

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 11

S. 2681 – 3008

KURT ISSLEIB und WOLFGANG SEIDEL

Darstellung und chemisches Verhalten aliphatischer und cycloaliphatischer Diphosphine, R_2P-PR_2

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 31. März 1959)

Aliphatische und cycloaliphatische Chlorphosphine, R_2PCl , für die ein allgemein anwendbares Darstellungsverfahren beschrieben wird, reagieren mit Natrium in Dioxan unter Bildung von Diphosphinen, R_2P-PR_2 . Auf diese Weise werden aus $(C_2H_5)_2PCl$, $(C_4H_9)_2PCl$ und $(C_6H_{11})_2PCl$ die Verbindungen $(C_2H_5)_2P-P(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2P-P(C_4H_9)_2$ und $(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2$ dargestellt, die sich mit Schwefel bzw. Sauerstoff zu den entsprechenden Disulfiden, $R_2P(S)-P(S)R_2$, bzw. Dioxyden, $R_2P(O)-P(O)R_2$, vereinigen. Die Tetraalkyl-diphosphine lagern ein Mol. Alkylhalogenid unter Bildung von Pentaalkyl-diphosphoniumhalogeniden, $[R_4P_2R]J$, an, während im Tetracycloalkyl-diphosphin die P-P-Brücke gespalten wird. – Die Wechselwirkung der Diphosphine mit elementarem Jod bzw. Brom führt zu Jodphosphinen, R_2PJ , bzw. Bromphosphinen, R_2PBr .

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Konstitution und Solvolyse tertiärer Phosphindihalogenide, R_3PX_2 ¹⁾, und ihrer Reaktionsprodukte mit Phosphinen sollte versucht werden, diese über die Diphosphine, R_2P-PR_2 , darzustellen und die Wechselwirkung aliphatischer Diphosphine mit Alkylhalogeniden zu studieren, zumal analoge Reaktionen mit Diarsinen schon untersucht worden waren²⁾.

Darüber hinaus interessierte es, die Konstitution der aus $PSCl_3$ und $RMgX$ erhaltenen Tetraalkyldiphosphindisulfide, $[R_2PS]_2$ ³⁾, auf chemischem Wege zu ermitteln, zu welchem Zweck gleichfalls Tetraalkyldiphosphine notwendig waren, deren Synthese jedoch von den Disulfiden unabhängig sein sollte. Ferner wurden homologe Verbindungen des Typs $R_2P-[CH_2]_n-PR_2$ untersucht⁴⁾, an deren Anfang man die Tetraalkyl- bzw. Tetraaryl-diphosphine stellen kann. Für die Synthese aliphatischer Diphosphine wurde zunächst in Betracht gezogen, daß sie in Analogie zum $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ aus Chlorphosphinen, R_2PCl , und sek. Phosphinen, R_2PH ,

¹⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. 288, 201 [1956].

²⁾ W. STEINKOPF und G. SCHWEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 143 [1921].

³⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959].

⁴⁾ K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Publikation in Vorbereitung.

wobei R aliphatische bzw. cycloaliphatische Reste bedeutet, unter HCl-Abspaltung zugänglich sein sollten. Dies setzte für R_2PCl die Ausarbeitung eines geeigneten Darstellungsverfahrens voraus, während für $R_2PH^{3)}$ schon brauchbare Vorschriften vorhanden waren.

A. ZUR DARSTELLUNG ALIPHATISCHER UND CYCLOALIPHATISCHER CHLORPHOSPHINE, R_2PCl

Über aromatische Chlorphosphine, $R_2PCl^{5)}$ bzw. $RPCl_2^{6)}$, wurde schon frühzeitig berichtet, während für die aliphatischen Vertreter nur wenige und präparativ ungünstige Darstellungsmöglichkeiten^{7,8)} bekannt geworden sind. A. G. BURG und P. J. SLOTA⁹⁾ synthetisierten Dimethylchlorphosphin, indem sie $(CH_3)_2N-PCl_2$ zum $(CH_3)_2N-P(CH_3)_2$ „grignardierten“ und dieses mit Chlorwasserstoff spalteten. Die geradezu originell einfache Darstellung veranlaßte uns, nach diesem Verfahren weitere für die Synthese der Diphosphine notwendige Chlorphosphine zu gewinnen. So wurde Diäthylamino-diäthylphosphin (II) durch Umsetzung von Diäthylamino-dichlorphosphin¹⁰⁾, $(C_2H_5)_2N-PCl_2$ (I), in N_2 -Atmosphäre bei etwa -20° mit der doppelt molaren Menge an Äthylmagnesiumbromid in Äther erhalten. Bei der Hydrolyse tritt Geruch nach Diäthylphosphin auf, was auf eine Disproportionierung des $(C_2H_5)_2POH$ zurückzuführen ist. Aus II und Äthyljodid entstand in Äther das Diäthylaminotriäthylphosphoniumjodid vom Schmp. 240° (Zers.). Es ist stark hygrokopisch und konnte mit HgJ_2 in das hellgelbe, luftbeständige



vom Schmp. 79° übergeführt werden. Der niedrige Schmp. läßt es fraglich erscheinen, ob es sich um ein Salz der Trijodomercurisäure handelt. Es ist auch eine Komplexbildung mit dem „Phosphonium“-Kation denkbar.

Das Diäthylamino-dibutylphosphin (III), analog II erhalten, weist die gleichen Eigenschaften wie II auf. Mit Methyljodid bildet es gleichfalls ein quartäres Salz; man erhält $[(C_2H_5)_2N-P(C_4H_9)_2CH_3]J$.

Bei der Umsetzung von I mit Cyclohexylmagnesiumchlorid konnten nach Zersetzung mit Chlorwasserstoff zwei Substanzen, $(C_6H_{11})_2PCl$ und $C_6H_{11}PCl_2$, nachgewiesen werden. Danach entsteht also neben Diäthylamino-dicyclohexylphosphin (IV) auch Diäthylamino-cyclohexylchlorphosphin (V). Durch Variation der Reaktionspartner — Zugabe von 2.5 Mol Cyclohexylmagnesiumchlorid zu 1 Mol I — konnte auch kein reines IV erhalten werden, sondern es waren gleichzeitig noch etwa 30% V entstanden. Dagegen lieferte I mit 1.25 Mol Grignard-Verbindung reines V, das auf Grund seiner freien Halogenfunktion die Möglichkeit bietet, u. a. unsymmetrische

⁵⁾ A. MICHAELIS und H. V. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 [1885]; C. STUEBE, W. M. LEISER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

⁶⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 293, 193 [1896].

