

ALKALI-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN LVII*. ÜBER DEN SUBSTITUENTENEINFLUSS DER REAKTION VON BIPHOSPHINEN R_2P-PR_2 MIT PHENYLLITHIUM

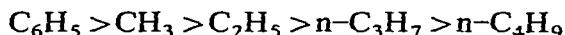
K. ISSLEIB UND F. KRECH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle, Halle/Saale (DDR)

(Eingegangen am 4. März 1968)

SUMMARY

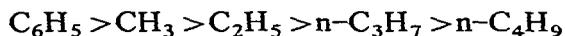
After establishing the procedure of the analysis of C_6H_5Li in the presence of $LiPR_2$ by means of model mixtures the cleavage of biphosphines, R_2P-PR_2 , by C_6H_5Li yielding $LiPR_2$ and $C_6H_5PR_2$ were studied quantitatively. The reaction rates decrease on changing from aryl to alkyl substituents as well as on lengthening of the alkyl chain in the series:



In the case of branched substituents, like isopropyl or tert-butyl groups, no reaction occurs.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Spaltung der Biphosphine R_2P-PR_2 durch C_6H_5Li , die zu $LiPR_2$ und $C_6H_5PR_2$ führt, quantitativ verfolgt, nachdem zuvor anhand von Modellmischungen die Bedingungen zur Ermittlung von LiC_6H_5 neben $LiPR_2$ festgelegt wurden. Die Umsetzungen verlangsamen sich bei Übergang von Aryl- zu Alkylsubstituenten sowie mit Verlängerung der Alkylkette entsprechend



und unterbleiben im Falle verzweigter Reste wie Isopropyl oder tert-Butyl.

EINLEITUNG

In Ergänzung zu präparativen Untersuchungen über die Spaltung der Biphosphine mit verschiedenen Metallorganylanen², sollen nunmehr quantitative Angaben über diese Reaktion gemacht werden.

Bekanntlich führt die Wechselwirkung von R_2P-PR_2 , (I)-(V), mit Metallorganylanen MR' gemäß Gl. (1) unter Spaltung der P-P-Bindung zu Metallphos-

* Für LVI. Mitteilung siehe Ref. 1.



(I), R = CH₃; (II), R = C₂H₅; (III), R = n-C₃H₇; (IV), R = n-C₄H₉; (V), R = C₆H₅

phiden und tert-Phosphinen. Im Falle von R₂P-PR₂ mit verzweigten Organoresten wie Tetraisopropyl- (VI) oder Tetra-tert-butylbiphosphin (VII), tritt eine Spaltung nicht ein.

Die Umsetzungen nach Gl. (1) verlaufen in Abhängigkeit der Organoreste R und des eingesetzten Metallorganyls mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Um den Reaktionsverlauf quantitativ verfolgen zu können, war es daher am günstigsten, lediglich Phenyllithium als MR' einzusetzen und dessen Konzentrationsänderung zu ermitteln. Unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß C₆H₅Li mit Alkylchloriden nicht^{3,4}, wohl aber LiPR₂ rasch und quantitativ mit Alkylhalogeniden reagieren⁵, war es möglich, die Abnahme der Konzentration an C₆H₅Li acidimetrisch nach Hydrolyse einer mit n-C₄H₉Cl versetzten Probe gemäß Gl. (1) zu verfolgen. Da die Resonanzlinien verschieden substituierter Lithiumphosphide im ³¹P-NMR-Spektrum durch C₆H₅Li-Zusatz, offenbar infolge Komplexbildung nach wesentlich höheren Feldstärken verschoben werden⁶, galt lediglich noch zu prüfen, daß sich C₆H₅Li auch in C₆H₅Li/LiPR₂-Gemischen gegenüber n-Butylchlorid analog verhält. Entsprechende Versuche von Mischungen der Lithiumphosphide—LiP(C₆H₅)₂ (VIII), LiP(iso-C₃H₇)₂ (IX), LiP(tert-C₄H₉)₂ (X)—und Phenyllithium zeigten nur für die Kombination (VIII)/C₆H₅Li eine geringfügige Umsetzung. Durch Verkürzung der Reaktionszeit konnte aber der Mehrverbrauch an n-C₄H₉Cl korrigiert werden. (IX) und (X) reagierten bemerkenswerterweise sowohl allein als auch in Gegenwart von C₆H₅Li nur langsam mit n-C₄H₉Cl. Unter den gewählten Bedingungen war aber ein zusätzlicher n-C₄H₉Cl-Verbrauch nicht zu beobachten. Nach allem sind somit eindeutige Verhältnisse vorhanden, um die Reaktionen zwischen R₂P-PR₂ und C₆H₅Li quantitativ zu untersuchen.

