

KURT ISSLEIB und EDMUND PRIEBE

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, IV¹⁾

Darstellung und Charakterisierung disubstituierter Säurephosphide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 20. Juli 1959)

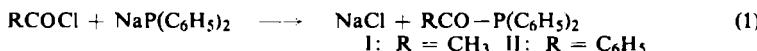
Säurechloride, R·COCl, reagieren mit Alkali-Phosphorverbindungen, MePR₂, unter Bildung disubstituierter Säurephosphide, RCO·PR₂. Sie liegen in Benzol monomer vor. Während eine Quartärsalzbildung mit Methyljodid noch möglich ist, versagen die üblichen Additionsreaktionen, wie Bildung entsprechender Sulfide oder Anlagerung von Schwefelkohlenstoff. Durch Natronlauge werden die Säurephosphide in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten. Gegenüber Phenylhydrazin verhalten sie sich wie die Säureamide. — Bei der Wechselwirkung von Phosgen mit Alkali-Phosphorverbindungen entstehen neben Kohlenoxyd die entsprechenden Diphosphine.

Es wurde schon frühzeitig versucht, Säurephosphide, RCO·PH₂, darzustellen, indem man Phosphorwasserstoff auf Trichloracetylchlorid²⁾, Acetylchlorid³⁾, Dichloracetylchlorid⁴⁾ bzw. Benzoylchlorid⁵⁾ einwirken ließ. Die hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte stellen hellgelbe, amorphe Substanzen dar, die hinsichtlich ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie ihrer Schmp. die Merkmale polymerer Verbindungen oder solche des sogenannten „festen Phosphorwasserstoffs“ zeigen. Besonderes Interesse galt der Umsetzung des Phosphorwasserstoffs mit Phosgen⁶⁾. Auch hier entsteht ein polymeres Produkt⁷⁾, obwohl die analytische Zusammensetzung eine Formulierung gemäß O=C(PH₂)₂ rechtfertigte. Im Verlauf aller Reaktionen wurde Chlorwasserstoff frei, der offenbar zu Nebenreaktionen führte.

Will man also Säurephosphide darstellen, so muß die Bildung von Chlorwasserstoff verhindert werden. Außerdem sollte sich der Ersatz der Wasserstoffatome am Phosphor durch organische Reste auf die Stabilität dieser Verbindungsklasse günstig auswirken, da hiermit jede Tautomeriemöglichkeit ausgeschlossen wird. Beide Forderungen werden in idealer Weise erfüllt, wenn man für die Umsetzungen organischer Säurechloride die Alkali-Phosphorverbindungen, MePR₂⁸⁾, heranzieht.

A. ZUR UMSETZUNG ORGANISCHER SÄURECHLORIDE MIT ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN

Versetzt man Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in Dioxan und Tetrahydrofuran mit NaP(C₆H₅)₂, so entsteht entsprechend der Gleichung



¹⁾ III. Mitteil.: K. ISSLEIB und D.-W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 3175 [1959], vorstehend.

²⁾ S. CLOEZ, Ann. chim. phys. [3] 17, 309 [1846].

³⁾ A. STEINER, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1177 [1875].

⁴⁾ P. N. EVANS und C. E. VANDERKLEED, Amer. chem. J. 27, 142 [1902].

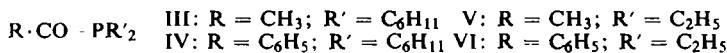
⁵⁾ P. N. EVANS und J. TILT, Amer. chem. J. 44, 361 [1910].

⁶⁾ FARBWERKE HOECHST, Dtsch. Reichs-Pat. 89599; Friedl. 1899 IV, 1332.

⁷⁾ G. CUNEO, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend 32, II, 230 [1923].

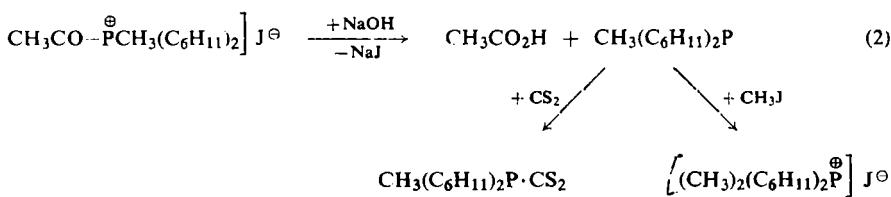
⁸⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

