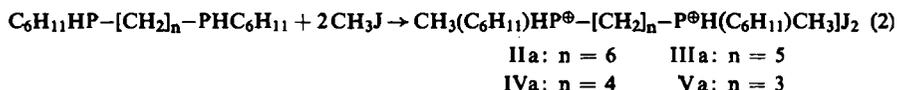
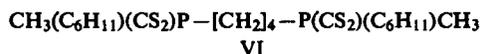


das Hexamethylen-1.6- (II), das Pentamethylen-1.5- (III), das Butylen-1.4- (IV) und das Propylen-1.3-bis-monocyclohexylphosphin (V). II–V wurden aus den Reaktionsansätzen durch Destillation i. Vak. als farblose und luftempfindliche Öle isoliert; lediglich II und IV sind bei tieferen Temperaturen fest. Um eine Umwandlung der gebildeten disk. Phosphine II–V in quartäre Salze zu verhindern, war ein Überschuß an Dihalogenalkan zu vermeiden.

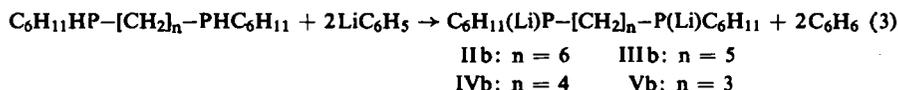
Erwartungsgemäß ließen sich aus II–V und Methyljodid die entsprechenden Phosphoniumsalze gemäß



gewinnen. Sie liefern nach Behandeln mit Natronlauge unter Abspaltung von Jodwasserstoff unsymm. ditert. Phosphine, wie dies am Beispiel von IVa demonstriert werden konnte. Das aus IVa und Natronlauge gebildete Butylen-1.4-bis-methylcyclohexylphosphin war aus der Reaktionslösung nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff als CS₂-Addukt (VI) zu fassen.

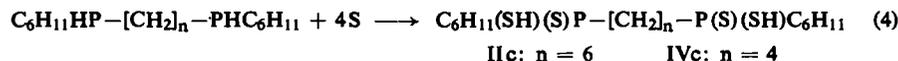


II–V reagierten als disk. Phosphine mit Phenyllithium in Äther unter Bildung der Dilithiumphosphide:

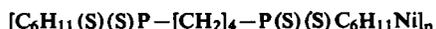


Während die Phenylderivate C₆H₅(Li)P–[CH₂]_n–P(Li)C₆H₅ (n = 3–6)²⁾ dieser Verbindungsklasse ätherlöslich sind, fallen IIb–Vb in Äther sofort oder auf Zugabe von Dioxan als Dioxanate aus. Die Umsetzung von IIb–Vb mit Aryl- bzw. Alkylhalogeniden gestattet die Synthese weiterer unsymm. ditert. Phosphine, die im Zuge komplexchemischer Studien näher beschrieben werden. Charakteristisch für IIb–Vb, besonders IIIb, ist ferner die mit Spuren von Sauerstoff auftretende Chemolumineszenz, wie sie auch für LiP(C₆H₁₁)₂ beobachtet wurde⁶⁾.

Obwohl II–V sich mit Schwefel nach der Gleichung



umsetzen, waren nur IIc und IVc analysenrein erhältlich. Die Schwefelderivate von III und V hingegen wiesen trotz mehrfachen Umfällens aus Natronlauge/Salzsäure und Umkristallisierens aus Aceton/Wasser bzw. Methanol/Wasser eine uneinheitliche Zusammensetzung auf. Dieser Befund ist, wie das Kalottenmodell erkennen läßt, auf eine erschwerte Schwefeladdition bei III und V zurückzuführen. IVc bildete mit NiBr₂ bei gleichzeitiger Bromwasserstoff-Entwicklung ein blaues Salz, das vermutlich auf Grund der Unlöslichkeit in Wasser, Äthanol und Benzol polymer ist:



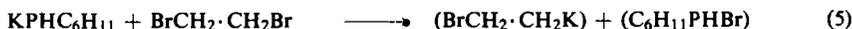
6) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

Unter Verwendung von CoCl_2 resultierte das hellgrüne Kobaltsalz von IVc. Näheres über die Komplexsalze von IIc, IVc und anderen ist späteren Untersuchungen vorbehalten.

