

ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN
 XXX*. ZUR P-H- UND AS-H-ACIDITÄT PRIMÄRER UND SEKUNDÄRER
 PHOSPHINE BZW. ARSINE

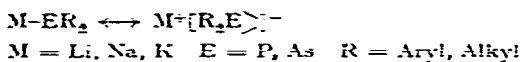
K. ISSLEIB UND R. KÜMMEL²

Institut für anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/Saale (D.D.R.)

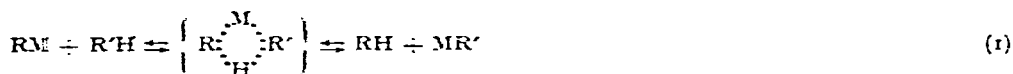
(Eingegangen den 26. Juni 1964)

Die Metallierbarkeit des PH_3 sowie der primären und sekundären Phosphine³ bzw. Arsine⁴ durch Einwirkung von Alkalimetallen oder Metallorganyle in indifferenten Lösungsmitteln lässt auf einen sauren Charakter der P-H- bzw. As-H-Bindung schliessen. Da die Reaktivität P(As)-substituierter Alkali-phosphide (-arside) in vielen Fällen mit der von Alkaliorganyle vergleichbar ist, scheint es aussichtsreich, durch Studien von Säure-Base-Reaktionen unter Beteiligung C-H-acider Substanzen Angaben über die relative Acidität von Phosphinen und Arsinen zu erlangen.

Die salzähnlichen Alkali-phosphide bzw. -arside des Typs MER_2 können als Resonanzhybride der Grenzstrukturen



beschrieben werden, wobei der wirkliche Bindungszustand M-ER_2 zwischen den beiden Grenzformen liegt. Ihre rasche und vollständige Hydrolyse zeigt, dass die korrespondierenden "Pseudosäuren" R_2PH und R_2AsH nur eine ausserordentlich geringe Acidität besitzen. Zur Aciditätsbestimmung dieser sehr schwachen Säuren sind vorwiegend Untersuchungen an Säure-Base-Gleichgewichten folgender Art



in Betracht zu ziehen. Derartige Studien, die vorteilhaft in Lösungsmitteln mit vernachlässigbarer Acidität wie Äther, Tetrahydrofuran (THF) oder Benzol ausgeführt werden, wurden zur Ermittlung der relativen Aciditäten einiger C-H-, N-H- und O-H-Säuren verwendet⁵. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K^* nach Gl. (1) vom Aciditätsgefälle der beteiligten Säuren lässt sich näherungsweise durch die Beziehung

$$\log K^* = \text{p}K_{\text{a}(\text{RH})} - \text{p}K_{\text{a}(\text{R}'\text{H})} \quad (2)$$

wiedergeben. Unter Berücksichtigung von Methanol als "Säurestandard"⁶ ($\text{p}K_{\text{a}} = 16$)

* Für XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I

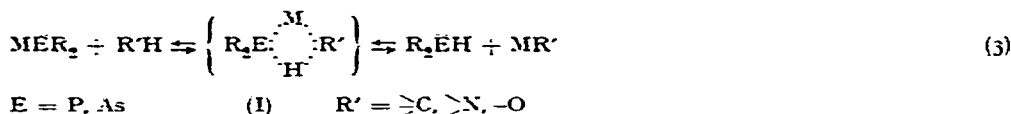
AUSTAUSCHREAKTIONEN DER ALKALI-PHOSPHIDE (-ARSEIDE)

