

128. Organische Phosphorverbindungen

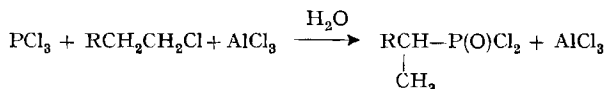
XX. Zur Kenntnis der Reaktion von primären aliphatischen Phosphinen mit Schwefel und von Phenylphosphin mit rotem Selen [1]

von Ludwig Maier

(15. V. 65)

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel [2]. Hierbei wurde je nach dem Verhältnis der Reaktionspartner, Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-monosulfid, Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid¹⁾ oder dimeres Phenylthiophosphonsäureanhydrid erhalten. Es schien von Interesse, diese Reaktion auch auf primäre Alkylphosphine auszudehnen. Hierüber wird im folgenden berichtet.

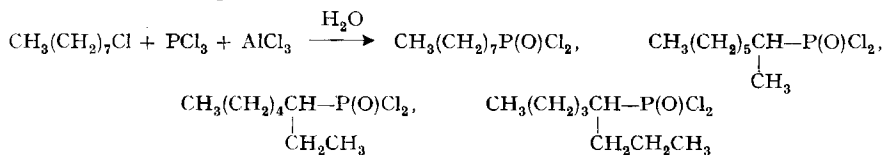
Die Darstellung der primären Phosphine kann nach verschiedenen Methoden erfolgen [5]²⁾. Am einfachsten schien uns die Reduktion von Alkylphosphonsäuredichloriden, die nach CLAY [6], sowie KINNEAR & PERREN [7] leicht nach



erhältlich sind, mit Lithiumaluminiumhydrid, besonders da berichtet wurde [8], dass hierbei primäre Phosphine in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Da KINNEAR & PERREN [7] berichteten, dass aus 1-Butyl-, 1-Propyl-, und Isobutylchlorid Produkte erhalten wurden, die identisch waren mit jenen, die sie aus *sec*-Butyl-, Isopropyl- und *t*-Butylchlorid erhielten ohne eine Spur von nicht isomeren Produkten, erwarteten wir, aus 1-Octylchlorid 2-Octylphosphonsäuredichlorid und daraus durch Reduktion 2-Octylphosphin zu erhalten. Tatsächlich wurde bei der Reduktion mit LiAlH_4 in Äther Octylphosphin in 86,5-proz. Ausbeute erhalten. Das ³¹P-NMR.-Spektrum (s. Fig.) zeigte jedoch, dass dieses Phosphin aus 4 isomeren primären Phosphinen bestand.

Zur Erklärung des Auftretens dieser 4 primären Phosphine muss man annehmen, dass bei der Herstellung des Octylphosphonsäuredichlorides nach [7] aus 1-Octylchlorid, PCl_3 und AlCl_3 neben 2-Octyl- auch 3-Octyl-, 4-Octyl-, und 1-Octylphosphonsäuredichlorid entstanden waren, d. h. dass der Phosphor an irgend ein Kohlenstoffatom der Octankette gebunden sein kann.



¹⁾ Die Struktur dieses Produktes ist unsicher und wird nun von uns nochmals untersucht. Diese Verbindung wurde zuerst durch Anlagerung von Schwefel an ein Cyclophosphin dargestellt, das Tetraphenyl-cyclotetraphosphin bezeichnet wurde [3], obwohl es, wie wir kürzlich zeigen konnten [4], die Struktur des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins besitzt. Nach unseren vorläufigen Ergebnissen sind nur drei $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}$ -Einheiten in der Molekel.

²⁾ [5] gibt eine Übersicht, und zwar auf Seite 32.

Dass dieses Gemisch tatsächlich auch $1-C_8H_{17}P(O)Cl_2$ enthielt, das bei der Reduktion dann $1-C_8H_{17}PH_2$ gab, konnte durch Reduktion des *O,O*-Diäthyl-1-octylphosphonates mit $LiAlH_4$ bewiesen werden. Die ^{31}P -chem. Verschiebung des reinen $1-C_8H_{17}PH_2$ konnte auch im isomeren Octylphosphin-Gemisch aufgefunden werden. Dieser Befund ist nicht so erstaunlich, wenn man in Erwägung zieht, dass bei FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen neben den isomerisierten Verbindungen auch die nicht isomerisierten Produkte erhalten werden [9].



