

KURT ISSLEIB, KRIEMHILD KRECH und KLAUS GRUBER

Reaktionen primärer und sekundärer Phosphine mit Dihalogenalkanen

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

(Eingegangen am 22. März 1963)

Aliphatische und cycloaliphatische sekundäre Phosphine reagieren mit Dihalogenalkanen unter Bildung der entsprechenden Bis-phosphoniumsalze $R_2HP^+ - [CH_2]_n - PHR_2^+ 2X^-$, aus denen mit Natronlauge die ditertiären Phosphine $R_2P - [CH_2]_n - PR_2$ ($n = 2-6$) leicht darstellbar sind. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bis-phosphoniumsalzen gemischt substituierter ditertiärer Phosphine $RR'HP^+ - [CH_2]_n - PHR'R^+ 2X^-$ führt zu gemischt substituierten ditertiären Phosphinen $RR'P - [CH_2]_n - PR'R$ ($n = 2-6$). Während sich aus $(C_6H_5)_2PH$ und $BrCH_2 \cdot CH_2Br$ über das Bis-phosphoniumsalz durch HBr-Abspaltung Äthylen-bis-[diphenylphosphin] bildet, resultieren bei analoger Reaktion und Verwendung von 1,4- bzw. 1,5-Dihalogenalkanen cyclische Phosphinoxide $(CH_2)_4P(O)C_6H_5$ und $(CH_2)_5P(O)C_6H_5$. Außerdem wird die Darstellung von 1-Cyclohexyl-phospholan bzw. -phosphorinan beschrieben.

Die Quartärsalzbildung primärer, sekundärer und tertiärer Amine ist allgemein mit der der entsprechenden Phosphine vergleichbar. Nur bei Verwendung von Dihalogenalkanen ist sie teilweise unterschiedlich. Während sich beispielsweise bei den Umsetzungen von 1,5-Dibrom-pentan¹⁾ bzw. *o*-Xylylendibromid²⁾ mit primären bzw. sekundären Aminen leicht Bromwasserstoff bei gleichzeitigem Ringschluß abspaltet, resultieren mit primären und sekundären Phosphinen cyclische oder diquartäre Phosphoniumsalze, wobei Bromwasserstoffabspaltung je nach Natur der Ausgangssubstanzen, erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Die Quartärisierungstendenz der Phosphine ermöglicht es vor allem aus Bis-phosphoniumsalzen, wie schon in früheren Mitteilungen³⁾ kurz erwähnt, ditertiäre Phosphine darzustellen. Auf diese relativ einfache Weise lassen sich auch cyclische Phosphine gewinnen. Zur Synthese dieser Verbindungsklassen⁴⁾ können daher an Stelle der bisher verwendeten Alkaliphosphide Me_2PR , $MePR_2$ bzw. $R(Me)P - [CH_2]_n - P(Me)R$ ⁵⁾ unmittelbar primäre, sekundäre und disekundäre Phosphine eingesetzt werden.

1) J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2156 [1908].

2) M. SCHOLTZ und E. WASSERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2304 [1910].

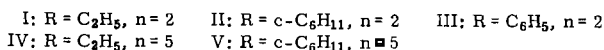
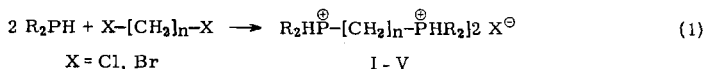
3) K. ISSLEIB und G. DÖLL, Chem. Ber. **94**, 2664 [1961]; K. ISSLEIB und K. L. STANDTKE, ebenda **96**, 279 [1963]; K. ISSLEIB und G. DÖLL, ebenda **96**, 1544 [1963].

4) K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959]; K. ISSLEIB und S. HÄUSLER, Chem. Ber. **94**, 113 [1961]; daselbst weitere Lit. Zit. über diese Verbindungen.

5) K. ISSLEIB, Z. Chem. **2**, 163 [1962].

