

Organische Verbindungen des Phosphors, 2. Mitt.:

Über die stufenweise Alkylierung primärer Phosphine

Von

F. Pass, E. Steininger und H. Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der
Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 17. September 1959)

Es wird über den Austausch der Wasserstoffatome am Phosphor in primären Phosphinen durch Natrium berichtet. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit, mit der dieser Austausch für die beiden Wasserstoffatome verläuft, eröffnet die Möglichkeit einer stufenweisen Reaktionsführung, bei der in einer ersten Austauschreaktion vorwiegend nur ein Wasserstoff durch Metall ersetzt wird. Bei der präparativen Durchführung bietet die Verwendung von Na-Dispersionen die größten Vorteile, da damit die gewünschte Austauschstufe, an der Farbe des Reaktionsgemisches kenntlich, in sehr gut kontrollierbarer Weise erreichbar ist. Durch die Umsetzung derart hergestellter P—Na-Bindungen mit Alkyl- und Arylhalogeniden ist die Synthese sekundärer und tertiärer Phosphine mit ungleichen Liganden möglich geworden, die bisher überhaupt nicht oder nur unter größten Schwierigkeiten dargestellt werden konnten.

Wasserstoffatome, die an Phosphor gebunden sind, lassen sich durch Alkalimetallatome ersetzen, wie bereits mehrfach beschrieben worden ist¹⁻⁵. Die Leichtigkeit, mit der dieser Austausch vor sich geht, ist von den übrigen Substituenten am Phosphor abhängig. Derartige Phosphor-

* 1. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

¹ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds Kap. 2/VI, Wiley & Sons, New York 1950.

² R. J. Wagner und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3869 (1953).

³ E. C. Evers, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2038 (1951); E. C. Evers, E. H. Street und S. L. Jung, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5088 (1951).

⁴ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).

⁵ Ch. Walling, USP 2 437 795 und 2 437 797 (1948).

Metallbindungen sind zur Umsetzung mit Alkylhalogeniden befähigt, wobei Phosphor-Kohlenstoffbindungen gebildet werden^{1-3, 5-7}.

Im Phosphorwasserstoff sind drei Wasserstoffatome gleichartig an Phosphor gebunden und es ist verständlich, daß der Austausch von nur einem Wasserstoffatom schwierig herbeizuführen ist und nur wenige Synthesemethoden dafür geeignet sind^{2, 3, 6, 8}. Bei primären Phosphinen ist bereits ein organischer Rest an Phosphor gebunden, was einen erleichterten Austausch der restlichen Wasserstoffatome erwarten läßt, doch sind bisher keine Methoden bekanntgeworden, jenen stufenweise durchzuführen. Ein solcher stufenweiser Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkalimetalle würde die Möglichkeit eröffnen, sekundäre und tertiäre Phosphine mit unterschiedlichen organischen Resten aufzubauen, für deren Synthese bisher nur zwei engbegrenzte Darstellungsweisen, nämlich die von *Bailey* und *Buckler*⁹ durchgeführte, stufenweise Entbenzylierung von Phosphoniumsalzen oder die von *Kamai* und *Khismatullina*¹⁰ berichtete thermische Spaltung von Phosphoniumsalzen mit ungleichen Liganden zur Verfügung standen.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zeigte sich, daß in primären Phosphinen der Ersatz der beiden Wasserstoffatome am Phosphor durch Na mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft und bei geeigneter Versuchsdurchführung stufenweise durchführbar ist. Auch Li und die anderen Alkalimetalle sollten in gleicher Weise reagieren, doch wurde dies im Rahmen der bisherigen Arbeiten noch nicht experimentell bestätigt; solche Untersuchungen sind erst zu einem späteren Zeitpunkt vorgesehen.

Bei Phenylphosphin setzt der Austausch bei Verwendung von Natriummetall in Drahtform oder kleinen Scheiben und Äther als Lösungsmittel bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung ein und verläuft selbst bei Na-Überschuß und siedendem Äther nur bis zur Mononatriumverbindung. Alkylphosphine hingegen gehen diese Umsetzung bei gleichen Reaktionsbedingungen nur sehr langsam ein und erfordern für die erste Austauschstufe Reaktionstemperaturen über dem Siedepunkt von Äthyläther zur Erzielung ausreichender Umsätze. In aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von 50 bis 80° C für den Austausch eines Wasserstoffatoms als günstig erwiesen, die jeweils von dem eingesetzten primären Phosphin bestimmt wird. In diesem Unterschied der Reaktions-

⁶ N. *Kreutzkamp*, Chem. Ber. **87**, 919 (1954).

