

## LUDWIG MAIER

Organische Phosphorverbindungen, II<sup>1)</sup>**Darstellung von unsymmetrischen Phosphinsäuren und unsymmetrischen Thiophosphinsäurehalogeniden**

Aus der Monsanto Research S. A., Zürich (Schweiz)

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

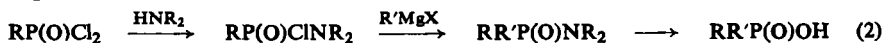
Die Darstellung von Methyläthyl-, Methyl-n-propyl-, Methyl-n-butyl-, Methylphenyl- und Methylbenzylphosphinsäure sowie der entsprechenden Thiophosphinsäurechloride und Thiophosphinsäurebromide wird beschrieben.

## A. UNSYMMETRISCHE PHOSPHINSÄUREN

Über die Darstellung von Phosphinsäuren wurde in der Literatur schon mehrmals berichtet<sup>2,3)</sup>. Bisher sind aber nur wenige Methoden zur Darstellung von unsymm. Phosphinsäuren bekannt geworden<sup>2)</sup>. DAWSON und Mitarb.<sup>4)</sup> erhielten Methylalkylphosphinsäuren, insbesondere solche mit höheren Alkylgruppen (Isobutyl, n-Pentyl und Cyclohexyl), durch Reaktion von Alkylmagnesiumchlorid mit Methylphosphonsäuredifluorid und anschließende Hydrolyse der Alkylmethylphosphinsäurefluoride:



Die Monosubstitution ist auf eine herabgesetzte Reaktionsfähigkeit der P–F-Bindung zurückzuführen, da Alkylphosphonsäuredichloride bei dieser Reaktion in der Regel tertiäre Phosphinoxyde geben. Eine Ausnahme bildet lediglich das tert.-Butylphosphonsäuredichlorid, das mit tert.-Butylmagnesiumchlorid<sup>5)</sup> und Isopropylmagnesiumchlorid<sup>6)</sup> nach der Hydrolyse ebenfalls Dialkylphosphinsäuren liefert. Die Einfachsubstitution wurde in diesem Fall sterischer Hinderung zugeschrieben. Wird jedoch ein Chloratom in den Alkylphosphonsäuredichloriden durch eine sek. Aminogruppe blockiert und so dem Angriff der Grignard-Verbindung entzogen, dann können nach Gl. (2) auch Phosphinsäuren mit unverzweigten Alkylgruppen erhalten werden<sup>6)</sup>.



<sup>1)</sup> I. Mitteil.: L. MAIER, Chem. Ber. **94**, 3043 [1961], vorstehend.

<sup>2)</sup> G. M. KOSOLAPOFF, *Organo-phosphorus Compounds*, S. 121–143, Wiley & Sons, New York 1950.

<sup>3)</sup> P. J. CHRISTEN und L. M. VAN DER LINDE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 543 [1959], und frühere darin referierte Literatur.

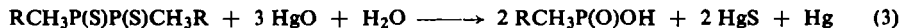
<sup>4)</sup> T. P. DAWSON und K. C. KENNARD, *J. org. Chemistry* **22**, 1671 [1957]; frühere Literatur siehe Ref. 2.

<sup>5)</sup> P. C. CROFTS und F. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3379 [1953].

<sup>6)</sup> P. C. CROFTS und I. S. FOX, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 2995.

Die Isolierung der reinen Phosphinsäuren ist aber langwierig, und die Ausbeuten sind gering. KUCHEN veröffentlichte kürzlich eine elegante Methode zur Herstellung symm. Phosphinsäuren durch Behandlung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit Quecksilberoxyd<sup>7)</sup>.

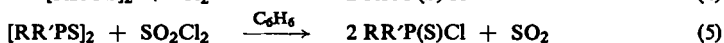
Wir haben gefunden, daß man nach dieser Methode auch unsymm. Phosphinsäuren mit guten Ausbeuten erhält, wenn man asymm. Diphosphindisulfide<sup>1)</sup> mit Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung umsetzt:



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Phosphinsäureanhydride, die mit Wasser zu den entsprechenden Phosphinsäuren hydrolysiert werden. Nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers und Quecksilbersulfids und Abdestillieren des Benzols erhält man die unsymm. Phosphinsäuren durch Destillation oder durch Umkristallisation in reiner Form (Tab. 1).

