

KURT ISSLEIB und HANS-RUDOLF ROLOFF<sup>1)</sup>Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXXVI<sup>2)</sup>

## Reaktionen der Alkaliphosphide mit cyclischen Äthern

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 14. Januar 1965)

*P*-Substituierte Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$ ,  $\text{MePHR}$  und  $\text{Me}_2\text{PR}$  reagieren mit cyclischen Äthern, wie Äthylen-, Propylen-, Phenyläthylen-, Cyclohexen- und Trimethylenoxyd, unter Bildung entsprechender Hydroxyalkyl- bzw. Bis-hydroxyalkyl-organophosphine. Sie liefern die für sek. und tert. Phosphine charakteristischen Additionsreaktionen. Bei der Ringöffnung unsymm. substituierter Epoxyde erfolgt allgemein der Angriff des Phosphid-Anions am primären oder am weniger substituierten Kohlenstoffatom. Die Konstitution der dargestellten Phosphine wird chemisch und IR-spektroskopisch ermittelt.

Über die Spaltung der Epoxyde bzw. der cyclischen Äther mit Lithiumorganyle, Grignard-Reagenzien und Alkali-Heteroorganoverbindungen wurde wiederholt berichtet<sup>3)</sup>. In Fortführung von Untersuchungen dieser Art<sup>4)</sup> soll, obwohl die Herstellung der Hydroxyalkylphosphine auch auf andere Weise möglich ist<sup>5)</sup>, im folgenden das Reaktionsverhalten der Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$ ,  $\text{MePHR}$  und  $\text{Me}_2\text{PR}$  gegenüber verschiedenen Epoxyden bzw. cyclischen Äthern beschrieben werden.

Aus Alkaliphosphiden des Typs  $\text{MePR}_2$  und Äthylen-, Propylen-, Phenyläthylen-, Cyclohexen- und Trimethylenoxyd entstanden in Äther bzw. THF farblose Reaktionsgemische, aus denen sich nach hydrolytischer Aufarbeitung die Diorgano-[2-hydroxyalkyl]-phosphine (I–V), die Diorgano-[2-hydroxy-cyclohexyl]-phosphine (VI–VIII) und die Diorgano-[3-hydroxy-propyl]-phosphine (IX–XI) isolieren ließen. Die Umsetzungen entsprechen den Gleichungen 1–3.

I–V, VII und XI fallen nach Destillation i. Vak. als farblose Öle an, VI, VIII und IX sind kristallin. Die nochmalige Verwendung des Äthylenoxyds nach Gl. 1 hatte nur zum Ziel, das Reaktionsverhalten gegenüber Kaliumdiphenylphosphid zu überprüfen. Es zeigte sich, daß I aus dem Reaktionsgemisch nur nach Entfernen des Alkalihydroxyds — mehrmaliges Schütteln mit Wasser — durch Destillation i. Vak. erhältlich war, anderenfalls eine intramolekulare Wasserabspaltung zu Vinyl-diphenylphosphin<sup>4)</sup> erfolgte.

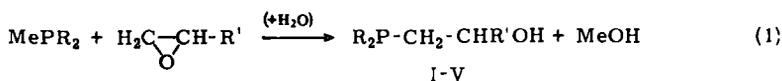
1) Teil der geplanten Dissertat., Univ. Halle (Saale).

2) XXXV. Mitteil.: K. ISSLEIB und R. RIESCHEL, Chem. Ber. **98**, 2086 [1965], vorstehend.

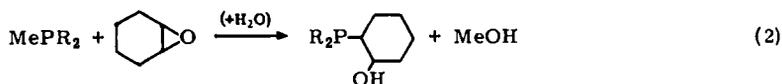
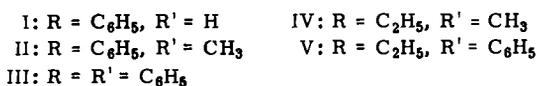
3) A. TZSCHACH und W. DEYLLIG, Chem. Ber. **98**, 977 [1965]; daselbst weitere Literaturzitate über dieses Gebiet.

4) K. ISSLEIB und Mitarbb., Chem. Ber. **94**, 102 [1961]; **96**, 407 [1963].

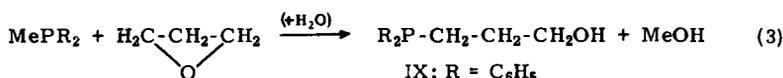
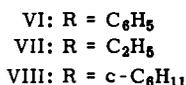
5) E. STEINIGER, Chem. Ber. **95**, 2541 [1962]; daselbst weitere Literaturzitate; JE. I. GRINSCHTEIN, L. S. SSOBOROWSKI und A. B. BRUKER, UdSSR. Pat. 138 602, 138 617, 138 932; C. **1964**, Nr. 42-2341–2344.



