

## KURT ISSLEIB und GERHARD DÖLL

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XX<sup>1)</sup>**Äthylen-1.2-bis-monocyclohexylphosphin und -monoäthylphosphin**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle/Saale  
(Eingegangen am 7. Januar 1963)

KPHc-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und KPHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> reagieren mit 1.2-Dichlor-äthan unter Bildung von Äthylen-1.2-bis-monocyclohexylphosphin und -monoäthylphosphin, aus denen mit CH<sub>3</sub>J bzw. Schwefel die entsprechenden Phosphoniumsalze bzw. Disulfide entstehen. In zwei Fällen ließen sich *asymm.* P-Atome enthaltende Verbindungen in *racem*- und *meso*-Formen gewinnen. Die Phosphor-Wasserstoff-Bindung wird IR-spektroskopisch und durch Metallierung bewiesen. Dillithium-phosphide, R(Li)P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P(Li)R, reagieren mit ClCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl zu 1.4-Dialkyl-1.4-diphospha-cyclohexanen, die sich mit Schwefel zu *cis-trans*-Isomeren Bis-P-sulfiden umsetzen.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von NaPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. KPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zu 1.2-Dibrom- und 1.2-Dichlor-äthan, wobei einmal Metall-Halogen-Austausch, zum anderen unter Halogensubstitution die Bildung des Äthylen-1.2-bis-monophenylphosphins<sup>2)</sup> stattfand, veranlaßte uns, nicht nur KPHc-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> sowie KPHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, sondern auch — entsprechend früheren Untersuchungen<sup>3)</sup> — LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> analog umzusetzen.

Bei den Reaktionen von ClCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl mit 2 Moll. LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entstanden unter verschiedenen Bedingungen neben Äthylen die entsprechenden Diphosphine R<sub>2</sub>P-PR<sub>2</sub> sowie die ditert. Phosphine R<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PR<sub>2</sub><sup>4)</sup>. Aus den Mengenverhältnissen der Reaktionsprodukte ist für die Umsetzung von LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in siedendem Äther und bei -10° auf einen nahezu vollständigen bzw. 50-proz. und in Tetrahydrofuran nur bei Verwendung von LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> auf einen etwa 70-proz. Metall-Halogen-Austausch zu schließen. Dieser unterschiedliche Reaktionsverlauf wird offenbar nicht durch die Umsetzungstemperatur, wohl aber durch die Polarität der Lösungsmittel und durch den nucleophilen Charakter der Phosphidreste R<sub>2</sub>P- beeinflusst. Die im Vergleich zu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P- größere Nucleophilie des Restes (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>P-, wie sie sich schon gegenüber Chlorphenylacetylen repräsentierte<sup>5)</sup>, wird vermutlich durch sterische Faktoren noch gefördert. Es ist daher zu erwarten, daß das im allgemeinen gleiche Reaktionsverhalten der Alkali-phosphide LiPR<sub>2</sub> der aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Reihe durch

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: K. ISSLEIB, E. WENSCHUH und H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. 17b, 778 [1962].

<sup>2)</sup> K. ISSLEIB und KL. STANDTKE, Chem. Ber. 96, 279 [1963].

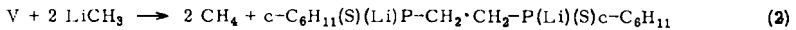
<sup>3)</sup> K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 3175 [1959].

<sup>4)</sup> Äthylen-1.2-bis-diäthylphosphin; C. E. WYMORE und J. C. BAILAR, J. inorg. nuclear Chem. 14, 42 [1960].

<sup>5)</sup> K. ISSLEIB und G. HARZFELD, Chem. Ber. 95, 268 [1962].

