

LUDWIG MAIER

Organische Phosphorverbindungen, III¹⁾**Darstellung von unsymmetrischen Phosphinen und
unsymmetrischen Phosphinsäurechloriden**

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

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Die Darstellung und Charakterisierung von Methyläthyl-, Methyl-n-propyl-, Methyl-n-butyl- und Methylphenylphosphin sowie die entsprechenden Phosphinsäurechloride werden beschrieben.

Unsymm. sekundäre Phosphine sind in der Literatur bisher nur sehr spärlich beschrieben. In KOSOLAPOFFS Monographie²⁾ sind insgesamt sieben derartige Verbindungen angeführt, wovon aber nur drei in reiner Form erhalten werden konnten. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die bis dahin angewandten Methoden, wie thermische Disproportionierung von Phosphinigsäuren (RR'POH) oder Alkylierung von PH₃J und Monoalkylphosphinen (RPH₂ oder RPHNa) mit Kohlenwasserstoffhalogeniden, meistens keine einheitlichen Produkte und nur geringe Ausbeuten ergaben. Neuere Arbeiten zeigten, daß die Alkylierung von Monoalkylphosphinmononatrium-Verbindungen unter Einhaltung bestimmter Bedingungen stufenweise durchgeführt werden kann und sek. Phosphine bis zu 60% Ausbeute erhalten werden³⁻⁶⁾.

Auf diesem Wege wurden auch einige unsymm. sekundäre Phosphine, besonders mit höheren Alkylgruppen, und kürzlich zum erstenmal auch ein sek. Diphosphin RHP-PHR, dargestellt⁵⁻⁷⁾. Schließlich sei noch erwähnt, daß man unsymm. sekundäre Phosphine auch durch Addition von primären Phosphinen an Olefine oder Fluorolefine⁸⁾ und durch Reduktion von sek. Chlorphosphinen RR'PCL und Phosphinsäure sowie deren Derivaten mit LiAlH₄ erhält⁹⁾.

Besonders einfach können diese Verbindungen jedoch durch Reduktion von asymm. Diphosphindisulfiden mit LiAlH₄¹⁰⁾ nach einer Methode von ISSLEIB dargestellt werden¹¹⁾:



1) II. Mitteil.: L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3051 [1961], vorstehend.

2) G. M. KOSOLAPOFF, Organo-phosphorus Compounds, S. 31, Wiley & Sons, New York 1950.

3) R. J. WAGNER und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. 75, 3869 [1953].

4) E. C. EVERS, E. H. STREET und S. C. JUNG, J. Amer. chem. Soc. 74, 5088 [1951].

5) C. WALLING, Amer. Pat. 2437795 und 2437797; C. A. 42, 4198 [1948].

6) F. PASS, E. STEINIGER und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 792 [1959].

7) K. ISSLEIB und D. JACOB, Chem. Ber. 94, 107 [1961].

8) G. W. PARSHALL, D. C. ENGLAND und R. V. LINDSEY JR., J. Amer. chem. Soc. 81, 4801 [1959].

9) L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958].

10) Vorläufige Mitteil.: L. MAIER, Angew. Chem. 71, 575 [1959].

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

Die Dampfdrucke der so dargestellten unsymm. sek. Phosphine sind in Tab. 2 aufgeführt, die daraus berechneten Konstanten zusammen mit den Ausbeuten und beobachteten Siedepunkten in Tab. 1. Zur Charakterisierung wurde neben der Elementaranalyse auch das ^{31}P -kernmagnetische Resonanzspektrum aufgenommen. Wie zu erwarten war, wurden zwei Signale mit gleicher Intensität, hervorgerufen durch den „spin-spin-splitting“ der Phosphorwasserstoffbindung, erhalten¹²⁾, die mit Hilfe eines „Spin-decouplers“ entkoppelt werden konnten. Die Kopplungskonstante lag in dem für sek. Phosphine angegebenen Bereich von 12 p.p.m.^{13, 14)} (Tab. 1).

Tab. 1. Physikalische Konstanten der unsymm. sek. Phosphine CH_3RPH

| R | $\log p = -A/T + B$ | | $\Delta H_{\text{Verd.}}$ b.Sdp. (kcal/ Mol) | Trouw- ton- Konst. | Sdp. ^{a)} °C/760 Torr | Schmp. ^{b)} °C | Ausb. in % | Chemische Ver- schiebung in p.p.m. (bez. auf 85-proz. Phosphor- säure) |
|--------------------------|---------------------|--------|---|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|---|
| | A | B | | | | | | |
| C_2H_5 | 1571 | 7.6767 | 7.18 | 21.9 | 54.5 ^{c)} | -160 | 44 ^{d)} | +71.6, +83.4 |
| $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 1838 | 8.1138 | 8.40 | 23.9 | 78.2 ^{e)} | -129.5 | 62.8 ^{f)} | +81, +93.1 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 1790 | 7.5210 | 8.18 | 21.22 | 112.69 ^{g)} | -107 | 79.8 | +79.8, +92.3 |
| C_6H_5 | | | | | 55-56°/ 10 Torr ^{h)} | | 62.5 ⁱ⁾ | +65.5, +79.2 |

