

Otto J. Scherer und Wilhelm Gick

Synthese und einige Reaktionen des Methyl-tert.-butyl-chlorphosphins

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 25. Juli 1969)

■
Tert.-butyl-dichlorphosphin wird durch eine Dreistufensynthese in Methyl-tert.-butyl-chlorphosphin (**1**) übergeführt. **1** eignet sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 1,2-Dimethyl-1,2-di-tert.-butyl-diphosphins (**2**) sowie der Aminophosphine **3** und **4**. **2** liegt in Lösung nur in einer der möglichen diastereomeren Modifikationen vor. **3** kann nach Silylierung mit CCl_4 zum Chlorphosphinimin **6**, das seinerseits eine reaktionsfähige P—Cl-Bindung besitzt, oxydiert werden.

Synthesis and some Reactions of Methyl-tert-butylchlorophosphine

Tert-butyl-dichlorophosphine is transferred to methyl-tert-butyl-chlorophosphine (**1**) by a three step synthesis. **1** can be used as starting material for the preparation of 1,2-dimethyl-1,2-di(tert-butyl)diphosphine (**2**) and the aminophosphines **3** and **4**. In solution **2** exists only in one of the diastereomeric modifications. When silylated, **3** can be oxidized to the chlorophosphinimine **6**, which possesses a reactive P—Cl-bond.

■
Gemischtsubstituierte Dialkyl-chlorphosphine $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCl}$ werden im Falle sterisch nicht allzu anspruchsvoller Liganden entweder durch Entschwefelung der entsprechenden Thioverbindungen¹⁾ oder durch Spaltung von Diphosphin-Derivaten²⁾ gewonnen. Um den CF_3 -Rest einzuführen, setzt man $(\text{PCF}_3)_x$ -Verbindungen mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, CH_3J und Chlorwasserstoff um³⁾.

Methyl-tert.-butyl-chlorphosphin

Die Reaktion von tert.-Butyl-dichlorphosphin mit Methylmagnesiumjodid liefert ein ¹H-NMR-spektroskopisch leicht identifizierbares Substanzgemisch. Durch Umsetzung von Methyl-dichlorphosphin mit tert.-Butylmagnesiumchlorid konnten wir bis jetzt kein reines Methyl-tert.-butyl-chlorphosphin synthetisieren. Dies ist erst dann möglich, wenn man sich (unter Ausnutzung der bekannten Spaltung von P—N-Bindungen mit Chlorwasserstoff^{4,5)} folgender Dreistufensynthese bedient:

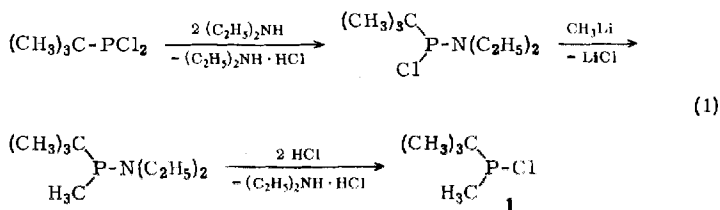
1) L. Maier, Helv. chim. Acta 47, 2137 (1964).

2) L. Maier, Angew. Chem. 71, 575 (1959); Chem. Ber. 94, 3043 (1961); J. inorg. nuclear. Chem. 24, 275 (1962).

3) A. B. Burg, K. K. Joshi und J. F. Nixon, J. Amer. chem. Soc. 88, 31 (1966).

4) A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 (1958).

5) K. Isseib und W. Seidel, Chem. Ber. 92, 2681 (1959).



1, das dabei in 50–60proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$) anfällt, ist eine an der Luft selbstentzündliche, oxydations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die zu farblosen, in Benzol, Äther und Pentan gut löslichen Kristallen vom Schmp. 40–41° erstarrt.

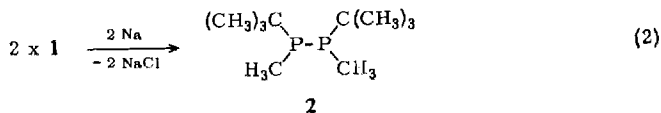
Reaktionen des Methyl-tert.-butyl-chlorphosphins

Charakteristisch sind:

a) die Umsetzung mit Natrium zum 1.2-Dimethyl-1.2-di-tert.-butyl-diphosphin (**2**) sowie

b) die Ammonolyse zum Amino-methyl-tert.-butyl-phosphin (**3**).