Entsprechende Umsetzungen wurden für (I) und (V) infolge des zu erwartenden

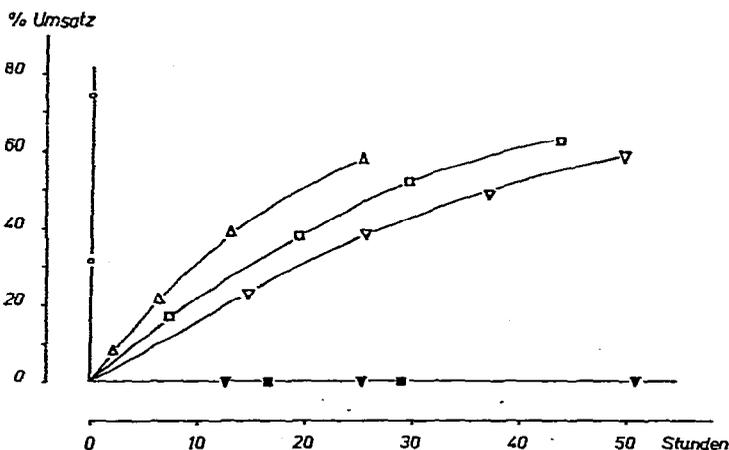
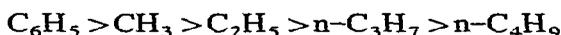


Fig. 1. Umsetzungsgeschwindigkeiten der Biphosphine mit Phenyllithium (0.5 M; 30°). (I) ○-○-○-○-; (II) △-△-△-; (III) □-□-□-; (IV) ▽-▽-▽-; (V) ▽-▽-▽-; (VI) ■-■-■-; (VII) ▽-▽-▽-.

raschen Reaktionsablaufs bei 10° in 0.25 M Lösung und im Falle von (II)–(IV), (VI) sowie (VII) bei 30° in 0.5 M Konzentration durchgeführt. Um zwischen beiden Meßreihen Beziehungen aufzustellen, wurde auch (I) unter Standardbedingungen untersucht. Die gegenüber (I) nicht wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit von (V) ist auf die geringe Löslichkeit in Di-n-propyläther zurückzuführen, so daß dieser Vorgang geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Ergebnisse der in 0.5 M Lösung bei +30° durchgeführten Reaktionen veranschaulicht Fig. 1.

Aus den Meßergebnissen lassen sich folgende allgemeine Gesichtspunkte ableiten. Die Umsetzungen verlangsamten sich bei Übergang von Aryl- zu Alkylsubstituenten sowie mit Verlängerung der Alkylkette entsprechend folgender Sequenz.



Die rasche Reaktion von (V) mit LiC_6H_5 läßt sich vermutlich durch induktive und mesomere Effekte der Phenylgruppen erklären, die zu einer Verringerung der Elektronendichte der P–P-Bindung führen. Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten von (I) zu (II) sind wesentlich ausgeprägter als zwischen (II) und (III). Im Falle höherer Alkylsubstituenten ist der Einfluß unterschiedlicher Reste gering, er ist aber stark ausgeprägt für Isoalkylreste. Mit (VI) und (VII) war schließlich eine Umsetzung nicht zu beobachten*, was generell zur Unterschiedlichkeit der nucleophilen Spaltung von $\text{R}_2\text{P-PR}_2$ führt.



