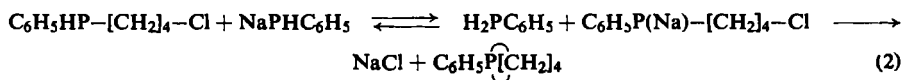
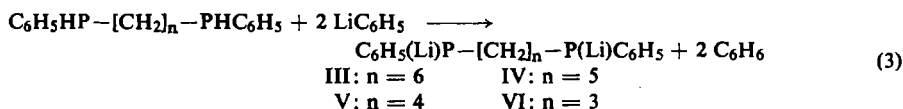


der Ausbeuten an disk. Phosphinen ist zu bemerken, daß diese mit Ausnahme des Butylen-1.4-bis-monophenylphosphins (nur etwa 50%) 75–85% betragen. Dies veranlaßte uns, die Umsetzung von NaPHC_6H_5 mit 1.4-Dichlor-butan nochmals eingehend zu untersuchen. Hierbei erfolgte, wie schon früher angedeutet⁵⁾, neben der beidseitigen auch Halbsubstitution unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$. Dieses Produkt cyclisiert zu 1-Phenyl-cyclotetramethylenphosphin⁷⁾; da gleichzeitig bei der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ gefunden wurde, erklärt sich die Umsetzung durch Zwischenmetallierung und intramolekularen Ringschluß im Sinne von (2):



I. Umsetzung disk. Phosphine mit Phenyllithium

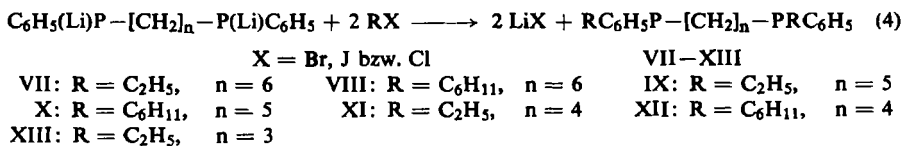
Erwartungsgemäß lassen sich die beiden Wasserstoffatome der disk. Phosphine mit Phenyllithium entsprechend Gl. (3) metallieren. Man erhält blaß-gelbgrüne



Lösungen, aus denen nach Zugabe von Dioxan III–VI als Dioxanate ausfallen. Während III, V und VI mit 2 Moll. Dioxan kristallisieren, bildet IV ein Tetradoxanat, das sich durch Erhitzen i. Vak. in das Monodioxanat überführen läßt. Außerdem konnte von IV je nach den Reaktionsbedingungen auch ein Tridioxanat isoliert werden. III–VI sind schwach gelb, sie besitzen gleiche Löslichkeitseigenschaften und liegen in Äther sicher als Ätherate vor. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften sind III–VI mit Alkaliphosphiden des Typs LiPR_2 ⁸⁾ vergleichbar. Um bei der Isolierung Verunreinigungen durch mitausfallendes LiBr zu vermeiden, war es erforderlich, LiBr -freie Phenyllithiumlösungen einzusetzen. Bemerkenswert ist noch, daß III–VI mit Spuren von Sauerstoff eine schwache grüne Chemolumineszenz zeigen.

II. Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_5$ mit Alkyl- und Cycloalkylhalogeniden

Versetzt man eine Suspension von III, IV, V bzw. VI mit Äthyljodid bzw. Cyclohexylbromid, so entstehen gemäß Gl. (4) unsymm. ditert. Phosphine.



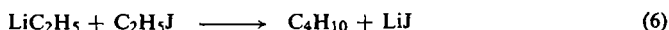
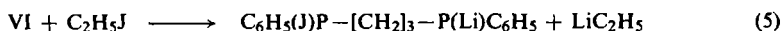
Die Darstellung von VIII, X und XII aus III, IV bzw. V und Cyclohexylbromid bzw. -chlorid erforderte höhersiedende Lösungsmittel wie Toluol oder Dioxan, während zur Synthese von VII, IX, XI und XIII die äther. Lösung des jeweiligen

⁷⁾ K. ISSLEIB und S. HÄUSLER, Chem. Ber. 94, 113 [1961].