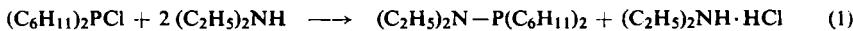
⁷⁾ FR. GUICHARD, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1572 [1899]; J. N. COLLIE und F. REYNOLDS, J. chem. Soc. [London] 107, 367 [1915]; V. M. PLETS, Dissertat. Kasan 1938; M. V. AUGER und M. H. MOISSON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 139, 671 [1904].

⁸⁾ CH. WALLING, Amer. Pat. 2437796 und 2437798 [1948] (to E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co); C. 1949, E. 3026.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 [1958].

¹⁰⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 326, 154 [1903].

Chlorphosphine, $RR'PCl$, darzustellen. Um dennoch reines IV zu gewinnen, wurde $(C_6H_{11})_2PCl$ mit $(C_2H_5)_2NH$ nach Gleichung (1) in Äther umgesetzt. IV liefert mit



Äthyljodid wieder ein quartäres Jodid. Die „Amino-cyclohexylphosphine“ müssen i. Vak. destilliert werden, da ab etwa 230° Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt. Die bisher bekannten Dialkylamino-dialkylphosphine zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Verzeichnis der bisher bekannten (a)
und der neubeschriebenen (b) Dialkylamino-dialkylphosphine

a)	b)
$(CH_3)_2N - P(CF_3)_2$, Sdp. nicht angegeben ¹¹⁾	II $(C_2H_5)_2N - P(C_2H_5)_2$, Sdp. 181°
$(CH_3)_2N - P(CH_3)_2$, Sdp. 99.4° ⁹⁾	III $(C_2H_5)_2N - P(C_4H_9)_2$, Sdp. ₁₆ 121°
	IV $(C_2H_5)_2N - P(C_6H_{11})_2$, Sdp. ₂₂ 188°
	V $(C_2H_5)_2N - P(Cl)C_6H_{11}$, Sdp. ₁₆ 143°

Die Spaltung der „Aminophosphine“ zu den entsprechenden Chlorphosphinen wurde mit Chlorwasserstoff vorgenommen.

Während BURG und SLOTA⁹⁾ die Reaktionskomponenten bei tiefer Temperatur aufeinander kondensierten und im Verlaufe des Aufstaus miteinander reagieren ließen, nahmen wir die Spaltung durch Einleiten der berechneten Menge HCl in die Petrolätherlösung des „Aminophosphins“ vor (Gleichung 2).



Auf diese Weise wurden die in Tab. 2 aufgeführten Chlorphosphine erhalten. Aus dem Amino-cyclohexylphosphin-Gemisch, IV + V, ließen sich nach der HCl-Spaltung $(C_6H_{11})_2PCl$ (VIII) und $C_6H_{11}PCl_2$ (IX) durch fraktionierte Destillation erhalten.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Chlorphosphine, R_2PCl und $RPCl_2$

	Eigenschaften	Sdp./Torr	Lit.
VI $(C_2H_5)_2PCl$	farblose, stark rau-chende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch	$133^\circ/760$	$60 - 70^\circ/15$ (PLETS ⁷⁾
VII $(C_4H_9)_2PCl$	wie VI	$216 - 217^\circ/760$ bzw. $91 - 92^\circ/12$	$120 - 125^\circ/15$ (PLETS ⁷⁾
VIII $(C_6H_{11})_2PCl$	farblose, ölige Flüssigkeit	$136 - 138^\circ/3$ bzw. $173 - 174^\circ/17$	—
IX $C_6H_{11}PCl_2$	farblose Flüssigkeit	$98 - 99^\circ/17$	—

Um die Ausbeute an VIII zu erhöhen, wurde mit Erfolg versucht, IX mit einem weiteren Mol. $C_6H_{11}MgCl$ umzusetzen. Deshalb wurde auch Phosphortrichlorid in gleicher Weise mit Cyclohexylmagnesiumchlorid im Mol.-Verhältnis = 1:2 umgesetzt. Als Hauptprodukt war VIII entstanden, während sich daneben noch IX (etwa $1/3$) und nur wenig $(C_6H_{11})_3P$ gebildet hatten. Damit ist ein einfaches Darstellungsver-

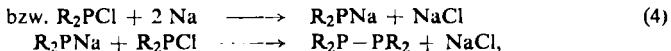
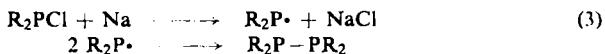
¹¹⁾ G. S. HARRIS, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 119; wahrscheinlich das erste dargestellte „Aminophosphin“.

fahren für VIII und IX gegeben, das auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen verwendet wurde.

B. ZUR DARSTELLUNG DER DIPHOSPHINE, R_2P-PR_2

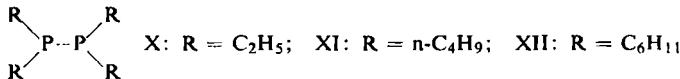
Während das Tetraphenyldiphosphin¹²⁾ schon frühzeitig dargestellt und in jüngster Zeit von W. KUCHEN und H. BUCHWALD¹³⁾ erneut bearbeitet wurde, sind von den aliphatischen Vertretern der Diphosphine bisher nur wenige beschrieben. So wurden das Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin¹⁴⁾ aus $(CF_3)_2PJ$ und Quecksilber und das 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-diphosphin¹⁵⁾ durch Umsetzung des 1,2-Diphenyl-diphosphin-dinatriums mit Methyljodid dargestellt.

Die Synthese weiterer aliphatischer Diphosphine, R_2P-PR_2 ¹⁶⁾, durch Enthalogenierung der leicht zugänglichen Dialkylchlorphosphine, R_2PCl , mit metallischem Natrium gelingt nun ohne Schwierigkeiten. Es können folgende Reaktionsmechanismen angenommen werden:



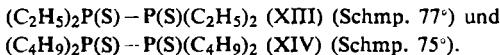
wobei der letztere (4) wahrscheinlicher ist, da die Reaktionen in Dioxan, das für Metallierungsreaktionen besonders geeignet ist, durchgeführt wurden.

Im einzelnen wurden durch mehrstündigiges Erhitzen der Chlorphosphine VI, VII und VIII mit den äquimolaren Mengen Natrium in Dioxan unter N_2 die Diphosphine X, XI und XII erhalten.



Wahrscheinlich werden auch andere Tetraalkyl- bzw. Dialkyldicycloalkyl-diphosphine auf dem gleichen Wege zugänglich sein. Ihre Darstellung wird in Verbindung mit Arbeiten über das komplexchemische Verhalten der Diphosphine¹⁷⁾ vorgenommen.