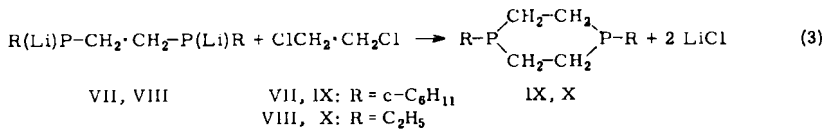


ditert. Phosphine<sup>11)</sup> entstanden. Die P—H-Bindung in V bzw. VI konnte spektroskopisch und chemisch nachgewiesen werden. So zeigten die IR-Spektren die hierfür charakteristische Valenzschwingungsbande bei 4.30  $\mu$  (2325/cm) und mit Phenyllithium erfolgte Metallierung. Näher untersucht wurde die Umsetzung von V mit LiCH<sub>3</sub>. Das nach der Gleichung

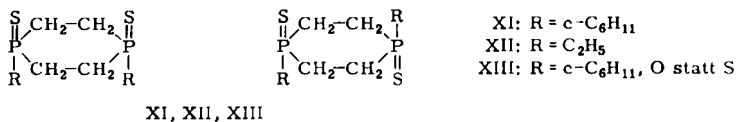


gebildete Methan konnte nahezu quantitativ erfaßt werden, außerdem kristallisierte das Dilithiumphosphid von V als Ätherat aus.

Als disk. Phosphine lassen sich I und II metallieren, wobei mit Phenyllithium Dilithium-äthylen-1.2-bis-cyclohexylphosphid (VII) und -äthylphosphid (VIII) gebildet werden. Hinsichtlich der Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln gleichen VII und VIII dem LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und dem LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Während VII aus der Ätherlösung allmählich kristallisierte, wurde VIII nach Zugabe von Dioxan als Di-dioxanat ausgefällt. VII und VIII reagierten mit 1.2-Dichlor-äthan gemäß



zu 1.4-Dicyclohexyl-(IX) und 1.4-Diäthyl-1.4-diphospha-cyclohexan (X). Um Nebenreaktionen, wie die Bildung polymerer Verbindungen  $[-\text{P}(\text{R})-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-]_n$ , auszuschließen, war es erforderlich, ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl zu VII bzw. VIII zu tropfen und nicht umgekehrt. Im Vergleich zum relativ luftbeständigen IX oxydiert sich X an der Luft rasch. IX und X liefern mit Schwefel die entsprechenden Bis-P-sulfide (XI und XII), von denen in Analogie zu 1.4-Diphenyl-1.4-diphospha-cyclohexan-1.4-disulfid<sup>2)</sup> *cis-trans*-Isomere existieren:



Wie im Falle von III und V gelang es auch hier nur bei XI, durch geeignete Lösungsmittel eine höher- und eine tieferschmelzende Form, erstere vermutlich *trans*-XI, zu isolieren. Offensichtlich verursacht der gegenüber Äthyl- größere Cyclohexylrest unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften in III, V und XI, was die Trennung der verschieden strukturierten Verbindung erleichtert.

Schließlich wurde noch aus IX und Wasserstoffperoxyd das 1.4-Dicyclohexyl-1.4-diphospha-cyclohexan-1.4-dioxid (XIII) hergestellt. Es resultierte zunächst ein öliges Reaktionsprodukt (*cis-trans*-Isomerengemisch), das allmählich kristallisierte und eine Umwandlung in das bevorzugte *trans*-XIII vermuten läßt.

<sup>11)</sup> Die Darstellung wird im Zusammenhang komplexchemischer Studien der ditert. und disk. Phosphine an anderer Stelle näher beschrieben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>12)</sup>*Umsetzung von LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> mit 1.2-Dichlor-äthan*

a) *In siedendem Äther:* Zu einer Suspension von 25 g LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> in 300 ccm Äther läßt man unter Rückflußkochen und Rühren 6.1 g ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl in 50 ccm Äther tropfen. Das im Verlauf der Umsetzung gebildete Äthylen wird in einem Gasometer, der mit der Apparatur verbunden ist, aufgefangen: Ausb. 1.2 l (82% d. Th.). Aus der Reaktionslösung wird nach Erkalten das *Tetracyclohexyldiphosphin* abfiltriert, zunächst mit Wasser, um LiCl herauszulösen, und dann mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausb. 19 g (79% d. Th.), Schmp. 169°.

b) *In Äther bei -10°:* Wie zuvor werden 11 g LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> mit 2.7 g ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl in 150 ccm Äther bei -10° umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man 7.5 g *Tetracyclohexyldiphosphin* (71% d. Th.).

c) *In Tetrahydrofuran:* 11 g LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> werden in 80 ccm Tetrahydrofuran gelöst und unter Kühlung bei 0° langsam mit 2.7 g ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl versetzt. Während der Umsetzung entstehen 100 ccm Äthylen (15% d. Th.). *Tetracyclohexyldiphosphin* wird analog a) isoliert; Ausb. 2 g (19% d. Th.). Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen und Zugabe von 5 ccm Äthanol 6 g *Äthylen-1.2-bis-dicyclohexylphosphin* (52% d. Th.), Schmp. 96-97°.