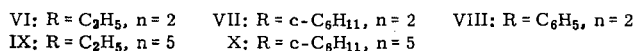
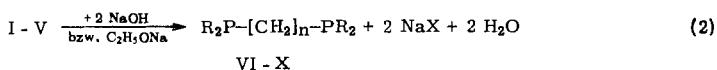
DITERTIÄRE PHOSPHINE

Sekundäre Phosphine reagieren mit Dihalogenalkanen entsprechend der Gleichung

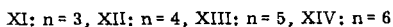


unter Bildung der Bis-phosphoniumsalze I–V. Während die Umsetzung nach Gl. 1 allgemein für sekundäre aliphatische sowie cycloaliphatische Phosphine auch bei Verwendung von 1,3-, 1,4- bzw. 1,6-Dihalogenalkanen zutrifft⁶⁾, tritt eine analoge Reaktion sekundärer aromatischer Phosphine, hier Diphenylphosphin, nur mit 1,2-Dibromäthan ein und der Einsatz von 1,4- bzw. 1,5-Dihalogenalkanen führt zu cyclischen Phosphoniumsalzen. Für die Darstellung von I–V erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktionskomponenten ohne Lösungsmittel umzusetzen und an Stelle der Dichlor- die Dibromalkane zu verwenden. In Lösungsmitteln wie Äthanol oder Isopropylalkohol erfolgt die Diquartärsalzbildung langsam und ist, wie allgemein bekannt, bei Verwendung der Dichloralkane erschwert. So reagiert beispielsweise Cyclohexylphosphin wohl mit 1,4-Dibrom- nicht aber mit 1,4-Dichlorbutan.

Aus I–V lassen sich nach Behandeln mit Natronlauge bzw. Natriumäthylat unter Halogenwasserstoff-Abspaltung gemäß



die ditertiären Phosphine VI–X gewinnen. Diese relativ leicht erfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff ermöglicht auch die Synthese gemischter ditertiärer Phosphine. Die früher^{3,7)} beschriebenen Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel $RR'H^{\oplus}P-[CH_2]_n-P^{\oplus}HR'R] 2 J^{\ominus}$ liefern daher analog Gl. 2 die entsprechenden ditertiären Phosphine. Als Beispiel sei die Darstellung folgender Vertreter genannt:



Zur Charakterisierung von VI–XV dienen im allgemeinen Additions- und Quar-
tarisierungsreaktionen, von denen nur einige erwähnt werden sollen. So reagieren VI,
VII, IX⁴⁾ und X⁴⁾ mit 2 Moll. Schwefelkohlenstoff unter Bildung der entsprechenden
CS₂-Addukte und mit Jodwasserstoff entsteht beispielsweise aus VI Äthylen-bis-
[diäthylphosphoniumjodid]⁸⁾. Die Addition von Schwefel an VI–XV führt zu Bis-

⁶⁾ Diese Phosphoniumsalze und die hieraus darstellbaren ditert. Phosphine werden im Zusammenhang mit komplexchemischen Studien näher beschrieben.

⁷⁾ K. ISSLEIB und F. KRECH, Chem. Ber. 94, 2656 [1961].

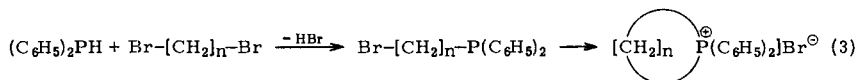
⁸⁾ C. E. WYMORE und J. C. BAILAR, J. inorg. nucl. Chem. 14, 42 [1960].

P-sulfiden, deren verschiedenen substituierte Vertreter *asymm.* Phosphoratome aufweisen. Ob die Verbindungen der angegebenen Schmp. der *meso*- oder der *racem*-Form zuzuordnen sind, wird sich erst nach Trennung der optischen Isomeren in späteren Untersuchungen entscheiden lassen. VI–XV werden an der Luft oxydiert und verhalten sich gegenüber Schwermetallsalzen als 2-zählige Komplexligenanden^{6, 7}.

Nachdem ditertiäre Phosphine $R_2P-[CH_2]_n-PR_2$ mit $n = 2-6$ sowie $n > 6$, entweder durch Einsatz sekundärer Phosphine oder der Alkali-phosphide $MePR_2$ nunmehr relativ mühelos zugänglich sind, versuchten wir die Analoga mit $n = 1$ (hiervon ist nur Methylbis-[diphenyl-phosphin]⁴) bekannt) darzustellen. Die Umsetzung von Diäthyl- bzw. Dicyclohexylphosphin mit Dibrom- bzw. Dijodmethan führte aber nicht zu den erwarteten Bis-phosphoniumsalzen, (aus denen die ditertiären Phosphine $R_2P-CH_2-PR_2$ [$R = C_2H_5$ oder $c-C_6H_{11}$] erhältlich sein sollten), sondern zu mehreren P-haltigen Reaktionsprodukten uneinheitlicher Zusammensetzung. Der Reaktionsverlauf wird z. Z. noch untersucht.

