

*Anreicherung von Benzylhydroperoxyd:* 19.5 g Flüssigkeit, die 8.8 % Benzylhydroperoxyd enthielten, wurden mit 50 ccm Toluol versetzt und bei  $-3^{\circ}$  3mal mit je 15 ccm 2-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde mit 10 ccm Toluol gewaschen, dann mit Trockeneis bei  $0^{\circ}$  neutralisiert und 2mal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 1.6 g eines hellgelben Öls mit einem Gehalt von 66.3 % Benzylhydroperoxyd. Ausb. 62 %.

Die anschließende Destillation dieses Präparats bei 0.01 Torr lieferte eine farblose Flüssigkeit mit einem Gehalt von 72 % Benzylhydroperoxyd.

Auch das rohe Benzylhydroperoxyd, das hauptsächlich durch Benzylchlorid verunreinigt ist, kann durch Hochvak.-Destillation stark angereichert werden, z. B. von 11.5 auf 66.6 %.

*Reduktion von angereichertem Benzylhydroperoxyd:* 4 g angereichertes Benzylhydroperoxyd (70.3 % Gehalt) läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur einer Lösung von 10 g krist.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 50 ccm Wasser zutropfen. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf etwa  $40^{\circ}$ . Es wird noch 1 Stde. gerührt, dann kurz auf  $60^{\circ}$  erwärmt und nach dem Abkühlen 2mal mit je 10 ccm Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextrakts (2.6 g) wird in 8 ccm trockenem Pyridin mit 4.5 g 4-Nitro-benzoylchlorid 1 Min. erwärmt und in 30 ccm Wasser gegossen. Es entstehen 5.2 g eines gelben Pulvers vom Schmp.  $80^{\circ}$ , nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp.  $83^{\circ}$ .

*Reduktion von rohem Mesityl-methylhydroperoxyd:* 7.4 g Öl mit einem Gehalt von 69.8 % werden mit 12 g krist.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wie vorstehend reduziert. Der Ätherextrakt (5.5 g) liefert 4.4 g Mesitylcarbinol vom Schmp.  $88^{\circ}$  (Lit.<sup>16)</sup>:  $88-89^{\circ}$ ).

<sup>16)</sup> Beilsteins Handbuch, 1. Erg.-Werk, Bd. 6, S. 268.

## KURT ISSLEIB und ALFRED TZSCHACH

### Darstellung sekundärer aliphatischer Phosphine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Alkylmagnesiumhalogenide reagieren unter geeigneten Bedingungen mit Phosphorthiochlorid vorzugsweise unter Bildung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden,  $[\text{R}_2\text{PS}]_2$ , deren Reduktion mittels  $\text{LiAlH}_4$  in Äther eine einfache, rasche Darstellung sekundärer aliphatischer Phosphine ermöglicht. Außerdem wird ein Darstellungsverfahren für Dicyclohexylphosphin beschrieben.

Im Rahmen von Studien über das komplexchemische Verhalten sekundärer Phosphine gegenüber Schwermetallsalzen sowie Versuchen zur Synthese von Alkaliphosphorverbindungen,  $\text{R}_2\text{PMe}^{1)}$ , interessierte ein einfaches Verfahren zur Herstellung sekundärer aliphatischer Phosphine. Nach den recht erfolgreichen Lithiumalanatreduktionen in der Phosphorchemie, bei denen man u. a. von Dicyclohexylphosphinsäurechlorid zu Dicyclohexylphosphin oder von tertiären Phosphinsulfiden glatt zu den entsprechenden Phosphinen<sup>2)</sup> gelangt, wurde versucht, diese Methode

<sup>1)</sup> K. ISSLEIB, unveröffentlicht.

<sup>2)</sup> FR. HEIN, K. ISSLEIB und H. RABOLD, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 208 [1956].

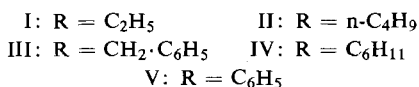
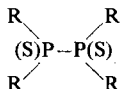
auch bei der Darstellung der sonst nur äußerst schwer zugänglichen sekundären aliphatischen Phosphine<sup>3)</sup> anzuwenden. Das hierfür geeignete Ausgangsmaterial sollte bereits zwei aliphatische Reste am Phosphor gebunden enthalten wie beispielsweise Dialkyldithiophosphinsäuren,  $R_2PS(SH)^4)$ , oder Dialkylthiophosphinsäuren,  $R_2PS(OH)^5)$ .