⁸⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

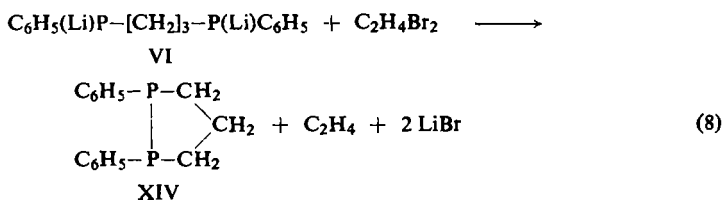
Bis-lithiumphosphids eingesetzt werden konnte. Mit Ausnahme von VII und XII stellen die unsymm. ditert. Phosphine farblose Öle dar. Bis auf XII werden die übrigen ditert. Phosphine an der Luft langsam oxydiert. Für die Darstellung von XIII mußte Äthylchlorid an Stelle von Äthyljodid verwendet werden. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von $C_6H_5(Li)P-[CH_2]_3-P(Li)C_6H_5$ gegenüber C_2H_5J , wobei kein einheitliches Reaktionsprodukt⁹⁾ durch fraktionierte Destillation zu erhalten war, ist durch partiellen Metall-Halogen-Austausch und dadurch verursachte Folge-reaktionen zu erklären. Für diesen Reaktionsverlauf spricht einmal die unterschiedliche Polarisierbarkeit des Chlors und des Jods in C_2H_5Cl sowie C_2H_5J , zum anderen scheint die Anzahl der Methylengruppen nach einem Metall-Halogen-Austausch bei der Ringbildung von Einfluß zu sein. Während diese mit 3 CH_2 -Gruppen noch erfolgt, tritt sie bei zunehmender Länge der Methylengruppenkette zurück, indem dann nur unsymm. ditert. Phosphine entstehen.

Somit ist für die Umsetzung von VI mit C_2H_5J neben der Bildung von XIII auch ein Reaktionsverlauf gemäß Gl. (5) sehr wahrscheinlich. Das nach (6) entstandene Butan



war nicht eindeutig nachzuweisen, es ist jedoch leicht einzusehen, daß das gebildete reaktionsfähige Äthyllithium in anderen Reaktionen umgesetzt wird.

Eine nahe verwandte Umsetzung war eindeutig nachzuweisen, als VI mit 1.2-Dibrom-äthan in Benzol und Tetrahydrofuran umgesetzt wurde. Als Reaktionsprodukte konnten Äthylen, Lithiumbromid und 1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclopentan (XIV) isoliert werden. Auf Grund dieses Ergebnisses ist die Reaktion gemäß (8) zu formulieren,



wobei XIV als entsprechendes Bis-P-sulfid noch charakterisiert wurde. Das Entstehen von Äthylen und XIV ist analog den Reaktionen des 1.2-Dibrom-äthans mit Phenyllithium¹⁰⁾ und mit Alkaliphosphiden^{3,5)} zu deuten.

III. Zur Charakterisierung der unsymm. ditert. Phosphine

Der dreibindige Phosphor in VII – XIII ist erwartungsgemäß in der Lage, Additions-, Quartärisierungs- und Komplexbildungsreaktionen einzugehen, von denen nur einige

⁹⁾ Willkürliche Trennung in 2 Fraktionen, die mit Schwefel Bis-P-sulfide vom Schmp. 128° und 159° liefern. Beide Sulfide sind nicht einheitlich, gleichen aber etwa den entsprechenden Derivaten von XIII und XIV.