Reaktionskomponenten	Bestimmungs- methode	Gleich- gewichts- konstante K^*	Proz. M-H- Austausch
$\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2^* + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH} + \text{LiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	phot.	5	69
$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH} + \text{LiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	phot.	0.1	24
$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH} + \text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	phot.	2.2	60
$\text{LiP}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons (\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH} + \text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	grav.	0.2	31
$\text{LiPHC}_6\text{H}_{11} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2 + \text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	phot.	0.2	31
$\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}) \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} + \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})\text{Li}$	phot.	5.6	71
$\text{KPHC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})\text{K}$	grav.	0.3	35
$\text{LiAs}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \rightleftharpoons (\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsH} + \text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	phot.	0.1	24
$\text{LiAs}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \rightleftharpoons (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsH} + \text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	phot.	0.01	10
$\text{LiAsC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})\text{Li}$	phot.	0.04	27
$\text{LiAsC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH} + \text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	phot.	3.0	63
$\text{KAsHC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2 + \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})\text{Li}$	grav.	16.0	80
$\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}) \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})\text{Li}$	phot.	0.2	31
$\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + (\text{CH}_3)_3\text{COH} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + \text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$	phot.	20.0	82

* C_6H_{11} = Cyclohexyl.

gelangt McEwen⁷ für eine Reihe sehr schwacher Säuren zu numerischen pK_a -Werten*.

Erwartungsgemäss reagieren *P*- bzw. *As*-substituierte Alkali-phosphide bzw. -arside mit einigen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen unter Metall-Wasserstoff-Austausch. Für die Austauschreaktion ist ein Vierzentrenmechanismus⁹ gemäss



zu diskutieren, da eine völlige heterolytische Trennung der Element-Metall- und vor allem der Element-Wasserstoff-Bindung einen erheblichen Energieaufwand erfordern würde. Die Austauschreaktion verläuft in der Regel relativ rasch, was u.a. auf die koordinative Mitwirkung des *P*- bzw. *As*-Elektronenpaares zurückzuführen ist und somit den reaktionsbestimmenden Zwischenkomplex (I) begünstigt. Als Lösungsmittel ist für die Umsetzungen nach Gl. (3) THF am geeignetsten, da es für alle Reaktanten gute Lösungseigenschaften besitzt und auf Grund seines polaren Charakters Protonenaustauschreaktionen positiv beeinflusst. Zur Kennzeichnung des Gleichgewichtszustandes nach Gl. (3) sind vor allem 2 Methoden geeignet. Einmal die photometrische Konzentrationsermittlung der farbigen Alkalimetallorganyle, zum anderen die quantitative Bestimmung der aus Alkalimetallorganylen und CO_2 gebildeten Carbonsäuren. Um die Absolutwerte der Aciditätskonstanten primärer und sekundärer Phosphine sowie Arsine abschätzen zu können, ist es infolge der starken Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Differenz der pK_a -Werte erforderlich, "Säuren" ähnlicher Acidität zu vergleichen. Zunächst wird durch orientierende Versuche eine Grobeinordnung der Säurestärke der Phosphine und Arsine vorgenommen, bevor die exakte Bestimmung ihrer Aciditätskonstanten erfolgt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der quantitativ untersuchten Austauschreaktionen zusammengestellt, wobei in Spalte 4 der prozentuale Metall-Wasserstoff-Austausch—berechnet aus Mittelwert \bar{K}^* —für 1:1 molaren Umsatz der Komponenten—angegeben ist.

Die Genauigkeit dieser Messungen ist einmal durch die Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der Alkali-phosphide (-arside) und zum anderen durch die Konzentrationsbestimmung jeweils nur einer der Komponenten begrenzt.

Aus den Gleichgewichtskonstanten resultieren entsprechend Gl. (2) für primäre bzw. sekundäre Phosphine und Arsine die in Tabelle 2 aufgeführten pK_a -Werte, wobei sie wie die McEwenschen Bezugswerte⁷ um einen Fehler von ± 1 Einheit differieren.