In Analogie⁶⁾ zur Darstellung von Diphosphin-Derivaten erhitzt man **1** mit der äquimolaren Menge Natrium in Dioxan.



2 entsteht in 75proz. Ausbeute als im Vakuum destillierbare Flüssigkeit, die stark sauerstoffempfindlich ist, bei Berührung mit Luft sofort brennt und in Benzol, Äther, Petroläther und Dioxan gut löslich ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** weist für die CH_3 -Gruppe ein 1:2:1-Triplett und für die $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe ein Triplett auf, also Merkmale eines „scheinbar einfachen“ Spektrums⁷⁾.

Unsymmetrisch substituierte Diphosphine $\text{R}^1\text{R}^2\text{PPR}^2\text{R}^1$ liegen in Lösung entweder als Racemat der *d*- und *l*-Form, als *meso*-Form⁸⁾ oder als Gemisch beider vor^{2,8,9)}.

Das ^1H - sowie ^{31}P -Resonanzspektrum*) von **2** (1 Signal bei $\delta = +31.8$ ppm, in Substanz mit H_3PO_4 als externem Standard) stehen mit der Annahme im Einklang, daß die Substanz nur in einer der möglichen diastereomeren Modifikationen vorliegt. Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel, bei dem durch Knüpfung einer P–P-Bindung ein einheitliches Diastereoisomeres gebildet wird.

*) Herrn Prof. Dr. E. Fluck danken wir für die Aufnahme.

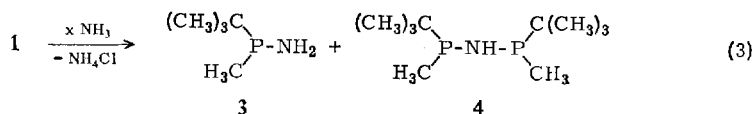
⁶⁾ Z. B. K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber. **99**, 1320 (1966).

⁷⁾ Vgl. z. B. R. K. Harris und R. G. Hayter, Canad. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

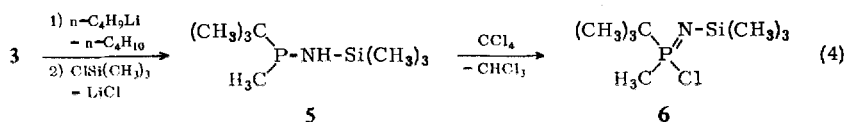
⁸⁾ E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).

⁹⁾ J. B. Lambert, G. F. Jackson III und D. C. Mueller, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6401 (1968).

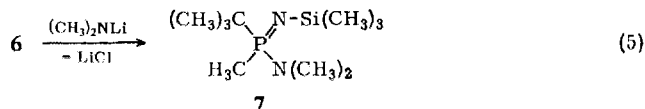
Überschüssiges Ammoniak und **1**, umgesetzt in Äther bei tiefen Temperaturen, ergeben ein Substanzgemisch aus Amino-methyl-tert.-butyl-phosphin (**3**) und Bis(methyl-tert.-butyl-phosphino)-amin (**4**):



3 (Ausb. ca. 60–70%) ist eine destillierbare, wasserklare Flüssigkeit, die sauerstoffempfindlich und an der Luft selbstentzündlich ist. Beim Erwärmen auf 100° (mehrere Stdn.) kondensiert es unter NH₃-Abspaltung teilweise zu **4**. Seine Oxydation mit CCl₄ (es entstehen im Gegensatz zum [(CH₃)₃C]₂P–NH₂¹⁰ glasartige Polymere) führt nur dann zu niedermolekularen Verbindungen, wenn man am N-Atom eine (CH₃)₃Si-Gruppe einführt:



6, das in Äther, Petroläther, Benzol und CCl₄ gut löslich ist, weist – wie die Umsetzung mit (CH₃)₂NLi nach Gleichung (5) zeigt – eine reaktionsfähige P–Cl-Bindung auf (physikalische Eigenschaften der Verbindungen **1**–**7** siehe Tab.).