¹⁰⁾ G. WITTIG und G. HARBORTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 309 [1944].

erwähnt werden sollen. So reagieren VII–XIII mit elementarem Schwefel¹¹⁾ unter Bildung der entsprechenden Bis-P-sulfide $R'RP(S)-[CH_2]_n-(S)PRR'$. Da diese Verbindungen 2 gleichartig substituierte asymm. Phosphoratome aufweisen, waren optische Isomere (eine *meso*- und eine *racem.*-Form) zu erwarten. Die Trennung in eine höher- und niedriger-schmelzende Form war jedoch nur für das Bis-sulfid von VII, infolge verschiedener Löslichkeit beider Substanzen, relativ leicht möglich. Von den anderen Disulfiden gelang es nur, die jeweils höher schmelzende Form analysenrein zu isolieren. Die Bis-sulfide von VII–XIII sind mit den unsymm. Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden, bei denen eine Trennung in Racemat und *meso*-Form gelang¹²⁾, vergleichbar. So wurde beispielsweise das höher schmelzende $CH_3C_6H_5P(S)-(S)PCH_3C_6H_5$ als *meso*-Form erkannt. In Analogie hierzu darf angenommen werden, daß es sich bei den isolierten Bis-sulfiden von VII–XIII um die *meso*-Form handelt, deren mögliche Bildung mit $1/2$ der Gesamtmenge (gef. Ausb. um 15–20%) zu veranschlagen ist. Für die Trennung der Racemate in aktive Formen auf dem klassischen Wege der Salzbildung mit einem optisch aktiven Hilfsstoff bestehen wenig Aussichten.

Als weitere Additionsreaktion kann die Bildung der Bis-P-oxyde von VII–XIII – Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton – angesehen werden. Als Beispiele wurden die Dioxyde von XI und XII dargestellt und hierbei ebenfalls nur die jeweils höher schmelzende Form rein isoliert. Da hier im Gegensatz zu den Bis-sulfiden grundsätzlich eine Trennung der optischen Isomeren möglich ist¹³⁾, haben wir diesbezügliche Untersuchungen geplant. Ebenso wird die Komplexbildung der Dioxyde $RR'P(O)-[CH_2]_n-(O)PR'R$ – man erhält mit $NiCl_2$ blaue und mit $CoBr_2$ blaugrüne Verbindungen – an anderer Stelle beschrieben.

Aus disek. und ditert. Phosphinen und HJ bzw. Alkylhalogeniden entstehen die entsprechenden Phosphoniumsalze. Besitzt jedes Phosphoratom 4 verschiedene Substituenten, dann sind auch hier optische Isomere vorhanden, wobei die Reaktionsprodukte ölig sind bzw. einen Schmelzbereich aufweisen, wie dies beispielsweise die Reaktionsprodukte von XI mit CH_3J oder von I mit CH_3J veranschaulichen. Tragen hingegen die Phosphoratome 2 gleiche Substituenten, so kristallisieren die Phosphoniumsalze gut. Als Beispiele hierfür seien die aus I und HJ bzw. XI und C_2H_5J erhaltenen quartären Salze genannt.

Bemerkenswert ist ferner die Komplexbildungstendenz der unsymm. ditert. Phosphine.

IX lieferte mit $NiBr_2$ eine rote Komplexverbindung der Formel

$$\left[\begin{array}{c} P(C_2H_5)C_6H_5 \\ | \\ [CH_2]_5 \\ | \\ P(C_2H_5)C_6H_5 \end{array} \right] NiBr_2,$$

wobei IX offenbar als 2-zähliger Komplexligand einen komplexcyclischen 8-Ring⁴⁾ bildet. Analog verhalten sich VII und XII gegenüber $NiCl_2$ bzw. $CoBr_2$ und CoJ_2 . Näheres wird an anderer Stelle publiziert.

¹¹⁾ VIII und X waren durch Destillation i. Vak. nicht zu reinigen, da geringe Zersetzung eintrat. Die Phosphorwerte lagen stets höher, und an Stelle von 13.69% bzw. 13.28% wurden 15.43% bzw. 14.33% gefunden.

¹²⁾ L. MAIER, *Angew. Chem.* **71**, 575 [1959].