a) Ber. aus der Dampfdruckgleichung. b) Die Schmp. wurden in der Hochvakuumapparatur nach Stock bestimmt. c) Beobachteter Sdp.₇₁₅ 54-55°. d) Analyse: $\text{C}_3\text{H}_9\text{P}$ (76.2) Ber. C 47.36 H 11.92 Gef. C 47.48 H 11.71. e) Beobachteter Sdp.₇₁₅ 84-85°. f) Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{P}$ (90.1) Ber. C 53.31 H 12.31 Gef. C 53.53 H 11.81. g) Beobachteter Sdp.₇₁₅ 109-110°. h) Lit.⁹⁾: Sdp.₁₁ 62-63°. i) Analyse: $\text{C}_7\text{H}_9\text{P}$ (124.1) Ber. C 67.73 H 7.30 Gef. C 67.68 H 7.47.

Tab. 2. Dampfdrucke unsymm. sek. Phosphine

| t° | $P_{\text{beob.}}$ (Torr) | $P_{\text{ber.}}$ (Torr) | t° | $P_{\text{beob.}}$ (Torr) | $P_{\text{ber.}}$ (Torr) |
|---|------------------------------|-----------------------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|
| Methyläthylphosphin | | | | | |
| -23.8 | 23.9 | 23.7 | 7.9 | 122.7 | 121.9 |
| -13.0 | 43.3 | 43.3 | 12.4 | 150.1 | 149.3 |
| -6.3 | 61.50 | 61.4 | 17.4 | 186.7 | 185.7 |
| 0.0 | 83.9 | 83.9 | 22.2 | 227.1 | 227.2 |
| Methyl-n-propyl-phosphin | | | | | |
| 0.1 | 24.4 | 24.4 | 10.9 | 44.5 | 43.9 |
| 5.4 | 32.8 | 32.7 | 18.7 | 65.4 | 64.4 |
| Methyl-n-butyl-phosphin | | | | | |
| 0.1 | 9.3 | 9.3 | 11.05 | 16.8 | 16.7 |
| 4.55 | 12.2 | 11.9 | 15.7 | 21.0 | 21.0 |
| 7.7 | 14.1 | 14.0 | 18.1 | 23.6 | 23.6 |
| 10.9 | 16.4 | 16.5 | | | |
| Methylphenylphosphin, Sdp. ₁₀ 55-56° | | | | | |

12) J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, S. 43-53, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

13) J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5715 [1956].

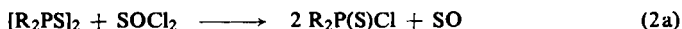
14) W. HENDERSON und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5794 [1960].

UNSYMMETRISCHE PHOSPHINSÄURECHLORIDE

Wie wir bereits kurz berichteten, erhält man unsymm. Phosphinsäurechloride besonders einfach aus den asymm. Diphosphindisulfiden durch Reaktion mit Thionylchlorid^{10, 15}.



Die Reaktion verläuft über die Thiophosphinsäurechloride, wie eindeutig durch das ³¹P-kernmagnetische Resonanzspektrum nachgewiesen wurde. Bei Zugabe selbst eines Überschusses des Thionylchlorids in eine Aufschlammung des Diphosphindisulfids in CCl₄ ist zunächst nur das Signal für das Thiophosphinsäurechlorid zu beobachten; erst nach einigem Stehenlassen der Mischung bei Raumtemperatur erscheint auch das Signal für das Phosphinsäurechlorid. Nach etwa 1stdg. Stehenlassen bei 50° ist die Reaktion beendet und nur noch Phosphinsäurechlorid nachweisbar. Dieser Befund stimmt mit dem von POLLART vorgeschlagenen ersten Reaktionsschritt¹⁵



überein. Über den weiteren Reaktionsablauf kann aber noch nichts Sicheres ausgesagt werden, da mehrere Reaktionen nebeneinander ablaufen können¹⁶.

Die so dargestellten unsymm. Phosphinsäurechloride sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Über weitere Methoden, besonders zur Darstellung von symm. Phosphinsäurechloriden, wurde kürzlich in der Literatur referiert¹⁷.