*Umsetzung von LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit 1.2-Dichlor-äthan:* Zu einer Ätherlösung von 15.7 g LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (bereitet aus 13.8 g LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 16 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH in 150 ccm Äther) gibt man unter Rühren und Rückflußkochen tropfenweise 8.1 g ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl. Äthylen wird wie üblich isoliert; Ausb. 900 ccm (45.5% d. Th.). Das Reaktionsgemisch wird nach Erkalten filtriert, die Lösung eingengt und der Rückstand fraktioniert:

1. Fraktion, Sdp. zwischen 220 und 230°: *Tetraäthylidiphosphin*, Ausb. 6 g (41% d. Th.). Charakterisiert mittels C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Äther als Pentaäthylidiphosphinium(1+)-jodid vom Schmp. 100°.

2. Fraktion, Sdp. zwischen 240 und 250°: *Äthylen-1.2-bis-diäthylphosphin*, Ausb. 5 g (30% d. Th.). Charakterisiert mit 60-proz. Jodwasserstoffsäure als Äthylen-1.2-bis-[diäthylhydrogenphosphoniumjodid] vom Schmp. 181°.

*Äthylen-1.2-bis-monocyclohexylphosphin (I):* Einer Suspension von 40 g *KPHc-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>* in 400 ccm n-Heptan werden bei -20° und kräftigem Rühren 12 g *1.2-Dichlor-äthan* in 50 ccm n-Heptan zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird im Wasserbad 2 Stdn. auf 70-75° erhitzt und danach mit 100 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Die n-Heptanlösung wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und n-Heptan sowie Cyclohexylphosphin i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand löst man in 300 ccm Äther, gibt die Lösung auf eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n. BROCKMANN) und Äther gefüllte Säule und adsorbiert I bei einer Tropfgeschwindigkeit von 60 Tropfen/Min.<sup>2)</sup> Man wäscht mit 50 ccm Äther nach und eluiert I mit einem Gemisch von 135 ccm Äther und 15 ccm Äthanol. Nach Einengen der Lösung i. Vak. und Filtrieren über eine G 4-Fritte wird I als farblose, luftempfindliche und ölige Flüssigkeit erhalten. Ausb. 26 g (83% d. Th.), Sdp.<sub>4</sub> 162-168° unter teilweiser Zers. I löst sich in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>P<sub>2</sub> (258.3) Ber. P 23.98 Gef. P 24.13

*Äthylen-1.2-bis-monoäthylphosphin (II):* Analog I werden 20 g *KPHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>* in 500 ccm Di-n-propyläther mit 9 g *1.2-Dichlor-äthan* in 50 ccm Di-n-propyläther umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird wie üblich aufgearbeitet und Di-n-propyläther sowie Äthylphosphin (5 g = 40%

<sup>12)</sup> Zur Darstellung der Alkaliphosphide vgl. I., XI. und XVII. Mittel.

des eingesetzten  $KPHC_2H_5$ ) über eine Widmer-Kolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man *II* durch Destillation i. Vak. Ausb. 6 g (44% d. Th.), Sdp.<sub>18</sub> 90°. *II* besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie *I*.

$C_6H_{16}P_2$  (150.1) Ber. P 41.26 Gef. P 41.30

*Äthylen-1.2-bis-[methyl-cyclohexylphosphoniumjodid]* (*III*): 5.0 g *I* und 6.0 g  $CH_3J$  werden in 50 ccm Äther 5–10 Min. unter Rückfluß gekocht. Es entsteht ein öliges Niederschlag, der nach mehrtäg. Stehenlassen im Eisschrank kristallin erstarrt. Er wird nach Filtrieren in 250 ccm heißem Äthanol gelöst. Während des Erkaltes kristallisiert die *hochschmelzende Form* (a) von *III* aus: Ausb. 4.1 g (39% d. Th.), Schmp. 300–301°, schwerlöslich in Äthanol, unlöslich in Äther und Benzol, nicht hygroskopisch. Zur Isolierung der *niedrigschmelzenden Form* (b) von *III* wird das Äthanolfiltrat auf 10–15 ccm eingeengt. Man erhält nadelförmige Kristalle vom Schmp. 147–150°, in Äthanol gut löslich und an feuchter Luft rasch zerfließend. Ausb. 1.9 g (18% d. Th.).