¹³⁾ Trennung von *d,l*- $CH_3(C_2H_5)(C_6H_5)PO$ mit *d*-Bromcamphersulfonsäure: J. MEISENHEIMER und Mitarbb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 356 [1911] und *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 [1926].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Pentamethylen-1.5-bis-monophenylphosphin (I): Einer Lösung von 50 g $NaPHC_6H_5$ in 200 ccm Äther läßt man unter Rühren 43.5 g *1.5-Dibrom-pentan* zutropfen. Die Reaktion verläuft exotherm, während sich gleichzeitig NaBr abscheidet. Die anfangs gelbgrüne Lösung wird zum Schluß farblos. Das Reaktionsgemisch wird nun $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad gekocht und nach dem Erkalten mit 150 ccm Wasser versetzt. Aus der äther. Phase erhält man *I* nach Einengen und fraktionierter Destillation des Rückstandes. Ausb. 43.5 g (80% d. Th.); Sdp.₄₋₅ 211–214°. *I* löst sich gut in Äther, Benzol, Äthanol, Tetrahydrofuran, nicht aber in Wasser und Petroläther und ist luftempfindlich.

$C_{17}H_{22}P_2$ (288.3) Ber. P 21.49 Gef. P 21.15

Pentamethylen-1.5-bis-[phenylphosphoniumjodid]: In eine Lösung von 6 g *I* in 150 ccm Äther leitet man bis zur Sättigung HJ ein. Das Jodid wird abfiltriert und aus Äthanol/Äther umgefällt. Ausb. 4.1 g (36% d. Th.); Schmp. 155–157°. Es löst sich in Wasser, Aceton, Methanol und Äthanol und ist in Äther unlöslich.

$C_{17}H_{24}P_2J_2$ (544.1) Ber. J 46.64 Gef. J 44.99

Hexamethylen-1.6-bis-monophenylphosphin (II): Analog *I* werden 48.5 g $NaPHC_6H_5$ mit 28.5 g *1.6-Dichlor-hexan* in 170 ccm Äther umgesetzt und *II* wie üblich isoliert. Ausb. 48 g (86.5% d. Th.); Sdp.₄ 207–211°. *II* besitzt die gleiche Löslichkeit wie *I* und ist luftempfindlich.

$C_{18}H_{24}P_2$ (301.3) Ber. P 20.56 Gef. P 20.31

*Tetramethylen-1.4-bis-monophenylphosphin*⁵⁾: Aus 56.2 g $NaPHC_6H_5$ in 200 ccm Äther und 27 g *1.4-Dichlor-butan* erhält man analog *I* durch Destillation i. Vak. 12.5 g (17.9% d. Th.) *1-Phenyl-cyclo-tetramethylenphosphin* (Sdp.₄ 110–112°), 29.6 g (50.6% d. Th.) *Tetramethylen-1.4-bis-monophenylphosphin* (Sdp.₄ 195–197°) und 5.6 g (12% d. Th.) *Phenylphosphin*.

Dilithium-hexamethylen-1.6-bis-phenylphosphid-2 Dioxan (III): In einem Schlenk-Gefäß werden 1.65 g *II* in 15 ccm Äther gelöst und tropfenweise mit 15 ccm äther. *Phenyllithium-Lösung* (1 ccm = 61 mg) versetzt. Unter Erwärmen entsteht zunächst eine gelbbraune, nach einigen Stdn. gelbgrüne Lösung, die dann unter Rühren zu 10 ccm *Dioxan* gegeben wird. *III* fällt als hellgelber Niederschlag aus. Er wird über eine G3-Fritte abfiltriert, 3 mal mit je 10 ccm Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.3 g (86% d. Th.). *III* löst sich gut in Tetrahydrofuran, schwer in *Dioxan*, nicht in Äther, Benzol und Petroläther und ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$Li_2C_{18}H_{22}P_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$ (490.4) Ber. Li 2.83 P 12.63 Gef. Li 2.74 P 12.74

Dilithium-pentamethylen-1.5-bis-phenylphosphid-4 Dioxan (IV): Analog *III* werden 13.4 g *I* in 150 ccm Äther mit 85 ccm äther. *Phenyllithium-Lösung* (1 ccm = 92 mg) umgesetzt und zu 30 ccm *Dioxan* gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß wird *IV* wie üblich isoliert. Ausb. 27.3 g (90% d. Th.). *IV* weist die gleiche Löslichkeit wie *III* auf und ist luftempfindlich.