⁷ W. *Kuchen* und H. *Buchwald*, Angew. Chem. **69**, 307 (1957); Chem. Ber. **92**, 227 (1959).

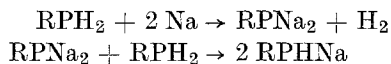
⁸ H. *Albers* und W. *Schuler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 23 (1943).

⁹ W. J. *Bailey* und S. A. *Buckler*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3567 (1957).

¹⁰ G. *Kamai* und L. A. *Khismatullina*, Zhur. Obshehei Khim. **26**, 3426 (1956); Chem. Abstr. **51**, 9512h (1957).

fähigkeit wird der Substituenteneinfluß deutlich, demzufolge der Phenylrest im Vergleich zu Alkylresten die stärkere Lockerung des Wasserstoffatoms in der P—H-Bindung bewirkt und demnach der Austausch gegen Na bei milderem Bedingungen verläuft. Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit als Folge verschiedener Kettenlänge des Alkylrestes am Phosphor sind gering. Erst bei Reaktionstemperaturen von 90° C und darüber wird das zweite Wasserstoffatom am Phosphor austauschbar, da durch die Ausbildung der P—Na-Bindung eine Festigung der verbliebenen P—H-Bindung anzunehmen ist.

Das Arbeiten mit Na-Dispersion unter gutem Rühren hat nun den Vorteil, das reaktionsfähige feinverteilte Metall während des größten Teils der Reaktionsdauer mit einem Überschuß von Phosphin zur Reaktion bringen und den Reaktionsablauf an der Farbe der entstehenden Verbindung kontrollieren zu können. Bei dieser Arbeitsweise ist es sogar vorteilhaft, schon den Austausch des ersten Wasserstoffatoms bei Temperaturen vorzunehmen, bei denen bereits der Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms eintritt, da gleichzeitig eine sich rasch einstellende Austauschreaktion nach



verläuft, so daß stellenweise gebildete Di-natriumverbindung wieder in die Mono-natriumverbindung umgewandelt wird. Diese Austauschreaktion läßt erst bei Überschreiten der für den Ersatz eines Wasserstoffes erforderlichen Äquivalentmenge Na die Bildung der Di-natriumverbindung zu.

Die Möglichkeiten einer stufenweisen Lenkung des Austausches liegen somit einmal im Verhältnis von Natrium zur Anzahl der austauschbaren Phosphor-Wasserstoffbindungen, das bei der Verwendung von Natriumdispersion während der Reaktion kontrolliert einstellbar ist, und auch in deutlich unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für die beiden Substitutionsstufen.

Im Gegensatz zur berichteten Reaktionsweise beim Wasserstoff-Natrium-Austausch erfolgt die Umsetzung der gebildeten Mono-natriumverbindung eines Alkylphosphins mit Alkylhalogeniden mit großer Leichtigkeit und guten Ausbeuten, während bei Arylphosphinen diese Umsetzung nur bei schärferen Bedingungen, mit längerer Reaktionszeit und in schlechter Ausbeute zu erzielen ist.

Die im folgenden berichteten Ergebnisse entsprechen keineswegs einer optimalen Versuchsführung, die noch bearbeitet wird. Ebenso sind Untersuchungen zur weiteren Klärung des Reaktionsverhaltens in beiden Reaktionsstufen, insbesondere des Substituenteneinflusses, noch im Gange, über die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden wird.

Die durch stufenweisen Austausch bisher dargestellten sekundären

und tertiären Phosphine sind in Tab. 1 mit ihren Kennzahlen zusammengestellt.

Tabelle 1. Darstellung sekundärer und tertiärer Phosphine aus den primären durch Ersatz des an Phosphor gebundenen Wasserstoffs durch Natrium und Umsetzung mit Alkylhalogeniden

Dargestelltes Phosphin	Ausgangssubstanz	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C/mm Hg (korr.)	Brechungs- index n_D^{20}
(n-C ₄ H ₉) ₂ PH	n-C ₄ H ₉ · PH ₂	62—82	61/10	1,4568
(n-C ₄ H ₉) ₃ P	n-C ₄ H ₉ · PH ₂	70	109—110/10	1,4616
	(n-C ₄ H ₉) ₂ PH	83		
(n-C ₈ H ₁₇) ₂ PH	n-C ₈ H ₁₇ PH ₂	70	120—121/2	1,4649
(n-C ₈ H ₁₇) ₃ P	(n-C ₈ H ₁₇) ₂ PH	73	194—195/1	—
			Schmp. 30° C	
(n-C ₆ H ₁₃)(n-C ₃ H ₇)PH	n-C ₆ H ₁₃ PH ₂	61	193,5—195/760	1,4579
(n-C ₉ H ₁₉)(n-C ₆ H ₁₃)(n-C ₃ H ₇)P	(n-C ₆ H ₁₃)(n-C ₃ H ₇)PH	58	130—133/1,5	1,4660
(C ₆ H ₅)(CH ₃)PH	C ₆ H ₅ PH ₂	b) 65	59—60/10	1,5695
(C ₆ H ₅)(n-C ₄ H ₉)PH	C ₆ H ₅ PH ₂	a) 65	102/9	1,5400
		b) 86		
(C ₆ H ₅) ₂ PH	C ₆ H ₅ PH ₂	a) 35	150—151/12	1,6269
		b) 36		