^{31}P -NMR.-Spektrum des Octylphosphin-Gemisches, erhalten durch Reduktion von Octylphosphonsäuredichlorid (dargestellt nach [5]) mit $LiAlH_4$

Das Spektrum zeigt deutlich die Anwesenheit von 4 primären Phosphinen (die jeweils zu einem bestimmten Phosphin gehörenden Pike sind mit der gleichen Zahl beschriftet)

Auch bei der Reduktion des Butylphosphonsäuredichlorids, dargestellt aus $1-C_4H_9Cl$ nach [7], mit $LiAlH_4$, wurde ein primäres Phosphin erhalten, das dem ^{31}P -NMR.-Spektrum nach zu schliessen aus 95% 2-Butylphosphin und 5% 1-Butylphosphin bestand.

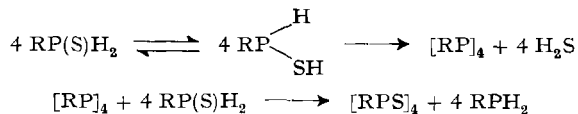
Wie oben kurz erwähnt, gelangt man zu einheitlichen primären Phosphinen, wenn man Alkylphosphonate, die nach MICHAELIS-BECKER leicht zugänglich sind,



mit $LiAlH_4$ reduziert. So wurde 1-Octylphosphin aus *O,O'*-Diäthyl-1-octylphosphonat und $LiAlH_4$ in Äther in 94,5-proz. Ausbeute erhalten.

Im Gegensatz zum Phenylphosphin, das bei der Reaktion mit Schwefel je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner drei Reaktionsprodukte gibt [2]¹⁾, wurde bei der Reaktion von primären aliphatischen Phosphinen mit Schwefel, unabhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner, nur ein Produkt erhalten, nämlich Tetraalkyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfide.

Diese Tetraalkyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfide entstehen wahrscheinlich über die Tetraalkyl-cyclotetraphosphine nach:

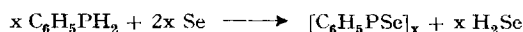


Letztere dürften als starke Reduktionsmittel in der Lage sein, primäre Phosphinsulfide zu entschwefeln. Während bei der phenylsubstituierten Verbindung die Reduktionswirkung aufhört, nachdem der Ring ein Schwefelatom aufgenommen hat [2], nehmen aliphatisch substituierte Cyclotetraphosphine als stärker nucleophile Agenzien vier Schwefelatome unter Bildung von Tetraalkyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfiden auf. So werden diese Verbindungen mit der höchsten Ausbeute erhalten, wenn das Verhältnis $RPH_2 : S = 1 : 2$ ist. Mit weniger Schwefel werden primäre Phosphine zurückgewonnen.

Während Tetraphenyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfid¹⁾ mit weiterem Schwefel unter Ringspaltung und Bildung von dimerem Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrid weiterreagiert, wurde bei der Reaktion des Tetrabutyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfids mit Schwefel in kochendem Xylol keine Reaktion beobachtet. In diesem Fall wurde das Tetrasulfid unverändert zurückgewonnen.

Im Hinblick auf unsere Ergebnisse sollte die Reaktion von Tetraalkyl-cyclotetraphosphinen mit Schwefel, von der berichtet wurde, dass keine Anlagerung stattfand [10], bei höherer Temperatur nochmals untersucht werden. Denn es sollten auch hier Tetraalkyl-cyclotetraphosphin-tetrasulfide gebildet werden.

In Analogie zur Reaktion des Phenylphosphins mit Schwefel [2] wurde nun auch sein Verhalten gegenüber Selen untersucht. Bei Zugabe von 2 Äquivalenten rotem Selen zu einer benzolischen Lösung von Phenylphosphin trat sofort exotherme Reaktion unter Entwicklung von Selenwasserstoff ein. Durch Abdampfen des Benzols konnte das bereits beschriebene [11] «Tetraphenyl-cyclotetraphosphin-tetraselenid»³⁾ in 80-proz. Ausbeute isoliert werden. Die Reaktion war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Ich danke den Herren H. PFISTER für die experimentelle Mitarbeit und H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren.