$Li_2C_{17}H_{20}P_2 \cdot 4 C_4H_8O_2$ (652.6) Ber. Li 2.13 P 9.49 Gef. Li 2.26 P 9.67

$C_6H_5(Li)P-[CH_2]_5-P(Li)C_6H_5 \cdot 3 Dioxan$: Entspr. *IV* erhält man aus 0.8 g *I* in 20 ccm Äther, 50 ccm äther. LiC_6H_5 (1 ccm = 93.3 mg) und 5 ccm *Dioxan* 1.2 g des Tridioxanats (76.5% d. Th.), das 3 Stdn. bei 40–50° i. Vak. getrocknet wird.

$Li_2C_{17}H_{20}P_2 \cdot 3 C_4H_8O_2$ (564.5) Ber. Li 2.46 P 10.97 Gef. Li 2.50 P 10.90

¹⁴⁾ Die Darstellung der Organophosphorverbindungen erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie in früheren Mitteil. beschrieben. Die Schmelzpunkte der luftempfindlichen Verbindungen wurden im abgeschmolzenen Röhrchen, die übrigen unter dem Schmelzpunktmikroskop nach KOFLER bestimmt.

$C_6H_5(Li)P-[CH_2]_5-P(Li)C_6H_5$ ·1 Dioxan entsteht durch 5stdg. Erhitzen von IV in einem Schlenk-Gefäß auf 100° (Silikonbad) i. Vak.

$Li_2C_{17}H_{20}P_2 \cdot C_4H_8O_2$ (388.2) Ber. Li 3.57 P 15.95 Gef. Li 3.48 P 15.96

Dilithium-tetramethylen-1.4-bis-phenylphosphid·2 Dioxan (V): Aus 2.1 g $C_6H_5HP-[CH_2]_4-PHC_6H_5$ in 120 ccm Äther, 14 ccm LiC_6H_5 (1 ccm = 92 mg) und 10 ccm Dioxan erhält man analog IV 2.8 g V (79% d. Th.), dessen Löslichkeit derjenigen von III entspricht.

$Li_2C_{16}H_{18}P_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$ (462.3) Ber. C 62.35 H 7.41 Li 3.00 P 13.40
Gef. C 64.05 H 7.98 Li 2.94 P 13.00

Dilithium-trimethylen-1.3-bis-phenylphosphid·2 Dioxan (VI): Die aus 2 g $C_6H_5HP-[CH_2]_3-PHC_6H_5$ in 20 ccm Äther und 23.9 ccm LiC_6H_5 (1 ccm = 54 mg) analog III bereitete Lösung wird 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann langsam tropfenweise einem Gemisch von 5 ccm Dioxan und 5 ccm Tetrahydrofuran zugefügt. VI wird wie üblich isoliert. Ausb. 2.9 g (84% d. Th.). VI löst sich nicht in Dioxan, sonst gleicht die Löslichkeit III.