das *P,P*-Diphenyl-acetphosphid (I) bzw. das *P,P*-Diphenyl-benzphosphid (II) neben NaCl. Anstelle des $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kann auch das leichter zugängliche $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Di-oxan verwendet werden. Eine umgekehrte Reaktionsführung war nicht möglich, da ein Überschuß von $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit der Carbonylgruppe des gebildeten Säurephosphids in Analogie zu den Ketonen⁹⁾ weiter reagierte, was an einer Farbvertiefung der Reaktionslösung erkenntlich war. Nach der Destillation i. Vak. wurden I als hellgelbes, unangenehm riechendes Öl und II als intensiv gelbe kristalline Verbindung erhalten. I zeigt die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors. So konnte mit Methyljodid das entsprechende Phosphoniumsalz¹⁰⁾ und durch milde Oxydation mit reinem Sauerstoff das Oxyd erhalten werden. Kaliumpermanganat hingegen spaltete die C—P-Bindung von I, wobei Essigsäure und Diphenylphosphinsäure entstanden. Dagegen mißlangen alle Versuche, ein Phosphoniumsalz und ein Oxyd von II darzustellen. Außerdem gelang es nicht, von I und II die entsprechenden Sulfide zu erhalten. Auf Grund von kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen liegen I und II in Benzol monomer vor.



Um den Einfluß der Substituenten am Phosphor auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Säurephosphide zu untersuchen, wurden Acetyl- und Benzoylchlorid mit $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ umgesetzt.

Unter gleichen Bedingungen konnten so das *P,P*-Dicyclohexyl-acetphosphid (III) als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, unangenehm riechendes, hellgelbes Öl und das *P,P*-Dicyclohexyl-benzphosphid (IV) als intensiv gelbe, relativ luftbeständige, feste Substanz isoliert werden. Sowohl aus III als auch aus IV entstanden mit Methyljodid die entsprechenden Phosphoniumsalze¹⁰⁾. Die alkalische Zersetzung der Phosphoniumsalze lieferte Methyl-dicyclohexyl-phosphin und Essigsäure bzw. Benzoësäure. Dieser Vorgang läßt sich beispielsweise für das Phosphoniumsalz von III wie folgt veranschaulichen:



Das Methyl-dicyclohexyl-phosphin kann entweder als CS_2 -Addukt oder besser als Phosphoniumsalz identifiziert werden.

Das in äther. Lösung aus $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ analog bereitete *P,P*-Diäthyl-acetphosphid (V) und das *P,P*-Diäthyl-benzphosphid (VI) waren sehr oxydationsempfindlich. V verhält sich hinsichtlich seiner Löslichkeit wie III und stellt wie dieses eine hellgelbe Flüssigkeit dar, während VI ein intensiv gelbes Öl ist. Von V und VI konnten eben-

⁹⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1397 [1959].

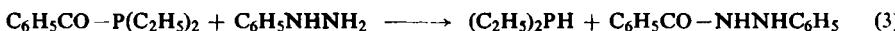
¹⁰⁾ Die Phosphoniumsalze von I und IV waren nur sehr schwierig kristallin zu erhalten, weswegen sie nicht isoliert wurden.

falls mit Methyljodid die entsprechenden Phosphoniumjodide erhalten werden, wobei wiederum dasjenige des Benzphosphids VI schwer kristallisierte. Versuche, aus III, IV, V und VI durch geeignete Oxydation die entsprechenden Oxyde darzustellen, führten zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten, so daß auf eine Isolierung dieser Derivate verzichtet wurde. Ebenso gelang es nicht, aus III, IV, V und VI mittels Schwefels die Sulfide zu erhalten.

Die Neigung zur Phosphoniumsalzbildung der Säurephosphide hängt vom Charakter der Substituenten am Phosphoratom ab, d. h., deren Einfluß auf das für die Salzbildung benötigte freie Elektronenpaar am Phosphor ist erwartungsgemäß unterschiedlich. Bei vergleichender Betrachtung der tert. Phosphine¹¹⁾ konnte festgestellt werden, daß die Basizität, die Komplexbildungstendenz sowie die „Schwefelkohlenstoffreaktion“ vom Ausmaß der Fixierung des zentralen freien Elektronenpaars abhängt. Wie der nucleophile Charakter der Amine wird auch der der Phosphine durch die Acylierung erheblich vermindert. Es ist daher verständlich, daß die Säurephosphide, auch die rein aliphatischen Vertreter, nicht mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Hingegen war mit Methyljodid eine Quartärsalzbildung möglich. Diese erfolgte bei den Acetylervaten leichter als bei den Benzoylverbindungen. Während man von III, V und VI ein Phosphoniumsalz erhielt, bereitete dessen Gewinnung bei II und IV erhebliche Schwierigkeiten, und I reagierte sogar nicht mehr mit Methyljodid. Bei III, IV, V und VI scheint die Reaktionsbereitschaft des „Phosphor-Elektronenpaars“ lediglich von den Acylresten abhängig zu sein.