Experimenteller Teil⁴⁾

1. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (I). Aus 603 g (4,4 Mol) PCl_3 , 266 g (2,0 Mol) AlCl_3 und 166 g (1,1 Mol) $1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ (nach gas-chromatographischer Analyse mindestens 99-proz. rein) nach [7]. Die Temperatur steigt beim Zutropfen des Octylchlorids bis auf 75° (PCl_3 -Rückfluss). Nach 3 Std. Rühren bei Zimmertemperatur werden 2 l CH_2Cl_2 zugegeben und während der Hydrolyse mit 324 ml (18 Mol) Wasser wird die Temperatur im Reaktionskolben durch Eintragen von festem CO_2 auf -20° gehalten. Dann werden die Festsubstanzen abfiltriert, das Filtrat über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Man erhält 157,5 g (62% d. Th) I vom Sdp. $95\text{--}99^\circ/2,7\text{--}3$ Torr; oder $76\text{--}78^\circ/0,01$ Torr; $n_D^{20} = 1,4720$. ^{31}P -chem. Versch.: $-28,7$ ppm. IR. (in Subst.) Banden bei: 2950 sst (2950 sh), 2875 st, 1716 s, 1608 s, 1467 st, 1385 m, 1372 m, 1345 s, 1270 sst (P=O), 1170 s, 975 s (breit), 810 s, 770 s, 725 s, 703 m, 680 m, 658 s, 640 m.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{OP}$ (231,11) Ber. C 41,57 H 7,42 Cl 30,68% Gef. C 42,48 H 6,97 Cl 30,74%

2. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$ (II). Zu einer Suspension von 54 g (1,43 Mol) LiAlH_4 in 1,5 l Äther tropft man unter Eiskühlung innerhalb von 3 Std. 165 g (0,71 Mol) I. Nach dem Stehen über Nacht kocht man $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss und hydrolysiert unter Eiskühlung mit 1,2 l HCl (1:1). Dann wird die Ätherschicht abdekantiert, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert: 90 g (86,5%) II vom Sdp. $51\text{--}59^\circ/5$ Torr. II zeigt im IR. eine starke P-H-Bande bei 2320 cm^{-1} . Nach dem ^{31}P -NMR.-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch von 4 primären Phosphinen, mit folgenden chem. Verschiebungen: $+88,6$ ($\sim 25\%$); $+113,4$ ($\sim 15\%$); $+124,9$ ($\sim 25\%$) und $+126,9$ ($\sim 35\%$); die Kopplungskonstante war in allen Fällen etwa 190 cps (Fig.).

3. $1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (III). Eine Mischung aus 138 g (1 Mol) Diäthylphosphit und 23 g (1 Grammatom) Natrium in 400 ml Benzol kocht man unter Rückfluss, bis alles Natrium aufgelöst ist. Dann tropft man 148,5 g (1 Mol) $1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ zu. Nach $6\frac{1}{2}$ Std. Rückfluss nutsch man das NaCl ab und destilliert das Filtrat. Nach einem Vorlauf (Sdp. $32\text{--}125^\circ/2$ Torr) erhält man 133 g (53,2%) III vom Sdp. $125\text{--}128^\circ/2$ Torr; $n_D^{20} = 1,4332$.

4. $1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$ (IV). Zu 47 g (1,24 Mol) LiAlH_4 in 1,25 l Äther tropft man unter Eiskühlung 155 g (0,62 Mol) $1\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ in 200 ml Äther. Nach dem Stehen über Nacht kocht man $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss, hydrolysiert unter Eiskühlung mit 1,1 l HCl (1:1), trennt die Äther-

³⁾ Auch diese Struktur ist unsicher, und zwar aus den gleichen Gründen wie in Fussnote ¹⁾ dargestellt wird.

⁴⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RIITER, Brugg/AG, ausgeführt.

schicht ab, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Man erhält 85,5 g (94,5%) IV vom Sdp. 58–59,5°/5 Torr, ^{31}P -chem. Verschiebung: +128,5 ppm (Intensität 1–2–1; Kopplungskonst. 183 cps).