Zur Charakterisierung der Diphosphine wurden zunächst die Schwefelerivate dargestellt. X und XI reagierten in Benzol mit Schwefel äußerst heftig unter Bildung der Verbindungen



Diese sind mit den aus $PSCl_3$ und n-Alkylmagnesiumhalogeniden erhaltenen Reaktionsprodukten identisch⁸⁾. Das Disulfid von XII entsteht durch Umsetzung mit

¹²⁾ A. MICHAELIS und H. KÖHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 [1877]; C. DÖRKEN, ebenda **21**, 1508 [1888].

¹³⁾ Chem. Ber. **91**, 1871 [1958].

¹⁴⁾ F. W. BENNETT, H. J. EMELEUS und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1565.

¹⁵⁾ J. W. B. REESOR und G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry **22**, 385 [1957].

¹⁶⁾ Vor kurzem wurde auch von W. KUCHEN und H. BUCHWALD ein weiteres Darstellungsverfahren angegeben; Angew. Chem. **71**, 162 [1959].

¹⁷⁾ Aus $NiBr_2$ und beispielsweise $(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2$ entsteht ein dunkelroter Nicht-elektrolytkomplex der Zusammensetzung $[NiBr_2(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2]$.

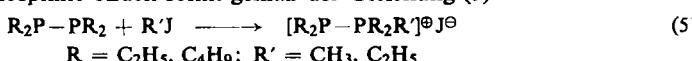
Schwefel in Schwefelkohlenstoff, während durch Einleiten von trockener Luft in eine Benzollösung von XII das entsprechende Dioxyd gebildet wird.

Als trivale Phosphorverbindungen verhalten sich X und XI gegenüber Schwefelkohlenstoff wie die entsprechenden tert. Phosphine: Es entstehen (in Äther) intensivrote Lösungen, aus denen auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nur ölige Produkte zu isolieren waren. Schließlich wurden die Diphosphine ramanspektroskopisch untersucht, um die Verschiebung der P—P-Frequenz gegenüber der von $H_2P—PH_2$ kennenzulernen. Während für $H_2P—PH_2$ eine Frequenz von 437/cm angegeben wird¹⁸⁾, wurden die entsprechenden Linien für X und XI bei 424/cm bzw. 419/cm gefunden.

C. ZUR UMSETZUNG DER DIPHOSPHINE MIT ALKYLHALOGENIDEN UND ELEMENTAREM HALOGEN

Im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten der Diarsine, $R_2As—AsR_2$, und des Tetramethylhydrazins gegenüber Alkylhalogeniden, RX, wonach im ersten Falle R_2AsX und R_4AsX entstehen^{19,2)}, und im zweiten Falle eine einfache Quartärisierung zum Pentamethylhydraziniumjodid, $[(CH_3)_2N—N(CH_3)_3]J$ ²⁰⁾, erfolgt, ließen die Diphosphine auf Grund ihrer Mittelstellung jede Möglichkeit der Reaktionsweise mit Alkylhalogeniden offen.

Nach Zugabe von überschüssigem Äthyljodid zu X entstand ein farbloses Reaktionsprodukt, dessen analytische Zusammensetzung das Entstehen von Pentaäthyl-diphosphonium(1+)-jodid, $[(C_2H_5)_5P_2J$ (XV), bewies. Die farblosen Nadeln sind äußerst hygroskopisch und riechen nach Phosphin. Trotz wiederholter Umfällung aus Aceton und Äther konnte XV nicht absolut analysenrein erhalten werden, so daß der Schmp. zwischen 98 und 103° variierte. Aus X und CH_3J wurde das Methyltetraäthyl-diphosphonium(1+)-jodid erhalten, das hinsichtlich seiner Eigenschaften XV gleicht. Die Umsetzung des Tetrabutyl-diphosphins (XI) mit C_2H_5J verlief analog, und bei Umfällungsversuchen wurden die gleichen Beobachtungen wie oben gemacht. Die Tetraalkyldiphosphine bilden somit gemäß der Gleichung (5)



nur monoquartäre Salze. Die verbleibende freie Phosphinogruppe zeigte weder eine CS_2 -Reaktion, noch konnte die Addition von Schwefel beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von XII mit überschüssigem Methyljodid entstand nicht das erwartete Salz $(C_6H_{11})_4P_2 \cdot CH_3J$, sondern Dimethyl-dicyclohexyl-phosphoniumjodid, $[(CH_3)_2(C_6H_{11})_2P]J$ ²¹⁾. Im Filtrat hatte sich allmählich eine zweite schwachgelbe Fällung gebildet. Den Analysenergebnissen zufolge handelte es sich um $CH_3(C_6H_{11})_2PJ_2$, dessen Entstehung nur aus der Reaktion des intermediär gebildeten Dicyclohexyl-jodphosphins, $(C_6H_{11})_2PJ$, mit CH_3J zu erklären ist (Gleichung 6, A). Diese Annahme konnte dadurch bestätigt werden, daß auf anderem Wege dargestelltes $(C_6H_{11})_2PJ$ mit CH_3J die gleiche Verbindung bildete.

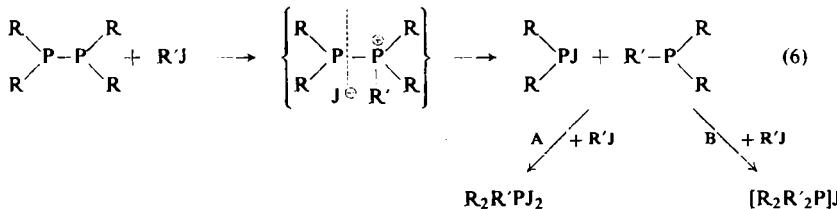
18) M. BAUDLER und L. SCHMIDT, Angew. Chem. **68**, 378 [1956].

19) A. CAHOURS und A. RICHE, Liebigs Ann. Chem. **122**, 206 [1862].

20) F. KLAGES und H. WOLF, Angew. Chem. **68**, 705 [1956].

21) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959].

Die Wechselwirkung von XII mit CH_3J läßt sich durch die Gleichungen (6) beschreiben.



Die Erfassung der einzelnen Phasen dieses Reaktionsverlaufes ist nur dem Umstand zu verdanken, daß sich die nach A und B ablaufenden Additionen mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit vollziehen.

Wie schon berichtet²²⁾, spaltet auch in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2$ bei Einwirkung von Methyljodid die P-P-Bindung auf, wobei $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}] \text{J}$ entsteht. Die Tetraalkyl-diphosphine addieren also nur 1 Mol. Alkylhalogenid, während sich Tetracycloalkyl-diphosphine wie Tetraaryl-diphosphine verhalten.