Um einen Überblick über die Stabilität der P—C-Bindung (Phosphor—Acylrest) der Säurephosphide zu erhalten, wurde z. B. an II die Spaltung dieser Bindung mit Natronlauge studiert. Erwartungsgemäß entstand in Analogie zu dem Verhalten der Säureamide Diphenylphosphin, das mittels Nickel(II)-bromids als Komplex $[(C_6H_5)_2P]_2Ni\langle HP(C_6H_5)_2\rangle_2$ identifiziert wurde¹²⁾. Gegenüber Wasser sind die Säurephosphide beständig.

In den Verbindungen I bis VI ist die Mesomerie, wie sie bei Säureamiden diskutiert wird, geschwächt. Daher sollte die Carbonylgruppe mit Phenylhydrazin reagieren. Es fand jedoch lediglich eine Acylablösung statt gemäß der Gleichung



Ein analoger Reaktionsverlauf wurde auch bei Säureamiden festgestellt¹³⁾. Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß zwischen Säureamiden und Säurephosphiden prinzipielle Unterschiede nicht bestehen, sondern nur eine durch die Stellung beider Elemente im Periodensystem bedingte Abstufung der chemischen und physikalischen Eigenschaften vorliegt. So sind infolge der Tendenz des Phosphors, in den fünfbindigen Zustand überzugehen, die Säurephosphide luftempfindlich. In der Tab. sind einige Eigenschaften gegenübergestellt.

Das komplexchemische Verhalten der disubstituierten Säurephosphide entspricht im wesentlichen dem der tert. Phosphine. So reagierten sie mit Nickel(II)-bromid unter Bildung von roten und mit Kobalt(II)-bromid von grünen bzw. blaugrünen Komplexen. Der näher untersuchte Nickelkomplex von VI besitzt die Zusammensetzung

¹¹⁾ K. ISSELEB und A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. 277, 271 [1954].

¹²⁾ E. WENSCHUH, Diplomarb. Univ. Jena 1959.

¹³⁾ F. JUST, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1203 [1886].

setzung [$(C_6H_5CO - P(C_2H_5)_2)_2NiBr_2$]. Die Koordination erfolgt also wie im analogen [$(C_2H_5)_3P)_2NiBr_2$] über den Phosphor an das Zentralatom, wofür nicht nur die Farbe des Komplexes, sondern auch dessen Löslichkeitseigenschaften sprechen¹⁴⁾.

Vergleichende Übersicht über einige Säureamide und die entsprechenden Säurephosphide

X = N bzw. P	Aggregatzustand		Farbe		Sdp. bzw. Schmp. °C	
	Amid	Phosphid	Amid	Phosphid	Amid	Phosphid
$CH_3CO - X(C_2H_5)_2$	fl.	fl.	farbl.	farbl.	185	168
$C_6H_5CO - X(C_2H_5)_2$	fl.	fl.	farbl.	intensiv gelb	269	260
$CH_3CO - X(C_6H_{11})_2$	fest	fl.	farbl.	hellgelb	102	305
$C_6H_5CO - X(C_6H_{11})_2$	fest	fest	farbl.	gelb	77	75
$CH_3CO - X(C_6H_5)_2$	fest	fl.	farbl.	hellgelb	100	320
$C_6H_5CO - X(C_6H_5)_2$	fest	fest	farbl.	gelb	179	81

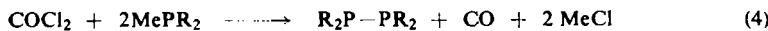
B. ZUR UMSETZUNG DES PHOSGENS MIT ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN

Wie schon erwähnt, führte die Reaktion des Phosphorwasserstoffs mit Phosgen zu polymeren Verbindungen⁷⁾. Es wurde daher vermutet, daß unter Verwendung der Alkaliderivate sek. Phosphine monomere „harnstoffanaloge Verbindungen“ entstehen könnten.

