

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°¹³⁾.

KURT ISSEIB und SIEGFRIED HÄUSLER

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, VIII¹⁾

Über die Bildung cyclischer Phosphine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Alkali-Phosphorverbindungen des Typs Li_2RP 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-cyclopentamethylenphosphin²⁾ bzw. die Cyclopentamethylenphosphonsäure³⁾, aus Dihalogenphosphinen des Typs RPX_2 und Dienen die entsprechenden Derivate des 1.1-Dihalogen-cyclopentenphosphins⁴⁾, aus Diäthyl-[2-(γ -brom-propyl)-phenyl]-phosphin das 1.1-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phosphinoliniumbromid⁵⁾, aus [γ -Brom-propyl]-phosphonsäuredichlorid und Magnesium die Cyclotrimethylenphosphinsäure⁶⁾ und aus Dehydrobenzol und Triphenylphosphin das Phenyl-biphenylen-phosphin⁷⁾ 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.

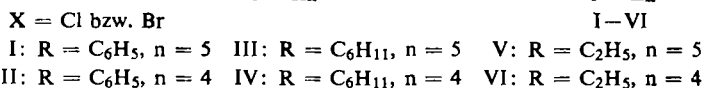
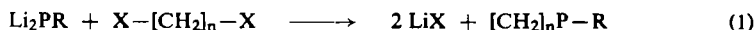
7) G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. **92**, 1999 [1959].

Verwendung von 1-Methyl- und 1-Phenyl-cyclopentamethylenphosphinen z. B. als Mineralölzusätze⁸⁾ bzw. von Cyclopentenphosphinoxyden als insektizid-wirksame Substanzen⁴⁾ berichtet.

Nachdem die Alkaliderivate prim. Phosphine Me_2PR ^{9, 10)} ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$ und $\text{R} = \text{aliph., cycloaliph., aromat. Rest}$) bekannt geworden sind, soll im folgenden die Synthese weiterer cyclischer Phosphine beschrieben werden.

Umsetzung des Li_2PR mit 1.5- und 1.4-Dihalogen-alkanen

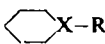

Versetzt man eine Suspension von $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$, $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ bzw. $\text{Li}_2\text{PC}_2\text{H}_5$ ⁹⁾ in Benzol oder Tetrahydrofuran mit 1.5- bzw. 1.4-Dihalogen-alkanen, so entstehen entsprechend der Gleichung



die P-substituierten Cyclopentamethylen- (I, III, V) und Cyclotetramethylenphosphine (II, IV, VI). Ein Überschuß an Dihalogenalkanen ist zu vermeiden, um die Bildung quartärer Salze der cyclischen Phosphine auszuschließen. Die Wechselwirkung von Li_2PR mit $\text{X}-[\text{CH}_2]_n-\text{X}$ verläuft nicht einheitlich nach Gl. (1), sondern es kommt hierbei gleichzeitig zur Bildung kettenförmiger hochmolekularer Substanzen oder auch phosphorhaltiger cyclischer Großringverbindungen. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurden nach Destillation die Phosphine I—VI isoliert, während hierbei größere Mengen harzartige Produkte zurückblieben, die sich nicht i. Vak. destillieren ließen, sich nur in geringem Maße in organischen Solvenzien wieder lösten und nach allem ein Gemisch verschiedener Polymerprodukte darstellen¹¹⁾. Die Umsetzungen wurden nach dem RUGGLI-ZIEGLERSchen Verdünnungsprinzip durchgeführt. Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen gelang es aber nicht, die Ausbeuten an I—VI zu steigern.

Die Sdpp. von I—VI (s. Tab. 1) zeigen ähnliche Unterschiede wie die der analogen stickstoffhaltigen Verbindungen und sind somit eine Stütze dafür, daß I—VI nicht assoziiert vorliegen. Dies wurde u. a. für I und II durch kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol bewiesen¹²⁾.

Tab. 1. Gegenüberstellung der Siedepunkte P- und N-haltiger cyclischer Verbindungen

Verbindung	R	X = N	X = P
	C ₂ H ₅ -	129°	170°
	C ₆ H ₅ -	126°/15 Torr	119°/3 Torr
	C ₂ H ₅ -	107°	145—147°
	C ₆ H ₅ -	124°/14 Torr	97°/3 Torr

⁸⁾ W. SCHREIBER, Amer. Pat. 2160915 [1939] (Atlantic Refining Co. Philadelphia); C. 110, 4634 [1939].