Im Vergleich zu der Aciditäts-Konstante des Phosphorwasserstoffs von etwa 10^{-29} —aus kinetischen Untersuchungen des Wasserstoff-Deuterium-Austausches zwischen PH_3 and HDO ermittelt¹¹—lassen die pK_a -Werte der Phosphine (vgl. Tabelle 2) den Einfluss der Substituenten auf die Acidität erkennen. Der mit wachsender Kettenlänge zunehmende induktive Effekt aliphatischer und cycloaliphatischer Gruppen führt zur Vergrösserung der Elektronendichte am Phosphoratom und wirkt

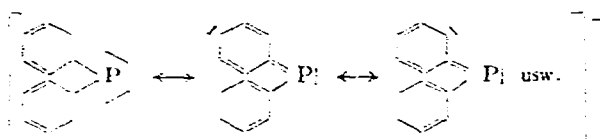
* Die Werte sind z. T. um 6–7 pK_a -Einheiten niedriger als jene, die Cram⁹ auf Grund elektrophiler Substitution am gesättigten Kohlenstoff angibt. Z. B. pK_a -Werte für Fluoren 25 und 31, Anilin 27 und 33, Triphenylmethan 33 und 40, Diphenylmethan 35 und 42.

TABELLE 2

RELATIVE pK_a -WERTE DER PHOSPHINE UND ARSINE

Phosphin	pK_a	Arsin	pK_a
Di- <i>tert</i> -butylphosphin	36.3	Di- <i>tert</i> -butylarsin ¹⁰	32.0
Dicyclohexylphosphin	35.7	Di- <i>n</i> -butylarsin ¹⁰	31.0
Diäthylphosphin	33.7	Äthylphenylarsin	23.5
Cyclohexylphosphin	32.3	Phenylarsin	22.2
Phenylphosphin	24.5	Diphenylarsin	20.3
Diphenylphosphin	21.7		

aciditätshemmend. In Parallele hierzu findet die zunehmende Nucleophilität *P*-alkyl- bzw. *P*-cycloalkylsubstituierter Alkali-phosphide durch Lokalisierung der negativen Ladung am Phosphor eine anschauliche Erklärung. Aromatische Substituenten am Phosphor verstärken den sauren Charakter, da die mit fortschreitender Delokalisierung der Überschussladung freiwerdende Resonanzenergie die Anionisierung begünstigt. In Analogie zu C-H-aciden Verbindungen lassen sich für das Diphenylphosphidanion mehrere resonanzfähige Grenzstrukturen formulieren.



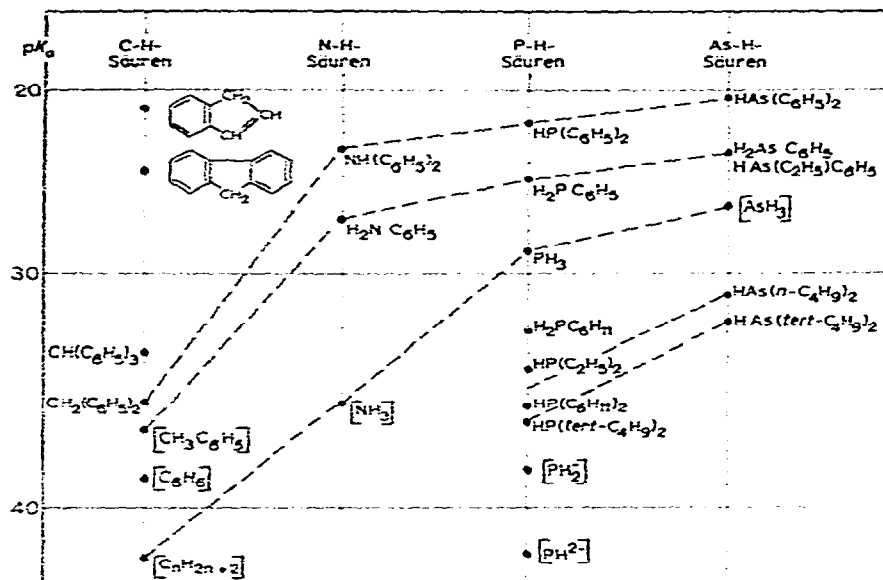
Der Unterschied der freien Energien der solvatisierten Ionen und der undissoziierten Molekeln, welcher den Wert der Aciditätskonstanten bestimmt, wird naturgemäss um so grösser sein, je mehr kanonische Grenzstrukturen von nahezu gleichem Energieinhalt für das Anion gefunden werden können. Die gleichen Verhältnisse treffen auch für die entsprechenden Arsine zu.