PHOSPHOR-HETEROCYCLLEN

Die gegenüber sekundären aliphatischen und cycloaliphatischen Phosphinen unterschiedliche Quartärsalzbildung sekundärer aromatischer Phosphine mit Dihalogalkanen $Hal-[CH_2]_n-Hal$ ($n > 2$) führt u. a. zu cyclischen Phosphoniumsalzen. Aus Diphenylphosphin und 1.4-Dibrom-butan bzw. 1.5-Dibrom-pentan entstehen zunächst unter Bromwasserstoffabspaltung ω -Halogen-alkan-diphenylphosphine, die leicht durch innermolekulare Salzbildung gemäß



XVI: $n = 4$ XVII: $n = 5$

XVI und XVII bilden. Als Ursache dieses Reaktionsverlaufes, der gleichermaßen für andere sekundäre aromatische Phosphine zutrifft, ist die infolge Mesomerie der aromatischen Reste bedingte Polarisierung der P–H-Bindung anzusehen. XVI und XVII bildeten sich auch, als an Stelle von $(C_6H_5)_2PH$ Kalium-diphenylphosphid eingesetzt wurde⁵). Aus XVI und XVII lassen sich mittels Silberoxid oder Natronlauge bei gleichzeitiger Abspaltung eines Phenylrestes⁹, 1-Phenyl-phospholan-1-oxid (XVIII) und 1-Phenyl-phosphorinan-1-oxid (XIX) gewinnen. XVIII und XIX zeigen, wie auch andere cyclische Phosphinoxide¹⁰, bei der Bildung von Mono- und Polycarbodiimiden aus Iso- bzw. Diisocyanaten die gleichen katalytischen Eigenschaften¹¹). Die Wechselwirkung von $(C_6H_5)_2PH$ mit 1.3-Dibrom-propan bzw. 1.6-Dibrom-hexan und die anschließende Spaltung der Reaktionsprodukte verläuft unter Bildung kettenförmiger Polymerer¹²).

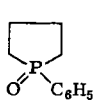
⁹) Bei verschieden substituierten Phosphoniumhydroxiden spaltet sich der jeweils elektro-negativere Rest ab. L. HORNER und Mitarbb., Chem. Ber. **91**, 52 [1958], daselbst weitere Lit. Zit.

¹⁰) E. J. DU PONT DE NEMOURS & Co. (Wm. B. McCORMACK), Amer. Pat. 2663 736-9 [1953]; C. A. **49**, 7602 [1955].

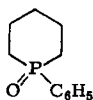
¹¹) T. W. CAMPBELL und J. J. MONAGLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1493 [1962]; T. W. CAMPBELL, J. J. MONAGLE und V. S. FOLDI, ebenda, S. 3673; W. NEUMANN und P. FISCHER, Angew. Chem. **74**, 801 [1962]; daselbst weitere Lit. Zit.

¹²) Nähere Einzelheiten hierüber werden später mitgeteilt.

Cyclische Phosphine entstehen ferner aus primären aliphatischen und cycloaliphatischen Phosphinen mit zur Ringbildung geeigneten Dihalogenalkanen. So liefert beispielsweise $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ mit 1.4-Dibrom-butan bzw. 1.5-Dibrom-pentan die



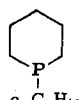
XVIII



XIX



XX



XXI

entsprechenden cyclischen Phosphoniumsalze, die mit Natronlauge bzw. Natriumäthylat zu 1-Cyclohexyl-phospholan (XX) und -phosphorinan (XXI)¹³⁾ zersetzt werden. Die Reaktion verläuft wie in Gl. 3, aber die Primärreaktion erfolgt erst bei höheren Temperaturen; bei Verwendung von Dichloralkanen bleibt die Umsetzung aus.

Wie orientierende Versuche mit Butylphosphin zeigten, ist diese Reaktion allgemein für primäre aliphatische Phosphine, die einen für die Umsetzung günstigen Sdp. besitzen, anwendbar¹²⁾. Infolge des niedrigen Sdp. von Äthylphosphin sind analoge Umsetzungen im Bombenrohr oder unter anderen hierfür geeigneten Bedingungen geplant.