Die Ergebnisse lassen sich durch induktive Effekte der Alkylgruppen am Phosphor erklären, wie dies vergleichsweise auch aus der Acidität verschiedener aliphatischer Carbonsäuren hervorgeht. Mit zunehmender Länge bzw. Verzweigung der Alkylreste nimmt hier die Acidität ab⁷. Eine exakte Interpretierung des induktiven Einflusses der unterschiedlichen Alkylgruppen auf die P-Atome erscheint jedoch problematisch, da Methyl-, Äthyl- und n-Propylresten⁸ eine dem Phosphor ähnliche Elektronegativität zugeschrieben wird. Das Ausbleiben der Spaltungsreaktion von (VI), (VII) und $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{P-P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$ mit LiC_6H_5 ist offensichtlich nicht nur auf induktive Effekte, sondern auf die gegenüber n-Alkylgruppen größeren Raumerfüllung dieser verzweigten Reste zurückzuführen.

EXPERIMENTELLES

Darstellung und Handhabung der Substanzen erfolgt mit wenigen Ausnahmen in Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach bekannten Verfahren getrocknet und vor Gebrauch unter Argon destilliert.

Ausgangssubstanzen

Diisopropylphosphin. Die Verbindung wird durch Reduktion von 155 g $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCl}^9$ bei 0° hergestellt, Sdp. 119°; Ausb. 89.4 g (74%). (Gef.: P, 26.03. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{P}$ ber.: P, 26.21%.)

* Das indifferente Verhalten des Tetracyclohexylbiphosphins gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ wurde schon früher beschrieben².

Lithium-diisopropylphosphid (IX). 7.5 g Diisopropylphosphin werden mit der äquivalenten Menge Phenyllithium in Äther umgesetzt. (IX) wird durch Abdestillieren des Äthers und Zugabe von Petroläther isoliert. Ausb. 7.5 g (95%). (IX) ist farblos und löst sich gut in THF, wenig in Diäthyl- sowie Di-n-propyläther und ist unlöslich in Benzol und Petroläther. (Gef.: Li, 5.68; P, 24.64. $C_6H_{14}LiP$ ber.: Li, 5.59; P, 24.96%.)

Aus ätherischen Lösungen erhält man mit Dioxan ein Lithium-diisopropylphosphid-dioxanat, $C_6H_{14}LiP \cdot C_4H_8O_2$. (Gef.: Li, 3.19; P, 15.17. $C_{10}H_{22}LiO_2P$ ber.: Li, 3.27; P, 14.60%.)

Derivat: Dimethyldiisopropylphosphonium-jodid; Zers. 400–404° (aus Äthanol). (Gef.: J, 46.27. $C_8H_{20}JP$ ber.: J, 46.30%.)

Tetraisopropylbiphosphin (VI). (IX) (94 g) wird in siedendem Äther mit 71.5 g Äthylenbromid umgesetzt. Man filtriert LiBr ab und destilliert im Vakuum. Sdp. 110° (10 mm); Ausb. 75 g (84%). (Gef.: P, 26.60. $C_{12}H_{28}P_2$ ber.: P, 26.44%.)

Derivat: Tetraisopropylbiphosphin-disulfid; Schmp. 96° (aus Methanol). (Gef.: P, 21.32; S, 20.99. $C_{12}H_{28}P_2S_2$ ber.: P, 20.76; S, 21.49%.)

Lithium-di-tert-butylphosphid (X). Di-tert-butylphosphin¹⁰ (32.6 g) wird mit einer äquivalenten Menge Butyllithium in Petroläther zum Sieden erhitzt. Man erhält 29.8 g (88%) (X) als hellgelbes Pulver, das sich sehr gut in THF, Diäthyl- und Di-n-propyläther löst, nicht hingegen in Benzol und Petroläther. (Gef.: Li, 4.43. $C_8H_{18}LiP$ ber.: Li, 4.56%.)

Aus äther- bzw. dioxanhaltigen Lösungen wird (X) isoliert, das jeweils $\frac{1}{2}$ Mol Lösungsmittel enthält. Mit Äther: $C_8H_{18}LiP \cdot \frac{1}{2}C_4H_{10}O$. (Gef.: Li, 3.66; P, 16.51. $C_{10}H_{23}LiO_{0.5}P$ ber.: Li, 3.67; P, 16.37%.) Mit Dioxan: $C_8H_{18}LiP \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O_2$. (Gef.: Li, 3.52. $C_{10}H_{22}LiOP$ ber.: Li, 3.54%.)

Derivat: Dimethyldi-tert-butylphosphonium-jodid; Zers. 359–362° (aus Äthanol)¹¹.