a) Arbeitsweise: Zugabe von Natriumdispersion zu Phosphin in Kohlenwasserstofflösungsmittel

b) Arbeitsweise: Zugabe des Phosphins zu Natriumdraht in Äther

Herrn Prof. Dr. H. Zorn danken wir für sein ständiges Interesse an diesen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Vorbemerkung

Für das Arbeiten mit den im Versuchsteil beschriebenen Verbindungen gelten dieselben allgemeinen Richtlinien, wie sie bereits in der ersten Mitteilung* dieser Reihe beschrieben wurden. Insbesondere wurden Reaktionen, Aufarbeitungsoperationen und Destillationen nur unter Schutzgas (von Sauerstoff befreitem Bombenstickstoff) ausgeführt. Ebenso wurde die Herstellung von Natriumdispersionen bereits ausführlich berichtet.

Di-n-Butylphosphin: a) 90 g (1 Mol) n-Butylphosphin wurden mit Siedegrenzenbenzin (140—160° C) 1:1 verdünnt, in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und bei 70° 23 g (1 g-Atom) Na als Dispersion unter gutem Rühren und Einhalten der Temperatur langsam zugetropft. Die Bildung der Mononatriumverbindung ist an einer intensiven hellgelben Farbe des Reaktionsgemisches kenntlich, bereits kurze Zeit nach Beginn der Umsetzung scheidet sich die gebildete Natriumverbindung als gelbfärbter, feinkörniger Niederschlag aus. Nach Zugabe der vorgesehenen Menge an Dispersion wurde kurzzeitig auf 90° erhitzt und nach Abkühlen bei etwa 60° 137 g (1 Mol) n-Butylbromid zugetropft, wobei mit fortschreitender Reaktion die Phosphin-Na-Verbindung nach und nach verschwand und Na-halogenid ausgeschieden wurde, mit einem deutlich sichtbaren Farbumschlag des Reaktionsgemisches nach weiß bei beendeter Reaktion. Anschließend wurde

als Nachreaktion eine halbe Stunde zum siedenden Lösungsmittel erwärmt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde nach Erkalten auf Raumtemp. unter heftigem Rühren mit etwas Alkohol und eisgekühltem Wasser versetzt, nach Trennung der Phasen die Lösungsmittelschicht abgezogen, Wasser und Lösungsmittelschicht in üblicher Weise weiterbehandelt und die trockene organische Phase durch Destillation aufgearbeitet. Erhalten wurden 90,5 g Di-n-Butylphosphin (62% d. Th. bez. auf eingesetztes n-Butylphosphin).

(C₄H₉)₂PH. Ber. C 85,1, H 12,9, P 21,2, MG 146,2.

Gef. C 84,1, H 12,5, P 21,0, MG 146,0.

b) Zu 90 g (1 Mol) n-Butylphosphin, 1:1 mit Octan verdünnt, wurden in das Reaktionsgefäß bei 90° C unter gutem Rühren allmählich 23 g Na als Dispersion in Octan zugegeben. Bis zum Ende der Zugabe wurde die Temp. im Reaktionsgefäß langsam auf 120° C gesteigert; die Dispersion wurde in dem Maße zugefügt, daß keine Farbänderung des Gemisches von hellgelb nach orange und braunrot eintrat. Örtlich gebildete Verfärbungen waren nach wenigen Min. angeglichen. Nach vollzogener Zugabe des Na wurde eine halbe Stde. nachreagieren gelassen, der Inhalt des Reaktionsgefäßes auf 60° C abgekühlt, wie unter a) mit Butylbromid weiter umgesetzt und in gleicher Weise aufgearbeitet. Erhalten wurden 120 g Di-n-Butylphosphin (82,5% d. Th., bez. auf eingesetztes primäres Phosphin), daneben 12 g Tri-n-Butylphosphin (6% d. Th., bez. auf eingesetztes primäres Phosphin); Sdp.₁₀ = 109° C, n_D²⁰ = 1,4618.