Abweichend verhält sich Phenylphosphin, weil infolge der relativ leicht erfolgenden Abspaltung von Bromwasserstoff begünstigt polymere Verbindungen entstehen. Letztere bilden sich auch bei Umsetzungen primärer aliphatischer sowie cycloaliphatischer Phosphine mit 1.3-Dibrom-propan bzw. 1.6-Dibrom-hexan¹²⁾, wie dies schon bei Verwendung der Alkali-phosphide Li_2PR beobachtet wurde¹³⁾. XX und XXI zeigen die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors¹³⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen werden unter Argon und in hierfür geeigneten Apparaturen durchgeführt¹⁴⁾. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach bekannten Verfahren gereinigt bzw. getrocknet.

Bis-phosphoniumsalze $\text{R}_2\text{HP}^{\oplus}-[\text{CH}_2]_n-\text{PHR}_2^{\oplus} 2\text{X}^{\ominus}$ (I–V): Das jeweilige *sek. Phosphin* und das *Dihalogalkan* werden ohne Lösungsmittel solange unter Rückfluß gekocht bis eine einheitliche Lösung vorliegt. Während des Abkühlens entstehen farblose Kristalle, die in der Regel äußerst hygroskopisch sind. Die Phosphoniumsalze I–V werden ohne Umkristallisation zur Spaltung eingesetzt.

Bis-phosphoniumsalze $\text{RR}'\text{HP}^{\oplus}-[\text{CH}_2]_n-\text{PHR}'\text{R}'^{\oplus} 2\text{J}^{\ominus}$: Das jeweilige *disek. Phosphin* $\text{RHP}-[\text{CH}_2]_n-\text{PHR}$ wird mit der entspr. Menge *Methyl-* bzw. *Äthyljodid* in Äther umgesetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß kristallisiert das *Bis-phosphoniumsalz* während des Abkühlens aus. Es wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man kann auch das Reaktionsgemisch sofort mit Natronlauge behandeln.

Ditert. Phosphine $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PR}_2$ bzw. $\text{RR}'\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PR}'\text{R}$ (VI–XV): Das jeweilige *Bis-phosphoniumsalz* wird in Wasser gelöst und mit $2n\text{ NaOH}$ bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zugabe von Äther wird kurz unter Rückfluß gekocht, die Ätherphase abgetrennt und die wäßr. Lösung nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Ätherlösungen erhält man VI–XV durch Vak.-Destillation.

¹³⁾ K. ISSLEIB und S. HÄUSLER, Chem. Ber. **94**, 113 [1961].

¹⁴⁾ G. THOMAS, Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur **85**, 567 [1961].

Äthylen-bis-[diäthyl-phosphoniumbromid] (I): Aus 9.0 g $(C_2H_5)_2PH$ und 9.2 g 1.2-Dibrom-äthan entstehen 17.0 g (93 % d. Th.) I; Zers.-P. 85°.

$C_{10}H_{26}Br_2P_2$ (368.1) Ber. Br 43.42 Gef. Br 44.70

Äthylen-bis-[diäthyl-phosphin] (VI): Aus 17 g I entstehen 5 g (53 % d. Th.) VI; Sdp. 250—255°.

$C_{10}H_{24}P_2$ (206.2) Ber. P 30.03 Gef. P 30.09

CS₂-Addukt von VI: Aus VI und Schwefelkohlenstoff in Äther. Rote Kristalle vom Schmp. 102—105°.

Bis-P-sulfid von VI: 2.0 g VI werden mit 0.6 g Schwefel in 10 ccm Benzol umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand 2 mal aus Aceton umkristallisiert, mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.0 g (80 % d. Th.); Schmp. 84—85°.

$C_{10}H_{24}P_2S_2$ (270.3) Ber. P 22.93 S 23.72 Gef. P 22.90 S 23.61

Äthylen-bis-[dicyclohexyl-phosphin] (VII): Das aus 11 g $(c-C_6H_{11})_2PH$ und 6 g 1.2-Dibrom-äthan gebildete Bis-phosphoniumsalz II wird mit Natronlauge behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man farblose Kristalle. Ausb. 10 g (86 % d. Th.); Schmp. 96—97°. VII löst sich gut in Äther, Benzol, Äthanol und anderen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

$C_{26}H_{48}P_2$ (422.6) Ber. P 14.66 Gef. P 14.95

CS₂-Addukt von VII: Aus VII und Schwefelkohlenstoff in Äther. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 99—100°.