#### A. ZUR DARSTELLUNG DER TETRAALKYLDIPHOSPHINDISULFIDE

Bei der Umsetzung von  $PSCl_3$  mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther erhielten STRECKER und GROSSMANN<sup>5)</sup> neben öligen Reaktionsprodukten auch eine feste Substanz vom Schmp.  $76^\circ$ , die sie Diäthylthiophosphinsäure,  $(C_2H_5)_2PS(OH)$ , nannten. Von G. M. KOSOLAPOFF und R. WATSON<sup>6)</sup> wurde bei der gleichen Umsetzung das Reaktionsprodukt als Diäthylthiophosphinsäureanhydrid beschrieben; es wurde jedoch nicht näher charakterisiert, sondern sofort zu Diäthylphosphinsäure oxydiert. Wir fanden nun, daß je nach den Reaktionsbedingungen aus  $PSCl_3$  (0.5 Mol) und  $C_2H_5MgBr$  (1.5 Mol) einmal ausschließlich ein öliges Reaktionsprodukt, zum anderen auch jene feste Substanz vom Schmp.  $76^\circ$  entstand, wie folgende Beispiele erläutern:

Innentemperatur	Außenkühlung	Reaktionsprodukte
– $7^\circ$	Eis/Kochsalz	ausschließl. Öl
+ $3^\circ$	Eis/Kochsalz	Hauptmenge Öl + 30 % Festschmelze
+ $13^\circ$	Eiswasser	neben Öl 46 % Festschmelze
+ $22-25^\circ$	fließendes Leitungswasser	sehr wenig Öl + 70 % Festschmelze

Bei den farblosen Blättchen (Schmp.  $76-77^\circ$ ) handelt es sich nicht um die von Strecker irrtümlich angenommene Diäthylthiophosphinsäure, sondern auf Grund der Analysenergebnisse<sup>7)</sup> und Molekulargewichtsbestimmungen um das Tetraäthyl-diphosphindisulfid,  $[(C_2H_5)_2PS]_2$ , dessen ramanspektroskopische sowie Infrarotuntersuchungen<sup>8)</sup> die Struktur I



bewiesen. Dies konnte auch auf chemischem Wege aufgeklärt werden, da aus Tetraäthyl-diphosphin<sup>9)</sup>, das eindeutig eine P–P-Bindung besitzt, mit elementarem Schwefel

<sup>3)</sup> Lit.-Zit., G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 31.

<sup>4)</sup> L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. **77**, 509, 518 [1947]; L. MALATESTA und R. PIZZOTTI, ebenda **76**, 167 [1946]; Lubrizol Corp., USA, Franz. Pat. 1116654 [1954]; C. **1958**, 9063.

<sup>5)</sup> W. STRECKER und CH. GROSSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 63 [1916].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **73**, 5466 [1951].

<sup>7)</sup> Die zu niedrigen CH-Werte, denen zufolge STRECKER das feste Reaktionsprodukt als Diäthylthiophosphinsäure ansprach – S- und P-Analysen wurden nicht durchgeführt –, treten bekanntlich bei phosphororganischen Verbindungen sehr häufig auf, so daß die CH-Bestimmungen bei Anwesenheit von  $V_2O_5$  bzw.  $WO_3$  erfolgen müssen; R. BELCHER, J. E. FILDES und A. J. NUTTEN, Analyt. chim. Acta [Amsterdam] **13**, 431 [1955].

<sup>8)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. GOUBEAU, Techn. Hochschule Stuttgart, vielmals für die von ihm ausgeführten ramanspektroskopischen und Infrarotuntersuchungen.

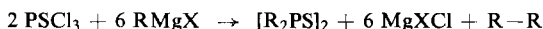
<sup>9)</sup> K. ISSLEIB und W. SEIDEL, unveröffentlicht.

ein Disulfid erhalten wurde, welches gleichfalls bei 76° schmilzt und auf Grund der Analysenergebnisse sowie der chemischen Eigenschaften mit I identisch ist. I löst sich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Aceton usw. und ist im Gegensatz zur Beobachtung Streckers in NaOH unlöslich.