II–V oxydieren sich an der Luft rasch, so daß schon bei Durchleiten von Luft beispielsweise aus II in Benzol Hexamethylen-1.6-bis-[cyclohexyl-phosphinsäure] entstand.

Umsetzung von $\text{KPHC}_6\text{H}_{11}$ mit 1.2-Dibrom-äthan und Methylenchlorid

Die Wechselwirkung von I mit $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ führte nicht zur Bildung des Äthylen-1.2-bis-monocyclohexylphosphins, sondern es erfolgte in Analogie zu den Reaktionen des KPHC_6H_5 , $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ mit $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ein Metall-Halogen-Austausch, indem neben Kaliumbromid Äthylen entstand. Außerdem konnte nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes sowohl $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ als auch $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P})_4$ (VII) isoliert werden, für deren Entstehen folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich ist:



Das Intermediärprodukt $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHBr}$ ist nach allem weniger stabil als $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHBr}$ ⁷⁾. Während das bei der Wechselwirkung von KPHC_6H_5 mit $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ diskutierte $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHBr}$ beständig ist und sich mit überschüssigem KPHC_6H_5 zum $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP} - \text{PHC}_6\text{H}_5$ umsetzt³⁾, zerfällt $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHBr}$ sofort nach Gl. (7). Der gleichzeitig entstehende Bromwasserstoff liefert dann nach Gl. (8) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$. Ein analoger Reaktionsverlauf ist auch für die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ mit $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ anzunehmen, denn es wurden VII sowie $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_3\text{J}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ (VIII) und Äthylen erhalten. VII kann nur unter der Annahme einer Wasserstoff-Halogen-Austauschreaktion entstanden sein, wobei $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHBr}$ wie erwähnt zerfällt und Bromwasserstoff mit überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ VIII bildet. Die unvollständige Reaktion entspricht der Gleichung (9).



Während aus KPHC_6H_5 und Brom $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP} - \text{PHC}_6\text{H}_5$ erhalten wurde³⁾, konnten bei analoger Umsetzung von I $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$, VII und KBr, nicht aber $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HP} - \text{PHC}_6\text{H}_{11}$ isoliert werden. Dieser Befund ist, entsprechend dem zuvor diskutierten Reaktionsverlauf, eine weitere Stütze für die Instabilität von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHBr}$.

Ein Metall-Halogen-Austausch scheint ferner bei der Umsetzung von I mit Methylenchlorid stattzufinden. Als Reaktionsprodukte wurden KCl, VII und $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{PH}$ (IX) gefunden, was folgenden Reaktionsverlauf nahelegt:



IX konnte mittels CH_3J als Dimethyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid charakterisiert werden.

⁷⁾ E. WIBERG und H. NÖTH, Z. Naturforsch. **12b**, 125 [1957]. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCl}$ wird aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ und LiBH_4 als Borin-Addukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCl} \cdot \text{BH}_3$ erhalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ⁸⁾

Kalium-cyclohexylphosphid (I): Das Reaktionsgemisch von 35 g $C_6H_{11}PH_2$, 500 ccm n-Heptan und 7.5 g *Kalium* wird unter Rückfluß und kräftigem Rühren solange gekocht, bis die H_2 -Entwicklung beendet (4–6 Std.) und das anfangs blaugrüne Reaktionsprodukt hellgelb geworden ist. Nach Erkalten wird *I* über eine G3-Fritte abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Überschüssiges $C_6H_{11}PH_2$ wird aus dem Filtrat zurückgewonnen. Ausb. 39 g (98% d. Th.). *I* ist nahezu farblos und äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es löst sich nicht in indifferenten Lösungsmitteln.

$KC_6H_{11}P$ (154.2) Ber. K 25.35 P 20.08 Gef. K 25.30 P 20.20

$C_6H_{11}HP-(CH_2)_n-PH$ $C_6H_{11}(II-V)$: Eine Suspension von *I* in 300 ccm Benzol wird zum Sieden erhitzt und im Verlauf 1 Stde. mit einer Lösung des jeweiligen *Dihalogen-alkans* in 100 ccm Benzol unter Rühren versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit 50 ccm sauerstofffreiem Wasser, trennt die Benzollösung ab, trocknet sie mit Na_2SO_4 und gewinnt *II-V* durch Destillation i. Vak. *II-V* lösen sich gut in Benzol und Äther und schwer in Äthanol.

