

Kurt Issleib und Kriemhild Krech

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXXIX<sup>1)</sup>

## Spaltung von „Phosphobenzol“ mit Alkalimetallen

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

(Eingegangen am 24. September 1965)

Aus „Phosphobenzol“ ( $C_6H_5P$ )<sub>n</sub> und Alkalimetallen entstehen in Dioxan bzw. Tetrahydrofuran (THF) Alkaliphosphide des Typs MeRP—PR—PR—PRMe, MeRP—PR—PRMe, MeRP—PRMe und Me<sub>2</sub>PR (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me = Li, Na, K). Sie liefern nach Hydrolyse die entsprechenden unbeständigen Phosphine. Während sich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(H)P—PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—P(H)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> allmählich zu [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> zersetzt, disproportionieren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(H)P—PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—P(H)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(H)P—P(H)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sub>4</sub>. An Hand des Spaltungsverlaufes und der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Alkaliphosphide liegt „Phosphobenzol“ vom Schmp. 154—156° in Lösung tetramer vor. Die leicht darstellbaren Alkaliphosphide C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(Me)P—P(Me)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> reagieren mit Alkylhalogeniden bzw. α,ω-Dihalogenalkanen unter Bildung der entsprechenden Biphosphine bzw. des 1.2-Diphospha-cyclohexans sowie -cyclopentans.

In Fortsetzung der Arbeit über Spaltung verschieden substituierter Cyclophosphine (RP)<sub>n</sub> mit Alkalimetallen<sup>2)</sup> soll nun auch über entsprechende Versuche mit „Phosphobenzol“<sup>3)</sup> berichtet werden. Dies war um so mehr von Interesse, als für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> vom Schmp. 154—156° bzw. 195—199° an Hand von Molekulargewichtsbestimmungen<sup>4)</sup>, UV-Spektren<sup>5)</sup> und Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>6)</sup> auf eine unterschiedliche Ringstruktur geschlossen wurde. Das Ergebnis der Umsetzung zwischen „Phosphobenzol“ (Schmp. 154—156°) und Alkalimetallen bzw. Phenyllithium<sup>7)</sup>, wobei als erster Schritt einer Spaltung stets das 1.4-Dialkali-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin bzw. LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P—PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entsteht, berechtigt zu der Annahme, daß dieses Cyclophosphin in Lösung tetramer vorliegt.

Aus [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sub>4</sub> und Lithium bzw. Kalium oder Natrium bilden sich in Dioxan entsprechend Gl. (1) das 1.4-Dilithium- (1), das 1.4-Dikalium- (2) und das 1.4-Dinatrium-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin (3). Nicht umgesetztes [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sub>4</sub> läßt sich aus 1—3 mit Benzol entfernen. Im Falle von 3 wurde darauf verzichtet, so daß eine dem 1.4-Dinatrium-1.2.3.4-tetraäthyl-tetraphosphin·2Dioxan·[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P]<sub>4</sub><sup>2)</sup> analoge Verbindung

1) XXXVIII. Mittel.: K. Issleib und D. Haferburg, Z. Naturforsch. **20b**, 916 (1965).

2) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).

3) H. Köhler und A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 (1877).

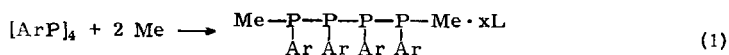
4) W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).

5) W. A. Hendersen, M. Epstein und F. Seichter, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2462 (1963).

6) J. J. Daly und L. Maier, Nature [London] **203**, 1167 (1964); daselbst nähere Angaben über die Molekülstruktur des „Phosphobenzols“.