5. $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ (V). Zu 45 g (1,2 Mol) LiAlH_4 in 1,25 l Dibutyläther tropft man 132 g (0,75 Mol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [7] wie in II. Bei der Destillation erhält man 36 g (67%) V vom Sdp. 87–100°. Das ^{31}P -NMR.-Spektrum zeigt die Anwesenheit von 2 primären Phosphinen mit den chem. Verschiebungen +82,3 ppm (Kopplungskonst. 182 cps, Intensität 1–2–1) und +120,5 ppm (Kopplungskonst. 187 cps, Intensität 1–2–1).

6. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{PS}]_4$ (VI). 10,0 g (0,11 Mol) V und 4,4 g (0,137 Mol) Schwefel werden in 50 ml Benzol 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Bei der Destillation erhält man 6,8 g (82,6%) VI vom Sdp. 149–152°/0,02 Torr; $n_D^{20} = 1,5919$. Das Produkt kristallisiert nach einiger Zeit und schmilzt bei 78–82°. IR. (von unterkühlter Schmelze) Banden bei: 2960 *st*, 2922 *sst*, 2870 *st*, 1460 *st* (breit), 1383 *st*, 1340 *s*, 1310 *s*, 1265 *s*, 1217 *s*, 1145 *s*, 1100 *m*, 1050 *m*, 1015 *m*, 932 *st* (breit), 860 (*sh*), 845 *st*, 780 *m*, 735 *st*, 705 *st* (breit), 635 *st* (P=S).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{P}_4$	Ber. C 39,98	H 7,55	S 26,68%	Mol.-Gew. 480,6
	Gef. „ 40,43	„ 7,61	„ 26,71%	„ „ ⁵⁾ 451; 436

VI wurde auch bei einem Verhältnis von $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$:S = 1:0,62 als ausschliessliches Reaktionsprodukt (neben unverändertem $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$) erhalten.

Ein Versuch $[\text{C}_4\text{H}_9\text{PS}]_4$ durch 20std. Kochen in Xylol mit Schwefel im Überschuss in $[\text{C}_4\text{H}_9\text{PS}_2]_2$ zu verwandeln, misslang. Es wurde $[\text{C}_4\text{H}_9\text{PS}]_4$ unverändert zurückgewonnen (identifiziert durch Smp. und Misch-Smp.).

7. $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PS}]_4$ (VII). Zu 14,5 g (0,1 Mol) IV werden 6,4 g (0,2 Mol) Schwefel gegeben. Reaktion setzt unter H_2S -Entwicklung bereits bei 25° ein. Nach 1 Std. bei 100° wird das Produkt destilliert. Man erhält 17 g (97%) vom Sdp. 242–258°/0,2–0,1 Torr. Nochmalige Destillation gibt nach einem kleinen Vorlauf 14 g (80%) VII vom Sdp. 245–250°/0,1 Torr; $n_D^{20} = 1,5513$. IR. (in Subst.) Banden bei: 2910 *sst* (2950 *sh*), 2850 *st*, 1464 *st*, 1395 *s*, 1380 *m*, 1015 *m* (breit), 980 *st*, 845 *m* (breit), 790 *s*, 765 *m*, 715 *m*, 670 *s*, 633 *st* (P=S).

$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{S}_4\text{P}_4$	Ber. C 54,51	H 9,72	S 18,19%	Mol.-Gew. 705,02
	Gef. „ 54,56	„ 9,76	„ 18,44%	„ „ ⁶⁾ 703,7

VII wurde auch erhalten, als 1- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$ und Schwefel im Verhältnis 1:1 erwärmt wurden. Nach 10 Min. Erwärmen bei 100° wurden bei der Destillation neben VII auch etwa 0,5 Mole 1-Octylphosphin zurückgewonnen.

8. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PSe}]_x$ (VIII)³⁾. Zu einer Suspension von 16 g (0,2 Mol) rotem Selen in 100 ml Benzol tropft man 11 g (0,1 Mol) Phenylphosphin. Es setzt exotherme Reaktion unter Entwicklung von Selenwasserstoff ein und die Temperatur steigt auf 50° an. Nach 1½ Std. Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch 2 Std. auf 80° erwärmt. Dann filtriert man von etwas nicht umgesetztem Selen ab, und dampft vom Filtrat das Benzol im Vakuum ab. Man erhält 15 g (80%) rohes VIII. Die Reinigung geschieht nach Literaturangabe [11] durch Lösen in 50 ml CS_2 und Übersichten mit 50 ml Petroläther (Sdp. 40°), dann Köhlen auf –20°. Man erhält gelbe Kristalle, Smp. bei 74–77° (Lit. [11]: 71–72°). IR. (in KBr) Banden bei: 3060 *s* [2330 P–H *s*, Verunr.], 1395 *s*, 1487 *s*, 1440 *st*, 1142 *st* (breit), 975 *st* (breit), 750 *st*, 713 *m*, 690 *st*.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{PSe})_x$	Ber. C 38,52	H 2,70	P 16,56	Se 42,22%
(187,04)	Gef. „ 40,26	„ 3,64	„ 17,01	„ 38,93%