Mit *n*-Butylmagnesiumbromid entstand unter gleichen Bedingungen Tetrabutyl-diphosphindisulfid. Die Struktur II konnte wiederum sowohl durch Raman- und Infrarotuntersuchungen<sup>8)</sup> als auch auf chemischem Wege bewiesen werden. So resultierte aus Tetra-*n*-butyldiphosphin<sup>9)</sup> mit elementarem Schwefel das entsprechende Disulfid, welches mit II identisch ist.

In diesem Zusammenhang wurde auch die von STRECKER<sup>5)</sup> beschriebene Umsetzung des *Benzylmagnesiumchlorids* mit PSCl<sub>3</sub> überprüft. Es zeigte sich, daß die Reaktion im wesentlichen den Angaben entsprach. Nur das nach Zersetzen des Reaktionsgemisches in Äther bzw. verd. Schwefelsäure unlösliche Produkt erwies sich nicht als reines Tribenzylphosphinsulfid; auf Grund seines Magnesiumgehaltes scheint ein entsprechender Komplex vorzuliegen. Außerdem wurde aus der ätherischen Lösung nach Abdestillieren des Äthers neben größeren Mengen Dibenzyl auch die sogenannte Dibenzylthiophosphinsäure erhalten. Letztere war aber entgegen den Aussagen Streckers in Natronlauge unlöslich und stellt somit keine Phosphinsäure dar. Sowohl aus den Analysenergebnissen als auch aus der Kristallform, die der der Tetraalkyldiphosphindisulfide gleicht, ist zu schließen, daß die angebliche Dibenzylthiophosphinsäure, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PS(OH), Schmp. 171°, sehr wahrscheinlich das Tetrabenzyl-diphosphindisulfid (III), Schmp. 145–150°, darstellt.

Nach allem konnten wir feststellen, daß die Wechselwirkung des Phosphorthiochlorids mit *n*-Alkylmagnesiumhalogeniden bei höheren Temperaturen (20–25°) generell im Sinne einer „anormalen Grignard-Reaktion“, wie sie bereits von KABATSCHNIK<sup>10)</sup> bei der Darstellung des Tetramethyldiphosphindisulfids beschrieben wurde, unter Bildung der Tetra-*n*-alkyldiphosphindisulfide verlief. Bei tieferen Temperaturen erhielt man hauptsächlich ölige Reaktionsprodukte, die offenbar aus einem Gemisch von Monoalkyl- und Dialkylthiophosphinsäuren bestehen. Die Ausbeuten an Tetra-*n*-alkyldiphosphindisulfid wurden einmal durch die Zutropfgeschwindigkeit des PSCl<sub>3</sub> bestimmt (schnelles Zutropfen führte zu geringen und langsames zu höheren Ausbeuten), zum anderen nahmen die Ausbeuten mit zunehmender Länge des aliphatischen Restes R ab, während die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln entsprechend zunahm. Nur das Tetramethyldiphosphindisulfid<sup>10,6)</sup> nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es selbst in Äther unlöslich ist und einen relativ hohen Schmp. von 205–213° aufweist. Die Entstehung von Butan, Octan bzw. Isooctan wie auch von Dibenzyl, die bei der Darstellung von I, II und III nachgewiesen wurde, unterstreicht somit, daß auch für diese Reaktionen die Formulierung KABATSCHNIK<sup>10)</sup> gilt:



Auf eine nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte aus iso-Alkylmagnesiumhalogeniden und PSCl<sub>3</sub> wurde vorerst verzichtet, da diese stets ölig anfielen und weder

<sup>10)</sup> M. J. KABATSCHNIK und JE. SSS. SCHEPELEWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1949, 56; C. 1950 I, 1345.

durch Destillation noch durch Umkristallisieren in definierte Substanzen übergeführt werden konnten.

