

Als bei einem Versuch 11,0 g $C_6H_5PH_2$ (0,1 Mol) und 10,0 g S (0,31 Mol) in 120 ml Benzol für 30 Min. auf 60° erwärmt wurden, wurden nach dem Abdampfen des Benzols und mehrmaligem Waschen des gelben kristallinen Rückstandes mit CS_2 10 g (= 71,5%) Tetraphenyl-cyclo-tetra-phosphin-tetrasulfid (VII) erhalten, Smp. 147–148°.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:1 bildet sich Phenylphosphinsulfid, dem die Thionostruktur $C_6H_5P(S)H_2$ und nicht die isomere Thiolstruktur $C_6H_5P(SH)H$ zukommt. Phenylphosphinsulfid ist instabil und zersetzt sich unter Bildung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-monosulfid, $[(C_6H_5)P]_4S$, Schwefelwasserstoff und Phenylphosphin.

Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:2 führt zur Bildung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid $[C_6H_5PS]_4$.

Schliesslich wird noch die Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:3 beschrieben. Hierbei entsteht fast quantitativ das dimere Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrid $[C_6H_5PS_2]_2$, das eine Vierringstruktur mit *trans*-Konfiguration besitzt.

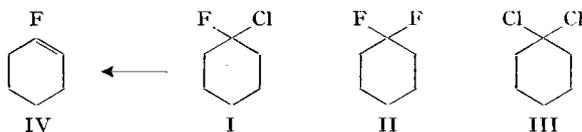
MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

205. Über die Herstellung von 1,1-Chlorfluorcylohexen und 1-Fluorcylohexen

von H. Hopff und G. Valkanas

(28. V. 63)

Nach CUTHBERTSON¹⁾ setzt sich 1-Chlorcylohexen mit Fluorwasserstoff zu einer Mischung aus 1,1-Dichlor-, 1,1-Difluor- und 1-Chlor-1-fluorcylohexanen um. Wir fanden, dass diese Reaktion in ätherischer Lösung sehr einheitlich verläuft und 1-Chlor-1-fluorcylohexan (I) mit 96-proz. Ausbeute liefert. Dabei werden nur Spuren von 1,1-Difluorcylohexan gebildet. Ebenso ist fast keine Verharzung festzustellen.



Mit einem Überschuss an Fluorwasserstoff bei -5 bis 0° in Abwesenheit von Äther entsteht ausser dem 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan in der Hauptsache 1,1-Difluor-cyclohexan (II) neben geringen Mengen 1,1-Dichlorcyclohexan (III) und Verharzungsprodukten. Für die präparative Herstellung von 1,1-Difluorcylohexan ist dieses Verfahren der Darstellung aus Schwefeltetrafluorid und Cyclohexanon²⁾ überlegen.

¹⁾ F. CUTHBERTSON & W. K. R. MUSGRAVE, J. appl. Chemistry 1957, 99.

²⁾ W. R. HASEK, W. C. SMITH & V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 (1960).

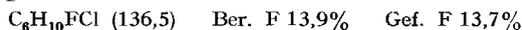
Die Angaben der Literatur¹⁾ bezüglich Alkali- und Säurebeständigkeit fanden wir bestätigt. 1,1-Difluorcyclohexan erwies sich als sehr beständig. 1-Chlor-1-fluorcyclohexan neigt jedoch, wie erwartet³⁾, stark zum Austausch der Halogenatome. Wenn letzteres in Äthanol mit *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt wird, bildet sich quantitativ ein Nitrophenylhydrazon, das mit dem aus Cyclohexanon gewonnenen identisch ist. Zwischen den Reaktionsprodukten von Fluorwasserstoff mit 1-Chlorcyclohexan und denjenigen von Bromwasserstoff besteht also ein gewisser Unterschied⁴⁾.

Die Beständigkeit von 1,1-Difluorcyclohexan gegen Oxydationsmittel, die eine allgemeine Eigenschaft von Kohlenwasserstoffen mit perfluorierten C-Atomen ist, geht auch aus folgenden Versuchen hervor:

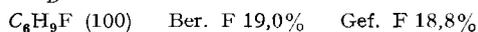
Nach 6-stündiger Behandlung mit 25-proz. Salpetersäure bei 200–210° im Autoklaven war der grösste Teil des Ausgangsmaterials noch unverändert; daneben war eine geringe Menge Adipinsäure entstanden. Die Nitrierung mit 62-proz. Salpetersäure unter den Bedingungen der Nitrierung von Cyclohexan⁵⁾ ergab ebenfalls Adipinsäure und andere fluorfreie Oxydationsprodukte. Ein 1,1-Difluor-nitro-cyclohexan war nicht nachzuweisen.

In der Annahme, dass in 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan das Chlor reaktionsfähiger als das Fluor sei, haben wir I mit Alkalien umgesetzt, erhielten aber in wässrigen oder äthanolischen Lösungen als Hauptprodukt Cyclohexanon. Wenn jedoch durch I bei Siedetemperatur unter Zusatz von Kobaltnaphtenat als Katalysator ein Luftstrom geblasen wird, so wird neben viel Chlorwasserstoff nur wenig Fluorwasserstoff abgespalten. Wie erwartet, gleicht das so gebildete 1-Fluorcyclohexen (IV) in seiner Beständigkeit den Vinylfluoriden. Es hat den gleichen Siedepunkt wie Cyclohexen. Sein Refraktionsindex von $n_D^{25} = 1,4441$ liegt höher als der von 1,1-Difluorcyclohexan ($n_D^{25} = 1,3916$), was auf das Inkrement der α -Doppelbindung zurückzuführen ist.