Diese wenigen Beispiele veranschaulichen bereits deutlich, daß der (CH₃)₃CPCH₃-Rest, verglichen mit der ((CH₃)₃C)₂P-Gruppe¹⁰, Reaktionen unterschiedlich beeinflusst (z. B. Bildung von **4** und **7**; dagegen Polymerisation bei der Umsetzung von **3** mit CCl₄).

Physikalische Eigenschaften und ¹H-NMR-Daten (Hz) der Verbindungen **1**–**7**
(in Benzol, TMS externer Standard)

Verb.	Sdp./Torr	Schmp.	δ(CH ₃) ₃ C(P)	δCH ₃ (P)	δCH ₃ (Si)	δCH ₃ (N)	³ J(HCCP)	⁴ J(HCSiNP)	² J(HCP)	³ J(HCNP)
1	130°/760	40–41°	–33,5	–48,5			13,3	9,3		
2	73–75°/0,1		–41,0	–28,0			6,4	4,05		
3 ^{*)}	32°/13	4–6°	–23,5	–23,0			12,0	4,5		
4	105–107°/12	–1 bis +1°	komplexes Multipllett							
5	59–62°/10		–23,5	–22,5	20,5		11,9	4,8	0,65	
6	79–81°/11	–8 bis –6°	–43,0	–51,5	14,0		18,85	12,5	0,45	
7	92–94°/11		–24,0	–30,0	14,0	–112,0	15,2	12,0	0,35	8,3

^{*)} δNH₂ nur integralmäßig zu erfassen.

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt möchten wir für die großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

¹⁰⁾ O. J. Scherer und G. Schieder, Chem. Ber. 101, 4184 (1968).

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in ca. 10proz. Benzol-Lösung wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer (60 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz angegeben. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein.

Sämtliche Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Methyl-tert.-butyl-chlorphosphin (1)

a) *Diäthylamino-tert.-butyl-chlorphosphin*: 202 g (1.27 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CPCl}_2^{11)}$ in 1000 ccm Äther werden unter Rühren bei 0° langsam ($2\frac{1}{2}$ Stdn.) mit 191 g (2.54 Mol) *Diäthylamin* versetzt. Anschließend wird noch 3 Stdn. gerührt, der Niederschlag am anderen Morgen über eine G3-Fritte abfiltriert, mit 1000 ccm Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 214 g (1.09 Mol = 86%), Sdp.₁₂ 86° . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ -35.5 Hz (d), $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{N})$ -145 (m), $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{N})$ -30.5 (t) ($^3\text{J(HCCP)}$ 14.6 Hz, J(HCCH) 7.15 Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClNP}$ (195.6) Ber. C 49.11 H 9.79 N 7.16

Gef. C 48.15 H 9.80 N 7.40 Mol.-Gew. 192

b) *Diäthylamino-methyl-tert.-butyl-phosphin*: Zu 210 g (1.07 Mol) *Diäthylamino-tert.-butyl-chlorphosphin* in 400 ccm Äther werden unter Rühren und Kühlung auf 10° langsam 1010 ccm (1.07 Mol) *Methyl-lithium*-Äther-Lösung getropft. Anschließend wird 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und wie bei a) aufgearbeitet (weniger Waschäther). Ausb. 161 g (0.92 Mol = 86%), Sdp.₉ $66-68^\circ$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ -32.0 Hz (d), $\delta\text{CH}_3(\text{P})$ -35.0 (d), $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{N})$ -148.0 (m), $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{N})$ -30.5 (t) ($^3\text{J(HCCP)}$ 12.1 Hz, $^2\text{J(HCP)}$ 6.9, J(HCCH) 7.1).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NP}$ (175.2) Ber. C 61.69 H 12.65 N 7.99

Gef. C 61.05 H 12.65 N 7.58 Mol.-Gew. 181

1: In die auf 0° gekühlte Lösung von 146 g (0.84 Mol) *Diäthylamino-methyl-tert.-butyl-phosphin* werden 1.83 Mol *HCl* (dargestellt aus 104 g NH_4Cl und 270 ccm konz. Schwefelsäure) aus einem zweiten Kolben in den ersten übergetrieben. Gegen Ende der Reaktion muß zur vollständigen *HCl*-Entwicklung erwärmt werden. Aufarbeitung wie beschrieben. Ausb. 90 g (0.65 Mol = 77%), Sdp.₇₆₀ 130° , Schmp. $40-41^\circ$.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClP}$ (138.5) Ber. C 43.35 H 8.73

