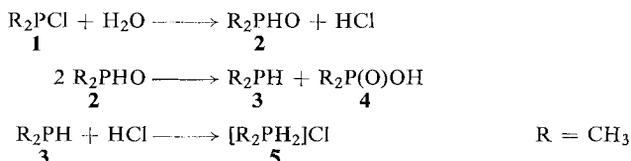


Fritz Seel und Klaus-Dieter Velleman

Notiz über die Umsetzung von Dimethylchlorphosphin mit Dimethylphosphinoxid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken
(Eingegangen am 1. Juni 1971)

Eine Untersuchung, über die bereits berichtet worden ist¹⁾, hat gezeigt, daß Dimethylchlorphosphin (**1**) durch Wasser zu Dimethylphosphinoxid (**2**), Dimethylphosphin (**3**) bzw. Dimethylphosphoniumchlorid (**5**) und Dimethylphosphinsäure (**4**) hydrolysiert wird. Es liegt nahe, **4** und **5** als Folgeprodukte einer Disproportionierung von **2** zu betrachten:

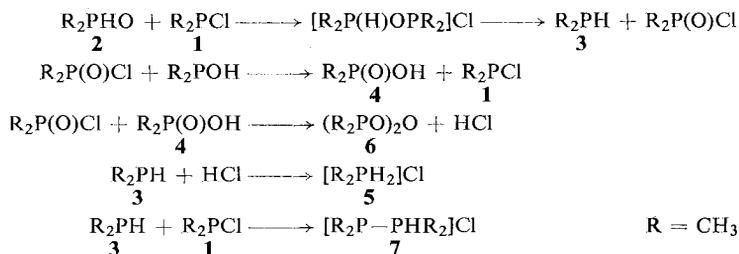


Es ergab sich jedoch bald, daß **2**, **3**, **4** und **5** in wäßriger Lösung in beliebiger Menge nebeneinander beständig sind, und es läuft weder die Disproportionierung von **2** vollständig ab, noch läßt sich — entsprechend einer Gleichgewichtseinstellung — die Bildung von **2** in einer Lösung von **3** und **4** beobachten. Das bedeutet aber, daß **3** und **4** nicht durch eine unmittelbare Disproportionierung von **2** entstehen können. Nun müssen aber das Phosphin **3** und die Phosphinsäure **4** durch eine bimolekulare Reaktion entstanden sein; die einzige Erklärung, die sich anbietet, ist die, daß **3** und **4** Folgeprodukte einer Umsetzung von **1** mit seinem Hydrolyseprodukt **2** sein müssen.

Bereits die ersten orientierenden Versuche ergaben, daß **1** und **2** tatsächlich miteinander reagieren. Aus dem aus äquivalenten Mengen entstandenen Stoffgemisch (Versuch A) ließen sich im Vakuum zunächst offensichtlich überschüssiges Chlorphosphin **1** sowie das Phosphin **3** abkondensieren; hierauf sublimierte das Phosphoniumsalz **5**, und es verblieb eine farblose, feste, im Hochvakuum erst oberhalb 90° sublimierbare Substanz, die durch Wasser zu **4** und durch Methanol zu **4** und dessen Methylester umgesetzt wurde. Schließlich konnte der schwerflüchtige Rückstand massenspektroskopisch als Anhydrid **6** der Phosphinsäure **4** (vgl. Tab. 2) identifiziert werden. Nach der Umsetzung von **1** und **2** im Molverhältnis 1 : 2 (Versuch B) konnte zunächst *allein* das Phosphin **3** abkondensiert werden. Hierauf ließen sich nacheinander *zwei* flüchtige Feststoffe absublimentieren, zuerst Tetramethyldiphosphoniumchlorid (**7**) und dann das Monophosphoniumchlorid **5**. Schließlich verblieb als Rückstand ein Gemisch aus 30 Mol-% **4** und 70 Mol-% **6**. Ein weiterer Versuch (C) mit Diäthyläther als Lösungsmittel ergab schließlich, daß **1** und **2** primär unter Bildung eines darin unlöslichen, bis 60° beständigen 1:1-Adduktes reagieren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein Phosphoniumsalz mit einer P—O—P-Brücke (s. unten), weil die Reduktion des Phosphinoxids **2** zu dem Phosphin **3** nur durch eine Sauerstoffübertragung erfolgen kann. (Diphenylphosphinoxid und Diphenylphosphinsäurechlorid konnten in Gegenwart von

¹⁾ F. Seel und K. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. 363, 233 (1968).