$Li_2C_{15}H_{16}P_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$ (448.3) Ber. Li 3.10 P 13.82 Gef. Li 3.21 P 13.78

Hexamethylen-1.6-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] (VII): Einer heißen Lösung von 12.5 g III in 200 ccm Äther läßt man 12.4 g C_2H_5J , gelöst in 50 ccm Äther zutropfen, kocht das Gemisch 1/2 Stde. unter Rückfluß und versetzt dann mit 100 ccm Wasser. Nach Abtrennen der äther. Schicht und nochmaligem Durchschütteln mit 100 ccm Wasser wird der Äther abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand (14 g) erhält man VII durch fraktionierte Destillation i. Vak. VII erstarrt nach 2–3 Tagen zu farblosen Nadeln. Ausb. 8.3 g (58.3% d. Th.). Sdp._{0.1} 193–196°; Schmp. 40–41°. VII löst sich gut in Äther, Äthanol, Benzol und Petroläther, nicht in Wasser, und ist luftempfindlich.

$C_{22}H_{32}P_2$ (358.4) Ber. P 17.28 Gef. P 17.63

Bis-P-sulfid von VII: 2.84 g VII werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 0.51 g Schwefel versetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand 24 mal mit je 10 ccm Methanol behandelt. Methanollösung (a) und Extraktionsrückstand (b) werden getrennt aufgearbeitet.

a) wird soweit eingeeengt, bis Kristallisation einsetzt. Ausb. 1.65 g (49.2% d. Th.), Schmp. 88–90°. Das *Bis-sulfid* löst sich gut in Methanol, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff und nicht in Wasser und Petroläther (Sdp. 80–90°).

b) Ausb. 1.04 g (31.1% d. Th.); Schmp. 158–161°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 163–164°, die sich in Methanol schwer lösen. Ausb. 0.57 g (17% d. Th.).

$C_{22}H_{32}P_2S_2$ (422.5) Ber. S 15.18 Gef. a) S 15.12 b) S 15.23

Hexamethylen-1.6-bis-[cyclohexyl-phenyl-phosphin] (VIII): Die Suspension von 26 g III in 200 ccm Toluol wird unter Rühren mit einer Lösung von 17.3 g $C_6H_{11}Br$ in 20 ccm Toluol versetzt. Nach kurzem Kochen und anschließendem Abkühlen wird das ausgefallene $LiBr$ ·Dioxan über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte abfiltriert und 2 mal mit je 50 ccm Toluol gewaschen. Das Toluol wird vollständig abdestilliert, wobei ein farbloses zähes Öl zurückbleibt, das nicht kristallisiert. Ausb. 20.6 g (83.0% d. Th.).

Bis-P-sulfid von VIII: 2 g VIII werden in 50 ccm Benzol mit 0.3 g Schwefel umgesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand auf einer Fritte mit einigen ccm Schwefelkohlenstoff schwefelfrei gewaschen und 2 mal aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (14% d. Th.); Schmp. 211–214°.

$C_{30}H_{44}P_2S_2$ (530.7) Ber. S 12.08 Gef. S 11.83

Pentamethylen-1.5-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] (IX): Analog VIII werden 16.7 g IV mit 17.3 g C_2H_5J in 225 ccm Äther umgesetzt; dann gibt man 10 ccm Dioxan zu, filtriert LiJ·Dioxan (25 g) ab, das 2 mal mit je 25 ccm Äther gewaschen wird, und isoliert IX aus dem Filtrat durch Destillation i. Vak. Ausb. 12 g (62.8% d. Th.). Sdp.₃ 211—213°. IX wird durch Luft langsam oxydiert und löst sich in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser.

$C_{21}H_{30}P_2$ (344.4) Ber. P 17.99 Gef. P 17.78

Bis-P-sulfid von IX: Aus 2 g IX, 0.4 g Schwefel und 20 ccm Benzol erhält man nach Verdunsten des Benzols ein Öl, das mehrmals aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.5 g (21.2% d. Th.); Schmp. 115—116°.

$C_{21}H_{30}P_2S_2$ (408.5) Ber. S 15.70 Gef. S 15.63

Dibromo-pentamethylen-1.5-bis-[äthyl-phenyl-phosphin]-nickel: 2 g IX, 3 g $NiBr_2$ und 35 ccm Toluol werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Lösung noch heiß über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man rotbraune Kristalle, die aus 25 ccm Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 2.1 g (64.2% d. Th.); Schmp. 148—153°. Der Komplex löst sich in Toluol, Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran und ist unlöslich in Äther und Wasser.