Schließlich wurde noch das *Cyclohexylmagnesiumchlorid* mit  $\text{PSCl}_3$  umgesetzt. Der Reaktionsverlauf war insofern dem der *n*-Alkylmagnesiumhalogenide mit  $\text{PSCl}_3$  analog, als bei tieferen Temperaturen nur ölige Reaktionsprodukte<sup>11)</sup> und bei höheren neben Tricyclohexylphosphinsulfid sowie jenem Öl hauptsächlich eine Substanz vom Schmp. 106 bis 107° entstand. Diese erwies sich jedoch nicht als Tetracyclohexyldiphosphindisulfid, da das aus Tetracyclohexyldiphosphin<sup>9)</sup> und Schwefel erhaltene Disulfid IV (Zers.-P. 205°) nicht damit identisch war. Überschüssiges  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$  und  $\text{PSCl}_3$  reagierten offenbar nicht im Sinne jener „anormalen Grignard-Reaktion“, denn es konnte kein Dicyclohexyl nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf entspricht somit einmal dem der iso-Alkylmagnesiumhalogenide mit  $\text{PSCl}_3$ , zum anderen der Umsetzung des  $\text{POCl}_3$  mit  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ , bei der nicht das zu erwartende Tricyclohexylphosphinoxid, sondern auch nur die Dicyclohexylphosphinsäure<sup>12)</sup> entstand. Daß die Verbindung vom Schmp. 106–107° jedoch keine Dicyclohexylthiophosphinsäure darstellt, ist an der Unlöslichkeit in Natronlauge und den für  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}(\text{OH})$  viel zu hohen P- und S-Werten zu erkennen. Eine Formulierung als Dicyclohexylthiophosphinsäureanhydrid (n-benstehend: I o: mel) erscheint auch fraglich, da dieses sich dann in heißer Natron- oder Kalilauge lösen müßte.

$$\begin{array}{c} \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \parallel \qquad \parallel \\ (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \end{array}$$

Infolge Vorhandenseins von  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PS}$  sowie von Zersetzungsprodukten konnte die Verbindung vom Schmp. 106–107° nicht rein erhalten werden, weshalb eine Aussage über die Struktur mittels Raman- und Infrarotuntersuchungen nicht möglich war. Es konnte in diesem Zusammenhang auch darauf verzichtet werden, denn wesentlich war hier nur die Reduktion zu Dicyclohexylphosphin.

Schließlich sei noch erwähnt, daß überschüssiges Arylmagnesiumhalogenid mit Phosphorothiochlorid bekanntlich nur Triarylphosphinsulfide liefert.

#### B. ZUR REDUKTION DER TETRAALKYLDIPHOSPHINDISULFIDE MIT $\text{LiAlH}_4$

Bei der Lithiumalanatreduktion von I–III hofften wir zunächst, zu Tetraalkyldiphosphinen und aus ihnen mittels Alkalimetalls über die Derivate  $\text{R}_2\text{PMe}$  und deren Hydrolyse zu sekundären Phosphinen zu gelangen. Unvermutet aber führte die Reduktion sofort zu diesen Phosphinen, woraus zu schließen ist, daß auch gleichzeitig die P–P-Bindung reduktiv gespalten wurde. Um letzteres zu überprüfen, wurde zunächst das Tetraphenyldiphosphin<sup>13)</sup> mit  $\text{LiAlH}_4$  behandelt. Dabei bildete sich in Dioxan sofort ein farbloser Niederschlag einer Additionsverbindung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$ , der nach Zersetzen mit Wasser wieder unverändertes Tetraphenyldiphosphin lieferte. Das entsprechende Sulfid, das Tetraphenyldiphosphindisulfid (V)<sup>14)</sup> lieferte mit  $\text{LiAlH}_4$  in glatter Reaktion das Diphenylphosphin<sup>15)</sup>. Ebenso verhielten sich mit  $\text{LiAlH}_4$  auch die Tetraalkyldiphosphine<sup>9)</sup>, deren Synthese erstmals gelang, und die entsprechenden Disulfide. So war z.B. die P–P-Bindung

<sup>11)</sup> Das bei 0 bis –10° erhaltene ölige Produkt erbrachte bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  größere Mengen Cyclohexylphosphin, Sdp. 148–149°, was darauf hindeutet, daß das Öl im wesentlichen aus Monocyclohexylthiophosphonsäure bestand.