⁹⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

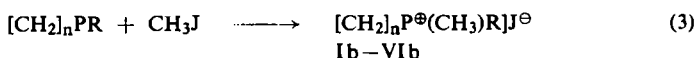
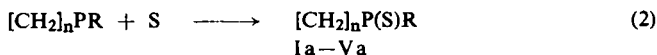
¹⁰⁾ F. PASS, E. STEININGER und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 792 [1959].

¹¹⁾ Nähere Einzelheiten hierüber werden später mitgeteilt.

¹²⁾ G. GRÜTTNER und E. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 437 [1916].

I–VI sind farblose Flüssigkeiten. Während sich I–IV an der Luft nur langsam oxydieren und schwach nach Phosphin riechen, oxydieren sich V und VI rasch und weisen einen starken Phosphingeruch auf.

Als tert. Phosphine reagieren I–VI erwartungsgemäß mit Schwefel bzw. Methyljodid unter Bildung der entsprechenden Phosphinsulfide bzw. Phosphoniumsalze. Die Reaktionen entsprechen den Gleichungen



$$n = 5 \text{ und } 4; \text{ R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{- und } \text{C}_2\text{H}_5\text{-}$$

Die Derivate Ia–Va und Ib–VIb dienen der näheren Charakterisierung von I–VI. Das komplexchemische Verhalten von I–VI entspricht dem anderer tert. Phosphine¹¹⁾.

Umsetzung des Li₂PC₆H₅ mit 1.3- und 1.6-Dihalogen-alkanen

Die Umsetzungen des Li₂PC₆H₅ mit 1.3- bzw. 1.6-Dibrom-propan bzw. -hexan wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Es gelang jedoch in keinem Falle, die entsprechenden 4- bzw. 7-Ringverbindungen des Phosphors, deren Entstehen aus sterischen Gründen erschwert ist, zu isolieren. Da die Wechselwirkung von Li₂PC₆H₅ mit diesen Dihalogenalkanen außerdem nicht zwingend in Richtung auf eine Ringbildung verläuft, sondern unter Bildung kettenförmiger Polymerer ausweichen kann, ist erklärlich, daß bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen nur harzige Produkte¹¹⁾ erhalten wurden. Wie orientierende Versuche zeigten, führten analoge Umsetzungen unter Verwendung von Li₂PC₆H₁₁ und Li₂PC₂H₅ zum gleichen Ergebnis.

Versuche, aus derartigen harzigen Reaktionsprodukten – gleiches trifft für die bei der Darstellung von I–VI erhaltenen Rückstände zu – analytisch einheitliche Derivate, beispielsweise nach Umsetzung mit Schwefel oder Methyljodid, zu isolieren, verliefen bisher ergebnislos.







BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *cyclischen Phosphine* werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, läßt man zu der heißen Suspension des jeweiligen Dilithiumphosphids in Benzol bzw. THF unter kräftigem Rühren und in N₂-Atmosphäre das entsprechende Dihalogenalkan tropfen. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren von Lithiumhalogenid über eine mit Kieselgur bedeckte G4-Fritte engt man das Filtrat auf etwa 70–80 ccm ein, dekantiert die Lösung und isoliert daraus das Phosphin durch Destillation (Einzeldaten siehe Tab. 2).

Zur Darstellung der *Phosphinsulfide* werden die cyclischen Phosphine mit Schwefel in Benzol umgesetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß engt man die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand um.

Die Reaktion der cyclischen Phosphine mit Methyljodid erfolgt in Äther, wobei die Phosphoniumsalze als farblose kristalline Verbindungen ausfallen (Einzeldaten siehe Tab. 3).