Vergleicht man die Brückenbindung der Aminophosphine mit jener der Diphosphine, könnte man vermuten, daß letztere infolge ihres unpolaren Charakters stabiler sei. Es ist ferner die Möglichkeit zu diskutieren, daß die freien Elektronenpaare der P-Atome im Diphosphin an einer d-Bahn ihres Nachbaratoms teilnehmen können. So deuteten BURG und SLOTA⁹⁾ im Falle des Aminophosphins die geringere Donatoreigenschaft des N-Atoms, da hier die Einbeziehung der Elektronen nur einseitig vom Stickstoff zum Phosphor gerichtet sein kann; denn sie zeigten, daß bei der Quartärisierung kein Ammonium-, sondern ein Phosphoniumsalz entstand. Die vermutete stabile P-P-Bindung findet sich jedoch nicht bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden und den gebildeten Quartärisierungsprodukten. Während das Aminodicyclohexyl-phosphin ein beständiges quartäres Jodid bildete, lieferte Tetracyclohexyl-diphosphin nur Spaltprodukte²³⁾. Einfach läßt sich diese Tatsache so deuten, daß die positive Ladung des P-Atoms im Phosphoniumsalz einer Polarisierung der P-N-Bindung entgegenwirkt. Theoretische Betrachtungen²⁴⁾ über Phosphorbindungen zeigen ebenfalls, daß bei Benutzung von d-Bahnen diese durch elektronegative Liganden verkürzt, d. h. die Bindungen fester werden. Dieser Effekt muß demnach bei den Aminophosphoniumsalzen größer sein als bei den Diphosphoniumsalzen.

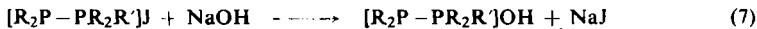
Dieser Darlegung entspricht augenscheinlich das Verhalten der Phosphoniumsalze, $[\text{R}_2\text{N}-\text{PR}_3]\text{X}$ und $[\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_3]\text{X}$, gegenüber währ. Alkalien. Bei der Einwirkung von 2 n NaOH auf $[(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{P}_2]\text{J}$ konnte im Ätherextrakt anschließend Triäthylphosphin als CS_2 -Addukt nachgewiesen werden. Entsprechende Umsetzungen zeigten auch alle

²²⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1402 [1959].

²³⁾ Die Einwirkung von HX soll nicht einbezogen werden, denn während bei der glatten Spaltung der Aminophosphine durch HX der positive Teil an den Stickstoff wandert, wird bei der Addition von RX der entsprechende Alkylrest an das Phosphoratom angelagert, so daß wesentliche Unterschiede bestehen müssen. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

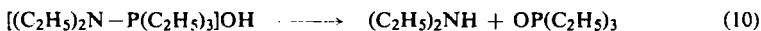
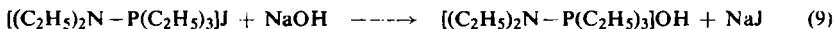
²⁴⁾ C. CARTFR, Proc. physic. Soc. 69, 1297 [1956]; E. A. MAGNUSSON, J. chem. Soc. [London] 1956, 4895.

anderen Diphosphonium(1+)-Salze. Die heterolytische Spaltung — gegen Wasser sind die Diphosphonium(1+)-Salze beständig — lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

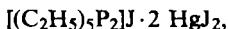


R = C₂H₅, C₄H₉ und R' = CH₃, C₂H₅

Aus [(C₂H₅)₂N-P(C₂H₅)₃]J bildete sich bei Zugabe von 2 n NaOH ein farbloses Öl, das sich in der Kälte weder in Wasser noch in Äther löste und möglicherweise die Base darstellte. In der Wärme erfolgte Auflösung, und erst nach anschließender Destillation konnten entsprechend den Gleichungen (9) und (10) Diäthylamin und Triäthylphosphinoxid identifiziert werden:

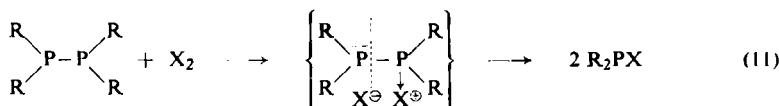


Eine scheinbar große Beständigkeit von [(C₂H₅)₅P₂]J (XV) war daran zu erkennen, daß es bei 140–145°/25 Torr überdestillierte²⁵⁾ und eine thermische Spaltung auf diese Weise nicht erreicht werden konnte. Auch bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure blieb XV unverändert. Ein Kation [(C₂H₅)₃P-P(C₂H₅)₂H]²⁺ scheint sich durch Jodidionen nicht stabilisieren zu lassen, selbst nicht nach Zugabe von HgJ₂. Ein entsprechender Versuch mit C₂H₅J führte gleichfalls zu keiner weiteren Addition, wie aus der analytischen Zusammensetzung der entstandenen gelben Nadeln,



vom Schmp. 103° zu entnehmen war.

Die Wechselwirkung elementarer Halogene mit tertiären aliphatischen und cycloaliphatischen Phosphinen, die zu Phosphindihalogeniden, R₃PX₂, führte, ließ vermuten, daß bei entsprechender Umsetzung mit Diphosphinen keine Additionsverbindungen resultierten, sondern die P—P-Bindung gespalten wird, wie dies KUCHEN und BUCHWALD¹³⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Tetraphenyldiphosphin feststellten. Die in dieser Hinsicht durchgeführten Versuche bestätigten, daß aus den Tetraalkyl- bzw. Tetracycloalkyl-diphosphinen und Brom bzw. Jod die entsprechenden Halogenphosphine, R₂PX, entstanden. Der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung:



Es ist anzunehmen, daß die Spaltung über die unbeständige Additionsverbindung verläuft.

Wurde mehr Halogen verwendet, als der Gleichung entsprach, so kristallisierten die Dialkylphosphortrihalogenide, R₂PX₃, aus. Die Bromphosphine, R₂PBr, sind mit Ausnahme des (C₆H₁₁)₂PBr in der Literatur wiederholt beschrieben worden, nur die Siedepunkte liegen anders als von uns beobachtet. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Substanzen sind frei von anderen Reaktionsprodukten.

²⁵⁾ Vermutlich zerfällt XV vorübergehend in (C₂H₅)₂PJ und (C₂H₅)₃P.

