

KURT ISSLEIB und HORST WEICHMANN

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXV¹⁾**Zur Reaktion der Alkaliphosphide MePHR mit CO₂**

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

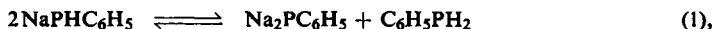
(Eingegangen am 5. Oktober 1963)

Alkaliphosphide vom Typ MePHR (R = C₆H₅, c-C₆H₁₁; Me = Na, K) reagieren mit Kohlendioxid bzw. Chlorameisensäure-äthylester unter Metall-Wasserstoff-Austausch über die Zwischenprodukte MeP(R)CO₂Me bzw. MeP(R)CO₂C₂H₅ zu prim. Phosphinen und Organophosphin-*P.P*-bis-carboxylaten bzw. -[carbon-säure-äthylestern] RP(CO₂Me)₂ bzw. RP(CO₂C₂H₅)₂. — Im Gegensatz zu den nicht existenten Säuren RP(CO₂H)₂ (Zerfall in CO₂ und RPH₂) sind die Ester RP(CO₂C₂H₅)₂ relativ luftbeständige, destillierbare Flüssigkeiten.

Alkali-Element-Organoverbindungen wie KSiR₃²⁾, KGeR₃³⁾, NaNR₂⁴⁾ und NaPR₂⁵⁾ addieren CO₂ unter Bildung der entsprechenden carbonsauren Salze. Es lag daher nahe, zugleich als Fortführung der Versuche über die Reaktion von Säurechloriden mit Alkaliphosphiden MePR₂^{6,7)}, auch Phosphide des Typs MePHR analog einzusetzen, da die hierbei zu erwartenden Reaktionsprodukte RP(H)CO₂Me und RP(H)COR' für weitere Synthesen von Organoderivaten des Phosphors geeignet erschienen.

Umsetzung der Alkaliphosphide MePHR mit CO₂

Für die Reaktion der Alkaliphosphide MePHR mit CO₂ wurde zunächst das leicht zugängliche NaPHC₆H₅⁸⁾ verwendet. Aus äquimolaren Mengen entstand in Äther sofort als farbloser, voluminöser Niederschlag nicht Phenylphosphin-*P*-hydrogen-*P*-natriumcarboxylat, sondern Phenylphosphin-*P.P*-bis-natriumcarboxylat (I). Außerdem ließ sich Phenylphosphin isolieren. Beide Reaktionsprodukte bildeten sich auch mit überschüssigem CO₂. Zu analogen Ergebnissen führten die Reaktionen von KPHC₆H₅⁹⁾ und KP(H)c-C₆H₁₁¹⁰⁾ mit CO₂. Neben Phenylphosphin-*P.P*-bis-kaliumcarboxylat (II) und Cyclohexylphosphin-*P.P*-bis-kaliumcarboxylat (III) entstanden C₆H₅PH₂ und c-C₆H₁₁PH₂. Die Bildung von I—III ist auf eine Sekundärreaktion des Zwischenproduktes RP(H)CO₂Me (A) zurückzuführen, da die Ausbildung eines Gleichgewichtes⁸⁾ (beispielsweise für NaPHC₆H₅) nach Gl. (1)



1) XXIV. Mitteil.: K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, Chem. Ber. 97, 715 [1964], vorstehend.

2) R. A. BENKESER und R. G. SEVERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1424 [1951].

3) A. G. BROOK und H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 77 [1954].

4) W. SCHLENK und E. MARKUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1673 [1914].

5) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 92, 227 [1959].

6) K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. 92, 3183 [1959].

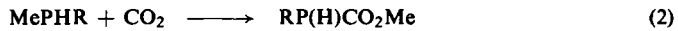
7) K. ISSLEIB und H. ANHÖCK, Z. Naturforsch. 16b, 837 [1961].

8) F. PASS, E. STEINIGER und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. 90, 148 und 792 [1959].

9) K. ISSLEIB und D. JAKOB, Chem. Ber. 94, 107 [1961].

10) K. ISSLEIB und G. DÖLL, Chem. Ber. 94, 2664 [1961].

was die Anwesenheit von $C_6H_5PH_2$ im Reaktionsgemisch erklären würde, auf Grund der verschiedenen Dissoziationsstufen von $C_6H_5PH_2^{11)}$ ($pK_{a1} = 24.5$, $pK_{a2} \approx 36$) auszuschließen ist. Wenn man A als disubstituiertes Phosphin auffaßt, so wird es als stärkere „P–H-Säure“¹¹⁾ mit Alkaliphosphiden MePHR unter Metall-Wasserstoff-Austausch reagieren. Der Reaktionsverlauf entspricht somit den Gl. (2–4):