Hexamethylen-1.6-bis-monocyclohexylphosphin (II): Aus 20 g *I* und 9.5 g *1.6-Dichlorhexan*. Ausb. 13.5 g (70% d. Th.); Sdp.₂ 200–201°, Schmp. 13–14°.

$C_{18}H_{36}P_2$ (314.4) Ber. P 19.70 Gef. P 19.48

Pentamethylen-1.5-bis-monocyclohexylphosphin (III): Aus 20 g *I* und 14 g *1.5-Dibrompentan*. Ausb. 11.8 g (64% d. Th.); Sdp.₂ 177°.

$C_{17}H_{34}P_2$ (300.4) Ber. P 20.62 Gef. P 20.80

Butylen-1.4-bis-monocyclohexylphosphin (IV): Aus 20 g *I* und 8 g *1.4-Dichlorbutan*. Ausb. 11.7 g (65% d. Th.); Sdp.₂ 165–166°, Schmp. 4°.

$C_{16}H_{32}P_2$ (286.4) Ber. P 21.63 Gef. P 21.75

Propylen-1.3-bis-monocyclohexylphosphin (V): Aus 20 g *I* und 12.5 g *1.3-Dibrompropan*. Ausb. 10.5 g (62% d. Th.); Sdp.₂ 151°.

$C_{15}H_{30}P_2$ (272.3) Ber. P 22.75 Gef. P 22.88

$CH_3(C_6H_{11})HP^{\ominus}-(CH_2)_n-P^{\oplus}H(C_6H_{11})CH_3J_2$ (*IIa-Va*): In einem Schlenk-Gefäß wird das jeweilige *disek. Phosphin* in 25 ccm Äther gelöst und ein Überschuß an CH_3J zugefügt. Unter Erwärmung entstehen farblose Niederschläge, die nach mehrstdg. Stehenlassen abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. *IIa-Va* lösen sich gut in Äthanol, schwer in Benzol und Äther und sind bis auf *IVa* hygroskopisch.

Hexamethylen-1.6-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid] (IIa): 2 g *II* ergeben 2.9 g (76% d. Th.) *IIa*; Schmp. 158–160°.

$C_{20}H_{42}P_2J_2$ (598.3) Ber. P 10.35 J 42.42 Gef. P 10.55 J 42.28

Pentamethylen-1.5-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid] (IIIa): Aus 2 g *III* erhält man 2.3 g (59% d. Th.) *IIIa*; Schmp. 160–162°.

$C_{19}H_{40}P_2J_2$ (584.3) Ber. P 10.60 J 43.44 Gef. P 10.41 J 43.40

Butylen-1.4-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid] (IVa): Aus 2 g *IV* entstehen 2.7 g (68% d. Th.) *IVa*; Schmp. 185–187°.

$C_{18}H_{38}P_2J_2$ (570.3) Ber. P 10.86 J 44.51 Gef. P 11.02 J 44.83

Propylen-1.3-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid] (Va): Aus 2 g *V* erhält man 2.3 g (56% d. Th.) *Va*; Schmp. 133–135°.

$C_{17}H_{36}P_2J_2$ (556.2) Ber. P 11.14 J 45.63 Gef. P 11.83 J 45.02

⁸⁾ Zur Darstellung vgl. frühere Mitteil.

$C_6H_{11}(Li)P-[CH_2]_n-P(Li)C_6H_{11}$ (IIb–Vb): Zu einer Lösung des jeweiligen *disek. Phosphins* in 25–30 ccm Äther läßt man aus einer Stock-Bürette die berechnete Menge äther. *Phenyl-lithium*-Lösung tropfen. IIIb und IVb fallen als schwer lösliche Niederschläge aus, während IIb und Vb nach Zugabe von Dioxan als Dioxanate isoliert werden. IIb–Vb werden über eine G3-Fritte abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. IIb–Vb sind hellgelb und äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich nicht in Äther und Benzol, wohl aber z. T. in Dioxan und Tetrahydrofuran.

Dilithium-hexamethylen-1.6-bis-cyclohexylphosphid·2Dioxan (IIb): Aus 2 g II, 18.8 ccm $Li-C_6H_5$ (1 ccm = 56.8 mg) und 3 ccm Dioxan entstehen 3.1 g (97% d. Th.) IIb.