$C_{21}H_{30}P_2NiBr_2$ (562.9) Ber. Ni 10.43 P 11.00 Gef. Ni 10.52 P 11.16

Pentamethylen-1.5-bis-[cyclohexyl-phenyl-phosphin] (X): Entsprechend VIII erhält man aus 25.5 g IV, 13.5 g $C_6H_{11}Br$ und 230 ccm Toluol nach Aufarbeitung einen öligen Rückstand, der mit 150 ccm Äthanol versetzt wird. Nach Filtrieren der heißen Lösung über eine G3-Fritte scheidet sich beim Erkalten X als farbloses Öl ab. X erstarrt im CO_2 /Aceton-Kältebad und wird bei Raumtemperatur wieder ölig. Ausb. 14.8 g (83% d. Th.). Die Löslichkeit von X entspricht VII.

Bis-P-sulfid von X: Wie oben aus 3.02 g X, 0.43 g Schwefel und 35 ccm Benzol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton erhält man Nadeln vom Schmp. 184—185°. Ausb. 0.43 g (12.5% d. Th.). Das *Bis-sulfid* löst sich gut in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton, schwer in Methanol und nicht in Wasser.

$C_{29}H_{42}P_2S_2$ (516.7) Ber. S 12.41 Gef. S 12.10

Tetramethylen-1.4-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] (XI): Analog VII werden 30.9 g V mit 33.7 g C_2H_5J in 300 ccm Äther umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man XI durch fraktionierte Destillation i. Vak. Ausb. 22.4 g (62.8% d. Th.); Sdp.₄ 225—230°. Die Löslichkeit von XI entspricht VII.

$C_{20}H_{28}P_2$ (330.4) Ber. P 18.75 Gef. P 18.60

Bis-P-sulfid von XI: Wie oben aus 2.7 g XI, 0.6 g Schwefel und 50 ccm Benzol. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Aceton erhält man Nadeln vom Schmp. 179—180°. Ausb. 0.5 g (15.4% d. Th.). Das *Bis-sulfid* löst sich schwer in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Methanol und gut in Chloroform, Dioxan und Benzol.

$C_{20}H_{28}P_2S_2$ (394.5) Ber. P 15.70 S 16.26 Gef. P 15.20 S 16.20

Tetramethylen-1.4-bis-[äthyl-phenyl-phosphinoxyd]: 2 g XI werden in 20 ccm Aceton gelöst und so lange eine Aceton/ $KMnO_4$ -Lösung zugegeben, bis die Permanganatfarbe bestehen bleibt. Nach Zugabe einiger Tropfen 3-proz. H_2O_2 -Lösung wird das MnO_2 abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der ölige Rückstand wird 2 mal aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (11.4% d. Th.); Schmp. 159—161°. Das Dioxyd löst sich gut in Dioxan, Methanol, Aceton und Wasser, schwer in Benzol und nicht in Äther sowie Petroläther.

$C_{20}H_{28}P_2O_2$ (362.4) Ber. P 17.10 Gef. P 17.25

Tetramethylen-1.4-bis-[diäthyl-phenyl-phosphoniumjodid]: Eine Lösung von 2 g *XI* in 40 ccm Äthanol wird mit 3 g C_2H_5J $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufbewahren im Eisschrank erhält man farblose Kristalle, die nochmals aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.9 g (74.3% d. Th.); Schmp. 210–212°. Das Phosphoniumjodid löst sich in Methanol und Äthanol, nicht aber in Dioxan und Äther.