<sup>12)</sup> K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. 277, 258 [1954].

<sup>13)</sup> C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1508 [1888].

<sup>14)</sup> W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 68, 791 [1956].

<sup>15)</sup> A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 801 und 1961 [1882]; C. DÖRKEN, l. c.<sup>13)</sup>, S. 1515.

im Tetraäthylphosphin mittels  $\text{LiAlH}_4$  nicht zu spalten, während das Disulfid das Diäthylphosphin ergab<sup>16)</sup>.

Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß im Verlaufe der Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit Tetraphenyl- und Tetraalkyldiphosphindisulfiden Zwischenverbindungen auftreten, die die P—P-Bindung polarisieren und so deren reduktive Aufspaltung ermöglichen, während die unpolare P—P-Bindung der  $\text{R}_2\text{P}—\text{PR}_2$  nicht reduzierbar ist. Die Reduktion der Tetraalkyldiphosphindisulfide, die unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden muß, vollzieht sich schon in Äther, wodurch die Darstellung der entsprechenden sekundären Phosphine rasch und einfach möglich ist. Eine Ausnahme bildet nur das Dimethylphosphin, da es infolge seines niedrigen Siedepunktes durch Destillation von Äther nicht zu trennen ist. Es erwies sich als zweckmäßig, reines  $\text{LiAlH}_4$  für die Versuche zu verwenden, da im technischen Produkt zuviel Nebenbestandteile enthalten sind, die nach Zersetzen mit Wasser ein Abtrennen der ätherischen Schicht erschweren.

Das Diäthylphosphin wurde aus  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}]_2$  in 70-proz. und das Di-n-butylphosphin aus  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}]_2$  in 86-proz. Ausbeute erhalten.

Das Dibenzylphosphin, über das in der Literatur widerspruchsvolle Angaben zu finden sind, wurde aus  $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PS}]_2$  auf analoge Weise dargestellt. Es ist keine feste Substanz<sup>17)</sup>, sondern ein farbloses Öl, das bei  $115—122^\circ/3$  Torr siedet und in seinem chemischen Verhalten den sekundären aliphatischen Phosphinen gleicht. Unter Normalbedingungen zersetzt sich  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PH}$  bereits ab  $150^\circ$ .

Für die Darstellung des Dicyclohexylphosphins war die Reduktion des aus  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$  und  $\text{PSCl}_3$  erhaltenen Reaktionsproduktes vom Schmp.  $106—107^\circ$  mit  $\text{LiAlH}_4$  ebenfalls anwendbar. Das Phosphin konnte so in 68,5-proz. Ausbeute erhalten werden. Da jedoch das Ausgangsmaterial noch etwas Tricyclohexylphosphinsulfid enthielt, lag nach der Reduktion neben  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  auch  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$  vor; die Reindarstellung des  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  erforderte daher eine mehrmalige Destillation.

Diese Schwierigkeiten waren zu umgehen, als Dicyclohexylphosphinsäurechlorid<sup>12)</sup>, das aus  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PO}(\text{OH})$  und  $\text{SOCl}_2$  zugänglich war, mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther reduziert wurde. Auf diesem Wege war  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  bereits nach einmaliger Destillation rein erhältlich. Es ist ein farbloses, luftempfindliches Öl, das bei  $281—283^\circ$  unzersetzt siedet.

Das  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ , das  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ , das  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PH}$  und das  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  wurden über die entsprechenden Hydrojodide näher charakterisiert, die in Äther, Benzol und Dioxan unlöslich waren, sich in Alkohol lösten, in Wasser jedoch allmählich zersetzt wurden. Außerdem konnte aus Dicyclohexylphosphin und wasserfreiem  $\text{NiBr}_2$  eine rote Komplexverbindung der Zusammensetzung  $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}]_2\text{NiBr}_2\}$  erhalten werden. Wie Dipolmoment- und magnetische Messungen sowie der Nichtelektrolytcharakter bewiesen, handelt es sich um einen Durchdringungskomplex mit transplanarer Konfiguration.