Bis-P-sulfid von VII: Wie oben aus 1.0 g VII und 0.2 g Schwefel in 10 ccm Benzol. Ausb. 1.0 g (84 % d. Th.); Schmp. 195—197°. Das Disulfid löst sich gut in Aceton, Benzol und Methanol, schwer in Schwefelkohlenstoff.

$C_{26}H_{48}P_2S_2$ (486.7) Ber. P 12.73 S 13.17 Gef. P 12.84 S 13.00

Äthylen-bis-[diphenyl-phosphin] (VIII): 10 g $(C_6H_5)_2PH$ und 5 g 1.2-Dibrom-äthan werden auf etwa 100° erhitzt. Das Bis-phosphoniumsalz III wird wie üblich mit Natronlauge behandelt, die wäsr. Lösung 3 mal mit je 50 ccm Benzol gekocht und die Benzolschichten abgetrennt. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 8 g (76 % d. Th.); Schmp. 161—163°⁴). VIII liefert mit Schwefel das entspr. Bis-P-sulfid; Schmp. 198—200° aus Aceton.

Pentamethylen-bis-[diäthyl-phosphoniumbromid] (IV): Aus 5.0 g $(C_2H_5)_2PH$ und 6.2 g 1.5-Dibrom-pentan erhält man 9.0 g (82 % d. Th.) IV; Zers.-P. 222—224°.

$C_{13}H_{32}Br_2P_2$ (410.1) Ber. Br 38.96 Gef. Br 39.01

Pentamethylen-bis-[diäthyl-phosphin] (IX): 7.5 g IV ergeben 3.5 g (70 % d. Th.) IX; Sdp.₄ 143°⁴).

Pentamethylen-bis-[dicyclohexyl-phosphin] (X): Das aus 11 g $(c-C_6H_{11})_2PH$ und 8 g 1.5-Dibrom-pentan bereitete Bis-phosphoniumsalz V liefert 9 g (71 % d. Th.) X; Schmp. 63°⁴).

Trimethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphin] (XI): Aus 22 g Trimethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid] erhält man 8 g (70 % d. Th.) XI; Sdp.₄₋₅ 199—201°.

$C_{17}H_{22}P_2$ (288.3) Ber. P 21.49 Gef. P 21.30

Bis-P-sulfid von XI: 1.5 g XI werden in 15 ccm Benzol gelöst und mit 0.3 g Schwefel versetzt. Nach kurzem Rückflußkochen wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (22 % d. Th.); Schmp. 126—129°.

$C_{17}H_{22}P_2S_2$ (352.4) Ber. P 17.58 S 18.20 Gef. P 17.50 S 18.57

Tetramethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphin] (XII): Aus 9.0 g *Tetramethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid]* entstehen 3.4 g *XII* (71% d. Th.); Sdp.₄₋₅ 218–220°, Schmp. 40°.

$C_{18}H_{24}P_2$ (302.3) Ber. P 20.50 Gef. P 20.31

Bis-P-sulfid von XII: Wie zuvor werden aus 1.50 g *XII* und 0.26 g Schwefel in 20 ccm Benzol nach üblicher Aufarbeitung 1.50 g öliges Rohprodukt (83% d. Th.) erhalten. Das *Bis-P-sulfid* wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 138–141°.

$C_{18}H_{24}P_2S_2$ (366.4) Ber. P 16.91 S 17.50 Gef. P 17.20 S 17.90

Pentamethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphin] (XIII): 16 g *Pentamethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid]* ergeben 6 g (68% d. Th.) *XIII*; Sdp.₆₋₇ 257–258°.

$C_{19}H_{26}P_2$ (316.3) Ber. P 19.58 Gef. P 19.30

Hexamethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphin] (XIV): Aus 18.0 g *Hexamethylen-bis-[methyl-phenyl-phosphoniumjodid]* entstehen 7.5 g (75% d. Th.) *XIV*; Sdp.₂₋₃ 205°, Schmp. ab 45°.

$C_{20}H_{28}P_2$ (330.3) Ber. P 18.75 Gef. P 19.01

Bis-P-sulfid von XIV: 1.40 g *XIV* und 0.25 g Schwefel werden in 20 ccm Benzol umgesetzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 130–150°.