#### B. THIOPHOSPHINSÄURECHLORIDE

Dialkylthiophosphinsäurechloride lassen sich durch Anlagerung von Schwefel an sekundäre Chlorphosphine<sup>8)</sup> oder durch Reaktion des Komplexes  $[\text{R}_2\text{PCl}_2]^\oplus[\text{AlCl}_4]^\ominus$  mit Schwefel, Arsensulfid, Antimonsulfid usw. in Gegenwart von getrocknetem Kaliumchlorid (zum Abfangen des freigesetzten Aluminiums) darstellen<sup>9)</sup>. Die Ausbeute beträgt im letzteren Fall etwa 50%. Wie wir fanden, erhält man unsymm. Thiophosphinsäurechloride besonders einfach, wenn man Dialkyldiphosphindisulfide<sup>1)</sup> mit der theoretischen Menge Chlor, Sulfurylchlorid<sup>10)</sup>, Quecksilber(I)-chlorid oder Schwefeldichlorid unter milden Bedingungen nach den Gl. (4), (5), (6) und (7) umsetzt (Tab. 2):



H. REINHARDT und Mitarbb.<sup>11)</sup> berichteten, daß Tetramethyldiphosphindisulfid mit Chlor zum Methylphosphortetrachlorid abgebaut wird:



Diese Reaktion tritt aber offensichtlich nur unter drastischen Bedingungen und mit einem Überschuß von Chlor ein.

Bei der Umsetzung mit Sulfurylchlorid nach Gl. (5) ist darauf zu achten, daß kein Überschuß an  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  vorhanden ist, da sonst Phosphinsäurechloride  $\text{RR}'\text{P(O)Cl}$  entstehen<sup>12)</sup>. Bei der Reaktion nach Gl. (6) war erwartet worden, daß eine Entschwefelung mit gleichzeitiger Spaltung der P—P-Bindung zum Dialkylchlorphosphin führen würde. Statt dessen wurden jedoch nur Thiophosphinsäurechloride gebildet.

7) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Angew. Chem.* **71**, 162 [1959].

8) *l. c.* 2), S. 68.

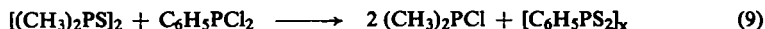
9) S. Z. IVIN und K. V. KARAVANOV, *J. allg. Chem. (russ.)* **28**, 2988 [1958].

10) L. MAIER, *Chimia [Zürich]* **13**, 372 [1959]; nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erschienen zwei deutsche Patentauslegeschriften, die die Reaktionen mit Chlor und Sulfurylchlorid ebenfalls beschrieben: R. CÖLLN und G. SCHRADER, D. A. S. 1054453 [1959]; H. SCHLÖR und G. SCHRADER, D. A. S. 1067021 [1959].

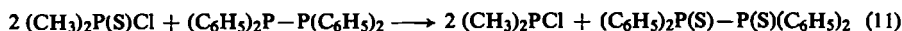
11) H. REINHARDT, D. BIANCHI und D. MÖLLE, *Chem. Ber.* **90**, 1656 [1957].

12) R. CÖLLN und G. SCHRADER, D. A. S. 1056606 [1959].

G. W. PARSHALL<sup>13)</sup> erhielt bei der Umsetzung von Tetramethyldiphosphindisulfid mit Phenylchlorphosphin nach Gl. (9) Dimethylchlorphosphin:



Die analoge Umsetzung mit Diphenylchlorphosphin ergab ebenfalls Dimethylchlorphosphin. Daneben wurde aber auch noch Dimethylthiophosphinsäurechlorid erhalten. Die Reaktion war also nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Während die Reaktion nach Gl. (10) sehr schnell verläuft — so wurde z. B. nach kurzzeitigem Erhitzen auf 200° und anschließendem Destillieren unter vermindertem Druck fast ausschließlich  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  erhalten —, ist die Reaktion nach Gl. (11) eine Zeitreaktion. Selbst nach 4 stdg. Erhitzen auf 220° und laufendem Abdestillieren des gebildeten  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  waren im Reaktionskolben immer noch beträchtliche Mengen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  nachweisbar. Eine wesentlich einfachere Methode zur Darstellung der Dialkylhalogenphosphine besteht in der Reduktion der Thiophosphinsäurehalogenide mit tert. Phosphinen, z. B. mit Tributylphosphin<sup>14)</sup>. Diese Reaktion verläuft sehr schnell und fast quantitativ.

Es sei noch erwähnt, daß unsymm. Thiophosphinsäurechloride auch aus Alkylthiophosphonsäurechloriden durch Umsetzung mit Blei- oder Zinntetraalkylen nach



dargestellt werden können<sup>15)</sup>.