Tab. 3. Übersicht über die dargestellten Dialkyljod- und -bromphosphine

Ausgangsstoffe	Ausb. in g (% d. Th.)	Eigenschaften	Schmp. im geschl. Rohr	Sdp./Torr	Analysen Ber.Hal.	Analysen Gef.Hal.
$(C_2H_5)_2PJ$	3.8 g X 5.4 g J	7 (76) hellgelbe, äußerst hygroskop. Kristalle	46—47°	70°/17	$C_4H_{10}JP^*$ (216.0)	58.76
$(C_4H_9)_2PJ$	5.5 g XI 4.8 g J	7 (68) hellgelbe, hygroskop. Kristalle; bei längerem Aufbewahren Farbverteilung	49—51° 93°/2—3	121°/13 157°/2—3	$C_8H_{18}JP$ (272.1)	46.64
$(C_6H_{11})_2PJ$	6 g XII 3.9 g J	8 (81) hellgelbes Öl, kristallisiert bei ca. —8°	ca. 0°	190°/13 215—216°/23	$C_{12}H_{22}JP$ (324.1)	39.15
$(C_6H_5)_2PJ$	7 g Tetra- phenyldi- phosphin, 4.8 g J	8.5 (72) tiefrotbraune Flüssigkeit	—	167—168°/2—3	$C_{12}H_{10}JP$ (312.1)	40.67
$(F_3C)_2PJ^{14}$		Flüssigkeit	—	73°		
$(C_2H_5)_2PBBr$ 4 g Br	4.5 g X 4 g Br	6.5 (76) farblose, stark rauchende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch	—	153—154°/745 130—135°/15 (P _{LET} ?)	$C_4H_{10}BrP$ (169.0)	47.28
$(C_4H_9)_2PBBr$ 3.3 g Br	6 g XI	6 (65) farblose, schwach rauchende Flüssigkeit von phosphin-artigem Geruch	—	118—119°/17 156—158°/15 (P _{LET} ?)	$C_8H_{18}BrP$ (225.1)	35.51
$(C_6H_{11})_2PBBr$	5.7 g XII 2.3 g Br	6 (75) farbloses Öl, von schwach süßlichem Geruch	—	171°/12	$C_{12}H_{22}BrP$ (277.2)	28.19

*) Die Substanz wurde durch Lösen in Äther und Ausfrieren bei —80° gereinigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. FR. HEIN danken wir für sein wohlwollendes Interesse an diesen Arbeiten und Fr. Irmgard BÜRGER für ihre gewissenhafte, umsichtige Mitarbeit.

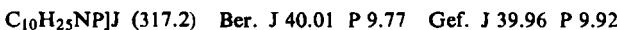
Die ramanspektroskopischen Untersuchungen von X und XI wurden von Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. A. SIMON, Techn. Hochschule Dresden, durchgeführt, wofür wir ihm unseren besonderen Dank aussprechen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

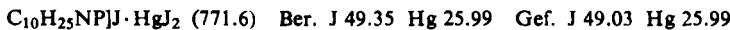
Diäthylamino-dichlorphosphin (I): In einen 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, gibt man unter N_2 110 g PCl_3 und versetzt im Eis/Kochsalz-Kältebad unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 100 g $(C_2H_5)_2NH$. Danach werden 300 ccm absol. Äther langsam zugefügt und das Reaktionsgemisch 1–2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, das man 2mal mit je 100 ccm Äther wäscht, wird das Filtrat eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. I siedet bei $78^\circ/17$ Torr bzw. $73-74^\circ/13$ Torr. Ausb. 106 g (76.3 % d. Th.).

Diäthylamino-diäthylphosphin (II): In einen 1-l-Dreihalskolben wie bei I werden 45 g I in 300 ccm absol. Äther gelöst. Über Glaswolle filtriert man in den Tropftrichter eine aus 12.6 g Mg, 57 g C_2H_5Br und 250 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung und läßt diese bei guter Kühlung (Badtemperatur etwa -20°) sowie kräftigem Rühren in die Vorlage eintropfen. Das Ablaufrohr des Tropftrichters ist so abgebogen, daß jeder Tropfen sofort vom Rührer erfaßt wird. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch 1 Std. bei Raumtemperatur und eine weitere auf dem heißen Wasserbad gerührt. Der Niederschlag wird unter N_2 abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat eingeengt. Aus dem Rückstand destilliert II bei 181° über: Wasserklare, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, deren Dämpfe tränenreizend wirken. Ausb. 27 g (64.8 % d. Th.).

a) $[(C_2H_5)_2N - P(C_2H_5)_3]J$: In einem Schlenk-Gefäß wird unter N_2 II in Äther gelöst und die gleiche Menge Äthyljodid zugegeben. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht ein krist. Niederschlag, der nochmals in Aceton gelöst und mit Äther ausgefällt wird. Er wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 240° (Zers.). Die Substanz ist hygroskopisch und löst sich gut in Wasser, Aceton und Äthanol, ist aber unlöslich in Äther.

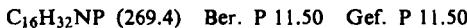


b) $[(C_2H_5)_2N - P(C_2H_5)_3JJ \cdot HgJ_2$: 3.2 g des Jodids werden mit 4.6 g HgJ_2 in 30 ccm Äthanol erhitzt, dann wird Aceton bis zur klaren Lösung zugegeben. Diese wird langsam mit Äther versetzt, wobei hellgelbe Nadeln entstehen. Sie werden abfiltriert, mit einem Gemisch von Äther und Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.7 g (47.5 % d. Th.). Schmp. 79° .



Diäthylamino-di-n-butylphosphin (III): Analog II werden aus 45 g I, 12.6 g Mg, 71 g $n-C_4H_9Br$ und 550 ccm Äther 32 g (57 % d. Th.) III erhalten. Sdp.₁₆ 121° .

Diäthylamino-dicyclohexylphosphin (IV): In einen 250-ccm-Dreihalskolben werden unter N_2 11 g $(C_6H_{11})_2PCl$ in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter Kühlung und Rühren tropfenweise mit 7.5 g $(C_2H_5)_2NH$, gelöst in 50 ccm Äther, versetzt. Nach Filtrieren und Waschen mit Äther wird das Filtrat eingeengt. Aus dem Rückstand wird IV i. Vak. als farbloses Öl abdestilliert. Es siedet bei $188^\circ/22$ Torr. Ausb. 8 g (69.0 % d. Th.).



a) $(C_2H_5)_2N-PC_2H_5(C_6H_{11})_2J$: Analog II a) werden aus 5 g IV, 3 g C_2H_5J und 50 ccm Äther 5.5 g (70% d. Th.) quartäres Jodid erhalten. Schmp. 158°.



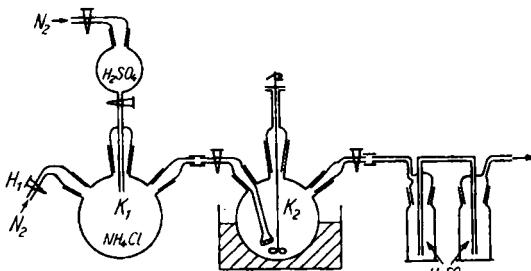
Diäthylamino-cyclohexylchlorophosphin (V): Analog II werden aus 45 g I, 8 g Mg, 39 g $C_6H_{11}Cl$ und 450 ccm Äther (Mol.-Verhältnis I: $C_6H_{11}MgCl$ = 1:1.25) 33 g (57.5% d. Th.) V erhalten. Sdp.₁₆ 143–144°.