7) Über die Spaltung der Cyclophosphine [RP]<sub>n</sub> mit Metallorganen wird in Kürze berichtet.

resultierte. Die Spaltung von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  mit Alkalimetallen<sup>8)</sup> verläuft in Tetrahydrofuran (THF) wesentlich rascher als in Dioxan. Je nach den Mengenverhältnissen der Ausgangskomponenten entstehen dann nach den Gll. (2–4) 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetraphenyl-tetraphosphin·2THF (**4**), 1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyl-triphosphin·2THF (**5**), 1,2-Dikalium- (**6**) bzw. 1,2-Dilithium-1,2-diphenyl-biphosphin·THF (**7**) und schließlich Dilithium-monophenylphosphid·THF (**8**). Hinsichtlich des Spaltungsverlaufes von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  zu **1–8** verhalten sich die Alkalimetalle nahezu gleich. Die unterschiedliche Ionisierungstendenz  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ , wie sie gegenüber  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_4$  bzw.  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$  beobachtet wurde, tritt im Falle von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  infolge des mesomeren Einflusses der Phenylreste und der damit verbundenen leichteren Spaltung einer P–P–

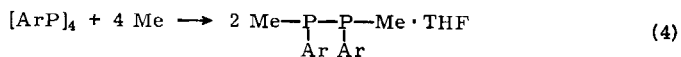
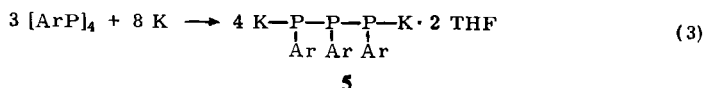
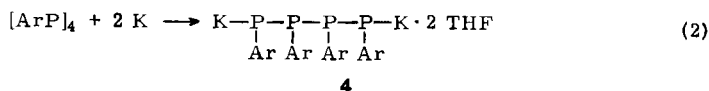


**1:** Me = Li; xL = 4 Dioxan

**2:** Me = K; xL = 4 Dioxan

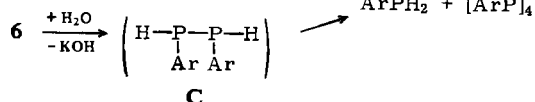
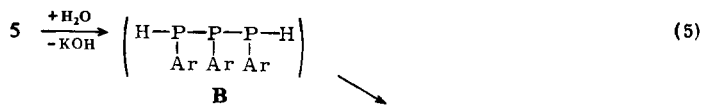
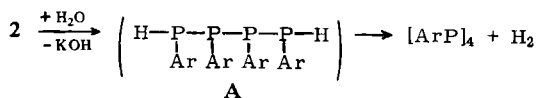
**3:** Me = Na; xL = 2 Dioxan;  $[\text{ArP}]_4$

Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$



**6:** Me = K    **7:** Me = Li

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PLi}_2 \cdot \text{THF}$     **8**



<sup>8)</sup> Auf die Verwendung von Natrium wurde verzichtet, da schon die Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Na})\text{P}-\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{Na}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  in Lösung beschrieben wurde; vgl. *J. W. R. Reesor* und *F. G. Wright*, *J. org. Chemistry* **22**, 385 (1957); *W. Kuchen* und *H. Buchwald*, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).

Bindung nicht in Erscheinung. Dieses Ergebnis steht mit den allgemein bekannten Reaktionen einer mühelosen Spaltung von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  durch nucleophile<sup>7)</sup> und elektro-phile Agentien im Einklang.

Das Entstehen von **5** läßt erkennen, daß ein symmetrischer Spaltungsverlauf, wie er sonst allgemein auftrat, nicht unbedingt notwendig ist<sup>2)</sup>, zumal sich **5** auch aus **4** und Kalium bildet. Auf Grund der guten Ausbeuten von **1–7** und der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren<sup>9)</sup> ist die Bildung anderer Spaltprodukte auszuschließen. **1–7** sind gelb, äußerst feuchtigkeitsempfindlich, entzünden sich sofort an der Luft und lösen sich in THF mit roter bzw. rotoranger Farbe. Die Hydrolyse — für **2**, **5** und **6** eingehend untersucht — führt gemäß Reaktionsschema (5) zu den nicht beständigen Phosphinen **A**, **B** und **C**. Während sich **B** und **C** unter Protonenwanderung analog  $\text{HRP}—\text{PR}—\text{PR}—\text{PRH}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ )<sup>2)</sup> zu  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$  zersetzen, liefert **A** die hierfür äquivalente Menge Wasserstoff und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$ . Der Zersetzungsverlauf von **2** — es wird sofort durch Wasser entfärbt — erfolgt langsam, so daß **A** entgegen den aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Analoga sicher unter dem Einfluß der Phenylreste relativ beständig ist und sich unter Ringschluß stabilisiert. Die Hydrolyse von **2**, **5** und **6**, wie auch die der Alkaliderivate entsprechender aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Vertreter zeigt, daß einmal P—H-funktionelle Verbindungen des Typs  $\text{HRP}—[\text{PR}]_n—\text{PRH}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) generell nicht beständig sind und zum anderen die Cyclophosphinbildung über offenbar intermediär auftretende „Phosphene“  $\text{R}\bar{\text{P}}$ <sup>10)</sup> relativ leicht erfolgt. **C** stellt diesbezüglich keine Ausnahme dar, so daß frühere Angaben über Bildung und Beständigkeit des 1.2-Diphenyl-biphosphins<sup>11)</sup> nicht zutreffen. Das durch Hydrolyse von **6** aus Äther anfallende Reaktionsprodukt stellt anhand des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums eindeutig  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  dar. Eine zunächst positive Zerevitinoff-Reaktion, die aktiven Wasserstoff und damit die Existenz von **C** vortäuscht, ist auf eine relativ feste Fixierung von Wasser in  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  zurückzuführen, wie eingehende Trocknungsversuche zeigen.