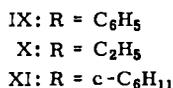
Me = K, Li



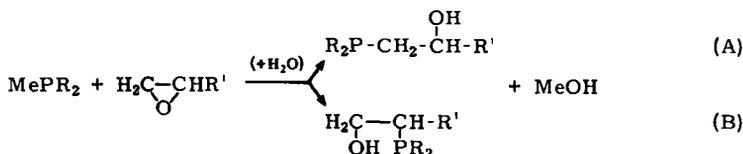
Me = K, Li



Me = K, Li



Zur Konstitutionsaufklärung von I—XI wurden der aktive Wasserstoff der Hydroxygruppe quantitativ nach ZEREWITINOW<sup>6)</sup> bestimmt und in den IR-Spektren<sup>7)</sup> die charakteristischen Banden bei 3.1 μ (3200/cm) und 2.9 μ (3400/cm) bzw. 8.8 μ (1130/cm) nachgewiesen. Eine vergleichende Gegenüberstellung der IR-spektroskopischen Ergebnisse beispielsweise von IV, VII und X zeigt, daß einmal die starke Bande des Triäthylphosphins bei 9.5 μ (1050/cm) auftritt und zum anderen nur in IV und VII eine für sek. Alkohole charakteristische Bande bei 8.8 μ (1130/cm) vorliegt, die in X fehlt<sup>8)</sup>. Somit unterscheiden sich IV und X nur durch die Stellung der OH-Gruppe. Nach allem erfolgt in Analogie zu entsprechenden Arsenverbindungen<sup>3)</sup> der bei der Addition unsymm. substituierter Epoxyde einsetzende Angriff des Phosphid-Anions am prim. d. h. am weniger substituierten C-Atom gemäß Reaktion A, ein Verlauf nach B ist auszuschließen.



Für die Bildung von II—V sind die gleichen Faktoren maßgebend, wie sie in anderem Zusammenhang allgemein für eine nach dem S<sub>N</sub>2-Mechanismus verlaufende Ringöffnung diskutiert wurden<sup>9)</sup>, nämlich Raumbedarf und Basenstärke der Alkaliphosphide.

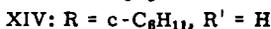
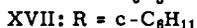
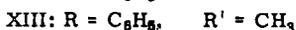
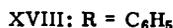
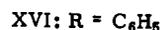
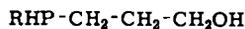
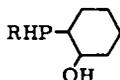
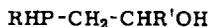
<sup>6)</sup> L. TSCHUGAEFF und TH. ZEREWITINOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2023 [1907].

<sup>7)</sup> Dr. A. KOLBE danken wir für die Durchführung der Messungen.

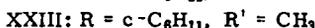
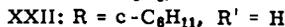
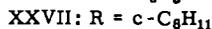
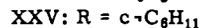
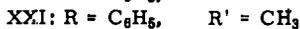
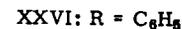
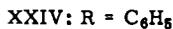
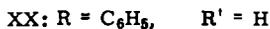
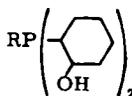
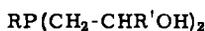
<sup>8)</sup> Die zum Vergleich herangezogenen IR-Spektren von Isopropyl- und Propylalkohol lassen erkennen, daß der erstere eine IV bzw. VII entsprechende Bande bei 7.63 μ (1310/cm) besitzt.

<sup>9)</sup> F. FISCHER, Z. Chem. **2**, 297 [1962].

Auf gleiche Weise wie  $\text{MePR}_2$  reagierten auch Alkaliphosphide primärer Phosphine  $\text{MePHR}$  sowie  $\text{Me}_2\text{PR}$  mit Epoxyden bzw. cyclischen Äthern. Der Einsatz von  $\text{LiPH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{Dioxan}$  und  $\text{LiPH}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{Dioxan}$  lieferte mit Äthylen-, Propylen-, Cyclohexen- und Trimethylenoxyd nach Hydrolyse die Hydroxyalkyl-phosphine XII–XIX:



Nach orientierenden Versuchen war für  $\text{LiPHC}_2\text{H}_5$  ein analoger Reaktionsverlauf entsprechend Gl. 1–3 zutreffend, und unter Verwendung von  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  und  $\text{Li}_2\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})$  resultierten die Bis-hydroxyalkyl-phosphine XX–XXVII:



Mit Ausnahme der aus Äthanol bzw. Petroläther umkristallisierten Verbindungen XXIV und XXV waren alle übrigen Hydroxyalkyl-phosphine wiederum durch Destillation i. Vak. rein zu erhalten, ohne daß hierbei intramolekulare Wasserabspaltung eintrat.

