1473 [1915].

3) G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6658 [1955].

4) WM. B. MC. CORMACK, Amer. Pat. 2663738 [1953]; C. A. **49**, 7601 [1955].

5) M. H. BEEBY und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1951**, 411.

6) G. M. KOSOLAPOFF und R. F. STRUCK, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3739.

7) G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. **92**, 1999 [1959].