I–III

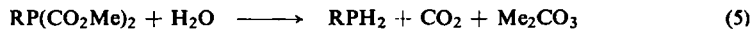
I: R = C_6H_5 , Me = Na

II: R = C_6H_5 , Me = K

III: R = $c-C_6H_{11}$, Me = K

Wie orientierende Versuche zeigten, reagiert $KPHC_2H_5^{10)}$ mit CO_2 analog. Variieren des Kohlenwasserstoffrestes in MePHR hat keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Die Verbindungen I–III sind in indifferenten organischen Lösungsmitteln unlöslich und werden durch Wasser und absolutes Äthanol zersetzt, wobei nach Gl. (5)



prim. Phosphine, CO_2 und Alkalicarbonate entstehen. Es erübrigen sich daher Versuche, die freien Säuren von I–III herzustellen; sie sind analog den Carbonsäuren sek. Phosphine⁵⁾ nicht existent und zersetzen sich unter Decarboxylierung. Während sich I mit C_2H_5J nicht zu dem entsprechenden Ester umsetzt, gelingt dies bei Verwendung von III, was an der gebildeten Menge KJ ersichtlich ist. Infolge mesomerer Beanspruchung des Phosphorelektronenpaares sind die Verbindungen I–III an trockener Luft beständig und widersetzen sich der Quartärsalzbildung.

Umsetzung der Alkaliphosphide MePHR mit $ClCO_2C_2H_5$

Als Beweis für den nach den Gl. (2–4) diskutierten Reaktionsverlauf wurde versucht, den Ester von A durch äquimolare Umsetzung von MePHR mit Chlorameisensäure-äthylester zu synthetisieren. Um einen Überschuß an MePHR, das sich mit dem Primärsubstitutionsprodukt $RP(H)CO_2C_2H_5$ hätte umsetzen können, zu vermeiden, ließ man MePHR in THF zu überschüssigem $ClCO_2C_2H_5$ tropfen. Aus $ClCO_2C_2H_5$ und $KPHC_6H_5 \cdot 2Dioxan$ bzw. $KP(H)c-C_6H_{11}$ entstanden neben KCl farblose Reaktionslösungen, aus denen durch fraktionierte Destillation $C_6H_5PH_2$ bzw. $c-C_6H_{11}PH_2$ und Phenylphosphin-*P.P*-bis-[carbonsäure-äthylester] (IV)¹²⁾ sowie Cyclohexylphosphin-*P.P*-bis-[carbonsäure-äthylester] (V) isoliert wurden. Auch hier wurden bei

Variieren der Bedingungen stets die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Dies bedeutet, daß infolge der vermutlich verhältnismäßig großen pK_a -Wertdifferenz zwischen $RP(H)CO_2C_2H_5$ und $RPH_2^{11)}$ die Geschwindigkeit des Metall-Wasserstoff-Austausches höher ist als die der Substitutionsreaktion. MePHR

reagiert bevorzugter mit $RP(H)CO_2C_2H_5$ als mit $ClCO_2C_2H_5$. Der Reaktionsverlauf ist analog den Gl. (2–4) zu formulieren. Variieren des Kohlenwasserstoffrestes in

¹¹⁾ Prim. sowie sek. Phosphine sind als schwache „P–H-Säuren“ und Alkaliphosphide als die entsprechenden Salze aufzufassen. Ergebnisse über die P–H-Acidität prim. und sek. Phosphine werden in Kürze publiziert.

¹²⁾ A. JOB und G. DUSOLLIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 1454 [1927].

MePHR beeinflusst den Reaktionsverlauf nicht, wie die orientierende Umsetzung von KPHC_2H_5 mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ beweist.

IV und V sind aus den gleichen Gründen, wie bei I—III erwähnt, luftbeständig und nicht zur Quartärsalzbildung befähigt. Versuche, IV und V mit äthanolischer Natronlauge zu verseifen, scheiterten, da die entsprechenden Salze durch Äthanol zersetzt werden.

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß zur Synthese von $\text{RP(H)CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ P-Verbindungen zu verwenden sind, in denen sich beispielsweise nach Umsetzung mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ein Substituent leicht durch Wasserstoff ersetzen läßt. Geeignet wäre z. B. Diäthylamino-cyclohexylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP(H)c-C}_6\text{H}_{11}$, das nach Metallierung, Umsetzen mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, anschließender Chlorwasserstoffspaltung und Reduktion $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P(H)CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ liefern sollte. Dementsprechend wurde zunächst versucht, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP(Cl)c-C}_6\text{H}_{11}$ ¹³⁾ mit LiAlH_4 zum $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP(H)c-C}_6\text{H}_{11}$ zu reduzieren. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich (bei Ausschluß von Wasser wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der P—N-Bindung) Diäthylamin, Cyclohexylphosphin und Tetra-cyclohexyl-cyclotetraphosphin¹³⁾ isolieren, was die reduktive Spaltung der P—N-Bindung beweist und einen Zerfall von evtl. gebildetem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP(H)c-C}_6\text{H}_{11}$ analog dem von $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{PHCl}$ ¹⁰⁾ ausschließt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Phenylphosphin-P.P-bis-natriumcarboxylat (I): In eine äther. Lösung von *Natrium-phenylphosphid*, hergestellt aus 15.2 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ und 3.4 g *Na* in 300 ccm Äther, leitet man trockenes CO_2 . Es bildet sich sofort *I* als farbloser, voluminöser Niederschlag. Nach Entfärbung der Lösung wird noch 30 Min. lang CO_2 durch das Reaktionsgemisch geleitet. Man filtriert *I* über eine G4-Fritte ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Vak. Ausb. 14.0 g (83% d. Th.); Zers. ab 235—240°.