<sup>16)</sup> Im Gegensatz zum Tetraphenyldiphosphin bildeten Tetraäthylphosphin und  $\text{LiAlH}_4$  in Dioxan keinen Niederschlag.

<sup>17)</sup> A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 100 [1872]; E. A. LETTS und R. F. BLAKE, Trans. Roy. Soc. Edinburgh 35, 527 [1889]; J. chem. Soc. [London] 58, 766 [1890].

Hier sei noch erwähnt, daß bei Reduktion der aus  $\text{PSCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{MgCl}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$  erhaltenen Reaktionsprodukte mit  $\text{LiAlH}_4$  geringe Mengen Benzyl- und Cyclohexylphosphin entstanden waren, wenn vorher die entsprechenden Diphosphindisulfide nicht rein isoliert worden waren. Dies beweist die unvollständige Umsetzung zwischen den Ausgangsprodukten; denn nach der Zersetzung mit Wasser werden Benzyl- und Cyclohexylthiophosphonsäure mit  $\text{LiAlH}_4$  zu primären Phosphinen reduziert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. FR. HEIN für die großzügige Förderung und Frl. B. MITSCHERLING für anerkennenswerte technische Mitarbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung der Tetraalkyldiphosphindisulfide

*Tetraäthyldiphosphindisulfid (I)*: Einer aus 36 g Mg, 500 ccm absol. Äther und 163.5 g Äthylbromid bereiteten Grignard-Lösung (1.5 Mol) läßt man bei 22–23° Innentemperatur und kräftigem Rühren im Verlaufe von 4–5 Stdn. 86 g  $\text{PSCl}_3$  (0.5 Mol), gelöst in 100 ccm Äther, zutropfen. Langsam fließendes Leitungswasser dient zur äußeren Kühlung. Der gegen Ende der Umsetzung entstandene Brei wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend mit so viel 10-proz. Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, bis zwei klare Schichten entstehen. Die äther. Schicht wird abgetrennt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Das verbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen fast vollständig zu farblosen Blättchen. Zur Reinigung werden diese zunächst in 50–100 ccm Methanol suspendiert und nach Filtrieren aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Schmp. 76–77°; Ausb. 40 g (65.2 % d. Th.). I ist in Aceton, Benzol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$  gut, in Methanol, Petroläther sowie Äther schwer und in Wasser unlöslich.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_2$  (242.3) Ber. C 39.65 H 8.32 P 25.57 S 26.46

Gef. C 40.06 H 8.32 P 25.52 S<sup>18)</sup> 26.65 Mol.-Gew. 229.0<sup>19)</sup>

*Tetra-n-butyldiphosphindisulfid (II)*: Analog I aus 36 g Mg, 205 g n-Butylbromid und 500 ccm absol. Äther (1.5 Mol) und 86 g  $\text{PSCl}_3$  (0.5 Mol) in 100 ccm Äther (Innentemperatur 25 bis 26°). Das breiige Reaktionsgemisch wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10-proz. Schwefelsäure zersetzt, bis sich zwei klare Schichten gebildet haben. Die äther. Schicht wird abgetrennt und nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert im Eisschrank nach einigen Stunden fast vollständig. Zur Entfernung öligler Nebenprodukte wird wenig Methanol zugesetzt, kurz umgeschwenkt und filtriert. Farblose Blättchen (aus Methanol), Schmp. 74 bis 75°; Ausb. 27 g (30 % d. Th.). II ist gut löslich in Äthanol, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und unlöslich in Wasser.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_2$  (354.4) Ber. C 54.22 H 10.24 P 17.48 S 18.09

Gef. C 54.37 H 10.07 P 17.80 S<sup>18)</sup> 17.90 Mol.-Gew. 344.0<sup>19)</sup>

*Tetrabenzylidiphosphindisulfid (III)*: Analog I aus 36 g Mg und 185 g Benzylchlorid in 500 ccm Äther unter  $\text{N}_2$  und 86 g  $\text{PSCl}_3$  in 100 ccm Äther (Innentemperatur 20–25°). Danach wird 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend mit verd. 10-proz. Schwefel-

<sup>18)</sup> Für die Schwefelbestimmung wird die Substanz in der Parr-Bombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, während Phosphor nach Aufschluß mit gleichen Teilen konz. Salpetersäure und Überchlorsäure (je 5 ccm) im Kjeldahl-Kolben bestimmt wird.