In Erweiterung der Aciditätsskala von Morton¹² sind in Tabelle 3 die pK_a -Werte einiger C-H-, N-H-, P-H- und As-H-acider Verbindungen gegenübergestellt, wobei die unterbrochenen Linien "Säuren" mit gleichen Substituenten verbinden. Die Werte für die durch [] gekennzeichneten Verbindungen sind unsicher oder geschätzt.

Die pK_a -Werte zeigen, dass Verbindungen des Typs REH_2 bzw. R_2EH ($E = N, P, As$) mit steigender Ordnungszahl von E bei gleichem Substituenten R zunehmend sauren Charakter erlangen. Die Hydride EH_3 ($E = N, P, As$) scheinen sich in ihrem Aciditätsverhalten denen der VI. und VII. Hauptgruppe anzuschliessen. Es ist anzunehmen, dass der mit wachsendem Atomradius abnehmende Hybridisierungsgrad der Valenzorbitale, wie er aus den Bindungswinkeln¹³ von NH_3 (107.3°), PH_3 (93.3°) und AsH_3 (91.8°) abgeschätzt werden kann, die Aciditätserhöhung hervorruft. Auf Grund der ermittelten Aciditätskonstanten und im Hinblick auf das Ausmass der Säuredissoziationen der Hydride der V., VI. und VII. Hauptgruppe¹⁴ ist es sicher berechtigt, für AsH_3 einen pK_a -Wert von 26-27 vorzuschlagen. Ausserdem nehmen wir an, dass die zweite bzw. dritte Aciditätsstufe von PH_3 einen pK_a -Wert von etwa 38 bzw. 42 besitzt.

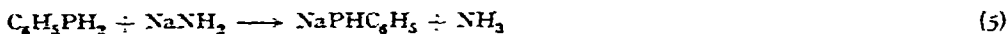
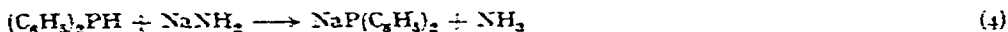
Eine vergleichende Betrachtung der P-H- bzw. As-H-Aciditäten mit denen

TABELLE 3

RELATIVE pK_a -WERTE VON C-H-, N-H-, P-H- UND AS-H-ACIDEN VERBINDUNGEN

der C-H- und N-H-Verbindungen (Tabelle 3) lässt nunmehr eine Reihe von Aussagen hinsichtlich des Reaktionsverhaltens der Alkali-phosphide sowie -arside zu. So erfolgt die Metallierung, d.h. die Salzbildung primärer bzw. sekundärer Phosphine und Arsine nur mit Alkalimetallorganyle, deren Kohlenwasserstoff weniger acid ist als die P-H- bzw. As-H-Säure—umgekehrter Vorgang nach Gl. (3)—. In Analogie zur Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffen und Metallorganyle verläuft die Metallierung um so günstiger, je grösser das Aciditätsgefälle zwischen metallorganischem Reagens und dem zu metallierenden Substrat ist¹⁵. Danach ist *n*-Butyllithium ein besseres Metallierungsagens als Phenyllithium, wie es am Beispiel der nur langsamen Umsetzung von $(tert-C_4H_9)_2PH$ mit LiC_6H_5 zu $LiP(tert-C_4H_9)_2$ zu erkennen ist.