Der zu niedrige Se und die zu hohen C, H und P Werte erklären sich durch die leichte Selenabspaltung.

SUMMARY

Primary aliphatic phosphines yield tetraalkyl-cyclotetraphosphine tetrasulfides when treated with sulfur in any ratio.

⁵⁾ Kryoskopisch in Benzol.

⁶⁾ Kryoskopisch in Bromoform.

A study of the KINNEAR-PERREN reaction, using straight chain alkyl halides, revealed that the organophosphorus compounds formed consisted of all the possible position isomers.

Phenylphosphine and elemental selenium give in one step $(C_6H_5PSe)_x$.

MONSANTO RESEARCH SA, 8045 Zürich,
Binzstrasse 39

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIX. Mitteilung, L. MAIER, *Angew. Chem.*, **77**, 549 (1965); *Intern. Edit.* **4**, 527 (1965).
- [2] L. MAIER, *Helv.* **46**, 1812 (1962). Eine Übersicht gibt L. MAIER in «Preparation and Properties of Primary and Secondary Phosphine Sulfides, their Thioacids and Thioanhydrides, and Tertiary Phosphine Sulfides» in *Topics in Phosphorus Chemistry*, ed. M. GRAYSON & E. J. GRIFFITH, Interscience Publishers, Inc., New York 1965, Vol. 2, Seite 47.
- [3] W. KUCHEN & H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).
- [4] J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* **203**, 1167 (1964).
- [5] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary, Secondary, and Tertiary Phosphines» in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. F. A. COTTON, Interscience Publishers, Inc., New York 1963, Vol. V, Seite 27.
- [6] J. P. CLAY, *J. org. Chemistry* **16**, 892 (1951).
- [7] A. M. KINNEAR & E. A. PERREN, *J. chem. Soc.* **1952**, 3437.
- [8] L. D. FREEDMANN & G. O. DOAK, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3414 (1952); L. HORNER, H. HOFFMANN & P. BECK, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958); F. PASS & H. SCHINDLBAUER, *Monatsh. Chemie* **96**, 148 (1959).
- [9] G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and related reactions*, Interscience Publ., Inc., New York 1963, Vol. I, Seite 68.
- [10] K. ISSLEIB & W. SEIDEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 155 (1960); *Z. Naturf.* **15b**, 267 (1960).
- [11] H. L. KRAUSS & H. JUNG, *Z. Naturforsch.* **15b**, 545 (1960).

129. Beiträge zur Chemie der pflanzlichen Plastiden

4. Mitteilung [1]

Über die Fettsäuren in grünen und gelben Blättern von *Acer platanoides* (L.)

von W. Eichenberger und E. C. Grob

(13. V. 65)

Während der Herbstfärbung steigt der Gehalt an fettlöslichen Stoffen in den Laubblättern beträchtlich an. Kürzlich konnten wir aus gelben Blättern des Spitzahorns (*Acer platanoides* (L.)) als charakteristischen Bestandteil einen gelben Farbstoff isolieren, dem wir die Konstitution des Lutein-3-linolenates zuschrieben [1]. Während die Herkunft des Luteinanteiles hinreichend geklärt werden konnte, war der Ursprung der Linolensäure noch ungewiss. Da die grünen Blätter im allgemeinen einen sehr hohen Linolensäuregehalt aufweisen, durfte einerseits vermutet werden, die Linolensäure entstamme den grünen Blättern. Da aber andererseits während der Vergilbung eine starke Zunahme der Gesamtlipide beobachtet werden kann, ist eine Neubildung der Linolensäure in Herbstblättern nicht von der Hand zu weisen.