<sup>19)</sup> Kryoskop. nach BECKMANN in Benzol.

säure zersetzt. Der Rückstand wird abfiltriert und zweimal mit je 100 ccm Äther gewaschen. Die äther. Schicht wird von der wäßrigen abgetrennt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der farblose, fast feste Rückstand wird zur Entfernung des *Dibenzyls* (Ausb. 16–20 g) nach Abkühlen im Eisschrank mit 40 ccm kaltem  $\text{CS}_2$  versetzt, kräftig durchgeschüttelt und sofort über eine G2-Fritte filtriert. Um noch anhaftende Ölmengen zu entfernen, wird *III* mit 50 ccm kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 30 g (25.1 % d. Th.). *III* löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther, Äthanol und schwer in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Es ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Petroläther und wird für die Analyse zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 145–150°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_2$  (490.6) Ber. P 12.63 S 13.07 Gef. P 12.71 S<sup>18)</sup> 13.29

*Umsetzung von Cyclohexylmagnesiumchlorid mit  $\text{PSCl}_3$* : Analog I aus 178 g *Cyclohexylchlorid* und 36 g Mg in 500 ccm Äther und 86 g  $\text{PSCl}_3$  in 100 ccm Äther (Innentemperatur 25°). Das Ablaufrohr des Tropftrichters ist so gebogen, daß jeder einfallende Tropfen sofort vom Rührer erfaßt wird. Nach beendeter Reaktion wird 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach mit 10-proz. Schwefelsäure zersetzt. Nach Abtrennen der äther. Schicht wird der Äther abdestilliert. Auf dem kochenden Wasserbad wird das verbleibende Öl solange i. Vak. erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Der ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Aceton und Abkühlen im Eisschrank bzw. Eis/Kochsalz-Kältebad. Das feste Reaktionsgemisch wird abfiltriert, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Hierbei entsteht während des Abkühlens der Acetonlösung auf 25–30° zunächst  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PS}$  (Schmp. 182°); es wird abfiltriert und das Filtrat weiter abgekühlt, wobei das Reaktionsprodukt vom Schmp. 106–107° auskristallisiert, Ausb. 32 g (27.5 % d. Th.). Für die Analyse wird die Substanz 4–5mal aus Aceton umkristallisiert. Sie löst sich in Aceton, Methanol, Benzol und Äther und ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Aus den Analysenergebnissen — S 14.50, P 13.40 — errechnet sich ein Atomverhältnis von P:S = 1:1.05.

### B. Reduktion der Tetraalkyldiphosphindisulfide mit $\text{LiAlH}_4$

Die Reduktion der Tetraalkyldiphosphindisulfide wird in einem 250-ccm-Dreihalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr (letztere auf y-Stück), unter  $\text{N}_2$  durchgeführt, was ganz allgemein für alle Arbeiten zu berücksichtigen ist.

*Diäthylphosphin*: Zu einer Suspension von 24 g *I* (0.1 Mol) in 100 ccm absol. Äther gibt man langsam tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 8 g  $\text{LiAlH}_4$  (aus techn. Produkt durch Umkristallisieren mit Äther erhalten) in 80 ccm Äther. Im Verlaufe der Reaktion siedet der Äther, während sich gleichzeitig ein kräftiger Wasserstoffstrom entwickelt. Nach beendeter Reaktion wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, danach unter Kühlung so lange mit Wasser zersetzt, bis sich eine klare äther. Lösung gebildet hat und das gesamte Aluminiumhydroxyd in die wäßr. Phase übergegangen ist. Die äther. Schicht wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird über eine 40-cm-Widmer-Kolonne abdestilliert, wobei das Wasserbad zuletzt auf 80° erhitzt wird. Schließlich wird das  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$  bei 83–86° überdestilliert. Ausb. 12–13 g (70 % d. Th.).