### C. UNSYMMETRISCHE DIALKYLTHIOPHOSPHINSÄUREBROMIDE

Bei der Umsetzung asymm. Tetraalkyldiphosphindisulfide mit der theoretischen Menge Brom erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute unsymm. Dialkylthiophosphinsäurebromide (Tab. 3) nach:



Am günstigsten verläuft die Bromierung bei Raumtemperatur in einem inerten Lösungsmittel<sup>7)</sup>.

Bei der Durchführung der Versuche unterstützten mich die Herren H. PFISTER und K. MUNZ. Beiden möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>16)</sup>

Die Schmp. wurden in einem Culatti-Apparat bestimmt und sind ebenso wie die Sdpp. nicht korrigiert. Die analytischen Daten gibt Tab. 4. Für die Darstellung der einzelnen Verbindungsklassen ist jeweils nur ein Beispiel beschrieben. Die in den Tabellen angegebenen Verbindungen werden analog dargestellt.

<sup>13)</sup> J. inorg. nucl. Chem. 12, 372 [1960],

<sup>14)</sup> L. C. GROENWEGHE, L. MAIER und H. E. ULMER, 139. Meeting of the Amer. chem. Soc., St. Louis 1961, Abstr. of Papers, S. 17 M; H. E. ULMER, L. MAIER und L. C. GROENWEGHE, J. inorg. nucl. Chem., im Druck.

<sup>15)</sup> L. MAIER, Manuskript in Vorbereitung.

<sup>16)</sup> Die Mikroanalysen wurden von A. FEISKER-RITTER, Brugg (Aargau), durchgeführt.

### A. Darstellung unsymm. Dialkylphosphinsäuren

**Methylbutylphosphinsäure:** 10 g 1.2-Dimethyl-1.2-dibutyl-diphosphindisulfid<sup>1)</sup> (0.366 Mol) werden mit 32 g Quecksilberoxyd in 320 ccm wasserhaltigem Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid und Quecksilber abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 9 g (89.1 % d. Th.) der Phosphinsäure vom Sdp.<sub>0.001</sub> 142°, die bei Raumtemperatur erstarrt und bei 36–37° schmilzt.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten unsymm. Phosphinsäuren CH<sub>3</sub>RP(O)OH

R	Sdp.°C/Torr	Schmp.°C	Ausb. %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	122/1.5	—	81.0	1.4505 <sup>a)</sup>
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122/10 <sup>-4</sup>	—	80.0	1.4518
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	142/10 <sup>-4</sup>	36–37	89.1	1.4439 <sup>b)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	133–134	79.5 <sup>c)</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	—	121–122	90.0	—

a) Lit.<sup>6)</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 170–172°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4514.      b) n<sub>D</sub><sup>20</sup>.

c) Lit.: Schmp. 133–134° (A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 293, 220 [1896]).

### B. Darstellung unsymm. Dialkylthiophosphinsäurechloride

**Methyläthylthiophosphinsäurechlorid:** Einer Aufschlammung von 10.5 g 1.2-Dimethyl-1.2-diäthyl-diphosphindisulfid<sup>1)</sup> in 50 ccm Benzol (0.49 Mol) läßt man eine Lösung von 6.6 g Sulfurylchlorid in 50 ccm Benzol (0.49 Mol) zutropfen. Es setzt eine schwach exotherme Reaktion ein, und die Lösung wird klar. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 11.5 g (82.2 % d. Th.) vom Sdp.<sub>10</sub> 85–86°. Bei der Reaktion mit Chlor und SCl<sub>2</sub> wird CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel verwendet. Die Umsetzung mit Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktion setzt ungefähr beim Schmp. des Diphosphindisulfids (ca. 200°) ein.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten unsymm. Thiophosphinsäurechloride CH<sub>3</sub>RP(S)Cl

R	Sdp.°C/Torr	Ausbeute in % mit			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
		SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	SCl <sub>2</sub>	
CH <sub>3</sub>	72–75/12 <sup>a)</sup>	77.2	50.7	50.7	1.5451
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85–86/10 <sup>b)</sup>	82.2			1.5359
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	105–108/10	81.0			1.5167
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	110–112/10	79.2			1.5132
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91–94/0.01	88.5	87.3	31.7	1.6117 <sup>c)</sup>

a) Lit.<sup>10)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 73.5°.      b) Lit.<sup>9)</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 90–91°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5360.

c) Lit.: Sdp.<sub>15</sub> 140–150° (l. c.<sup>2)</sup>, S. 75).