$Li_2C_{18}H_{34}P_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ (502.5) Ber. Li 2.76 P 12.33 Gef. Li 2.72 P 12.25

Dilithium-pentamethylen-1.5-bis-cyclohexylphosphid (IIIb): 2 g III liefern mit 19.7 ccm $Li-C_6H_5$ (1 ccm = 56.8 mg) 2 g (96% d. Th.) IIIb, das mit Spuren von Sauerstoff eine intensiv grüne Chemolumineszenz zeigt.

$Li_2C_{17}H_{32}P_2$ (312.2) Ber. Li 4.44 P 19.48 Gef. Li 4.46 P 19.52

Dilithium-butylen-1.4-bis-cyclohexylphosphid (IVb): Aus 2 g IV und 17.1 ccm $Li-C_6H_5$ (1 ccm = 68.4 mg) erhält man 2 g (96% d. Th.) IVb.

$Li_2C_{16}H_{30}P_2$ (298.2) Ber. Li 4.65 P 20.77 Gef. Li 4.73 P 20.43

Dilithium-propylen-1.3-bis-cyclohexylphosphid·2Dioxan (Vb): Aus 2 g V, 18.0 ccm $Li-C_6H_5$ (1 ccm = 68.4 mg) und 3 ccm Dioxan entstehen 3.1 g (92% d. Th.) Vb.

$Li_2C_{15}H_{28}P_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ (460.4) Ber. Li 3.01 P 13.45 Gef. Li 3.13 P 13.20

Hexamethylen-1.6-bis-[cyclohexyl-dithiophosphinsäure] (IIc): 2 g II werden in 25 ccm Benzol gelöst und 0.8 g Schwefel zugegeben. Nach kurzem Kochen wird das Benzol abdestilliert, der ölige Rückstand in Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und IIc mit Salzsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser bzw. Methanol/Wasser erhält man farblose Kristalle. Ausb. 1.6 g (57% d. Th.); Schmp. 108–110°. IIc löst sich in Benzol, Aceton, Methanol und Schwefelkohlenstoff und ist in Äther und Wasser unlöslich.

$C_{18}H_{36}P_2S_4$ (442.7) Ber. P 13.99 S 28.97 Gef. P 14.15 S 28.85

Butylen-1.4-bis-[cyclohexyl-dithiophosphinsäure] (IVc): Analog IIc erhält man aus 5 g IV und 2.2 g Schwefel 6.1 g (86% d. Th.) IVc; Schmp. 156–157°.

$C_{16}H_{32}P_2S_4$ (414.6) Ber. P 14.94 S 30.93 Gef. P 15.05 S 30.81

Hexamethylen-1.6-bis-[cyclohexyl-phosphinsäure]: Durch eine Lösung von 2 g II in 50 ccm Benzol leitet man solange trockene Luft, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (79% d. Th.); Schmp. 140–142°; löslich in Äthanol und Wasser, unlöslich in Äther.

$C_{18}H_{36}O_4P_2$ (378.4) Ber. P 16.37 Gef. P 16.39

Butylen-1.4-bis-[methyl-cyclohexyl-phosphin]-CS₂-Addukt (VI): Das Reaktionsgemisch von 1 g IVa, 10 ccm Wasser, 20 ccm Äther und 0.5 g Natriumhydroxyd wird kurze Zeit geschüttelt. Nach Abtrennen der äther. Schicht, Trocknen mit Na_2SO_4 und Zugabe von 1–2 ccm Schwefelkohlenstoff entsteht das blaßrote VI. Ausb. 0.59 g (61% d. Th.). VI riecht nach Schwefelkohlenstoff und zersetzt sich allmählich.

$C_{18}H_{36}P_2 \cdot 2CS_2$ (466.7) Ber. P 13.27 S 27.48 Gef. P 14.13 S 23.36

Umsetzung von IVc mit NiBr₂: 1.5 g IVc, 0.5 g NiBr₂ und 25 ccm Benzol werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung blau wird und Bromwasserstoff entweicht. Gleichzeitig entstehen Kristalle gleicher Farbe; sie werden abfiltriert, mehrmals mit Benzol ge-

waschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1 g (92% d. Th.); Zers.-P. 355°. Das *Nickelsalz von IVc* löst sich schwer in Tetrahydrofuran und ist in Wasser, Äthanol, Benzol und Äther unlöslich.