Triäthylamin zu $(C_6H_5)_2P-O-P(O)(C_6H_5)_2$ umgesetzt werden²⁾.) Der gesamte Ablauf der Umsetzung von **1** mit **2** läßt sich zwanglos formulieren, wenn man annimmt, daß das Primärprodukt in **3** und das Chlorid der Säure **4** dissoziieren kann:

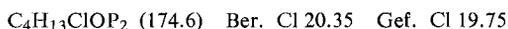


Daß sich das Phosphinsäurechlorid tatsächlich mit dem Phosphinoxid **2** bzw. dessen Hydroxylform zu **4** und **1** umsetzt, konnte durch einen gesonderten Versuch bewiesen werden. Der Versuch A läßt sich durch die Bruttogleichung $2 \mathbf{1} + 3 \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{7} + \mathbf{5} + \mathbf{6}$ beschreiben, B durch $2 \mathbf{1} + 4 \mathbf{2} \rightarrow 0.5 \mathbf{3} + \mathbf{7} + 0.5 \mathbf{4} + \mathbf{6}$.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser und der vorstehenden Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Dimethylchlorphosphin (**1**) wurde dargestellt, wie bereits früher beschrieben¹⁾. *Dimethylphosphinoxid* (**2**) erhielten wir in dankenswerter Weise von den Farbwerken Hoechst AG, Frankfurt a. M. Höchst, zur Verfügung gestellt. Auch letzteres ist eine äußerst hygroskopische und oxydationsempfindliche Substanz, die in absolut trockenem Stickstoff in einem Handschuhkasten gehandhabt werden muß. Ihre Flüchtigkeit reicht gerade noch aus, um sie i. Hochvak. bei Raumtemperatur umsublimieren zu können. Bezüglich der angewandten Versuchstechnik sei auf die vorstehende Notiz³⁾ verwiesen. Die bei Versuch C notwendige Filtration wurde in einem *Schlenkschen* Rohr mit eingeschmolzener Glasfritte durchgeführt und die Zusammensetzung der Festsubstanz durch eine Chlorbestimmung ermittelt.



Die Identität und Reinheit aller Phosphorverbindungen wurde ¹H- und ³¹P-NMR- sowie massenspektrometrisch (vgl. hierzu Tab. I und 2) und durch Herstellung von Vergleichsubstanzen (Dimethylphosphin (**3**) aus **1**¹⁾, Dimethylphosphinsäure (**4**) aus Tetramethyldiphosphindsulfid⁴⁾) überprüft.

Dimethylphosphinsäurechlorid wurde nicht in der von *Reinhardt, Bianchi* und *Mölle*⁵⁾ beschriebenen Weise aus der Säure und Phosphor(V)-chlorid dargestellt. Es erschien vorteilhafter, Thionylchlorid anstelle von PCl_5 als chlorierendes Agens zu verwenden, da dieses außer der gewünschten Substanz nur leicht flüchtige Reaktionsprodukte liefern mußte. Zur Darstellung des Säurechlorids wurden zu 305 mg (3.25 mMol) *Säure* 420 mg (3.5 mMol) $SOCl_2$ kondensiert. Nach Beendigung der sofort einsetzenden Reaktion wurden bei 0° alle leicht flüchtigen Anteile abkondensiert. Das quantitativ erhaltene feste *Säurechlorid* schmolz bei 64°.

²⁾ L. D. *Quin* und H. G. *Anderson*, J. org. Chemistry **31**, 1206 (1966).

³⁾ F. *Seel* und K.-D. *Velleman*, Chem. Ber. **104**, 2967 (1971), vorstehend.

⁴⁾ H. E. *Ulmer*, L. C. D. *Groenweghe* und L. *Maier*, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 82 (1961).

⁵⁾ H. *Reinhardt*, D. *Bianchi* und D. *Mölle*, Chem. Ber. **90**, 1956 (1957).

Tab. 1. NMR-Daten der Dimethylphosphinsäure und einiger ihrer Derivate, aufgenommen bei 33°. (Chemische Verschiebungen in τ -Werten und ppm relativ zu 85proz. Phosphorsäure. Kopplungskonstanten in Hz.)

Verbindung	τ_{HCP}	τ_{HCO}	δ_{P}	J_{HCP}	J_{HCO}	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (4)	8.50		-52.0	14.2		CHCl_3
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	8.40	6.28	-57.4	14.2	11.4	CH_3OH
$[(\text{CH}_3)_2\text{PO}]_2\text{O}$ (6)	8.24		-56.5	14.0		CHCl_3
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	8.00		-59.4	14.0		CHCl_3

Tab. 2. Häufigere Fragmente in den 70-eV-Massenspektren der Dimethylphosphinsäure und einiger ihrer Derivate (M = Molekelsignal)

Teilchen	m/e	relative Häufigkeiten			
		R_2PHO 2	$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$	$(\text{R}_2\text{PO})_2\text{O}$ 6	R_2POCl
$(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_3^+$	170			20 (M)	
$(\text{CH}_3)_3\text{P}_2\text{O}_3^+$	155			66	
$(\text{CH}_3)_2\text{POCl}^+$	112 + 114				52 (M)
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_2^+$	108		17 (M)		
CH_3POCl^+	97 + 99				68
$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2^+$	93		100	9	
$(\text{CH}_3)_2\text{PHO}^+$	78	58 (M)			
CH_3PO_2^+	78		53		
$(\text{CH}_3)_2\text{PO}^+$	77	16	17	100	100
CH_3PHO^+	63	100			
PO_2^+	63		56		
CH_3PO^+	62	16			
H_2PO^+	49	10			
PO^+	47	60	38		82
CH_3P^+	46	5			
CH_2P^+	45	41			
CHP^+	44	6			

[211/71]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchw d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.