Ähnlich I–XI ließ sich die Konstitution von XII–XXVII IR-spektroskopisch ermitteln und gegenüber XII–XIX konnte in XX–XXVII die Existenz zweier Hydroxylgruppen nach ZEREWITINOW quantitativ nachgewiesen werden.

Die Umsetzung der Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$  bzw.  $\text{MePHR}$  verlief mit Epoxyden rasch und exotherm und mit Trimethylenoxyd infolge einer größeren Ringstabilität langsamer. Sie war gleichermaßen langsam im Falle von  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  sowie  $\text{Li}_2\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})$  wegen deren geringer Löslichkeit in THF.

Das teilweise unterschiedliche Reaktionsverhalten der Alkali-arside und -phosphide äußerte sich auch im Spaltungsverlauf gegenüber THF. Während sich  $\text{MeAsR}_2$  mit THF nach Hydrolyse zu  $\text{R}_2\text{As}-[\text{CH}_2]_4-\text{OH}$  umsetzte<sup>3)</sup>, trat eine Reaktion unter Verwendung von  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{Dioxan}$  bzw.  $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ , selbst nach tagelangem Kochen unter Rückfluß, nicht ein. Die Alkaliphosphide ließen sich unverändert in der eingesetzten Menge zurückgewinnen.

I–XXVII zeigen als tert. bzw. sek. Phosphine die üblichen Additionsreaktionen des dreibindigen Phosphors. So reagierten sie mit  $\text{CH}_3\text{J}$  unter Quartärsalzbildung, mit Schwefel zu Phosphinsulfiden, und nach Oxydation mit 3-proz. Wasserstoffperoxydlösung bildeten sich Phosphinoxyde. Auf weitere Umsetzungen dieser Art wurde ver-

zichtet. Von weit größerem Interesse waren dagegen die Reaktivität der Hydroxygruppe und das polarographische sowie komplexchemische Verhalten von I—XXVII. Über diese Ergebnisse und die Möglichkeit, aus XX—XXVII durch intramolekulare Wasserabspaltung P-Heterocyclus darzustellen, soll später berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>10)</sup>

Die *Hydroxyalkyl-* bzw. *Bis-hydroxyalkyl-phosphine I—XXVII* werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, läßt man zu der Suspension bzw. Lösung des jeweiligen *Alkali-phosphids* in Äther bzw. THF unter Rühren die berechnete Menge des *Epoxyds* oder *cyclischen Äthers* tropfen. Das Reaktionsgemisch wird  $\frac{1}{2}$  bzw. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und mit sauerstofffreiem Wasser zersetzt. Im Falle der Verwendung von THF wird vor der Hydrolyse das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther versetzt und dann Wasser zugegeben. Man trennt die äther. Phase ab, trocknet sie mit Natriumsulfat, engt die Lösung ein und isoliert die *Hydroxyalkylphosphine* durch Destillation i. Vak. oder durch Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Petroläther (Sdp. 110—120°). Einzeldaten siehe Tab.

Die für die Umsetzung benötigten *Alkali-phosphide LiPHR* erhält man durch Komproportionierung äquivalenter Mengen  $\text{Li}_2\text{PR}$  und  $\text{RPH}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ). Nach Kochen in Äther entsteht in exothermer Reaktion eine klare Lösung, aus der nach Zugabe von Dioxan das farblose  $\text{LiPHR} \cdot \text{Dioxan}$  gefällt wird. Man filtriert  $\text{LiPHR} \cdot \text{Dioxan}$  über eine G3-Fritte ab, wäscht mit Dioxan und trocknet i. Vak. Ausb. etwa 70%<sup>11)</sup>.  $\text{Li}_2\text{PR}$  wird zweckmäßig aus dem jeweiligen prim. Phosphin und der berechneten Menge *n-Butyllithium*<sup>12)</sup> in Petroläther (Sdp. 60—70°) hergestellt. Das Reaktionsgemisch kocht man 1 Stde. unter Rückfluß und filtriert  $\text{Li}_2\text{PR}$  wie üblich ab.