$C_{24}H_{38}P_2J_2$ (642.3) Ber. P 9.64 J 39.51 Gef. P 9.78 J 38.40

Tetramethylen-1.4-bis-[cyclohexyl-phenyl-phosphin] (*XII*): 12.3 g *V* werden mit 6.3 g $C_6H_{11}Cl$ in 170 ccm Dioxan analog *X* umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus der Äthanollösung (100 ccm) farblose Kristalle. Ausb. 7 g (60% d. Th.); Schmp. 104–105°. *XII* ist luftbeständig und löst sich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{28}H_{40}P_2$ (438.5) Ber. P 14.13 Gef. P 14.16

Bis-P-sulfid von XII: Wie oben aus 1.5 g *XII*, 0.3 g Schwefel und 50 ccm Benzol. Das *Disulfid* wird 2 mal aus Benzol umkristallisiert, es löst sich gut in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aceton und Methanol und nicht in Wasser. Ausb. 0.36 g (17.2% d. Th.); Schmp. 248–250°.

$C_{28}H_{40}P_2S_2$ (502.7) Ber. P 12.32 S 12.76 Gef. P 12.31 S 12.69

Tetramethylen-1.4-bis-[cyclohexyl-phenyl-phosphinoxid]: Wie bei *XI* erhält man aus 4.9 g *XII* und $KMnO_4$ nach 2maligem Umkristallisieren 0.76 g Phosphinoxid (14.5% d. Th.). Schmp. 201–202°. Die Löslichkeit entspricht derjenigen der Äthylverbindung.

$C_{28}H_{40}P_2O_2$ (470.5) Ber. P 13.17 Gef. P 13.34

Trimethylen-1.3-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] (*XIII*): Man versetzt eine Lösung von 11.5 g $C_6H_5(Li)P-[CH_2]_3-P(Li)C_6H_5$ in 200 ccm Äther in rascher Tropfenfolge bis zur Entfärbung mit einer äther. Äthylchlorid-Lösung. Zur Vermeidung einer Quartärsalzbildung wird das Reaktionsgemisch sofort 2 mal mit je 100 ccm Wasser durchgeschüttelt, die Ätherphase abgetrennt und daraus *XIII* durch fraktionierte Destillation isoliert. Ausb. 9.2 g (68.8% d. Th.); Sdp.₃ 196–200°. Die Löslichkeit von *XIII* entspricht *VII*.

$C_{19}H_{26}P_2$ (316.3) Ber. P 19.58 Gef. P 20.17

Bis-P-sulfid von XIII: Wie oben aus 2.13 g *XIII*, 0.43 g Schwefel und 30 ccm Benzol. Das *Bis-sulfid* wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.56 g (21.9% d. Th.); Schmp. 139–140°.

$C_{19}H_{26}P_2S_2$ (380.5) Ber. S 16.85 Gef. S 16.48

1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclopentan (*XIV*): Die Suspension von 24.6 g *VI* in 200 ccm Benzol und 20 ccm Tetrahydrofuran wird erhitzt und im Verlauf von 3 Stdn. mit einer Lösung von 10.3 g *1.2-Dibrom-äthan* in 100 ccm Benzol versetzt. Das während der Reaktion entstehende Äthylen wird in einem Gasometer aufgefangen und mit Bromwasser bestimmt. Ausb. etwa 1110 ccm (90% d. Th.).

Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches wird zunächst das Lösungsmittel und dann *XIV* i. Vak. abdestilliert. Ausb. 8.8 g (62.1% d. Th.); Sdp.₄ 184–190°. *XIV* ist oxydationsempfindlich und löst sich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{16}P_2$ (258.2) Ber. P 23.99 Gef. P 24.46

1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclopentan-1.2-disulfid: 2.83 g *XIV* und 0.7 g Schwefel werden in 15 ccm Benzol einige Min. gekocht und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.74 g (49.2% d. Th.); Schmp. 178–180°. Das Disulfid löst sich gut in Schwefelkohlenstoff, schwer in Aceton, Benzol und Methanol und nicht in Wasser.

$C_{15}H_{16}P_2S_2$ (322.3) Ber. S 19.89 Gef. S 19.74