$C_{16}H_{30}P_2S_4Ni$ (471.3) Ber. P 13.14 S 27.21 Ni 12.45 Gef. P 13.08 S 27.71 Ni 12.84

Umsetzung von $C_6H_{11}PH_2$ mit 1.2-Dibrom-äthan: 10 g $C_6H_{11}PH_2$ und 8 g 1.2-Dibrom-äthan werden ohne Lösungsmittel in einem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Unter Äthylenentwicklung trübt sich die Lösung, während gleichzeitig $C_6H_{11}PH_3]^{\oplus}Br^{\ominus}$ (VIII) in den Kühler sublimiert. Nach 2 Stdn. ist der Kolbeninhalt nahezu vollständig erstarrt. Der Rückstand wird zunächst mit heißem Äthanol behandelt, um VIII herauszulösen, und dann aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 220°, die mit $(C_6H_{11}P)_4$ (VII) identisch sind. Ausb. 1.6 g VII (48% d. Th.); Ausb. 280 ccm Äthylen (43% d. Th.). Das in den Kühler sublimierte VIII wird mit Äther auf eine Fritte gespült und getrocknet. VIII bildet farblose Blättchen, die sich in Äthanol bzw. an der Luft unter Bildung von $C_6H_{11}PH_2$ und HBr zersetzen. Sublimation bei 143–145°.

$C_6H_{14}P]Br$ (197.0) Ber. P 15.72 Br 40.55 Gef. P 15.35 Br 40.08

Umsetzung von I mit 1.2-Dibrom-äthan: Einer heißen Suspension von 10 g I in 250 ccm Benzol läßt man unter Rühren 6 g 1.2-Dibrom-äthan in 50 ccm Benzol zutropfen. Das anfangs dunkelgelbe Reaktionsgemisch entfärbt sich allmählich unter Äthylenentwicklung. Ausb. 610 ccm Äthylen (85% d. Th.). Nach Zugabe von 20 ccm sauerstofffreiem Wasser wird die Benzollösung eingeeengt und der Rückstand mit 100 ccm Äther versetzt. Man filtriert VII ab und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 2.9 g (79% d. Th.); Schmp. 220°.

Die äther. Cyclohexylphosphin-Lösung wird auf 10–20 ccm eingeeengt und Jodwasserstoffsäure zugegeben, wobei $C_6H_{11}PH_3]^{\oplus}J^{\ominus}$ ausfällt. Farblose Blättchen aus Äthanol, Schmp. 170°.

Umsetzung von I mit Methylenchlorid: Wie zuvor beschrieben, aus 10 g I und 2.7 g Methylenchlorid in 250 ccm Benzol. Nach Zersetzen des Reaktionsgemisches mit 20 ccm Wasser und Abtrennen der Benzollösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Äther versetzt. Man filtriert VII ab und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 1.7 g (45% d. Th.), Schmp. 220°. Aus der äther. Lösung wird das *Methylcyclohexylphosphin* (IX) durch Destillation i. Vak. isoliert. Ausb. 2 g (48% d. Th.); Sdp.₃ 30–31°. IX löst sich gut in Äther, Äthanol, Benzol und Aceton.

$C_7H_{15}P$ (130.1) Ber. P 23.80 Gef. P 23.90

Dimethyl-cyclohexyl-phosphoniumjodid: Aus 1 g IX und 2 g CH_3J entsteht in 15 ccm Äther ein voluminöser Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1 g (47% d. Th.); Schmp. 140–142°.

$C_8H_{18}P]J$ (272.1) Ber. P 11.38 J 46.64 Gef. P 11.45 J 46.24

Umsetzung von I mit Brom: Einer Suspension von 10 g I in 250 ccm Benzol läßt man unter Rühren eine Lösung von 5.2 g Brom in 50 ccm Benzol zutropfen. Nach Abfiltrieren des Kaliumbromids wird die Lösung eingeeengt und der Rückstand mit 50 ccm Äther versetzt. VII filtriert man ab und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 2.6 g (70% d. Th.); Schmp. 220°. Die äther. Lösung wird eingeeengt und $C_6H_{11}PH_2$ nach Zugabe von Jodwasserstoffsäure als $C_6H_{11}PH_3]^{\oplus}J^{\ominus}$ identifiziert, Schmp. 170°.