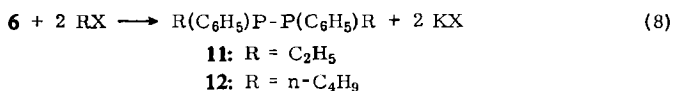
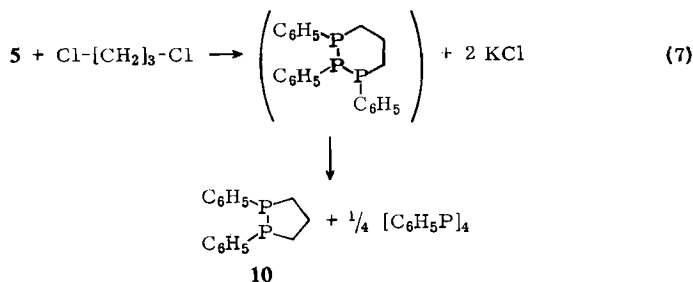
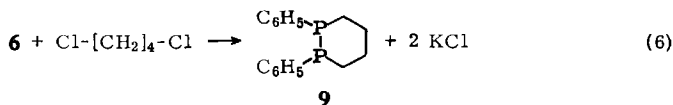
**1–7** reagieren mit Alkylhalogeniden bzw.  $\alpha,\omega$ -Dihalogen-alkanen im Sinne einer Kupplung. Während sich **1–4** — sie liefern mit Alkylhalogeniden die entsprechenden unbeständigen Tetraphosphine und disproportionieren in bekannter Weise<sup>2)</sup> zu  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{RP}—\text{PRC}_6\text{H}_5$  — zur Synthese *P*-substituierter Phosphorderivate weniger eignen, sind **6** und **7** leicht darstellbare Ausgangssubstanzen für die Bildung von *P*-Heterocyclen und unsymm. Biphosphinen. So entsteht nach Gl. (6) aus **6** und 1.4-Dichlor-butan 1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclohexan (**9**), das mit Schwefel als entsprechendes Bis-*P*-sulfid näher charakterisiert wird. 1.3-Dichlor-propan liefert nach orientierenden Versuchen auf gleiche Weise 1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclo-

9) E. Fluck und K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 274 (1965); weitere Ergebnisse dieser Art werden in Kürze ausführlich mitgeteilt.

10) U. Schmidt und Ch. Osterroht, Angew. Chem. **77**, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 437 (1965).

11) K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961). Im Verlauf der Reaktion von  $\text{KPHC}_6\text{H}_5$  mit  $\text{BrCH}_2—\text{CH}_2\text{Br}$  resultieren  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$  und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$ . Das infolge eines Metall-Halogen-Austausches intermediär gebildete  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HPBr}$  ist also ebenso instabil wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HPBr}$  bzw.  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{HPBr}$ .  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Li})\text{P}—\text{P}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_5$ , das u. a. als Stütze für ein Vorliegen von  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{P}—\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$  galt, bildet sich auch aus  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  und Lithiumorganylanen<sup>7)</sup>.

pentan (10)<sup>12</sup>). Versuche, aus **5** und 1,2-Dichlor-äthan das 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphospha-cyclopentan darzustellen, scheiterten. Offenbar ist dieses Phosphin ebenso instabil wie die *P*-substituierten Tetraphosphine  $R_2P-PR-PR-PR_2$  und disproportioniert zu **10** und  $[C_6H_5P]_4$ , die auch bei der Umsetzung nach Gl. (7) isoliert wurden.