Umsetzung von I mit Cyclohexylmagnesiumchlorid

a) Analog II wird aus 45 g I, 12.6 g Mg, 62 g $C_6H_{11}Cl$ und 500 ccm Äther ein Rückstand erhalten, aus dem im Wasserstrahlpumpenvakuum eine Flüssigkeit zwischen 150 und 190° übergeht. Ausb. 37–40 g.

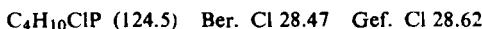
b) Wie zuvor beschrieben, werden aus einem Reaktionsgemisch von 45 g I, 15.7 g Mg, 78 g $C_6H_{11}Cl$ und 500 ccm Äther nach üblicher Aufarbeitung 30 g einer farblosen ölichen Flüssigkeit erhalten. Sdp. 170–190°/Wasserstrahlpumpenvakuum. Das Reaktionsgemisch von a) und b) besteht aus einem Gemisch von IV und V. Es entstehen etwa 30% V, wie aus dem Chlorwert von 4.49% hervorgeht. Für die Darstellung des Dicyclohexylchlorophosphins wird der Reaktionsansatz nach b) verwendet.



Apparatur zur Darstellung der Chlorphosphine R_2PCl

Zur Darstellung der *Chlorphosphine*, R_2PCl , wird vorstehende Apparatur verwendet. Im Kolben K₁ wird die für die Spaltung des Aminophosphins erforderliche Menge HCl aus NH_4Cl hergestellt. Der Tropftrichter enthält etwa 75–100 ccm konz. H_2SO_4 . Die Apparatur wird mit N_2 gefüllt und im Kolben K₂ das jeweilige Aminophosphin in Petroläther gelöst. Der Kolben K₂ wird mit Eiswasser gekühlt und in die Aminophosphinlösung HCl eingeleitet. Die Absorption erfolgt zu Beginn der Reaktion langsam, wird jedoch nach kurzer Zeit rascher, so daß gegen Ende K₁ erwärmt werden muß. Um ein Zurücksteigen der Lösung im Einleitungsrohr zu verhindern, läßt man bei H₁ N_2 einströmen. Nach beendeter Umsetzung wird der Niederschlag von $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat eingengegnet. Aus dem Rückstand wird das jeweilige Chlorphosphin abdestilliert.

Diäthyl-chlorophosphin (VI): Ansatz: 34 g II, 300 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) und HCl aus 26 g NH_4Cl . Ausb. 20 g (75.5% d. Th.). VI, eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, siedet bei 133–134°.



Di-n-butyl-chlorophosphin (VII): Ansatz: 72 g III, 300 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) und HCl aus 37 g NH_4Cl . Ausb. 51 g (85.5% d. Th.). VII siedet bei 216–217° bzw. bei 91–92°/12 Torr und ist hygroskopisch. Die Destillation i. Vak. ist günstiger.

Dicyclohexyl-chlorphosphin (VIII)

a) Ansatz: 62 g eines Gemisches von *IV* und *V* (aus I mit $C_6H_{11}MgCl$ nach b)), 250 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) — es kann auch Petroläther Sdp. 70–90° verwendet werden — und HCl aus 27 g NH_4Cl . Ausb. an *VIII* 22.5 g. Im Vorlauf sind etwa 10–12 g $(C_6H_{11})_2PCl$ enthalten. *VIII*, eine farblose, viskose Flüssigkeit von süßlichem Geruch, siedet bei 165°/12 Torr bzw. 182–183°/23 Torr.

$C_{12}H_{22}ClP$ (232.7) Ber. Cl 15.24 Gef. Cl 15.05

b) Eine aus 6 g Mg, 30 g $C_6H_{11}Cl$ und 150 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung lässt man unter Rühren einer Lösung von 47 g *IX* in 300 ccm Äther zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen von den Magnesiumsalzen abfiltriert. Aus der äther. Lösung wird zunächst Äther und danach *VIII* i. Vak. bei 170 bis 172°/16 Torr abdestilliert. Ausb. 22 g (37.2% d. Th.). Durch nochmalige fraktionierte Destillation des Vorlaufs (70–170°/16 Torr), der *VIII* und *IX* enthält, kann weiteres $(C_6H_{11})_2PCl$ gewonnen werden.

c) Wie zuvor beschrieben, gibt man eine Grignard-Lösung, bereitet aus 12.6 g Mg, 62 g $C_6H_{11}Cl$ und 250 ccm Äther tropfenweise zu 35 g PCl_3 , gelöst in 300 ccm Äther. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Rückstand fraktionierte destilliert. Reinausb. an *VIII*: 22 g (37.2% d. Th.). Der Vorlauf kann erneut grignardiert werden.

Cyclohexyl-dichlorphosphin (IX): Ansatz: 29 g *V*, 150 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) und HCl aus 16 g NH_4Cl . Ausb. 16 g (66.2% d. Th.). *IX* siedet bei 98–100°/17 Torr.

$C_6H_{11}Cl_2P$ (185.0) Ber. Cl 38.32 Gef. Cl 37.01*

Die *Diphosphine* werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt. In einem Dreihalskolben — 250–750 ccm, je nach den Ausgangsmengen —, versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Einfüllkrümmer, wird unter N_2 das Dialkylchlorphosphin in über Benzophenon-natrium destilliertem Dioxan gelöst. Hierzu gibt man die entsprechende Menge Natrium und erhitzt das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren bis zum Sieden des Dioxans. Sobald die Reaktion einsetzt, wird der ausfallende Niederschlag intensiv blauviolett. Die am feinverteilten $NaCl$ adsorbierte Farbkomponente war weder in Dioxan noch in Äther, Benzol und Toluol löslich. Das Erhitzen unter Rückfluß wird solange fortgesetzt, bis sich das Natrium nahezu vollständig umgesetzt hat. Danach wird der Niederschlag abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und das Filtrat fraktionierte destilliert. Im Falle von *XII* wird nach dem Abfiltrieren der Rückstand auf der Fritte mit Toluol extrahiert. Der Versuch, *XII* aus $(C_6H_{11})_2PCl$ in Benzol unter Verwendung von Kalium darzustellen, führte zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Tetraäthyl-diphosphin (X): Ausgangsmengen: 26.5 g *VI*, 150 ccm Dioxan und 4.9 g Natrium. *X* ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 221–222° siedet und sich an der Luft selbst entzündet. Ausb. 12.5 g (65.8% d. Th.).