$C_{16}H_{34}P_2J_2$  (542.2) Ber. J 46.81 P 11.42  
Gef. a) J 46.56 P 11.58 b) J 46.17 P 11.21

*Äthylen-1.2-bis-[methyl-äthylphosphoniumjodid]* (*IV*): Zu 2.0 g *II* in 20 ccm Äther gibt man 4.0 g  $CH_3J$ . Das Reaktionsgemisch läßt man 4–5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und dekantiert dann den Äther ab. Der Rückstand wird aus 60 ccm Äthanol umkristallisiert. *IV* wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.8 g (64% d. Th.), Schmp. 158–160°. *IV* verändert sich an feuchter Luft nicht, löst sich in Äthanol schwer, in Äther und Benzol nicht.

$C_8H_{22}P_2J_2$  (434.0) Ber. J 58.48 P 14.27 Gef. J 58.07 P 14.11

*Äthylen-1.2-bis-cyclohexylphosphinsulfid* (*V*): Zu 12.5 g *I* in 100 ccm Benzol gibt man 3.1 g Schwefel, läßt einige Stdn. stehen und schüttelt das Reaktionsgemisch mit 50 ccm 2*n* NaOH. Aus der wäßr. Phase erhält man durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 1.9 g (10% d. Th.) *Äthylen-1.2-bis-cyclohexyl-dithiophosphinsäure*. Die Benzollösung wird eingeengt und der Rückstand durch fraktionierte Kristallisation mit Aceton in die *Mesoform* (a) und das *Racemat* (b) von *V* getrennt. Beide Verbindungen lösen sich relativ gut in Benzol und Aceton, schwer in Methanol bzw. Schwefelkohlenstoff.

a: Schmp. 155–158°, farblose Tafeln; Ausb. 4.9 g (31% d. Th.).

b: Schmp. 125–130°, farblose Nadeln; Ausb. 1.9 g (12% d. Th.).

$C_{14}H_{28}P_2S_2$  (322.4) Ber. P 19.21 S 19.89  
Gef. a) P 19.00 S 19.80 b) P 19.20 S 20.19

*Äthylen-1.2-bis-äthylphosphinsulfid* (*VI*): Analog *V* werden 2.0 g *II* und 0.9 g Schwefel in 20 ccm Benzol umgesetzt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand in kaltem Methanol gelöst, nicht umgesetzter Schwefel abfiltriert und Methanol bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert. *VI* wird zweimal aus Methanol oder Aceton/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (63% d. Th.), Schmp. 109–110°. *VI* löst sich gut in Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Methanol und nicht in Natronlauge.

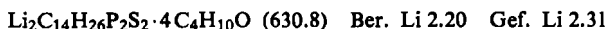
$C_6H_{16}P_2S_2$  (214.3) Ber. P 28.91 S 29.93 Gef. P 29.20 S 29.86

*Umsetzung von V mit LiCH<sub>3</sub>*: In ein Schlenk-Gefäß, versehen mit Y-Stück, Rückflußkühler verbunden mit Hempel-Bürette sowie Stock-Bürette, wird *V* (eingeschmolzen in ein Stielkügelchen) gegeben. Aus der Stock-Bürette läßt man eine äther. Methylithium-Lösung (1 ccm = 31.3 mg LiCH<sub>3</sub>) einfließen, stellt in der Apparatur Normaldruck her und zerschlägt das Stielkügelchen durch Schütteln des Schlenk-Gefäßes. Es entwickelt sich Methan, das in

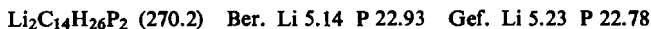
der Hempel-Bürette über Quecksilber aufgefangen wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung kurz zum Sieden erhitzt.

Einwaage von V in mg	LiCH <sub>3</sub> in ccm	CH <sub>4</sub> in ccm	Ausb. % d. Th.
218.7	5	30	98.8
212.8	5	29.5	99.6

Das *Dilithiumphosphid* von V fällt als Ätherat aus, wird abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet.