Als Beispiele für die Synthese gemischter Tetraorganobiphosphine wurden Umsetzungen von **6** mit Äthylbromid und n-Butylchlorid gewählt, wobei nach Gl. (8) in THF 1,2-Diäthyl-1,2-diphenyl-biphosphin (**11**)<sup>13</sup> und 1,2-Dibutyl-1,2-diphenyl-biphosphin (**12**) resultieren. An Stelle von **6** kann auch **7** umgesetzt werden, wie die Reaktion mit Methyljodid zu 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-biphosphin<sup>8,13</sup> veranschaulicht. Erwartungsgemäß entstehen aus diesen Biphosphinen und Schwefel die entsprechenden Bis-*P*-sulfide mit asymmetrischem P-Atom<sup>14</sup>). Im Falle des näher untersuchten 1,2-Dibutyl-1,2-diphenyl-biphosphin-disulfides gelang es, eine höher und niedriger schmelzende Form zu isolieren. Erstere stellt vermutlich die Mesoform und letztere das Racemat dar.

### Beschreibung der Versuche

**1.4-Dilithium-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin-4Dioxan (1):** 9.4 g  $[C_6H_5P]_4$  werden mit 0.152 g Lithium in 20 ccm Dioxan etwa 20 Stdn. geschüttelt. Nach Einengen und Filtrieren der gelben Lösung wird 1 zwecks Entfernen von  $[C_6H_5P]_4$  mit heißem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.5 g (87%). Aus dem Filtrat läßt sich nicht umgesetztes  $[C_6H_5P]_4$  nahezu quantitativ zurückgewinnen. **1** ist hellgelb, äußerst luft- und hydrolyseempfindlich, löst sich gut in THF, schwer in Dioxan und nicht in Benzol, Petroläther und Äther.

$C_{24}H_{20}P_4Li_2 \cdot 4Dioxan$  (798.6) Ber. Li 1.74 P 15.50 Gef. Li 1.79 P 15.85

<sup>12</sup>) K. Issleib und F. Kreck, Chem. Ber. **94**, 2656 (1961).

<sup>13</sup>) L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 275 (1962); Helv. chim. Acta **45**, 2381 (1962).

<sup>14</sup>) L. Maier, Chem. Ber. **94**, 3043 (1961).

1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin-4Dioxan (2): Analog 1 erhält man aus 6.5 g  $[C_6H_5P]_4$  und 0.59 g Kalium in 20 ccm Dioxan nach 5stdg. Schütteln und üblicher Aufarbeitung 6.0 g 2 (92%) sowie 2.5 g  $[C_6H_5P]_4$  (77%). 2 besitzt die gleichen Eigenschaften wie 1.

$C_{24}H_{20}P_4K_2 \cdot 4Dioxan$  (862.9) Ber. K 9.06 P 14.36 Gef. K 8.95 P 14.30

1.4-Dinatrium-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin-2Dioxan- $[C_6H_5P]_4$  (3): Analog 1 werden 3.9 g  $[C_6H_5P]_4$  und 0.2 g Natrium in 30 ccm Dioxan 150 Stdn. geschüttelt, wobei 3 als gelbes Reaktionsprodukt ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (90%). 2 löst sich gut in THF, ist unlöslich in Benzol, Dioxan, n-Hexan und n-Octan sowie luft- und hydrolyseempfindlich.

$C_{24}H_{20}P_4Na_2 \cdot 2 Dioxan \cdot C_{24}H_{20}P_4$  (1086.8) Ber. Na 4.23 P 22.00 Gef. Na 4.25 P 21.85

1.4-Dikalium-1.2.3.4-tetraphenyl-tetraphosphin-2THF (4): 13 g  $[C_6H_5P]_4$  werden mit 2.4 g Kalium in 150 ccm THF 3 Stdn. gerührt. In exothermer Reaktion entsteht eine rote Lösung, aus der nach Einengen und Zugabe von Petroläther (30–50°) gelbes 4 kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit heißem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 17 g (86%). 4 gleicht in seinen Eigenschaften 1.