*Darstellung der Phosphoniumsalze von II, IV, VI, VII, VIII und X:* Das jeweilige *Hydroxyalkylphosphin* und überschüss. *Methyljodid* werden in 30 ccm Äthanol kurz unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther kristallisieren die Phosphoniumsalze allmählich aus. Sie werden abfiltriert und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Sie lösen sich in Äthanol und Wasser und sind unlöslich in Benzol, Äther und Dioxan.

Phosphoniumsalz von	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			P	J
II	150—160	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OPJ}$ (386.2)	Ber. 8.02 Gef. 7.92	32.86 32.24
IV	173—174	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OPJ}$ (290.1)	Ber. 10.68 Gef. 11.00	43.74 42.92
VI	218—223	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OPJ}$ (426.3)	Ber. 7.27 Gef. 7.60	29.77 29.41
VII	110	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OPJ}$ (330.2)	Ber. 9.38 Gef. 9.90	38.43 38.02
VIII	173—174	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{OPJ}$ (438.4)	Ber. 7.07 Gef. 7.10	28.95 29.34
X	151—152	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OPJ}$ (290.1)	Ber. 10.68 Gef. 10.81	43.74 44.00

<sup>10)</sup> Vgl. frühere Mitteil.

<sup>11)</sup> K. ISSLEIB und R. KÜMMELE, *J. organometal. Chem.* **2**, 84 [1965].

<sup>12)</sup> D. BRYCE-SMITH und E. E. TURNER, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 864.

Einzeldaten über die Darstellung der Hydroxyalkyl- bzw. Bis-hydroxyalkyl-phosphine.  
 A:  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan; B: LiPR<sub>2</sub>; C: LiPHR · Dioxan; D: Li<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>; a: Äthylen-; b: Propylen-; c: Phenyläthylen-; d: Cyclohexen-; e: Trimethylphenoxy.

Ver- bindung	Ausgangsubstanzen Alkaliphosphid (g)	cycl. Äther (g)	Lösungsmittel (ccm)	Eigenschaften (Löslichkeit: lösl. Äthanol, Benzol, Dioxan, THF; unlös. Wasser)	Ausb. in g (% d. Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten (OH nach Zerewitinow) Ber.	Gef.
I	A (43)	a (4.8)	Äther (150)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 220—222°	22 (89)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> OP (230.2)	P 13.46	13.82
II	A (70.4)	b (10.2)	Äther (100)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 192—195°	37 (86)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> OP (244.3)	P 12.68	12.62
III	A (77)	c (23)	Äther (200)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 218—222°	32 (54)	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> OP (306.3)	P 10.11	9.84
IV	B · Dioxan R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (12)	b (3.8)	Äther (100)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>3</sub> 64—66°	8.1 (84)	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> OP (148.2)	P 20.90	21.31
V	B · Dioxan R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (11)	c (7.2)	Äther (150)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>3</sub> 138—140°	8.0 (64)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> OP (210.3)	P 14.73	14.63
VI	A (49)	d (11)	Äther (150)	Farbl. Kristalle, Schmp. 137° (aus Äthanol)	23 (66)	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> OP (284.3)	P 10.89	10.88
VII	B · Dioxan R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (8)	d (4.2)	Äther (100)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 100°	7 (70)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OP (188.3)	P 16.45	16.80
VIII	B R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (14.3)	d (6.9)	Äther (100)	Farbl. Kristalle, Schmp. 134—136° (aus Äthanol)	17 (85)	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> OP (296.4)	P 10.45	11.11
IX	A (29)	e (4.2)	Benzol (200)	Farbl. Kristalle, Schmp. 60—61° (aus Petroläther (110—120°))	12 (67)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> OP (244.3)	P 12.68 OH 6.96	13.01 6.54
X	B · Dioxan R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (12)	e (3.8)	Äther (100)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 81—82°	7.5 (80)	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> OP (148.2)	P 20.90	21.31

(Fortsetzung)