$C_8H_{20}P_2$ (178.2) Ber. P 34.77 Gef. P 34.73

Tetra-n-butyl-diphosphin (XI): Ausgangsmengen: 24 g *VII*, 150 ccm Dioxan und 3.1 g Natrium. *XI* ist äußerst lufempfindlich. Ausb. 15 g (77.8% d. Th.); Sdp.₁₄ 180–181°.

$C_{16}H_{36}P_2$ (290.4) Ber. P 21.34 Gef. P 21.72

Tetracyclohexyl-diphosphin (XII): Ausgangsmengen: 60 g *VIII*, 300 ccm Dioxan und 6 g Natrium. Der auf der Fritte zurückbleibende Niederschlag, der die Hauptmenge von *XII* enthält, wird 2 mal mit je 250 ccm Toluol in den Reaktionskolben zurückgespült, erhitzt und heiß über die gleiche Fritte filtriert. Aus den Toluolfiltraten erhält man 27 g *XII* in farb-

*¹⁾ *IX* enthält noch Spuren *VIII*.

losen Kristallen vom Schmp. 172°. Aus der Dioxanlösung und dem Toluolrückstand können weitere 7.5 g *XII* (Schmp. 168–169°) gewonnen werden. Gesamtausb. 34.5 g (67.7% d. Th.). *XII* löst sich gut in Toluol und schwer in Dioxan, Äther und Benzol. In trockenem Zustand wird es an der Luft langsam oxydiert, lösungsmittelfeucht reagiert es sofort unter starker Erwärmung und Zusammenschmelzen. Mit HNO_3 reagiert es sehr heftig. Schmp. 173° (im geschlossenen Röhrchen).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{P}_2$ (394.5) Ber. P 15.71 Gef. P 15.51

Tetraethyl-diphosphindisulfid (XIII): In einem Schlenk-Gefäß werden unter N_2 2.2 g *X* in 20 ccm Benzol gelöst und bei Kühlung des Gefäßes 1.5 g *Schwefel* zugegeben. Das Benzol wird unter Normalbedingungen i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Die farblosen Blättchen sind luftbeständig und lösen sich gut in Aceton, aber schwer in Methanol und schmelzen bei 77°. Ausb. 1.7 g (57% d. Th.)³⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_2$ (242.3) Ber. P 25.57 Gef. P 25.62

Tetrabutyl-diphosphindisulfid (XIV): Wie zuvor beschrieben, werden aus 5 g *XI* und 1.5 g *Schwefel* in 30 ccm Benzol 6 g *XIV* (69% d. Th.) erhalten. Dieses besitzt die gleichen Eigenschaften wie *XIII*. Schmp. 75°³⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_2$ (354.5) Ber. P 17.48 Gef. P 17.80

Tetracyclohexyl-diphosphindisulfid: In einem Schlenk-Gefäß werden unter N_2 4 g *XII* in 30 ccm CS_2 gelöst und 0.7 g *Schwefel* zugegeben. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Disulfid in farblosen Nadeln aus, die abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff/Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 3.2 g (68.8% d. Th.). Schmp. 205° (Zers.). Die Substanz ist luftbeständig; sie ist in Schwefelkohlenstoff gut, in Benzol mäßig und in Äther, Aceton und Methanol schwer löslich.

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{S}_2$ (458.6) Ber. C 62.84 H 9.67 P 13.51 S 13.98
Gef. C 62.83 H 9.52 P 13.36 S 14.27

Tetracyclohexyl-diphosphindioxyd: Eine beliebige Menge von *XII* wird in Benzol gelöst und ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Nach Einengen der Lösung und Zugabe von Äther entsteht eine farblose Substanz, die nochmals aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisiert wird. Das luftbeständige Dioxyd schmilzt bei 205°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2$ (426.5) Ber. C 67.58 H 10.40 P 14.53 Gef. C 67.60 H 9.99 P 14.58

Pentaäthyl-diphosphonium(1+)-jodid (XV): In einem Schlenk-Gefäß werden unter N_2 4 g *X* in 40 ccm Äther gelöst und 6–7 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zugegeben. Nach 1–2 Tagen wird der farblose Niederschlag abfiltriert und aus Aceton/Äther umgefällt. Die farblosen Nadeln sind äußerst hygroskopisch; sie lösen sich sehr leicht in Aceton, Äthanol und Wasser und sind in Benzol und Äther unlöslich. Ausb. 6.5 g (87% d. Th.). Schmp. 100–103°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{P}_2\text{J}$ (334.1) Ber. J 37.98 P 18.54 Gef. J 38.86 P 18.04

XV lässt sich bei 140–145°/25 Torr unzersetzt destillieren; es geht als farblose Flüssigkeit über, die kristallinisch erstarrt, Schmp. 113°. *XV* ist bis 190–200° absolut beständig²⁵⁾.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{P}_2\text{J}$ (334.1) Ber. J 37.98 P 18.54 Gef. J 37.22 P 18.70

Analog *XV* entsteht aus *X* und $\text{CH}_3\text{J} \cdot [\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{J}]$.

Äthyl-tetra-n-butyl-diphosphonium(1+)-jodid: Wie zuvor beschrieben, werden 6 g *XI* und 7 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in 40 ccm Äther umgesetzt. Das farblose Öl kristallisiert nach einiger Zeit in farblosen Blättchen, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 7 g (76% d. Th.). Die Substanz besitzt die gleichen Eigenschaften wie *XV*.

$\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{J}$ (446.3) Ber. J 28.43 P 13.88 Gef. J 29.24 P 13.79

Umsetzung von XII mit CH₃J: In einem Schlenk-Gefäß werden unter N₂ 3 g XII in 60 ccm Benzol und 20 ccm Äther gelöst und ein Überschuss an CH₃J zugegeben.

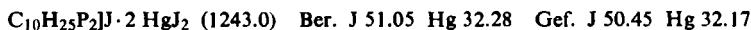
a) Nach 1–2 Tagen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus einem Gemisch von Äthanol und Äther umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (45% d. Th.). Die farblosen Blättchen schmelzen bei 218–219°²¹⁾.



b) Nach weiterem Stehenlassen des Filtrats von a) entsteht ein hellgelber Niederschlag, der wie üblich isoliert wird. Ausb. 1.5 g (42% d. Th.). Die Substanz ist mit dem aus (C₆H₁₁)₂PJ und CH₃J erhaltenen Reaktionsprodukt identisch.



