

butylat-Lösung gegeben, die aus 3 g (0.13 Mol) Natrium und 125 ccm *n*-Butanol bereitet war. Dabei schied sich Kochsalz aus, das abfiltriert wurde. Bei der Fraktionierung wurden 20 g (63% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 166–167° erhalten, die sich als Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal erwies.

$C_{18}H_{38}O_4$ (318.5) Ber. C 67.88 H 12.03 Gef. C 67.97 H 12.10

2.3-Dimethoxy-1.4-dioxan (XII): 16 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurden in 50 ccm trockenem Toluol gelöst und tropfenweise zu einer heißen Lösung von 6 g (0.26 Mol) Natrium in 50 ccm Glykol gegeben. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Fraktionierung i.Vak. gingen 5 g (33.8% d.Th.) 2.3-Dimethoxy-1.4-dioxan als farblose Flüssigkeit bei 78–81°/12 Torr über.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 Gef. C 48.51, 48.80 H 8.16, 8.15

Glyoxal-bis-äthylen-acetal: 16 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurden mit 13 g (0.21 Mol) Glykol auf 150° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr abgespalten wurde. Beim Abkühlen kristallisierten feine, farblose Nadeln aus, die, aus Methanol umkristallisiert, unscharf bei 113–129° schmolzen; Ausb. 2.5 g (17.1% d.Th.).

Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnten wir das eine Isomere des Glyoxal-bis-äthylen-acetals vom Schmp. 134.5° und daneben das eutektische Gemisch vom Schmp. 87° isolieren.

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 48.72 H 6.83

Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dipropyl-acetal: Zu einer Natriummethylat-Lösung aus 4 g (0.175 Mol) Natrium und 75 ccm absol. Methanol ließ man in der Siedehitze unter Rühren 18 g (0.085 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan zutropfen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wurde das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert und das Methanol i.Vak. abdestilliert. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde vom Natriummethylat abgetrennt, der Äther abgedampft und der Rückstand i.Vak. fraktioniert. Dabei gingen bei 85–89.5°/10 Torr 12.8 g (74.2% d.Th.) gemischtes Acetal über.

$C_{10}H_{22}O_4$ (206.3) Ber. C 58.22 H 10.75 Gef. C 57.85 H 10.08

Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dibutyl-acetal: Wie oben aus einer Natriummethylatlösung (5 g (0.22 Mol) Natrium und 75 ccm absol. Methanol) 24.3 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dibutoxy-äthan durch 1stdg. Kochen. Bei der Vak.-Destillation gingen 15 g (64% d.Th.) gemischtes Acetal bei 113–115°/10 Torr als farblose Flüssigkeit über.

$C_{12}H_{26}O_4$ (234.3) Ber. C 61.50 H 11.18 Gef. C 61.20 H 11.01

143. Norbert Kreutzkamp: Über die Darstellung von Monolithiumphosphid und seine Umsetzung zu primären aliphatischen Phosphinen

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 5. April 1954)

Phenyllithium läßt sich in ätherischer Lösung mit Phosphorwasserstoff im Überschuß zu Monolithiumphosphid umsetzen. Aliphatische Alkylhalogenide reagieren in indifferenten Lösungsmitteln mit überschüssigem Monolithiumphosphid zu primären Phosphinen; dargestellt wurden Äthyl-, *n*-Propyl-, *i*-Butyl- und Benzylphosphin.

Die Darstellung primärer aliphatischer Phosphine aus Alkylhalogeniden und Monoalkaliphosphiden ist der klassischen Phosphoniumjodid-Methode A. W. Hofmanns wegen der bedeutend höheren Ausbeuten überlegen. Allerdings

sind die benötigten Monoalkaliphosphide nur schwierig in reiner Form zu gewinnen, da sich bei ihrer Synthese aus Alkalimetall und Phosphorwasserstoff in flüssigem Ammoniak Alkaliamide und infolge weitergehender Substitution Di- und Trialkaliphosphide als unerwünschte Nebenprodukte bilden können. H. Albers und W. Schuler¹⁾ konnten dagegen zeigen, daß sich aus Triphenylmethyl-natrium und Phosphorwasserstoff reines Mononatriumphosphid gewinnen läßt, das mit Äthylbromid zu Äthylphosphin umgesetzt werden kann. Zur Darstellung primärer Phosphine in präparativem Umfang ist diese Methode jedoch nicht besonders gut geeignet, da sowohl die Darstellung als auch die Umsetzung des Triphenylmethyl-natriums wegen der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit relativ umständlich ist.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Alkyl-cadmium-Verbindungen wurde festgestellt, daß sich Phenyllithium in ätherischer Lösung fast quantitativ zu reinem Monolithiumphosphid umsetzt, wenn man dafür sorgt, daß in der Reaktionslösung stets Phosphorwasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Das so gewonnene Monolithiumphosphid ist ein weißes, lockeres Pulver, das an der Luft nur dann selbstentzündlich ist, wenn der zur Darstellung verwendete Phosphorwasserstoff nicht sorgfältig von Diphosphin befreit wurde. Durch Wasser wird es unter Bildung von Lithiumhydroxyd und Phosphin zersetzt; gegen Luftfeuchtigkeit ist es relativ beständig, da sich an der Oberfläche eine Schicht von Lithiumhydroxyd bzw. -carbonat auszubilden scheint, die es gegen weitere Einwirkung schützt.