**Umsetzung von Tetramethyldiphosphindisulfid mit Diphenylchlorphosphin; Dimethylchlorphosphin:** Eine Mischung von 10 g Tetramethyldiphosphindisulfid und 20.5 ccm Diphenylchlorphosphin wird in Stickstoffatmosphäre auf 220° erhitzt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Das gebildete Dimethylchlorphosphin wird laufend abdestilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen. Eine nochmalige Destillation des Kühlfalleninhalts liefert 4.0 g (39 % d. Th.) klares, farbloses Dimethylchlorphosphin vom Sdp. 72–75°, Schmp. ~0° (Lit.<sup>17)</sup>: Sdp. 73°, Schmp. –1.4 bis –1.0°. Vom Reaktionskolben wird der flüssige Anteil unter vermindertem Druck abdestilliert und gibt 3 g Dimethylthiophosphinsäurechlorid vom Sdp.<sub>0.25</sub> 30–32°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5452 (vgl. Tab. 2).

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ClPS (128.5) Ber. C 18.68 H 4.70 Gef. C 18.98 H 4.78

<sup>17)</sup> A. B. BURG und P. J. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 [1958].

Der im Reaktionskolben verbleibende feste Anteil wird durch fraktionierte Kristallisation aus Äther, Benzol und Toluol in *Tetraphenyldiphosphin*, Schmp. 121–122° (Lit.<sup>18)</sup>; Schmp. 120.5°), und *Tetraphenyldiphosphindisulfid*, Schmp. 167.5° (Lit.<sup>18</sup>; 168.5°), aufgetrennt. Außerdem werden auch noch kleine Mengen *Diphenylphosphinsäure* vom Schmp. 192–194° isoliert.

### C. Darstellung unsymm. Dialkylthiophosphinsäurebromide

*Methyläthylthiophosphinsäurebromid*: Einer Aufschlammung von 10 g *1.2-Dimethyl-1.2-diäthyl-diphosphindisulfid*<sup>1)</sup> in 50 ccm CCl<sub>4</sub> (0.465 Mol) läßt man innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 7.4 g Brom in 70 ccm CCl<sub>4</sub> (0.465 Mol) zutropfen. Es setzt eine stark exotherme Reaktion ein, wobei das Brom augenblicklich verbraucht wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 15.8 g (91% d. Th.) vom Sdp.<sub>3</sub> 75–77°.

Tab. 3. Übersicht über die dargestellten unsymm. Thiophosphinsäurebromide CH<sub>3</sub>RP(S)Br

R	Sdp. °C/Torr	Ausb. in %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
CH <sub>3</sub>	205–207/718 <sup>a)</sup>	80.7	1.5482 <sup>b)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92–94/10	91.0	1.5783
	bzw. 75–77/3		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	107–110/10	94.0	1.5639
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	118–122/10	83.3	1.5541
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	113–116/0.5	79.0	1.6512
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	150–160/0.05 <sup>c)</sup>	68.0	—

a) Schmp. 32–34°.

b) n<sub>D</sub><sup>25</sup>.

c) Schmp. 48–50°.

Tab. 4. Analysendaten der Verbindungen CH<sub>3</sub>RP(Y)X

R	Y	X	C		H		Halogen	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
CH <sub>3</sub>	S	Cl	18.68	19.81	4.70	4.78	27.58	27.33
CH <sub>3</sub>	S	Br	13.88	13.72	3.50	3.64	46.19	46.44
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	OH	33.33	33.45	8.39	8.22		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	Cl	25.27	25.33	5.66	5.72	24.87	24.88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	Br	19.26	19.11	4.31	4.45	42.73	42.28
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	OH	39.34	39.59	9.08	8.78		
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	Cl	30.67	30.31	6.44	6.14		
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	Br	23.89	23.97	5.01	5.00	39.74	39.66
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	OH	44.11	43.84	9.63	9.59		
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	Cl	35.19	35.36	7.09	7.30		
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	Br	27.92	28.16	5.63	5.34	37.15	36.42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	OH	53.85	53.99	5.81	5.92		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	Cl	44.10	44.23	4.23	4.42		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	Br	35.76	35.79	3.43	3.55	34.00	33.87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	O	OH	56.47	56.40	6.52	6.60		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	S	Br	38.57	37.84	4.05	4.66	32.08	31.51

<sup>18)</sup> W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958].