Die gute Löslichkeit des Phosgens in Benzol gestattete eine Umsetzung in diesem Lösungsmittel. Ließ man eine Lösung von $NaP(C_6H_5)_2$ in Dioxan zutropfen, so entstand unter schwacher Wärmetönung neben $NaCl$ ein Gas, das sich als Kohlenoxyd identifizieren ließ. Nach der Aufarbeitung der Lösung konnte Tetraphenyl-diphosphin (Schmp. 126°) und eine andere phosphorhaltige Substanz, die jedoch nicht der Formel $(C_6H_5)_2P - CO - P(C_6H_5)_2$ entsprach, erhalten werden. Es gelang noch nicht, diese Verbindung eindeutig zu charakterisieren, da bei verschiedenen Umsetzungen unterschiedliche Analysenergebnisse gefunden wurden. Offenbar wurde das Dioxan in die Reaktion einbezogen. Analog reagierte Phosgen mit festem $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in Benzol. Schon die geringen Mengen an Kristalldioxan führten zu der erwähnten Nebenreaktion.

Die Reaktion des Phosgens mit festem $LiP(C_6H_{11})_2$ in Benzol verlief ebenfalls unter Kohlenoxydentwicklung; aus der Lösung konnte *Tetracyclohexyl-diphosphin*¹⁵⁾ vom Schmp. 173° erhalten werden. Nebenprodukte waren hierbei nicht entstanden. Bei der Umsetzung des $LiP(C_2H_5)_2$ in Benzol/Äther wurde eine vorübergehende tiefblaue Färbung beobachtet, die sicher auf eine Wechselwirkung des überschüssigen $LiP(C_2H_5)_2$ mit der Carbonylgruppe des Phosgens zurückzuführen ist⁹⁾. Neben CO wurde Tetraäthyl-diphosphin¹⁵⁾ isoliert.

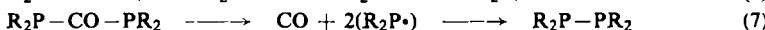
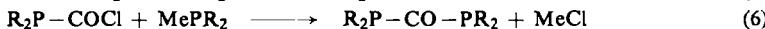
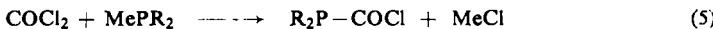
Nach allem können wir feststellen, daß die Wechselwirkung des Phosgens mit Alkali-Phosphorverbindungen nicht zu substituierten Kohlensäurephosphiden führt, sondern eine Reaktion gemäß der Gleichung



¹⁴⁾ Nähere Einzelheiten über die Komplexchemie der Säurephosphide werden an anderer Stelle mitgeteilt.

¹⁵⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 [1959].

stattfindet. Wir vermuten, daß zunächst $R_2P-COCl$ entsteht, welches mit weiterem $MePR_2$ unter Bildung des substituierten Kohlensäurephosphids reagiert, das dann in Kohlenoxyd und 2 Radikale $R_2P\cdot$ zerfällt, die sich zum Diphosphin vereinigen:



$R = C_6H_5, C_6H_{11}, C_2H_5; Me = Li, Na, K$

Für diese Deutung spricht auch die Tatsache, daß Chlorameisensäure-äthylester und $NaP(C_6H_5)_2$ ein beständiges Kohlensäure-äthylester-diphenylphosphid bilden¹⁶⁾.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen der Säurehalogenide mit den Alkali-Phosphorverbindungen werden in einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Gaseinleitungs- bzw. -abführungsrohr und Tropftrichter versehen ist, unter Stickstoff durchgeführt, was auch allgemein für die weiteren Reaktionen der substituierten Säurephosphide zutrifft.

Die Säurehalogenide werden über Phosphorpentooxyd und die verwendeten Lösungsmittel über Benzophenon-natrium in N_2 -Atmosphäre jeweils frisch destilliert.

P.P-Diphenyl-acetphosphid (I): 3.9 g Acetylchlorid löst man in 50 ccm Dioxan und läßt unter Rühren eine Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol $NaP(C_6H_5)_2$ (hergestellt aus 11 g $(C_6H_5)_2PCl$, 10 g Na und 150 ccm Dioxan) zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird einige Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Als Heizquelle dient ein Silikon-Ölbad. I siedet bei $143-146^\circ/2.5$ Torr. Es löst sich in Äther, Benzol und Alkohol, ist unlöslich in Petroläther und Wasser und wird durch feuchte Luft langsam zersetzt. Ausb. 4.5 g (39.8 % d. Th.).