Des weiteren lässt die Gegenüberstellung der pK_a -Werte von P-H-Säuren und NH_3 erkennen, dass einige Alkali-phosphide in flüssigem Ammoniak beständig und somit Umsetzungen in diesem Medium möglich sind, andere hingegen, wie $LiP(C_6H_{11})_2$ bzw. $LiP(tert-C_4H_9)_2$ der Ammonolyse unterliegen¹⁶. Die relativ starke Protonenaffinität des NH_2^- -Anions erlaubt es, Alkaliamide zur Metallierung *P*-aryls substituierter Phosphine und Arsine einzusetzen. Diese Reaktion wurde für Phosphine näher untersucht. Während die Umsetzungen von $NaNH_2$ mit Diphenyl- sowie Phenylphosphin in Dioxan bzw. Diäthyläther gemäss



nahezu quantitativ verlaufen, verhalten sich Diäthyl- und Dicyclohexylphosphin unter gleichen Reaktionsbedingungen indifferent.

In primären Phosphinen und Arsinen verfügen beide Wasserstoffatome über saure Eigenschaften, wie dies die Existenz von M_2PR bzw. M_2AsR zeigt. Erwartungsgemäss ist die zweite Aciditätsstufe wesentlich geringer als die erste, da in Verbindungen des Typs MEHR (E = P, As) der partielle Ionencharakter der E-M-Bindung zu einer Anhäufung von negativer Ladung gemäss $H-E^{\delta-}-M^{\delta+}$ führt, die ihrerseits die Abspaltung des Protons erschwert. Deshalb wirken $Li_2PC_6H_5$ und $Li_2AsC_6H_5$ in THF-Suspension schon auf Triphenylmethan, Diphenylmethan und Cumol metallierend, und mit primären Phosphinen bzw. Arsinen bilden sich im Sinne einer Säure-Base-Komproportionierung gemäss



die Monoalkalisalze primärer Phosphine und Arsine. Als Beispiel für diese Umsetzung sei die relativ leichte Darstellung von $LiPHC_6H_5 \cdot Dioxan$ und $LiPH(C_6H_{11}) \cdot Dioxan$ erwähnt. Alkali-arside¹⁷ des Typs $MAsHR$ lassen sich auf gleiche Weise gewinnen.

Schliesslich lässt die gegenüber Benzol geringere Acidität der 3. Dissoziationsstufe von PH_3 ($PH^{2-} = pK_a \sim 42$) vermuten, dass die Umsetzung mit Phenyllithium nur zur Bildung von Li_2PH führt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen (Vgl. Tabelle 1) werden in einer Argonatmosphäre ausgeführt. Reinigung und Trocknung der verwendeten Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Amine erfolgen nach bekannten Verfahren. Die verwendeten Lösungsmittel werden über Benzophenon-Natrium getrocknet und jeweils unter Argon abdestilliert.

Für die kolorimetrischen Untersuchungen wird ein Zeiss-Universal-Spektrophotometer benutzt. Die spektralen Absorptionsmessungen können nicht im Bandenmaximum der Farbkomponenten vorgenommen werden, da die extrem starke Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der alkalimetallorganischen Verbindungen ein Arbeiten in hochverdünnten Lösungen verbietet. Die Extinktionen der verwendeten ca. 0.01 molaren Reaktionslösungen werden an der langwelligen Kante der Spektralbande bei Wellenlängen bestimmt, für die die absorbierende Wirkung nur einer der Komponenten zu berücksichtigen ist. Eingewogene Mengen der Alkali-phosphide bzw. -arside, die in dünnwandige Stielkügelchen eingeschmolzen sind, werden in abgemessenen Volumina THF gelöst. Über eine Messbürette bringt man aliquote Teile der so gewonnenen Stammlösungen in ein Schlenkgefäss, das eine 1 mm-Glasküvette trägt und in dem sich eine bekannte Menge des Kohlenwasserstoffs, Alkohols oder Amins (Molverhältnis 1:0.2 bis 1:5) befindet. Aus den Einwaagen und der Lösungsmittelmenge lassen sich die Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner errechnen. Nach 20–30 Min wird ein Teil der Lösung zur Extinktionsmessung in die Küvette gegeben*. Die Umsetzungen werden mit verschiedenen Molverhältnissen wiederholt und der jeweilige Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Für Eichmessungen zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten werden gewogene Phosphid-