Tab. 2. Einzeldaten über die Darstellung cyclischer Phosphine

Verbindung	Ausgangsmaterial		Lösungs- mittel (ccm)	Sdp./Torr	Ausb. in g (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	P-Analy- sen		
	Alkaliphosphid Li ₂ PR	Dihalogenalkan X-[CH ₂] _n -X							
	R	n	X	Menge in g					
I 	C ₆ H ₅	5	Br	39.6	Benzol (500)	119/3	9.5 (31.0)	C ₁₁ H ₁₅ P (178.2)	Ber. 17.38 Gef. 17.51
II 	C ₆ H ₅	4	Cl	7.7	Benzol (500)	97/3	3.0 (29.8)	C ₁₀ H ₁₃ P (164.1)	Ber. 18.87 Gef. 18.86
III 	C ₆ H ₁₁	5	Br	35.0	Benzol (500)	115/3	6.0 (20.0)	C ₁₁ H ₂₁ P (184.2)	Ber. 16.81 Gef. 16.40
IV 	C ₆ H ₁₁	4	Cl	12.8	Benzol (500)	94/3.5	4.0 (23.2)	C ₁₀ H ₁₉ P (170.2)	Ber. 18.20 Gef. 18.20
V 	C ₂ H ₅	5	Br	45.0	Tetrahy- drofuran (500)	170	5.0 (19.7)	C ₇ H ₁₅ P (130.1)	Ber. 23.80 Gef. 23.97
VI 	C ₂ H ₅	4	Cl	14.9	Tetrahy- drofuran (500)	145	3.0 (21.7)	C ₆ H ₁₃ P (116.1)	Ber. 26.6 Gef. 25.5

Tab. 3. Einzeldaten über Derivate cyclischer Phosphine

Verbindung	Phosphin 0,5 g	Ausgangsmaterial CH ₃ J Menge in g	Schwefel Menge in g	Lösungs- mittel (ccm)	Ausb. in g (% d. Th.)	Schmp. °C	Eigenschaften	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysendaten P S J
Ia	I	—	0.1	Benzol (15)	0.36 (61)	86	farbl. Kristalle aus Petroläther (120–130°) lösli. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton unlösli. Wasser	C ₁₁ H ₁₉ PS (210.2)	Ber. 14.73 15.25 Gef. 14.95 15.06
Ib	I	0.5	—	Äther (20)	0.6 (66.8)	176	farbl. Kristalle aus Äthanol/Äther lösli. Wasser, Äthanol	C ₁₀ H ₁₈ PJ (320.1)	Ber. 9.28 — 39.65 Gef. 9.84 — 39.96
IIa	II	—	0.11	Benzol (15)	0.4 (67)	77	farbl. Kristalle aus Petroläther (120–130°); Löslichkeit analog Ia	C ₁₀ H ₁₈ PS (196.2)	Ber. 15.79 16.34 Gef. 15.99 16.60
IIb	II	0.5	—	Äther (20)	0.65 (71)	130	Umkrst. aus Äthanol Löslichkeit analog Ib	C ₁₁ H ₁₉ PJ (306.1)	Ber. 10.12 — 41.46 Gef. 10.42 — 41.70
IIIa	III	—	0.1	Benzol (15)	0.38 (64.8)	153	Umkrst. und Löslichkeit analog Ia	C ₁₁ H ₁₉ PS (216.3)	Ber. 14.32 14.82 Gef. 14.44 14.91
IIIb	III	0.5	—	Äther (20)	0.58 (65.5)	210–232	farbl. Kristalle aus Äthanol Löslichkeit analog IIb	C ₁₂ H ₂₄ PJ (326.2)	Ber. 9.50 — 38.91 Gef. 9.65 — 38.77
IVa	IV	—	0.11	Benzol (15)	0.43 (72.4)	81	Umkrst. und Löslichkeit analog Ia	C ₁₀ H ₁₈ PS (202.3)	Ber. 15.31 15.85 Gef. 15.60 15.57
IVb	IV	0.5	—	Äther (25)	0.64 (69.7)	249	analog IIb	C ₁₁ H ₁₉ PJ (312.1)	Ber. 9.92 — 40.66 Gef. 10.14 — 39.66
Va	V	—	0.14	Benzol (15)	0.38 (61)	67	analog Ia	C ₁₁ H ₁₉ PS (162.2)	Ber. 19.00 19.77 Gef. 19.11 20.06
Vb	V (0.7)	0.5	—	Äther (20)	0.65 (62.1)	293–296	analog IIb	C ₁₁ H ₁₉ PJ (272.1)	Ber. 11.28 — 46.64 Gef. 11.14 — 47.59
VIb	VI (0.7)	0.5	—	Äther (20)	0.71 (63.8)	289–291	Umkrst. aus 4 ccm Äthanol Löslichkeit analog IIb	C ₁₁ H ₁₉ PJ (258.0)	Ber. 12.00 — 49.18 Gef. 12.25 — 49.33