Ver- bindung	Ausgangssubstanzen Alkaliphosphid (g)	cycl. Äther (g)	Lösungsmittel (ccm)	Eigenschaften (Löslichkeit: lösl. Äthanol, Benzol, Dioxan, THF; unlösl. Wasser)	Ausb. in g (% d. Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten (OH nach Zerewitinow) Ber.	Gef.
XI	B R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (9)	e (2.5)	Äther (100)	Farbl. Flüssigkeit, wegen Zersetzungsgefahr (89) nicht destilliert. Isolierung nach Entfernen aller anderen Reaktionsprodukte i. Vak. (Wasserbad 90–95°)	10	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> OP (256.4)	P 12.08	13.10
XII	C R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (40)	a (8.7)	Äther (200)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-4 132–136°	20 (67)	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> OP (154.2)	P 20.09	20.23
XIII	C R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (25)	b (7.1)	Äther (150)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-3 135°	14.5 (68)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> OP (168.2)	P 18.42	18.32
XIV	C R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (15)	a (3.2)	THF (100)	Helgelbes Öl, Sdp.-3 119–125°	8 (70)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OP (160.2)	P 19.34	19.70
XV	C R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (20)	b (5.5)	THF (100)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-3 130–134°	10 (61)	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> OP (174.2)	P 17.78	17.91
XVI	C R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (36)	d (17.3)	Äther (150)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-5 170°	21 (57)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> OP (208.2)	P 14.88	15.00
XVII	C R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (21)	d (10)	Äther (150)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-3 160–164°	12 (56)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> OP (214.3)	P 14.45 OH 7.94	14.41 7.70

XVIII	C R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (25)	e (7.1)	Äther (100)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 146—149°	13 (61)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> OP (168.2)	P 18.42	18.14
XIX	C R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (15)	e (4.2)	THF (100)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>3</sub> 128—132°	8 (64)	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> OP (174.2)	P 17.78 OH 9.76	17.57 10.70
XX	D R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (12.7)	a (9.2)	THF (100)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>3</sub> 242°	10 (47)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> P (198.2)	P 15.63 OH 17.16	15.20 16.43
XXI	D R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (6.5)	b (6.2)	Äther (100)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>3</sub> 166°	6 (50)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> P (226.3)	P 13.69 OH 15.03	13.91 15.13
XXII	D R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (5.2)	a (3.6)	THF (100)	Hellgelbes Öl, Isolierung analog XI	3.6 (43)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> P (204.3)	P 15.16 OH 16.65	16.27 17.78
XXIII	D R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (8)	b (7.3)	THF (80)	Hellgelbes Öl, Isolierung analog XI	10 (69)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> P (232.3)	P 13.33 OH 14.64	13.30 14.71
XXIV	D R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (14.6)	d (24)	THF (100)	Farbl. Kristalle, Schmp. 128—130° (aus Äthanol)	24 (66)	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P (306.4)	P 10.11 OH 11.10	10.10 11.28
XXV	D R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (11.6)	d (17.8)	THF (100)	Farbl. Kristalle, Schmp. 178—180° (aus Äthanol)	23 (81)	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> P (312.4)	P 9.91 OH 10.88	10.10 11.46
XXVI	D R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (12.0)	e (11.5)	THF (100)	Hellgelbes Öl, Sdp. <sub>4</sub> 246—250°	13 (58)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> P (226.3)	P 13.69 OH 15.03	13.90 14.72
XXVII	D R = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (9.1)	e (9.1)	THF (100)	Hellgelbes Öl, Isolierung analog XI	10 (61)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> P (232.3)	P 13.33 OH 14.64	14.08 14.13

[2-Hydroxy-cyclohexyl]-diphenyl-phosphinsulfid: Die Lösung von 2.2 g VI und 0.25 g Schwefel wird in 50 ccm Benzol  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und vollständig eingeeengt. Der Rückstand wird mit Äthanol/Schwefelkohlenstoff (20 ccm : 0.5 ccm) versetzt, das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und vom Unlöslichen heiß abfiltriert. Bei Abkühlung der Lösung kristallisiert das Sulfid aus, das nach Filtrieren nochmals aus Äthanol/Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wird. Ausb. 1.8 g (74%); Zers.-P. 178°.

$C_{18}H_{21}OPS$  (316.4) Ber. P 9.79 S 10.13 Gef. P 10.00 S 10.70

[2-Hydroxy-cyclohexyl]-diphenyl-phosphinoxid: Zu 3 g VI in 30–40 ccm Aceton läßt man nach Zugabe einiger Körnchen Kaliumjodid solange 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung tropfen, bis die Jodfarbe auftritt. Nach Kochen unter Rückfluß und Abdestillieren des Acetons wird der wäßrig-ölige Rückstand mit Äther versetzt, wobei das Phosphinoxid kristallisiert. Ausb. 2 g (63%); Zers.-P. 153–155°.

$C_{18}H_{21}O_2P$  (300.3) Ber. P 10.31 Gef. P 11.10

[11/65]