* Die Umsetzungen unter Beteiligung von $LiP(tert-C_4H_9)_2$ bzw. $LiAs(tert-C_4H_9)_2$ verlaufen wesentlich langsamer, so dass der Gleichgewichtszustand erst nach mehreren Stunden erreicht ist. Untersuchungen über die Kinetik des AUSTAUCHEN werden z. Z. durchgeführt.

bzw. Arsidmengen in bekannten Volumina THF gelöst und photometriert. Um Eichwerte von Lithium-organylen zu erhalten, wird eine *n*-Butyllithium-Lösung bekannter Konzentration in THF¹⁹ mit der theoretischen Menge des entsprechenden Kohlenwasserstoffs umgesetzt. Die Vergleichsküvette enthält stets gereinigtes THF.

Bei Umsetzungen, in denen sich die spektralen Eigenschaften der Komponenten nur unwesentlich unterscheiden, verfährt man zweckmässig wie folgt: In einem Schlenkgefäss wird zu einer Einwaage von 1–2 g Alkali-phosphid (-arsid) eine Lösung der etwa äquimolaren Kohlenwasserstoffmenge in 50 ml THF gegeben. Man bringt das Schlenkgefäss für 6 Stunden auf eine Schüttelmaschine und leitet anschliessend trockenes, sauerstofffreies CO₂ bis zur völligen Entfärbung der Lösung ein. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit je 20 ml verdünnter wässriger NaOH ausgeschüttelt. Man befreit die wässrigen Auszüge auf dem Wasserbad von THF-Resten, engt etwas ein und säuert mit HCl an. Die abgeschiedenen Carbonsäuren werden isoliert, gewogen und zur Identifizierung umkristallisiert. Die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt wie oben angegeben.

Natrium-diphenylphosphid-Dioxan

Zu 1 g NaNH₂ wird eine Lösung von 4 g (C₆H₅)₂PH in 100 cc Dioxan getropft. Unter Erwärmen und Ammoniakentwicklung fällt ein kristalliner gelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 Stunde unter Rückfluss gekocht und zu der Lösung solange Tetrahydrofuran gegeben, bis sich das Phosphid löst. Nach Filtrieren wird die Lösung eingengt, NaP(C₆H₅)₂·C₄H₈O₂ abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5.1 g (80% d. Th.).

Natrium-monophenylphosphid

Wie zuvor beschrieben, werden 1 g NaNH₂ und 2 g C₆H₅PH₂ in 30 cc Äther umgesetzt. Unter Erwärmen und Ammoniakentwicklung nimmt die Lösung sofort die charakteristische grüngelbe Farbe des NaPHC₆H₅ an.

Lithium-monophenylphosphid-Dioxan

Zu 2.8 g Li₂PC₆H₅ werden 2.8 g C₆H₅PH₂ in 50 cc Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis eine vollständig klare Lösung vorliegt. Zu der gelben Lösung gibt man unter kräftigem Rühren 5 cc Dioxan, wobei LiPHC₆H₅·C₄H₈O₂ sofort als weisse Verbindung ausfällt. Sie wird nach 1 Stunde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 9 g (96% d. Th.). (Gef.: Li, 3.31. C₁₀H₁₄LiO₂P ber.: Li, 3.40%.)

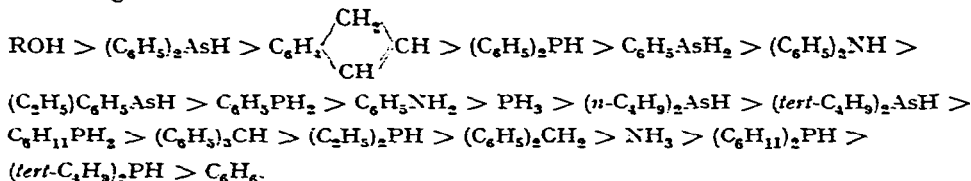
Lithium-monocyclohexylphosphid-Dioxan

Wie zuvor, werden 1.5 g Li₂PC₆H₁₁ und 1.5 g C₆H₁₁PH₂ in 50 cc Äther umgesetzt. Nach Zugabe von 5 cc Dioxan und üblicher Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man 4 g (81% d. Th.) LiPHC₆H₁₁·C₄H₈O₂. (Gef.: Li, 3.31. C₁₀H₂₀LiO₂P ber.: Li, 3.41%.)