Zur Darstellung primärer Phosphine wurde überschüssiges Monolithiumphosphid in einem indifferenten Lösungsmittel suspendiert und das Alkylhalogenid langsam tropfenweise hinzugefügt. Ein Überschuß an Monolithiumphosphid war besonders beim reaktionsfähigen Benzylchlorid wichtig, um weitere Substitution des gebildeten primären Phosphins zu vermeiden. Die Lösungsmittel wurden hinsichtlich ihrer Siedepunkte so gewählt, daß sich das gebildete Phosphin ohne Schwierigkeit durch Destillation abtrennen ließ; verwendet wurden Äther, Benzol und Toluol. Bei den vier dargestellten Phosphinen wurden Ausbeuten zwischen 65 und 75 % d. Th., bezogen auf Alkylhalogenid, erhalten.

Untersuchungen über die Umsetzung von Monolithiumphosphid mit Säurechloriden, die äußerst heftig verläuft, sowie über die Reaktion mit Arylhalogeniden, von denen nur die Jodide befriedigend zu reagieren scheinen, sind im Gange und sollen demnächst veröffentlicht werden.

Beschreibung der Versuche

Monolithiumphosphid: Der verwendete Phosphorwasserstoff wurde aus Aluminiumphosphid und Schwefelsäure gewonnen, durch Kaliumhydroxyd und Diphosphor-pentoxyd von Diphosphin befreit und in einem Gasometer über gesätt. Natriumchlorid-lösung aufgefangen.

Eine aus 4.8 g Lithium und 48 g Brombenzol in 150 ccm absol. Äther in üblicher Weise dargestellte Lösung von Phenyllithium wurde nach mehrstg. Aufbewahren

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 [1943].

unter Stickstoff vom braunen Bodensatz abgesaugt, in einen graduierten Tropftrichter übergeführt und mit absol. Äther auf 200 ccm aufgefüllt. In einem aliquoten Teil wurde der Gehalt an Phenyllithium nach Zersetzen mit Wasser acidimetrisch gegen Methylrot bestimmt.

2 ccm Lösung verbr. 28.6 ccm 0.1*n*HCl, entspr. einem Gehalt von 0.24 g Phenyllithium. Danach enthielt der Rest der Lösung 23.7 g Phenyllithium.

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurde durch eine abwärts gerichtete Gasverteiler-Fritte in 300 ccm absol. Äther ein lebhafter Strom von über Diphosphor-pentoxyd getrocknetem Phosphorwasserstoff eingeleitet und die Phenyllithium-Lösung langsam hinzutropfen gelassen. Das ausgeschiedene Monolithiumphosphid wurde abgesaugt, mehrmals mit absol. Äther gewaschen, ätherfeucht in einen Vakuumexsiccator übergeführt und der Äther abgesaugt. Die Ausb. betrug 11 g (98% d.Th., bezogen auf Phenyllithium). Zur Analyse wurde Monolithiumphosphid mit Wasser zersetzt, kurz erwärmt und das gebildete Lithiumhydroxyd gegen Methylrot titriert.

LiPH_2 (39.9) Ber. Li 17.38 Gef. Li 17.42, 17.48

Äthylphosphin: Wegen der äußerst leicht eintretenden Oxydation der Phosphine durch Luftsauerstoff wurden alle folgenden Versuche unter Stickstoff durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Alkylhalogenid.

6 g Monolithiumphosphid (0.15 Mol) wurden in 300 ccm trockenem Benzol suspendiert und langsam unter Rühren und sorgfältiger Kühlung mit Eis-Kochsalz 10.9 g Äthylbromid (0.1 Mol) zugesetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurden überschüss. Monolithiumphosphid und ausgeschiedenes Lithiumbromid abgesaugt und das Filtrat über eine 50 cm lange, mit Stahlwendeln gefüllte Kolonne destilliert, wobei als Vorlage eine Kältefalle benutzt wurde. Die zwischen 22° und 32° übergegangene Fraktion ergab bei erneuter Destillation 4.1 g (65% d.Th.) Äthylphosphin vom Sdp.₇₄₈ 25°.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{P}$ (62.1) Ber. P 49.92 Gef. P 49.11

n-Propylphosphin: 6 g Monolithiumphosphid (0.15 Mol) in 300 ccm trockenem Toluol wurden mit 12.3 g *n*-Propylbromid (0.1 Mol) in der bei Äthylphosphin beschriebenen Weise umgesetzt. Aus der zwischen 53° und 57° siedenden Fraktion wurden bei wiederholter Destillation 5.3 g (69% d.Th.) *n*-Propylphosphin, Sdp.₇₅₀ 54°, gewonnen.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{P}$ (76.1) Ber. P 40.72 Gef. P 40.05

i-Butylphosphin: Die Darstellung erfolgte analog zu der des Äthylphosphins aus 6 g Monolithiumphosphid (0.15 Mol) und 13.7 g *i*-Butylbromid (0.1 Mol) in 300 ccm Toluol. Die zwischen 61° und 69° übergegangene Fraktion wurde erneut destilliert und ergab 6.4 g (71% d.Th.) *i*-Butylphosphin vom Sdp.₇₅₃ 63°.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{P}$ (90.1) Ber. P 34.38 Gef. P 33.80

Benzylphosphin: 8 g in 350 ccm absol. Äther suspendiertes Monolithiumphosphid (0.2 Mol) wurden unter lebhaftem Rühren und Kühlung mit Trockeneis-Methanol langsam mit 12.7 g Benzylchlorid (0.1 Mol) versetzt. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur und Absaugen des nicht umgesetzten Monolithiumphosphids wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Bei weiterer Destillation des Rückstandes wurden 9.3 g (75% d.Th.) Benzylphosphin, Sdp.₇₆₀ 180°, erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{P}$ (124.1) Ber. P 24.96 Gef. P 24.13