$C_{14}H_{13}OP$ (228.2) Ber. C 73.72 H 5.72 P 13.54

Gef. C 74.14 H 5.85 P 13.70 Mol.-Gew. 222¹⁷⁾

P.P-Diphenyl-acetphosphid-oxyd: In eine Lösung von I in Toluol wird reiner Sauerstoff eingeleitet. Der farblose Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt und mit Äther gewaschen. Das Oxyd löst sich in heißem Toluol und ist unlöslich in Äther und Petroläther. Schmp. $158-159^\circ$.

$C_{14}H_{13}O_2P$ (244.2) Ber. P 12.72 Gef. P 12.87

P.P-Diphenyl-benzphosphid (II): Wie zuvor beschrieben, wird aus $\frac{1}{20}$ Mol $NaP(C_6H_5)_2$ und 7 g Benzoylchlorid ein öriger Rückstand erhalten, der nach Destillation i. Vak. kristallin erstarrt. Sdp._{2.5} $199-201^\circ$; Schmp. $68-81^\circ$. Ausb. 8.5 g (58.6 % d. Th.). II ist intensiv gelb, es löst sich in Alkohol und Benzol gut, weniger gut in Äther, nicht aber in Petroläther und Wasser.

$C_{19}H_{15}OP$ (290.3) Ber. C 78.62 H 5.21 P 10.64

Gef. C 78.90 H 5.33 P 10.50 Mol.-Gew. 270¹⁷⁾

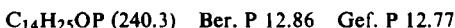
a) **Spaltung von II mit Natronlauge:** Eine kleine Menge von II wird mit verd. Natronlauge etwa 1 Stde. gekocht und danach das auf der währ. Lösung schwimmende gelbe Öl mit Äther

¹⁶⁾ Weitere Untersuchungen sind im Gange, die Ergebnisse werden später beschrieben.

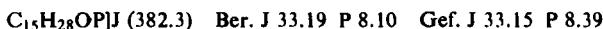
¹⁷⁾ Kryoskop. nach BECKMANN in Benzol.

extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wird das *Diphenylphosphin* in Äthanol gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem NiBr_2 als Komplex der Zusammensetzung $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}\}_2\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ ¹²⁾, Zers.-P. 175°, identifiziert.

P.P-Dicyclohexyl-acetophosphid (III): Zu einer Lösung von 3.9 g *Acetylchlorid* in 100 ccm Dioxan werden unter kräftigem Rühren aus einem SCHLENK-Gefäß über einen Krümmer allmählich 10.2 g festes $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ gegeben. Unter Erwärmung scheidet sich sofort Lithiumchlorid aus. Das Reaktionsgefäß wird mit Leitungswasser gekühlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird zunächst der Äther und danach das Reaktionsprodukt i. Vak. abdestilliert. III stellt eine hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die sich an der Luft langsam zersetzt. Sdp.₂ 122–128°; Ausb. 10.0 g (85 % d. Th.). III löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

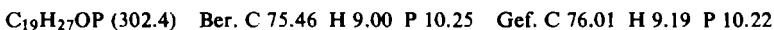


a) $[\text{CH}_3\text{CO}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]\text{J}^\ominus$: III wird in Äther gelöst und ein Überschuß von *Methyljodid* zugegeben. Nach anfänglicher Trübung kristallisiert das Phosphoniumsalz in farblosen Nadeln aus. Schmp. 127°. Die Verbindung wird durch Wasser allmählich zersetzt.

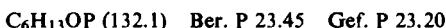


b) Spaltung des Phosphoniumjodides mit Natronlauge: $\text{CH}_3\text{CO}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{J}^\ominus$ wird in verd. Natronlauge gelöst, mit Äther überschichtet und einige Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen der äther. Schicht und Zugabe von Methyljodid entsteht aus dem gebildeten $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}$ das $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}]^{\oplus}\text{J}^\ominus$, welches aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird. Schmp. 218–219°, Misch-Schmp. ohne Depression.

P.P-Dicyclohexyl-benzphosphid (IV): Analog III entsteht aus 7 g *Benzoylchlorid* und 10.2 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids und Einengen der Lösung ein gelbes Öl. Es wird i. Vak. destilliert, wobei IV zwischen 185 und 189°/2 Torr übergeht und nach kurzer Zeit kristallin erstarrt. Ausb. 13.8 g (91.5 % d. Th.); Schmp. 75°. IV besitzt die gleichen Eigenschaften wie I und II.