$C_{20}H_{28}P_2S_2$ (394.5) Ber. P 15.71 S 16.25 Gef. P 15.40 S 16.60

Tetramethylen-bis-[äthyl-phenyl-phosphin] (XV): Aus 17.5 g *Tetramethylen-bis-[äthyl-phenyl-phosphoniumjodid]* erhält man 6.0 g (61% d. Th.) *XV*; Sdp.₄ 225–230°⁷⁾.

1.1-Diphenyl-phospholaniumbromid (XVI): 22.0 g (C_6H_5)₂PH und 26.0 g *1.4-Dibrom-butan* werden in 100 ccm absol. Äthanol 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Äthanols i. Vak. versetzt man den öligen Rückstand mit 50 ccm Aceton und hält die Acetonlösung mehrere Tage im Kühlschrank bei –30°. *XVI* kristallisiert in farblosen Nadeln aus. Sie werden aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 7.7 g (24% d. Th.); Schmp. 162°.

$C_{16}H_{18}BrP$ (321.2) Ber. Br 24.89 P 9.67 Gef. Br 24.88 P 9.58

1.1-Diphenyl-phospholaniumjodid: Wird obige Umsetzung in Anwesenheit von KJ durchgeführt, so entsteht das entspr. *Phosphoniumjodid*; Schmp. 163°.

$C_{16}H_{18}JP$ (368.2) Ber. J 34.47 P 8.43 Gef. J 34.56 P 8.59

Diphenyl-pentamethylenphosphoniumbromid (XVII): Analog der Darstellung von *XVI* aus 14.5 g (C_6H_5)₂PH, 19.0 g *1.5-Dibrom-pentan* in 150 ccm Äthanol. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 7.7 g *XVII* (28% d. Th.); Schmp. 246°.

$C_{17}H_{20}BrP$ (335.2) Ber. Br 23.84 P 9.26 Gef. Br 23.62 P 9.19

1-Phenyl-phospholan-1-oxid (XVIII): 6 g *XVI* werden in 80 ccm Wasser gelöst und mit überschüss., frisch gefälltem Silberoxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird so lange unter Rückfluß gekocht (3–4 Stdn.), bis die Lösung bromidfrei ist. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte wird die Lösung eingeeengt und *XVIII* i. Vak. destilliert. Ausb. 2 g (60% d. Th.); Sdp.₃ 176–180°.

$C_{10}H_{13}OP$ (180.2) Ber. P 17.22 Gef. P 17.26

1-Phenyl-phosphorinan-1-oxid (XIX): Aus 5.0 g *XVII* entstehen analog *XVIII* 1.9 g *XIX* (65% d. Th.); Schmp. 128°.

$C_{11}H_{15}OP$ (194.2) Ber. P 15.98 Gef. P 16.06

1-Cyclohexyl-phospholan (XX): 10.0 g *c-C₆H₁₁PH₂* und 10.0 g *1.4-Dibrom-butan* werden in 50 ccm Äthanol 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Äthanols wird

der Rückstand nach allgemeiner Vorschrift (vgl. VI—XV) mittels *Natriumäthylats* zu *XX* aufgearbeitet. Ausb. 2.3 g (32% d. Th.); Sdp.₃ 90°¹³⁾. Aus *XX* und *CH₃J* entsteht *1-Cyclohexyl-1-methyl-phospholanijodid*, Schmp. 243°.

1-Cyclohexyl-phosphorinan (XXI): 10 g *c-C₆H₁₁PH₂* und 10 g *1.5-Dibrom-pentan* werden im Ölbad auf 130° erwärmt, wobei unter heftiger Reaktion Bromwasserstoff entsteht und *Cyclohexyl-pentamethylenphosphoniumbromid* auskristallisiert. Es wird mit 2*n* *NaOH* zersetzt und das Reaktionsgemisch wie üblich zu *XXI* aufgearbeitet. Ausb. 9 g (57% d. Th.); Sdp.₂ 112°¹³⁾. Aus *XXI* und *Schwefel* entsteht das entspr. *Bis-P-sulfid*, Schmp. 152—153°.

Umsetzung von c-C₆H₁₁PH₂ mit 1.3-Dibrom-propan bzw. 1.6-Dibrom-hexan: Entspr. *XXI* erhält man aus den Reaktionskomponenten unter Bromwasserstoffentwicklung ölige *Phosphoniumsalze*, die nach Behandeln mit *Natronlauge* und üblicher Aufarbeitung harzige bzw. gelartige, in Äther, Benzol und Wasser unlösliche Reaktionsprodukte liefern.