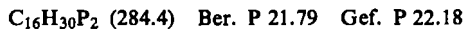
*Dilithium-äthyl-1.2-bis-cyclohexylphosphid* (VII): Zu 6.0 g I läßt man unter Kühlung 50 ccm einer äther. *Phenyllithium*-Lösung (1 ccm = 73 mg LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) fließen. Nach einiger Zeit kristallisiert farbloses VII aus. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.6 g (89% d. Th.). VII löst sich schwer in indifferenten organischen Lösungsmitteln, zersetzt sich in Wasser und Äthanol und entzündet sich an der Luft.



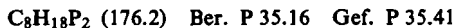
*Dilithium-äthyl-1.2-bis-äthylphosphid* (VIII): Analog VII entstehen aus 2.0 g II in 5 ccm Dioxan und 22 ccm äther. *Phenyllithium*-Lösung (1 ccm = 94 mg LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 4 g VIII (89% d. Th.). VIII besitzt die gleichen Eigenschaften wie VII.



*1.4-Dicyclohexyl-1.4-diphospha-cyclohexan* (IX): Zu einer Suspension von 8.0 g VII in 50 ccm Äther läßt man unter Kochen 3 g *1.2-Dichlor-äthan* in 20 ccm Äther tropfen. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 10 ccm Dioxan wird über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte filtriert und aus der Lösung IX durch Vak.-Destillation isoliert. Ausb. 4.6 g (55% d. Th.), Sdp.<sub>2</sub> 225–230°. IX löst sich in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser und ist an der Luft längere Zeit unverändert haltbar.



*1.4-Diäthyl-1.4-diphospha-cyclohexan* (X): Analog IX erhält man aus 12.5 g VIII in 30 ccm Äther und 4.0 g *1.2-Dichlor-äthan* in 20 ccm Äther nach üblicher Aufarbeitung 3.8 g X (58% d. Th.), Sdp.<sub>4</sub> 135–145°. X ist ein hellgelbes Öl, das sich an der Luft oxydiert.



*1.4-Dicyclohexyl-1.4-diphospha-cyclohexan-1.4-disulfid* (XI): 2.0 g IX werden mit 0.45 g Schwefel in 20 ccm Benzol 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols löst man den Rückstand in 15 ccm heißem Aceton. Während des Erkaltes kristallisiert die *hochschmelzende Form* (a) von XI in farblosen Nadeln aus. Ausb. 0.8 g (32% d. Th.), Schmp. 325–326°, gut löslich in Aceton und Benzol, schwer in Methanol.

Zur Isolierung der *niedrigschmelzenden Form* (b) von XI wird das Acetonfiltrat mit 1 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach einiger Zeit erstarrt. Ausb. 0.18 g (7.4% d. Th.), Schmp. 250–255° aus Benzol, gut löslich in Methanol, Aceton und Benzol.



*1.4-Diäthyl-1.4-diphospha-cyclohexan-1.4-disulfid* (XII): 2.0 g X werden mit 0.73 g Schwefel in 20 ccm Benzol umgesetzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und löst den Rückstand in 10–15 ccm Methanol oder Aceton. XII scheidet sich zunächst als Öl ab, das nach längerem

Stehenlassen im Eisschrank teilweise kristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.1 g (3.7% d. Th.), Schmp. 225–235°.

$C_8H_{18}P_2S_2$  (240.3) Ber. P 25.78 S 26.69 Gef. P 25.41 S 26.38

*1.4-Dicyclohexyl-1.4-diphospha-cyclohexan-1.4-dioxid (XIII)*: 2.0 g IX und 20 ccm 3-proz.  $H_2O_2$  werden 2–3 Stdn. kräftig geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingengt, wobei zunächst öliges XIII kristallisiert. XIII wird in Äthanol suspendiert, abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.7 g (76% d. Th.), Schmelzbereich 260–275°, unlöslich in Äthanol, Aceton, Benzol, Tetrahydrofuran und n-Hexan, schwer löslich in Methanol.

$C_{16}H_{30}P_2O_2$  (316.4) Ber. P 19.58 Gef. P 19.22

---