$C_{24}H_{20}P_4K_2 \cdot 2THF$  (654.7) Ber. K 11.94 P 18.92 Gef. K 11.65 P 19.20

### 1.3-Dikalium-1.2.3-triphenyl-triphosphin-2THF (5)

a) Aus  $[C_6H_5P]_4$ : 8.0 g  $[C_6H_5P]_4$  und 1.9 g Kalium werden in 150 ccm THF 1 Sde. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung analog 4 erhält man 12 g 5 (90%).

b) Aus 4: 31 g 4 und 1.25 g Kalium werden in 200 ccm THF 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Während des Einengens der Lösung i. Vak. kristallisiert 5 aus, das wie üblich isoliert wird und in seinen Eigenschaften 1 gleicht. Ausb. 32 g (98%).

$C_{18}H_{15}P_3K_2 \cdot 2 THF$  (546.6) Ber. K 14.30 P 17.05 Gef. K 14.30 P 17.30

1.2-Dikalium-1.2-diphenyl-biphosphin-THF (6): Analog 4 werden 32 g  $[C_6H_5P]_4$  mit 11.5 g Kalium in 180 ccm THF umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung liefert 51 g 6 (94.5%). Die Eigenschaften von 6 gleichen 1.

$C_{12}H_{10}P_2K_2 \cdot THF$  (366.5) Ber. K 21.34 P 16.91 Gef. K 21.40 P 16.62

1.2-Dilithium-1.2-diphenyl-biphosphin-THF (7): In einem Schlenk-Gefäß werden 4.32 g  $[C_6H_5P]_4$  und 0.28 g Lithium in 50 ccm THF längere Zeit geschüttelt. Nachdem sich das Lithium vollständig umgesetzt hat, wird 7 abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (85%). 7 löst sich schwer in Dioxan und THF und ist luft- und hydrolyseempfindlich.

$C_{12}H_{10}P_2Li_2 \cdot THF$  (302.1) Ber. Li 4.60 P 20.53 Gef. Li 4.64 P 20.54

7 wird nach Umsetzung mit  $CH_3J$  in Äther bei  $-10^\circ$  und Aufarbeiten der Lösung als 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-biphosphin charakterisiert, Schmp.  $69^\circ$ .

Dilithium-monophenylphosphid-THF (8): In einem 100-ccm-Dreihalskolben werden 2.17 g  $[C_6H_5P]_4$  und 0.28 g Lithium in 30 ccm THF 18 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren und Rückfluß gekocht. Aus der roten Lösung erhält man nach vollständigem Einengen i. Vak. hellgelbes 8.

$C_6H_5PLi_2 \cdot THF$  (194.1) Ber. Li 7.16 P 16.00 Gef. Li 7.15 P 15.95

8 wird nach Umsetzung mit  $CH_3J$  in THF als  $[(CH_3)_3C_6H_5P]J$  vom Schmp.  $208^\circ$  charakterisiert.

Hydrolyse von 2: 5.5 g 2 werden in 30 ccm Dioxan suspendiert und mit 10 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt. Die Lösung entfärbt sich sofort, wobei unter langsamer Wasserstoff-

Entwicklung ein Öl entsteht, das allmählich kristallisiert. Nach 50 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man ermittelt die Wasserstoffmenge mittels einer Hempel-Bürette, Ausb. 130 ccm (93%), und isoliert wie üblich  $[C_6H_5P]_4$ , Ausb. 2.2 g (71%).

*Hydrolyse von 5:* Eine Suspension von 20 g **5** in 100 ccm Benzol wird langsam mit sauerstofffreiem Wasser versetzt. Nach Entfärbung des Reaktionsgemisches wird die Benzolschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Zu dem Rückstand gibt man Petroläther (30–50°), filtriert  $[C_6H_5P]_4$  ab (8 g = 75%) und isoliert aus dem Filtrat  $C_6H_5PH_2$  durch Destillation (4 g = 72%).