Tri-n-Butylphosphin: a) 34,5 g (1,5 g-Atome) Na als Dispersion in Octan wurden im Reaktionsgefäß mit 56 g (0,62 Mol) n-Butylphosphin innerhalb 5½ Stdn. umgesetzt. Die Temp. in der Flüssigkeit war am Beginn der Umsetzung 100° C und wurde mit fortschreitender Reaktion allmählich bis zum Siedepunkt des Octans gesteigert, wobei sich die Farbe des Gemisches allmählich von hellgelb über gelb bis dunkelbraun veränderte. Anschließend wurde die entstandene Dinatriumverbindung mit 171 g (1,25 Mol) n-Butylbromid bei 90° C zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeiten und Redestillation wurden 88 g Tri-n-Butylphosphin neben 16 g Di-n-Butylphosphin erhalten (Konstanten: Tab. 1).

b) 15 g (0,65-g-Atome) Na als Dispersion in Siedegrenzenbenzin (140 bis 160° C) wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, bei 90—100° C 73 g (0,5 Mol) Di-n-butylphosphin unter gutem Rühren zugetropft und nach beendeter Zugabe noch 1 Stde. bei 125° C weitergerührt. Das entstandene Gemisch mit der gebildeten Phosphinnatriumverbindung wurde auf 60° C abgekühlt, mit 70 g (0,5 Mol) n-Butylbromid umgesetzt, bis die Abscheidung von weißem Natriumbromid beendet war, und 1 Stde. bei 75° nachreagieren gelassen (Tab. 1).

Di-n-octylphosphin: Zu 321,5 g (2,2 Mol) n-Octylphosphin in 200 ml Octan wurden 50,6 g Na (2,2 g-Atome) als Dispersion in Octan unter gutem Rühren allmählich zufließen gelassen. Nach vollständiger Zugabe des Na wurde noch eine ½ Stde. unter Rühren zum siedenden Lösungsmittel erhitzt (Temp. im Reaktionsgefäß 133° C). Danach wurden in das Reaktionsgemisch 297,5 g (2 Mol) 1-Chloroctan innerhalb 1½ Stdn. bei einer Temp. von 90° zugetropft und bei gleicher Temp. nachreagieren gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung und Redestillation wurden 352 g Di-n-octylphosphin erhalten; da 11% des Ausgangsproduktes zurückerhalten wurden, entspricht dies einem Umsatz von 90%. Ausb. und Konstanten: Tab. 1.

Tri-n-octylphosphin: 7,6 g (0,33 g-Atome) Na als Dispersion in Siedegrenzenbenzin (140—160° C) wurden im Reaktionskolben vorgelegt und 85 g (0,33 Mol) Di-n-octylphosphin unter Einhalten einer Temp. von 90° zuge tropft; die Reaktion wurde durch Erhitzen auf 105° unter Rühren beendet, nach Abkühlen auf 60° C 63,5 g (0,33 Mol) n-Octylbromid zugegeben und zur Nachreaktion 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt. Nach Aufarbeiten und Redestillation wurden 25,5 g Di-n-octylphosphin (30% der eingesetzten Menge) und 62,5 g Tri-n-octylphosphin gewonnen (51% d. Th. des ursprünglich eingesetzten Di-octylphosphins); s. auch Tab. 1.

Hexylpropylphosphin: 150 g (1,27 Mol) n-Hexylphosphin wurden, mit Xylol verdünnt, im Reaktionsgefäß vorgelegt, auf 80° C aufgeheizt, dann 29,3 g (1,27 g-Atome) Na als Dispersion in Xylol zuge tropft und einige Zeit nachreagieren gelassen. Unmittelbar anschließend erfolgte die Umsetzung mit 100 g (1,27 Mol) n-Propylchlorid unter Wasserkühlung in stark exothermer Reaktion, nach deren Abklingen noch eine halbe Stde. als Nachreaktion bei derselben Temp. weitergerührt wurde (s. Tab. 1).

$C_9H_{21}P$. Ber. MG 160,0, P 19,4. Gef. MG 160,0, P 19,56.