[(C₂H₅)₅P₂]J·2HgJ₂: In einem Schlenk-Gefäß werden unter N₂ 1.4 g XV in 20 ccm Acetonitril gelöst und 1 g C₂H₅J sowie 4 g HgJ₂ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht, die filtriert mit Äther versetzt wird. Es entsteht ein gelbes Öl, das langsam kristallisiert. Ausb. 3.2 g (62% d. Th.). Zwecks Reinigung wird die Substanz in Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Die gelben Nadeln schmelzen bei 103°.



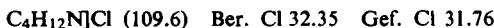
Alkalische Spaltung der Phosphoniumsalze

a) 1.8 g XV werden unter N₂ mit 20 ccm 2n NaOH und 20 ccm Äther versetzt. Nach kräftigem Schütteln wird die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit 2 ccm CS₂ versetzt. Man erhält 0.88 g (87% d. Th.) (C₂H₅)₃P·CS₂ vom Schmp. 121–123° (Zers.)²⁶⁾.

b) Analog a) erhält man aus [CH₃(C₂H₅)₄P₂]J rote Nadeln vom Schmp. 72°.



c) 1–2 g [(C₂H₅)₄NP₂]J werden mit 20 ccm 2n NaOH versetzt und destilliert. Destillat 1 (bis 110°) wird mit KOH versetzt und mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wird durch HCl Diäthylamin-hydrochlorid gefällt.



Destillat II (bis 220°) wird mit KOH versetzt und mit Benzol extrahiert. In der abgetrennten Benzollösung entsteht bei Zugabe von NiBr₂ die intensiv blaue Farbe des Komplexes [(C₂H₅)₃PO]₂·NiBr₂]²⁷⁾. Schmp. 93°.

Die *Dialkyljod- und Dialkylbromphosphine* werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt. In einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Einfüllkrümmer, wird unter N₂ das jeweilige Diphosphin in etwa 100 ccm ketylischen Äther oder Benzol gelöst. Hierzu läßt man aus dem Tropftrichter das Brom bzw. Jod, gelöst in ketylischen Benzol, unter Röhren tropfen. Bei der Umsetzung wird der Reaktionskolben mit Eiswasser (10°) gekühlt. — Während des Zutropfens von 1 Mol. Jod pro Mol. Diphosphin bleibt die Lösung zunächst farblos; erst später wird sie intensiv gelb, wobei gleichzeitig ein geringer Niederschlag ausfällt. Die Spaltung der Diphosphine mit Brom erfolgt rascher, und die Reaktionslösungen bleiben farblos. Die an der Eintropfstelle des Broms vorübergehend auftretende Niederschlagsbildung ist zweifellos auf die Bildung des Dialkylphosphortribromids zurückzuführen, zumal mit überschüss. Brom die gleichen Verbindungen erhältlich sind. — Als dann wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

26) J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 239 [1924].

27) K. ISSELEB, unveröffentlichte Arbeiten.

Aus dem Rückstand werden die „Halogenphosphine“ fraktioniert destilliert. Die Jodphosphine sind feuchtigkeitsempfindlich und riechen phosphinartig. Die Bromphosphine rauchen stark an der Luft und weisen einen unangenehmen Geruch auf (Einzeldaten s. Tab. 3).

Dibromo-tetracyclohexylidiphosphin-nickel(II): In einem Schlenk-Gefäß werden unter N_2 8 g *XII* und 5 g $NiBr_2$ in 40 ccm Toluol und 20 ccm Aceton einige Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird vom unverbrauchten $NiBr_2$ abfiltriert und das Filtrat auf etwa 20 ccm eingeeengt. Bei Zugabe von wenig Aceton kristallisiert der tiefrote Komplex aus. Er wird abfiltriert, mit wenig kaltem Benzol gewaschen und i. Vak. bei 40–50° getrocknet. Ausb. 4.7 g (38% d. Th.). Durch Einengen der Mutterlauge kann die Ausb. erhöht werden. Die Komplexverbindung schmilzt bei 192° (Zers.); sie ist luftbeständig und löst sich gut in Benzol und Toluol und sehr wenig in Aceton und Äther. Sie löst sich auch mit roter Farbe in konz. H_2SO_4 , jedoch tritt dabei bald Zersetzung ein.

$C_{24}H_{44}P_2 \cdot NiBr_2$ (613.1) Ber. Ni 9.57 P 10.11 Gef. Ni 9.38 P 10.04 Mol.-Gew. 595, 583*)

*) Kryoskop. nach BECKMANN in Benzol.

L. TOLDY und L. VARGHA

Über Benzal-Derivate des L-Idits

Aus dem Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest *)

(Eingegangen am 18. April 1959)

Die von E. FISCHER und G. BERTRAND beschriebenen Tribenzal-L-idite erwiesen sich als identisch mit 1.3;2.4;5.6-Tribenzal-L-idot. Unter wenig abgeänderten Versuchsbedingungen entsteht neben dem Tribenzal-L-idot ein Dibenzal-Derivat, welches einen 2.3.4.5-, wahrscheinlich 2.4;3.5-Dibenzal-L-idot darstellt. Es wird auf den unterschiedlichen Verlauf der Acetalisierung des L-Idits mit Benzaldehyd, bzw. Formaldehyd hingewiesen.

Über die Benzal-Derivate des L-Idits ist in der Literatur wenig bekannt. E. FISCHER¹⁾ hat zuerst einen Tribenzal-L-idot vom Schmp. 215–223° mit Salzsäure hergestellt, später gewann G. BERTRAND²⁾ mit Hilfe von Schwefelsäure neben wenig unreinem Dibenzal-L-idot ebenfalls einen Tribenzal-L-idot vom Schmp. 249°. Die Konstitution dieser Verbindungen blieb unaufgeklärt. Die Untersuchung der Benzal-Derivate des L-Idits schien, abgesehen von den diesbezüglichen mangelhaften Kenntnissen, auch deshalb von Interesse zu sein, weil im Sinne der von R. M. HANN und C. S. HUDSON³⁾ aufgestellten und von S. A. BARKER und E. J. BOURNE⁴⁾ weiter entwickelten Regeln aus L-Idit nur die Bildung eines 2.4;3.5-Dibenzal-L-idits zu erwarten war. Aus diesem Grund und weil aus L-Idit an Stelle des früher beschriebenen Trimethylen-L-idits der

*) Anschrift: Budapest, 7. Rottenbiller u. 26.

1) E. FISCHER und J. W. FAY, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1975 [1895].

2) Ann. Chim. Physique [8] **3**, 181 [1904]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 802, 983 [1904]; Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 166, 264 [1905]; Ann. Chim. Physique [8] **10**, 450 [1907].

3) J. Amer. chem. Soc. **66**, 1909 [1944]; **70**, 765 [1948].

4) J. chem. Soc. [London] **1952**, 905, 3865; Advances Carbohydrate Chem. **7**, 177–185 [1952].