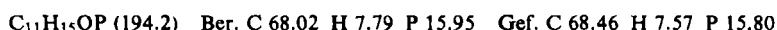
P.P-Diäthyl-acetphosphid (V): Einer Lösung von 7.8 g *Acetylchlorid* in Äther läßt man eine äther. Lösung von 9.6 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zutropfen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, während gleichzeitig Lithiumchlorid entsteht. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der farblose Rückstand bei Normaldruck destilliert, wobei V zwischen 165 und 170° übergeht. Ausb. 9.3 g (70.5 % d. Th.). V besitzt die gleichen Eigenschaften wie III.



a) $\text{CH}_3\text{CO}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}^\ominus$: Wie bei III unter a) entsteht aus V und *Methyljodid* in Dioxan ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Er wird zweimal aus Alkohol und Äther umgefällt. Schmp. 122°. Das *Phosphoniumjodid* ist stark hygroskopisch.



P.P-Diäthyl-benzphosphid (VI): Ebenso wie bei V entsteht aus 7 g *Benzoylchlorid* und 4.8 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther nach der üblichen Aufarbeitung ein gelbes Öl. Es wird i. Vak. destilliert, wobei VI bei 98–100°/2 Torr übergeht. Das unangenehm riechende gelbe Öl ist luftempfindlich und löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausb. 4.9 g (50 % d. Th.).



a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}^\ominus$: Aus VI und überschüss. *Methyljodid* entsteht in Dioxan ein schwer kristallisierbares Öl. Nach Ausfrieren des Dioxans im Kühlschrank kristallisiert

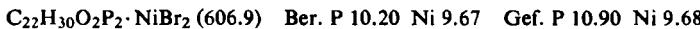
auch das *Phosphoniumjodid* mit aus. Es wird nach Aufstauen des Dioxans abfiltriert und zweimal aus Aceton und Äther umgefällt. Die Verbindung ist hygroskopisch. Schmp. 68°.



b) *Reaktion von VI mit Phenylhydrazin:* VI wird in Alkohol gelöst und die entsprechende Menge Phenylhydrazin (Mol.-Verh. 1:1) zugegeben. Nach Animpfen mit einigen Tropfen Eisessig entsteht ein farbloser Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Es handelt sich um reines *Benzoylphenylhydrazin*. Schmp. 168°, Misch-Schmp. ohne Depression.

Das Filtrat enthält *Diäthylphosphin*, das an seinem charakteristischen Geruch erkannt und mittels Jodwasserstoffsäure als $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2]\text{J}$ ¹⁸⁾ nachgewiesen wird.

c) *Reaktion von VI mit Nickel(II)-bromid:* Einige Gramm VI und überschüss. wasserfreies Nickel(II)-bromid werden in Toluol etwa 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wird heiß über eine G 4-Fritte abfiltriert und auf etwa die Hälfte des Ausgangsvolumens eingengt. Nach dem Abkühlen kristallisiert der Komplex in dunkelroten Säulen aus. Er wird auf einer G 3-Fritte gesammelt, mit wenig Äther gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Der selbst in Äther lösliche Komplex schmilzt bei 179° (Zers.).



Reaktion der Alkali-Phosphorverbindungen mit Phosgen: Die Umsetzungen der Verbindungen des Typs *MePR₂* (*Me* = Li, Na und K; R = C₆H₅, C₆H₁₁ und C₂H₅) mit *Phosgen* verlaufen in allen Fällen unter *Kohlenoxyd*-Entwicklung und Bildung des entsprechenden Diposphins, *R₂P - PR₂*. Es ist hierbei von untergeordneter Bedeutung, welche Reaktionskomponente vorgelegt wird. Im folgenden sollen am Beispiel des LiP(C₆H₁₁)₂ die Bedingungen näher beschrieben werden; sie gelten auch für die anderen Alkali-Phosphorverbindungen. 10.2 g *LiP(C₆H₁₁)₂* werden in Benzol suspendiert und unter kräftigem Rühren mit einer benzolischen Lösung von 2.3 g *Phosgen* tropfenweise versetzt. Das sofort freiwerdende *Kohlenoxyd* wird in einem Gasometer aufgesangen und volumetrisch mit Kupfer(I)-chloridlösung bestimmt.

Die exotherm ablaufende Reaktion führt zur Bildung von Lithiumchlorid und *Tetracyclohexyl-diphosphin*. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids erhält man aus dem Filtrat das Diposphin vom Schmp. 168°, das mittels Schwefels als *Tetracyclohexyl-diphosphindisulfid*¹⁵⁾ vom Schmp. 205° charakterisiert wird.

¹⁸⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959].