Nonylhexylpropylphosphin: 9,0 g Na (0,39 g-Atome) als Dispersion in Toluol wurden, mit Xylol vermischt, im Reaktionsgefäß vorgelegt, unter gutem Rühren auf 95° C aufgeheizt, danach unter Einhalten dieser Temp. 62 g (0,388 Mol) n-Hexyl-n-propylphosphin zuge tropft und das Reaktionsgemisch 5 Stdn. bei 105—110° C weiter gerührt. Nach Abkühlen auf 70° C wurden 63 g (0,388 Mol) n-Nonylchlorid zugegeben und eine weitere Stde. auf 95—105° C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 10,0 g Hexylpropylphosphin zurückgewonnen; als Reinprodukt isoliert wurden 53,5 g Nonylhexylpropylphosphin (58% d. Th., bez. auf umgesetztes Hexylpropylphosphin); Tab. 1.

$C_{18}H_{33}P$. Ber. MG 286,0, P 10,85. Gef. MG 287,0, P 10,71.

Phenylmethylphosphin: 23 g Natrium (1 g-Atom) in Scheiben wurde in trockenem Äther in der Reaktionsapparatur vorgelegt, unter Schutzgas das mit Äther verd. Monophenylphosphin [110 g (1 Mol)] langsam zuge tropft und anschließend das Gemisch etwa 1 Stde. zum Sieden des Äthers erhitzt. Die gebildete gelbe Mononatriumverbindung wurde nach Abkühlen auf Raumtemp. mit 142 g (1 Mol) Methyljodid umgesetzt. In rascher Reaktion verschwand der gelbe flockige Niederschlag unter Abscheiden von weißem NaJ, als Nachreaktion wurde eine halbe Stunde zum siedenden Äther erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und das Hauptprodukt redestilliert (Tab. 1).

Phenyl-n-butylphosphin: a) In der beschriebenen Arbeitsweise mit Na-Dispersion in Octan wurde, ausgehend vom Phenylphosphin, bei einer Reaktionstemperatur von 90° C Phenyl-n-butylphosphin neben etwas Phenyl-di-n-butylphosphin erhalten (Tab. 1).

$C_{10}H_{15}P$. Ber. MG 166,1, P 18,65. Gef. MG 166, P 18,81.

b) 16,8 g Na (0,73 g-Atome) in Drahtform wurden in absol. Äther vorgelegt und 80 g (0,73 Mol) mit absol. Äther verd. Phenylphosphin bei Raumtemp. zuge tropft. Unter Wasserstoffentwicklung schied sich grünlichgelbes $C_6H_5PH \cdot Na$ ab. Anschließend wurde 1 Stde. zum siedenden Lösungsmittel erhitzt. Im Reaktionsgefäß verblieb nur ein ganz geringer Rest unverbrauch-

tes Na. Nach dem Abkühlen wurden 71 g (0,77 Mol) Butylchlorid langsam zutropft, wobei die Temperatur maximal auf 35° C anstieg. Es wurde noch 1 Stde. am Wasserbad weiter erhitzt, mit Wasser versetzt, die äther. Schicht über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert (Tab. 1).

C₁₀H₁₅P. Ber. MG 166, C 72,23, H 9,03, P 18,74.

Gef. MG 166, C 72,01, H 8,86, P 18,79.

Di-phenylphosphin: a) 151 g (1,37 Mol) Phenylphosphin in 100 ml Octan wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt und 31,5 g (1,37 g-Atome) Na als Dispersion in Octan bei etwa 90° C rasch zutropft. Die Farbe des Gefäßinhaltes veränderte sich schon nach kurzer Reaktionsdauer nach grünlichgelb. Nach vollständiger Zugabe des Na und Nachreaktion wurden innerhalb 45 Min. 215 g (1,37 Mol) Brombenzol unter Kühlung zugegeben (Temp. im Reaktionsgemisch während der Umsetzung: 80—90° C) und zur Nachreaktion noch 15 Min. auf 90° erhitzt. Aufarbeitung und Destillation ergaben 90 g Di-phenylphosphin (Tab. 1).

b) 19,5 g (0,848 g-Atome) Natriumdraht in 300 ccm absol. Äther wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt und 93,2 g (0,848 Mol) Phenylphosphin langsam zutropft, noch einige Zeit am Wasserbad zum Rückfluß erhitzt und dann 200 g (0,848 Mol) Jodbenzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich zersetzt und aufgearbeitet (Tab. 1).

C₁₂H₁₁P. Ber. MG 186, P 16,6. Gef. MG 185, P 16,42.

Bei beiden Darstellungsweisen ist es von wesentlicher Bedeutung, sowohl durch die eingesetzte Menge Na als auch durch die Darstellungsweise die Bildung des grünlichgelben Phenylphosphin-mononatriums zu begünstigen und die Entstehung des Phenylphosphin-dinatriums, das sich sehr viel leichter als bei Alkylphosphinen bildet, zu vermeiden.