Tetra-tert-butylbiphosphin (VII)¹¹. (X) (61.1 g) setzt man bei Raumtemperatur in Äther mit 72.6 g Di-tert-butylchlorphosphin um. Der Reaktionsansatz wird kurz zum Sieden erhitzt und filtriert. Nach Fraktionierung im Ölpumpenvakuum erhält man 98.5 g (84.8%) (VII); Sdp. 92–98° (0.01 mm), Schmp. 48°.

Umsetzung der Lithium-phosphide (VIII), (IX) und (X) mit n-Butylchlorid in Gegenwart von Phenyllithium

Für jede Probe werden 5 cc $LiPR_2$ -Lösung (VIII und X) in Di-n-propyläther bzw. nahezu gleiche Einwaagen von (IX) mit 5 cc Phenyllithium-Lösung (Di-n-propyläther) gemischt und auf die angegebene Temperatur abgekühlt. Man gibt 1–2 cc n-Butylchlorid zu, hydrolysiert nach der genannten Zeitspanne und titriert mit 0.1 N H_2SO_4 gegen Phenolphthalein (Einzeldaten s. Tabelle 2).

Umsetzungsgeschwindigkeiten der Biphosphine R_2P-PR_2 mit Lithiumphenyl

Alle Messungen werden in Di-n-propyläther als Lösungsmittel durchgeführt. Die Abweichungen der Biphosphin-Einwaage (Spalte [1] von Tabelle 1) vom geforderten Wert 0.025 Mol bzw. 0.05 Mol [2] werden durch Vermehrung oder Verminderung der C_6H_5Li -Menge [3] und der Di-n-propylätherzugabe [4] ausgeglichen. Die Umsetzungen werden auf 10 oder $30 \pm 0.1^\circ$ temperiert [5]. Durch Hydrolyse von 10 cc Lösung [6] und Umsetzung von weiteren 10 cc Lösung mit

TABELLE I
EINZELDATEN ZU DEN UMSETZUNGSGESCHWINDIGKEITEN DER BIPIOSPHINE MIT PHENYLLITHIUM

[1] R ₂ P-PR ₂ (g)	[2] (Mol)	[3] (mgC ₆ H ₅ Li/cc)	[4] (C ₃ H ₇) ₂ O (cc)	[5] Temp. (±0.1°) (cc)	[6] 0.1 N H ₂ SO ₄ (cc)	[7] 0.1 N H ₂ SO ₄ (cc)	[8] Zeitabstand (Stdh.)	[9] Dauer (Min)	[10] Temp. (°C)	[11] 0.1 N H ₂ SO ₄ (cc)	[12] Umsatz (%)
(V)	9.54	19.2 (113.1)	75.1	10	26.8	2.8	1	1	-20	3.6	96.7
							1.25	1	-20	2.7	100.4
							1.5	1	-20	2.7	100.4
							2.5	1	-20	2.8	100
(I)	0.660	3.89 (117)	17.0	10		(3.45)	0.25	4	0	35.9	40.1
	0.667	3.93 (117)	17.2	10		(3.48)	0.58	4	0	23.1	64.1
	0.880	5.18 (117)	22.6	10		(4.6)	1.25	4	0	23.4	74.0
	0.802	4.72 (117)	20.7	10		(4.17)	2.5	4	0	20.2	75.6
	3.102	18.2 (117)	29.1	30		(16.1)	0.13	4	0	19.0	31.5
	5.827	35.6 (112.8)	53.3	30	54.2	3.5	0.28	4	0	16.7	74.0
(II)	9.065	39.34 (108.7)	101.8 ^a	30	52.9	1.7	2.25	4	0	48.6	8.4
							6.5	4	0	41.9	21.5
							13.25	4	0	33.0	38.9
							25.5	4	0	23.3	57.8
(III)	11.590	40.55 (102.5)	98.9 ^a	30	51.9	2.3	7.5	4	0	43.5	16.9
							19.5	4	0	33.0	38.1
							31.75	4	0	26.0	52.2
							44	4	0	21.1	62.1
(IV)	14.676	41.44 (102.5)	101.1 ^a	30	51.6	2.6	14.75	4	0	40.3	23.1
							25.75	4	0	32.8	38.4
							37.25	4	0	27.8	48.6
							50	4	0	23.0	58.4
(VI)	12.026	38.25 (112.8)	102.7 ^a	30	51.3	0.9	16.5	8	20	51.3	0
							29	8	20	51.2	0.2
							76	8	20	51.3	0
(VII)	14.232	38.92 (105.8)	98 ^a	30	52.1	2.3	12.75	8	20	51.9	0.4
							25.5	8	20	51.8	0.6
							51	8	20	52.0	0.2

^a Bis auf diesen Wert aufgefüllt.