Experimentelles. – 1. *1-Chlor-1-fluor-cyclohexan (I) aus 1-Chlorcyclohexen.* In einer Polyäthylenflasche wurden in die Lösung von 40 g (0,343 Mol) 1-Chlorcyclohexen⁶⁾ in 100 ml Äther durch Polyäthylenschläuche 60 g wasserfreier Fluorwasserstoff in $1\frac{1}{2}$ Std. eingeleitet, wobei eine braune Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Das abgetrennte Öl wurde in Äther gelöst, gewaschen und getrocknet. Die Destillation ergab 45 g (96%) 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan vom Sdp. 141–142°; $n_D^{25} = 1,4394$ (Lit. ¹⁾ $n_D^{25} = 1,4382$).



2. *1-Fluorcyclohexen (IV) aus I.* Durch 30 g 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan (I) mit 1,5 g Kobaltnaphtenat in einem Dreihals-Kolben mit Rückflusskühler wurde bei Siedetemperatur getrocknete Luft geleitet. Nach 20 Min. begann die Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde abgekühlt, mit Äther verdünnt, das Unlösliche abfiltriert und die Lösung mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Es wurden 13 g (59,2%) 1-Fluorcyclohexen vom Sdp. 96–97° erhalten. $n_D^{25} = 1,4441$.



3. *Umsetzung von Fluorwasserstoff mit 1-Chlorcyclohexen.* 80 g 1-Chlorcyclohexen⁶⁾ (0,687 Mol) wurden im Polyäthylengefäß innert 1 Std. bei 0° mit 200 ml trockenem Fluorwasserstoff versetzt

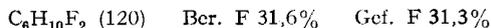
³⁾ A. L. HENNE & T. MIDGLEY, JR., J. Amer. chem. Soc. 58, 882 (1936).

⁴⁾ M. MOUSSERON, G. MANON & G. COMBES, Bull. Soc. chim. France 1949, 396.

⁵⁾ G. MARKOWNIKOFF, Liebigs Ann. Chem. 302, 15 (1898).

⁶⁾ B. CARROLL D. G. KUBLER, H. W. DAVIS & A. M. WHALEY, J. Amer. chem. Soc. 73, 5382 (1951).

und bei 0° noch eine weitere Stunde gerührt. Es entstand eine Emulsion, die sich allmählich grau und dann braun färbte. Der Fluorwasserstoff wurde abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegossen, mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, mit Äther extrahiert und getrocknet. Die Destillation ergab: 35,2 g 1,1-Difluorcyclohexan vom Sdp. 100–103°; 25,8 g 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan vom Sdp. 103–165°; 2,6 g vom Sdp. 168–175° und 9 g Rückstand. Die erste Fraktion lieferte durch erneute Destillation reines 1,1-Difluorcyclohexan bei 100–101°. $n_D^{25} = 1,3916$ (Lit. ¹) Sdp. 100,5°, $n_D^{25} = 1,3906$.



SUMMARY

Reaction of hydrogen fluoride with 1-chloro-cyclohexene in ether solution at 0° C gave 1-fluoro-1-chloro-cyclohexane in 96% yield. The latter, when treated in the presence of cobalt naphthenate with a stream of air, is readily converted to 1-fluoro-cyclohexene.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

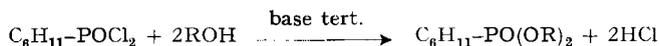
**206. Recherches sur la formation et la transformation des esters XLIII¹⁾
Sur la préparation
de quelques monoesters de l'acide cyclohexanephosphonique**

par **Emile Cherbuliez, M. Gowhari et J. Rabinowitz**

(21 VI 63)

L'acide cyclohexanephosphonique ne se laisse pas (ou guère) estérifier par les alcools; il se comporte donc comme tous les acides du phosphore dans lesquels cet atome est saturé coordinativement (H_3PO_4 , acides phosphoniques^{2) 3)}).

Par contre, le dichlorure cyclohexanephosphonique est transformé par les alcools en diesters correspondants⁴⁾:



Quant aux monoesters, nous avons appliqué avec succès la méthode recourant aux anhydrides (partiels ou complets) d'acides phosphoniques pour leur préparation^{3) 5)}.

L'anhydride (oxyde) cyclohexanephosphonique s'obtient difficilement, avec de mauvais rendements (10–15%), par réaction entre dichlorure et acide libre (la masse réactionnelle reprise par du benzène chaud, du chloroforme chaud ou du dioxanne chaud ne donne aucun précipité après refroidissement; avec l'éther de pétrole, il

¹⁾ XLII^e Communication: *Helv.* **46**, 1448 (1963).

²⁾ E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **45**, 2665 (1962).

³⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **44**, 1812 (1961).

⁴⁾ A. J. CASTRO & W. E. ELWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2275 (1950).

⁵⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **44**, 1802 (1961).