Gef. C 42.09 H 8.24 Mol.-Gew. 145

1,2-Dimethyl-1,2-di-tert.-butyl-diphosphin (2): 8.3 g (60 mMol) **1** in 100 ccm Dioxan werden mit 1.38 g (60 mg-Atom) *Natrium* versetzt und 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag ist blauviolett gefärbt. Ausb. 4.6 g (22.3 mMol = 75%), Sdp._{0.1} $73-75^\circ$, Schmp.: erstarrt glasartig bei tiefen Temp.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{P}_2$ (206.2) Ber. C 58.24 H 11.73

Gef. C 57.40 H 11.61 Mol.-Gew. 200

Amino-methyl-tert.-butyl-phosphin (3) und *Bis(methyl-tert.-butyl-phosphino)-amin* (4): Zu 17 g (1 Mol) NH_3 , verdünnt mit 40 ccm Äther bei -70° , werden rasch 18.5 g (134 mMol) **1** in 80 ccm Äther getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird abfiltriert und wie beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 10 g **3** (84 mMol = 63%), Sdp.₁₃ 32° , Schmp. $4-6^\circ$.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NP}$ (119.1) Ber. C 50.41 H 11.85 N 11.76

Gef. C 49.39 H 11.47 N 11.52 Mol.-Gew. 126

¹¹⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

Daneben werden 1.8 g **4** (8.1 mMol = 12%, bez. auf eingesetztes **1**) gewonnen, Sdp.₁₂ 105–107°, Schmp. –1 bis +1°.

$C_{10}H_{25}NP_2$ (221.3) Ber. C 54.28 H 11.39 N 6.33
Gef. C 53.08 H 11.05 N 6.10 Mol.-Gew. 239

Trimethylsilylamino-methyl-tert.-butyl-phosphin (5): 10 g (84.2 mMol) **3** in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 38.2 ccm (84.2 mMol) *n*-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert und anschließend bei Raumtemp. mit 9.15 g (84.2 mMol) (CH₃)₃SiCl in 30 ccm Äther versetzt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß läßt man das LiCl über Nacht absitzen. Ausb. 12.2 g (64 mMol = 76%) **5**, Sdp.₁₀ 59–62°, Schmp.: erstarrt glasartig bei tiefen Temp.

$C_8H_{22}NPSi$ (191.3) Ber. C 50.23 H 11.59 N 7.32
Gef. C 49.55 H 11.50 N 7.08 Mol.-Gew. 201

Methyl-tert.-butyl-chlorphosphin-trimethylsilylimin (6): Zu 7.46 g (39 mMol) **5** in 10 ccm Äther werden unter kräftigem Rühren langsam bei 0° 9.6 g (62 mMol) CCl₄, verdünnt mit 10 ccm Äther, getropft. Anschließend wird sofort fraktioniert destilliert. Ausb. 7.9 g (35.4 mMol = 91%), Sdp.₁₁ 79–81°, Schmp. –8 bis –6°. – IR: νP=N 1330/cm.

$C_8H_{21}ClNPSi$ (225.7) Ber. C 42.56 H 9.38 N 6.20
Gef. C 42.20 H 8.83 N 5.92 Mol.-Gew. 220

Dimethylamino-methyl-tert.-butyl-phosphin-trimethylsilylimin (7): 2 ccm (CH₃)₂NH (Überschuß) in 20 ccm Äther werden bei Eiskühlung mit 4.1 ccm (8.9 mMol) *n*-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert und dann zur Vertreibung des überschüss. Dimethylamins 20 Min. bei Raumtemp. gerührt. Zur Suspension des (CH₃)₂NLi tropft man 2.0 g (8.9 mMol) **6** in 5 ccm Äther, erwärmt 2 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet wie beschrieben auf. Ausb. 1.6 g (6.8 mMol = 77%), Sdp.₁₁ 92–94°, Schmp.: erstarrt glasartig bei tiefen Temp. – IR: νP=N 1320/cm.

$C_{10}H_{27}N_2PSi$ (234.4) Ber. C 51.25 H 11.61 N 11.95
Gef. C 51.51 H 11.85 N 11.85 Mol.-Gew. 220

[287/69]