TABELLE 2

EINZELDATEN ZUR UMSETZUNG VON (VIII), (IX) BZW. (X) MIT $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ IN GEGENWART VON LiC_6H_5

LiPR ₂	Menge (mg)	Temp. (°C)	Reak- tions- dauer (Min)	Titration (cc 0.1 M H ₂ SO ₄) (%)		Abweichung (%)
				Gef.	Ber.	
(VIII)	359.2	0	1	64.9	65.7	-1.2
	359.2	-20	1	66.0	65.7	+0.5
	359.2	-20	2	64.7	65.7	-1.5
	359.2	-30	2	65.2	65.7	-0.8
(IX)	315.6	+20	3	67.5	65.7	+2.7
	298.2	+20	5	66.3	65.7	+0.9
	321.9	+20	7	65.7	65.7	0
(X)	287.5	+20	3	75.2	69.0	+9.0
	287.5	+20	5	71.0	69.0	+2.9
	287.5	+20	8	69.2	69.0	+0.3

Äthylenbromid [7] und Titration beider mit 0.1 N H₂SO₄ erfolgt zunächst eine Kontrolle des Reaktionsansatzes. Nach den in Spalte [8] angegebenen Zeitabständen werden 10 cc-Proben entnommen, die man 1–8 Min [9] unter Kühlung oder bei Zimmertemperatur [10] mit *n*-Butylchlorid reagieren läßt, hydrolysiert und mit 0.1 N H₂SO₄ wie in allen anderen Fällen gegen Phenolphthalein titriert [11]. Der Umsatz [12] wird berechnet nach der Formel:

$$100 - \frac{[11] - [7]}{[6] - [7]} \times 100$$

Wegen der geringen Löslichkeit von (V) in Di-*n*-propyläther bei 10° wird das Reaktionsgemisch bis zur Auflösung geschüttelt und dann erst die 1. Probe entnommen. Bei (I) erschwert das aus den Di-*n*-propyläther-Lösungen sehr bald ausfallende Lithium-dimethylphosphid die Entnahme aus einem thermostatierten Vorratsgefäß. Man braucht deshalb für jeden Meßpunkt einen (entsprechend kleineren) Ansatz. Da hier die übliche Bestimmungen der Korrekturwerte [6] und [7], nicht möglich ist, wurden die eingeklammerten Werte aus der verwendeten C₆H₅Li-Lösung bestimmt. Eine Mischung von 5.2 cc C₆H₅Li-Lösung (117 mg C₆H₅Li/cc) und 22.6 cc Di-*n*-propyläther benötigt nach Umsetzung mit Äthylenbromid und Hydrolyse 4.6 cc 0.1 N H₂SO₄ zur Neutralisation. Eine dem jeweiligen C₆H₅Li-Anteil entsprechende Anzahl cc 0.1 N H₂SO₄ wird als Korrektur vom Titrationsergebnis abgezogen (Einzeldata s. Tabelle 1).

LITERATUR

- 1 K. ISSLEIB UND H. WEICHMANN, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 K. ISSLEIB UND F. KRECH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 21.
- 3 K. ZIEGLER UND H. COLONIUS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 479 (1930) 135.
- 4 G. WITTIG UND G. HARBORTH, *Ber.*, 77B (1944) 306.
- 5 K. ISSLEIB, *Pure Appl. Chem.*, 9 (1964) 205.
- 6 E. FLUCK, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 7 H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 617.
- 8 H. O. PRITCHARD UND H. A. SKINNER, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 745.
- 9 W. VOSKUIL UND J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 302.
- 10 H. HOFFMANN UND P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1134.
- 11 K. ISSLEIB UND M. HOFFMANN, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1320.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 283–289