

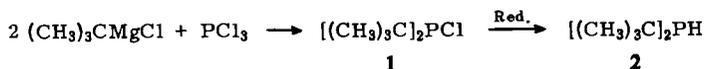
Hellmut Hoffmann und Peter Schellenbeck

## Notiz über die Darstellung von Tri-tert.-butylphosphin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 28. Juni 1966)

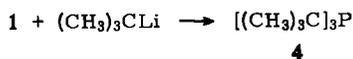
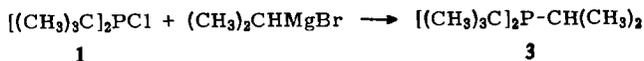
Durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit überschüssigem tert.-Butylmagnesiumchlorid und anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhielten wir<sup>1)</sup> Di-tert.-butylphosphin (2).



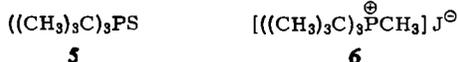
Das zunächst entstehende Chlor-di-tert.-butylphosphin (1) kann nach Voskuil und Arens<sup>2)</sup> bei geeigneter Arbeitsweise isoliert werden. Die weitere Umsetzung von 1 mit tert.-Butylmagnesiumchlorid zu Tri-tert.-butylphosphin ist offenbar sterisch gehindert. Auf einem noch ungeklärten Wege kann jedoch offenbar 1 durch überschüssiges tert.-Butylmagnesiumchlorid reduziert werden. Bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit tert.-Butylmagnesiumchlorid im Verhältnis 1 : 4 findet man daher neben 34 % 1 auch 26 % 2.

Auch bei der Umsetzung von 1 mit Isopropylmagnesiumbromid wird tertiäres Phosphin (3) nur in geringer Ausbeute gebildet.

Bessere Ausbeuten erhält man mit Organolithiumverbindungen. So konnte aus 1 und tert.-Butyllithium in 50-proz. Ausbeute Tri-tert.-butylphosphin (4) dargestellt werden.



Das tertiäre Phosphin 4 ist trotz seiner drei großvolumigen Substituenten gegenüber einigen Reagenzien noch erstaunlich reaktionsfähig. Es ist sehr autoxydabel und bildet mit Schwefel glatt Tri-tert.-butylphosphinsulfid (5). Durch Methyljodid wird es in stürmischer Reaktion quartärisiert.



Sterisch gehindert ist dagegen die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff, mit dem 4 nicht reagiert. Triäthylphosphin<sup>3)</sup> sowie auch Tricyclohexylphosphin<sup>4)</sup> und andere aliphatische Phosphine bilden mit Schwefelkohlenstoff rote Addukte. Methyl-di-tert.-butylphosphin bildet kein isolierbares Addukt, löst sich jedoch in Schwefelkohlenstoff mit roter Farbe; die Lösung von Tri-tert.-butylphosphin (4) hingegen ist farblos. Auch die für tertiäre Phosphine charakteristische Reaktion mit Phenylazid<sup>5)</sup> verläuft bei 4 nur sehr träge.

<sup>1)</sup> H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 99, 1134 (1966).

<sup>2)</sup> W. Voskuil und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas. 82, 302 (1963).

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, A. Spl. 1, 26 (1861)

<sup>4)</sup> K. Issleib und A. Bronk, Z. anorg. Chem. 277, 258, 271 (1954).

<sup>5)</sup> H. Staudinger und E. Haisser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie den *Farbenfabriken Bayer AG* für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. H. J. Eichhoff danken wir für die Aufnahme von NMR-Spektren.

### Beschreibung der Versuche

*Chlor-di-tert.-butyl-phosphin* (1): Einer Grignard-Lösung aus 19.5 g (0.8 g-Atom) *Magnesium* und 74 g (0.8 Mol) *tert.-Butylchlorid* in 300 ccm Äther werden 28 g (0.2 Mol) *Phosphortrichlorid* zugetropft. Nach 6stdg. Erhitzen wird der Äther abgezogen und aus dem Rückstand bei 0.5 Torr (Badtemp. bis 290°) ein Gemisch von 1 und 2 in eine auf -50° gekühlte Vorlage destilliert. Durch Fraktionieren dieses Destillats erhält man 7.5 g (26%) *Di-tert.-butyl-phosphin* (2), Sdp.<sub>13</sub> 38–40°<sup>1)</sup> und 12.3 g (34%) 1, Sdp.<sub>13</sub> 70–72°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClP (180.7) Ber. Cl 19.63 Gef. Cl 18.90

3 als *Methyl-isopropyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid*: 16.2 g (90 mMol) 1 werden zu einer Grignard-Lösung aus 23.4 g (190 mMol) *Isopropylbromid* und 4.8 g (190 mg-Atom) *Magnesium* in 100 ccm Äther getropft. Nach mehrtägigem Stehenlassen und Abziehen des Äthers werden aus dem Rückstand 6 g eines Gemisches von *Isopropyl-di-tert.-butyl-phosphin* (3) und 1 (ca. 4:1) vom Sdp.<sub>13</sub> 85–90° abdestilliert. Das Gemisch wird in Äther gelöst und mit überschüssigem *Methyljodid* 24 Stdn. stengelassen. Aus dem ausgeschiedenen Niederschlag erhält man nach Umfällen aus Methanol/Äther 6.6 g (22%) *Methyl-isopropyl-di-tert.-butyl-phosphoniumjodid*, Schmp. über 360°.

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>PJJ (330.2) Ber. C 43.64 H 8.55 J 38.43 Gef. C 43.32 H 8.55 J 37.90

*Tri-tert.-butylphosphin* (4): Zu einer Lösung von 22.2 g (123 mMol) 1 in 25 ccm Benzol werden 150 mMol *tert.-Butyllithium* in Pentan getropft. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Nach Redestillation erhält man 12.2 g (50%) 4, Sdp.<sub>13</sub> 102–103°, Schmp. ca. 30°. Aus der sehr oxydablen Verbindung entsteht mit *Methyljodid* in Äther in stürmischer Reaktion *Methyl-tri-tert.-butyl-phosphoniumjodid* (6) (86%), Schmp. über 360°.

C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>PJJ (344.3) Ber. C 45.35 H 8.78 J 36.86 Gef. C 45.05 H 8.86 J 37.00

NMR-Spektrum in Hexadeuterodimethylsulfoxid (3-Trimethylsilyl-propan sulfonsäure als innerer Standard):

$\tau = 8.02$  [3] (d) ( $J = 13$  Hz),  $\tau = 8.48$  [27] (d) ( $J = 15$  Hz)

*Tri-tert.-butylphosphinsulfid* (5): 1.1 g (5 mMol) 4 werden in 5 ccm Benzol mit 0.18 g (5.5 mg-Atom) *Schwefel* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Benzol abgezogen und der Rückstand aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, 1.25 g (98%) 5, Schmp. 220°.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>PS (234.4) Ber. C 61.49 H 11.61 S 13.68 Gef. C 61.15 H 11.59 S 13.55

NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> (Tetramethylsilan als innerer Standard): Dublett bei  $\tau = 8.52$  ( $J = 14$  Hz).

[279/66]