I ist unlöslich in Äther, Dioxan, Benzol, n-Heptan, Aceton sowie THF und zersetzt sich in Äthanol, Wasser und verd. Säuren.

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{P}$ (242.1) Ber. Na 18.98 P 12.79 CO_2 36.35 Gef. Na 18.31 P 12.78 CO_2 35.10

Aus dem äther. Filtrat von *I* erhält man durch fraktionierte Destillation 4.2 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ (55% d. Th.).

Phenylphosphin-P.P-bis-kaliumcarboxylat (II): Analog *I* entstehen aus 6.0 g *Kalium-phenylphosphid* und CO_2 in 150 ccm Äther 5.5 g *II* (99% d. Th.); Zers. ab 215—220°.

II besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie *I*, wird an feuchter Luft rascher hydrolysiert.

$\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{P}$ (274.3) Ber. K 28.48 P 11.32 CO_2 32.05 Gef. K 27.63 P 11.78 CO_2 30.10

Ausb. an $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ 1.5 g (67% d. Th.).

Cyclohexylphosphin-P.P-bis-kaliumcarboxylat (III): Aus 9.1 g *Kalium-cyclohexylphosphid* in 160 ccm Äther und CO_2 bilden sich 8.0 g *III* (96% d. Th.); Zers. ab 257—260°. Aus dem äther. Filtrat werden 2.5 g $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ (73% d. Th.) isoliert; Sdp. 144—145°.

III gleicht in seinen Löslichkeitseigenschaften *I* und zerfällt an der Luft nach kurzer Zeit.

$\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ (280.4) Ber. K 27.88 P 11.08 Gef. K 27.32 P 11.30

¹³⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 [1959].

¹⁴⁾ Die Umsetzungen werden in Argonatmosphäre durchgeführt, vgl. frühere Mitteil.

Hydrolyse von I—III: I—III werden jeweils mit 50 ccm sauerstofffreiem Wasser versetzt, wobei CO_2 entweicht. Die Reaktionsgemische werden auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt und mit 100 ccm Äther versetzt. Aus der Ätherphase erhält man durch Destillation das jeweilige *prim. Phosphin*, aus der wäbr. Schicht nach Einengen und Zugeben von Aceton Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 .

Aus 5.0 g I entstehen 1.4 g $C_6H_5PH_2$ (61% d. Th.), Sdp. 157—158°.

Aus 5.0 g II werden 1.5 g $C_6H_5PH_2$ (75% d. Th.) isoliert.

5.0 g III liefern 1.2 g *c*- $C_6H_{11}PH_2$ (58% d. Th.), Sdp. 144—145°.

Phenylphosphin-P.P-bis-[carbonsäure-äthylester] (IV): Zu 8.3 g *Chlorameisensäure-äthylester* in 100 ccm THF läßt man unter Rühren im Verlaufe 1 Stde. 24 g *Kalium-phenylphosphid-2 Dioxan* in 70 ccm THF tropfen. Nach 1—2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird KCl über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abfiltriert, die Lösung eingeeengt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6.5 g IV (68% d. Th.), Sdp.₅₋₆ 152—155° (Lit.¹²⁾; Sdp.₄₋₅ 150—153° und 2.1 g $C_6H_5PH_2$ (51% d. Th.), Sdp.₁₀₋₁₁ 40—41°.

Cyclohexylphosphin-P.P-bis-[carbonsäure-äthylester] (V): Analog IV setzt man 7.5 g *Chlorameisensäure-äthylester* mit 10.7 g *Kalium-cyclohexylphosphid* in 270 ccm THF um und arbeitet das Reaktionsgemisch wie üblich auf. Ausb. 5.5 g V (61% d. Th.), Sdp.₄₋₅ 138—139° und 2.1 g *c*- $C_6H_{11}PH_2$ (52% d. Th.), Sdp.₉ 30—31°. V ist luftbeständig, löst sich in organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser und besitzt fruchtartigen Geruch.

$C_{12}H_{21}O_4P$ (260.3) Ber. P 11.92 Gef. P 12.47¹⁵⁾

Reduktion von $(C_2H_5)_2N-P(Cl)c-C_6H_{11}$ mit $LiAlH_4$: Unter Rühren läßt man bei -20° im Verlaufe von 90 Min. 33.0 g $(C_2H_5)_2N-P(Cl)c-C_6H_{11}$ in 100 ccm Äther zu 1.5 g $LiAlH_4$ in 70 ccm Äther tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht und über eine G4-Fritte filtriert. Äther, $(C_2H_5)_2NH$ und *c*- $C_6H_{11}PH_2$ werden abdestilliert. Mit Benzol erhält man aus dem Rückstand $(c-C_6H_{11}P)_4$, Schmp. 222—224°¹³⁾.

¹⁵⁾ Der höhere P-Gehalt ist auf Spuren von *c*- $C_6H_{11}PH_2$ in V zurückzuführen.