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand des Metall-Wasserstoff-Austausches zwischen *P*(4s)-substituierten Alkaliphosphiden (-arsiden) und Kohlenwasserstoffen, Alkoholen sowie Aminen wird die

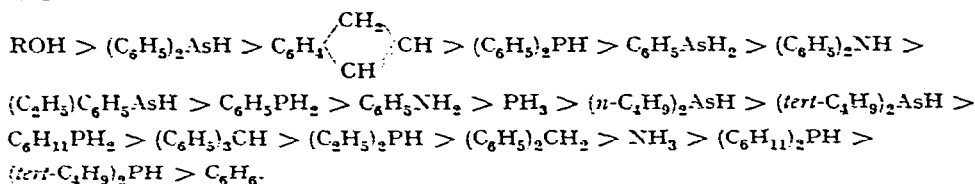
P-H- bzw. As-H-Acidität primärer und sekundärer Phosphine bzw. Arsine ermittelt. Im Vergleich zu C-H-, O-H- und N-H-Säuren resultiert allgemein folgende Aciditätsabstufung:



NaNH_2 reagiert mit arylsubstituierten primären und sekundären Phosphinen bzw. Arsinen zu den entsprechenden Natriumsalzen. M_2ER und REH_2 ($\text{E} = \text{P, As}$; $\text{M} = \text{Li, K}$) liefern im Sinne einer Säure-Base-Komproportionierung MEHR.

SUMMARY

The P-H and As-H acidities of primary and secondary phosphines and arsines have been determined by metal-hydrogen exchange between substituted alkali phosphides and arsides and hydrocarbons, alcohols and amines, respectively. Compared with C-H, O-H and N-H acids, there results, in general, the following sequence of acidities:



NaNH_2 reacts with aryl-substituted primary and secondary phosphines and arsines to form the corresponding sodium salts. M_2ER and REH_2 yield MEHR ($\text{E} = \text{P, As}$; $\text{M} = \text{Li, K}$) in a type of acid-base double decomposition.

LITERATUR

- 1 K. ISSLEIB UND G. HARZFELD, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3430.
- 2 R. KÜMMEL, Diplomarbeit, Univ. Halle, 1963.
- 3 K. ISSLEIB, *Z. Chem.*, 2 (1962) 163; daselbst weitere Literaturzitate.
- 4 K. ISSLEIB UND A. TZSCHACH, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 26.
- 5 J. B. CONANT UND G. W. WHELAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1212.
- 6 A. UNJACK, *J. Phys. Chem.*, 133 (1936) 1124.
- 7 W. K. McEWEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1124.
- 8 D. J. CRAM, *Chem. Eng. News*, 41 (33) (1963) 92.
- 9 E. A. BRAUDE, *Progress in Organic Chemistry*, III, Butterworth, London, 1955, 172.
- 10 A. TZSCHACH UND W. DEYLIK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 11 R. E. WESTON UND J. BIGEISEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3074.
- 12 A. A. MORTON, *Chem. Rev.*, 35 (1944) 1.
- 13 R. J. GILLESPIE, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5978.
- 14 M. C. DAY UND J. SELBIN, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold, 1962.
- 15 G. WITTIG, *Bull. Chim. Soc. France*, (1963) 1352.
- 16 K. ISSLEIB UND FR. KRECH, unveröffentlicht.
- 17 A. TZSCHACH UND G. PACHOLKE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 419.
- 18 H. GILMAN, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1165; H. GILMAN UND O. HAUBEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1515.