*Hydrolyse von 6:* Wie zuvor erhält man aus 22 g **6** in 50 ccm Äther und Wasser nach Aufarbeitung der äther. Lösung 4.8 g (72%)  $[C_6H_5P]_4$ , Schmp. 151°, und 4.5 g (68%)  $C_6H_5PH_2$ , Sdp. 160°.

*1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclohexan (9):* Zu einer Lösung von 25 g **6** in 150 ccm THF läßt man langsam unter Rühren 8.7 g *1.4-Dichlor-butan* tropfen, wobei sich KCl abscheidet. Die anfangs rotorangefarbene Lösung wird zum Schluß farblos. Nach Filtrieren und Einengen kristallisiert **9** aus. Man gibt Petroläther (30–50°) zu, filtriert ab, wäscht mit Petroläther und trocknet i. Vak. Ausb. 17 g (91%); Schmp. 90°. **9** löst sich gut in Benzol und THF, schwerer in Äther und wenig in Petroläther (30–50°).

$C_{16}H_{18}P_2$  (272.2) Ber. P 22.75 Gef. P 22.68

*1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclohexan-1.2-disulfid:* 5.0 g **9** und 1.2 g Schwefel werden in 50 ccm Benzol einige Min. gekocht. Nach Filtrieren der Lösung läßt man das Benzol abdestillieren, wobei das Disulfid allmählich auskristallisiert. Ausb. 4.5 g (73%); Schmp. 171°. Die Verbindung löst sich gut in Benzol und Schwefelkohlenstoff und schwer in Aceton, Methanol und Äther.

$C_{16}H_{18}P_2S_2$  (336.4) Ber. P 18.42 S 19.06 Gef. P 18.20 S 19.35

*1.2-Diphenyl-1.2-diphospha-cyclopentan (10):* Analog **9** werden 30 g **5** in 150 ccm THF mit 6.2 g *1.3-Dichlor-propan* umgesetzt. Nach Abfiltrieren von KCl wird die Lösung eingengt und zunächst **10** durch fraktionierte Destillation des Rückstandes isoliert. Ausb. 11 g (77%); Sdp.<sub>1.5</sub> 180°. Danach versetzt man den Destillationsrückstand mit Benzol und kocht unter Rückfluß. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisiert  $[C_6H_5P]_4$ . Ausb. 3.8 g (64%); Schmp. 150°.

*1.2-Diäthyl-1.2-diphenyl-biphosphin (11):* Zu 16.5 g **6** in 150 ccm THF läßt man unter Rühren 10 g *Äthylbromid* in 50 ccm THF tropfen. Nach Entfärbung der roten Lösung wird KBr abfiltriert und **11** durch fraktionierte Destillation isoliert. Ausb. 8.0 g (65%), Sdp.<sub>4</sub> 160–162°.

*1.2-Dibutyl-1.2-diphenyl-biphosphin (12):* Analog **11** erhält man aus 30 g **6** und 15.5 g *n-Butylchlorid* in 150 ccm THF nach üblicher Aufarbeitung **12**. Ausb. 22 g (81%), Sdp.<sub>4</sub> 188–190°. **12** ist oxydationsempfindlich und löst sich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{20}H_{28}P_2$  (330.4) Ber. P 18.75 Gef. P 18.55

*1.2-Dibutyl-1.2-diphenyl-biphosphin-disulfid:* Analog dem Disulfid von **9** werden 6.0 g **12** in Benzol mit 1.2 g Schwefel umgesetzt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit Methanol behandelt, wobei das hochschmelzende Disulfid kristallisiert. Ausb. 3.0 g (42%), Schmp. 107°. Aus dem Filtrat läßt sich nach Abdestillieren des Methanols und Zugabe von Aceton die niedriger schmelzende Form gewinnen. Ausb. 2.5 g (35%), Schmp. 88° aus Aceton. Beide Formen lösen sich gut in Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Während sich die hochschmelzende Form in Methanol schwer löst, ist die andere relativ gut löslich.

$C_{20}H_{28}P_2S_2$  (394.5) Ber. P 15.72 S 16.25

Gef. P 15.50 S 16.55 (Schmp. 107°)

Gef. P 15.25 S 16.40 (Schmp. 88°)

[455/65]