Bei der Durchführung der Versuche haben mich die Herren H. PFISTER und K. MUNZ unterstützt. Beiden möchte ich dafür herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁸⁾

Die sek. Phosphine wurden in einem gut ziehenden Abzug und unter Stickstoff dargestellt. Die weiteren Manipulationen wurden in einer Hochvakuumapparatur nach STOCK durchgeführt.

A. Darstellung unsymm. sek. Phosphine

Methylbutylphosphin: Eine Suspension von 5 g 1,2-Dimethyl-1,2-dibutyl-diphosphindisulfid und 2,5 g LiAlH₄ (techn. Produkt) in 100ccm Äther wird unter Rühren 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird unter Eiskühlung mit 50ccm Wasser zersetzt, die äther. Schicht abgetrennt und die wäßr. Schicht 2mal mit je 50ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und über eine 40-cm-Widmer-Kolonnen fraktioniert destilliert. Man erhält 3,1 g CH₃(C₄H₉)PH (79,8% d. Th.) vom Sdp.₇₁₅ 108–110°.



Methylpropyl- und *Methylphenylphosphin* wurden analog dargestellt. Für die Darstellung von *Methyläthylphosphin* wurde Dibutyläther als Lösungsmittel verwendet.

¹⁵) Diese Reaktion wurde gleichzeitig und unabhängig von uns auch von K. A. POLLART und H. K. HARWOOD (136th Meeting of the Amer. chem. Soc., Abstr. of Papers 102–P [1959]), beobachtet.

¹⁶) R. CÖLLN und G. SCHRADER, D. A. S. 1056606 [1959].

¹⁷) P. J. CHRISTEN und L. M. VAN DER LINDE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 [1959].

¹⁸) Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg (Aargau), durchgeführt.

B. Dampfdrucke der unsymm. Phosphine

Die Dampfdrucke wurden in einem Tensiometer nach BURG¹⁹⁾ bestimmt (Tab. 2).

Die Temperaturablesungen wurden mit einem auf 1/10° genormten Thermometer vorgenommen. Vor jeder Ablesung wurde das Phosphin zur thermischen Gleichgewichtseinstellung 1/2 Stde. auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Druckablesung erfolgte mit einem Kathetometer von Spindler und Hoyer (Göttingen), das auf 0.02 mm kalibriert war.

C. Darstellung von unsymm. Phosphinsäurechloriden

Methyläthylphosphinsäurechlorid: Einer Suspension von 14 g 1.2-Dimethyl-1.2-diäthyl-diphosphindisulfid (0.065 Mol) in 50 ccm CCl₄ läßt man langsam 16 g Thionylchlorid (0.134 Mol) zutropfen. Die Reaktion ist exotherm. Anschließend wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert (4.2 g, Schmp. 117–118°, nach Gl. (2) wären theor. 4.5 g zu erwarten) und das Filtrat frakt. destilliert. Man erhält 14.6 g (88% d. Th.) *Methyläthylphosphinsäurechlorid* vom Sdp.₁₅ 99–102° als wasserklare Flüssigkeit. Die in Tab. 3 aufgeführten Phosphinsäurechloride wurden analog dargestellt.

Tab. 3. Kennzahlen der dargestellten unsymm. Phosphinsäurechloride
CH₃RP(O)Cl

| R | Sdp. °C/Torr | Ausb. in % | n _D ²⁰ | C | | Analyse H | | Cl | |
|---------------------------------|---|---------------|------------------------------|-------|-------|--------------|------|-------|-------|
| | | | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| CH ₃ | Schmp. 68 ^{a)} | 90 | — | — | — | — | — | — | — |
| C ₂ H ₅ | 99—102/15 | 88 | 1.4702 | 28.48 | 28.33 | 6.37 | 6.64 | 28.03 | 27.76 |
| n-C ₃ H ₇ | 113—116/12 | 81 | 1.4686 | 34.18 | 33.70 | 7.17 | 7.02 | 25.23 | 24.49 |
| n-C ₄ H ₉ | 151—157/13 | 96.5 | 1.4668 | 38.84 | 39.64 | 7.83 | 6.22 | 22.94 | 21.88 |
| C ₆ H ₅ | 124—128/0.6 ^{b)} ^{c)} | 88.9 | 1.5602 ^{d)} | 48.16 | 48.06 | 4.62 | 4.93 | 20.31 | 20.21 |

a) Lit.: Schmp. 64–66° (H. REINHARDT, D. BIANCHI und D. MÖLLE, Chem. Ber. 90, 1656 [1957]).

b) Lit.: Sdp.₁₁ 155° (C. S. GIBSON und J. D. A. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] 1928, 92).

c) Schmp. 36–38°.

d) Die Substanz kristallisiert nur sehr langsam bei Raumtemperatur. Der Brechungsindex wurde vor dem Kristallisieren von der flüssigen Verbindung bestimmt.

19) A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 [1937].