Durch Umsetzung mit HJ wird das krist.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2]\text{J}$  dargestellt.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{PJ}$  (218.0) Ber. J 58.2 Gef. J 58.0

*Di-n-butylphosphin*: Einer Lösung von 17.5 g (0.05 Mol) *II* in 100 ccm absol. Äther läßt man die Lösung von 5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm absol. Äther zutropfen, erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad und zersetzt mit Wasser, wie zuvor beschrieben. Die vereinigten äther. Extrakte werden mit

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand destilliert das *Di-n-butylphosphin* bei  $184-186^\circ$  (Lit.<sup>20)</sup>:  $169-171^\circ$  über. Ausb. 12.5 g (86 % d. Th.).

*Diphenylphosphin*: Wie oben aus 4 g V in 30 ccm Dioxan und 1.5 g  $\text{LiAlH}_4$ . Nach üblicher Aufarbeitung wird das Aluminiumhydroxyd unter  $\text{N}_2$  über eine G3-Fritte abfiltriert. Aus der äther. Schicht werden nach Destillation 2.5 g (84.6 % d. Th.) *Diphenylphosphin*<sup>21)</sup>, Sdp.  $280^\circ$ , erhalten.

*Dibenzylphosphin*: Entsprechend aus 20 g III in 100 ccm absol. Äther und 3 g  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm Äther. Nach üblicher Aufarbeitung wird das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zweimal mit 50–100 ccm Äther gewaschen. Die abdestillierten äther. Lösungen ergeben einen öligen Rückstand, aus dem bei 3 Torr 8 g (45.8 % d. Th.)  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PH}$  zwischen  $115-120^\circ$  übergehen.

*Dibenzylphosphoniumjodid*:  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PH}$  wird in 1–2 ccm Alkohol gelöst und die berechnete Menge 66-proz. *HJ* zugesetzt. Das  $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PH}_2]\text{J}$  kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die sich ab  $211^\circ$  zersetzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{PJ}$  (342.2) Ber. P 9.05 J 37.09 Gef. P 9.59 J 36.84

*Dicyclohexylphosphin*: a) 17 g des Reaktionsproduktes vom Schmp.  $106-107^\circ$  werden in  $100-150$  ccm absol. Äther aufgeschlämmt und mit etwa 4 g  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm Äther umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung gehen bei der Destillation des verbleibenden Öls unter gewöhnlichem Druck 10 g (68.5 % d. Th.)  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  bei  $281-283^\circ$  über.

b) Das Reaktionsgemisch aus 20 g  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{POCl}$ , gelöst in 150 ccm absol. Äther, und 5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm Äther wird  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht und dann mit 20–30 ccm Wasser zersetzt. Die übliche Aufarbeitung liefert 10.5 g (60.2 % d. Th.) reines *Dicyclohexylphosphin*.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{P}$  (198.3) Ber. P 15.62 Gef. P 15.40

*Dicyclohexylphosphoniumjodid*: Die Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  in Äthanol wird mit der berechneten Menge 66-proz. *Jodwasserstoffsäure* versetzt. Nach Zugabe von Äther kristallisiert das  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}_2]\text{J}$  in farblosen Blättchen aus, die sich ab  $243^\circ$  zersetzen. Diese sind gut löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Dioxan, unlöslich in Äther und werden durch Wasser zersetzt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{PJ}$  (326.2) Ber. P 9.50 J 38.91 Gef. P 9.63 J 38.70

*Dibromo-bis-[dicyclohexylphosphin]-nickel(II)*: Aus 3 g  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$  und 2 g  $\text{NiBr}_2$  entsteht in 50 ccm Äthanol ein roter kristalliner Niederschlag. Die Komplexverbindung wird aus einem Gemisch von Benzol und Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $195-198^\circ$ . Ausb. 3.9 g (84.3 % d. Th.).  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}]_2\text{NiBr}_2$  löst sich gut in Benzol, Aceton, Essigester und schwer in Äthanol; es ist unlöslich in Wasser.

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{NiP}_2$  (615.1) Ber. Br 25.99 Ni 9.54 P 10.08 Gef. Br 26.02 Ni 9.50 P 10.13

<sup>20)</sup> V. M. PLETS, Dissertat. Kasan 1938.

<sup>21)</sup> Diphenyldithiophosphinsäure –  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}(\text{SH})$  – läßt sich mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther nicht zu Diphenylphosphin reduzieren.