

Eine neue Methode zur Darstellung primärer Phosphine*

Organische Verbindungen des Phosphors, 3. Mitt.**

Von

F. Pass, E. Steininger und H. Zorn

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

(Eingegangen am 16. Dezember 1961)

Phosphorwasserstoff bildet mit freiem Aluminiumchlorid einen 1:1-Komplex der Zusammensetzung $\text{PH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, welcher bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden überwiegend Monosubstitution am Phosphor zeigt. Auf dieser Beobachtung aufbauend, wurde eine Methode zur Darstellung von primären Alkylphosphinen ausgearbeitet, welche die Herstellung dieser Verbindung in günstigerer Weise als die bisher bekannten Synthesemethoden ermöglicht. Eine Reihe von Alkylphosphinen, darunter zahlreiche bisher unbekannte, wurden hergestellt und über deren Kennzahlen berichtet.

Von den allgemeinen Darstellungsmethoden für Phosphine sind nur wenige für die Synthese primärer Alkylphosphine geeignet. So entstehen aus Phosphoniumjodid mit Alkyljodiden und Zinkoxyd^{1,2} oder aus Phosphorwasserstoff mit Olefinen, in Gegenwart saurer oder peroxydischer Katalysatoren, Gemische aller drei Phosphine in schlechten Ausbeuten^{3,4}.

* Zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. O. Kratky.

** Auszug aus der Dissertation E. Steininger, Techn. Hochschule Wien, 1959; Canad. Pat. 618 333 (1961), Franz. Pat. 1 269 142 (1961); 1. bzw. 2. vorhergehende Mitt.: Mh. Chem. **90**, 148, 792 (1960).

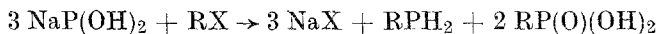
¹ E. Drechsler und A. Finkelstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 352 (1871).

² A. W. Hofmann, ebda. **4**, 292, 357 (1871).

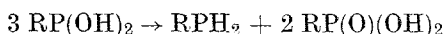
³ H. C. Brown, U. S. Pat. 2 584 112 (1952); H. J. Downes, B. P. 673 451 (1952); J. Hekenbleikner und M. Rauhut, U. S. Pat. 2 822 376 (1958); M. C. Hoff und P. Hill, J. org. Chem. **24**, 356 (1959).

⁴ A. R. Stiles, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3282 (1952); U. S. Pat. 2 803 597 (1957).

Auch weißer Phosphor soll mit Olefinen unter höherem Druck reagieren⁵, wobei ein Gemisch aller Phosphine entsteht. Ebenso läßt die Umsetzung der Natriumverbindung der unterphosphorigen Säure NaP(OH)_2 mit Alkylhalogeniden nach



nur zum geringen Teil ein primäres Phosphin entstehen⁶, und auch die Disproportionierung der Alkylderivate der unterphosphorigen Säure verläuft bei Temperaturen über 100°C nach



mit Ausbeuten weit unter der Theorie⁷.

Allen diesen Möglichkeiten haftet der Nachteil an, daß die primären Phosphine stark verunreinigt mit erheblichen Mengen an Nebenprodukten anfallen, so daß ihre Isolierung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die in den letzten Jahren bekanntgewordenen Synthesemethoden zur Darstellung einheitlicher, primärer Phosphine gehen von Metallphosphiden mit einer Metall—Phosphor-Bindung aus, die, mit Alkylhalogeniden umgesetzt, die entsprechenden Phosphine ergeben. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt in der Darstellung der Metallphosphide mit nur einer P—Me-Bindung, doch sind bei der Verwendung von Triphenylmethyl-natrium⁸ und von Aryllithiumverbindungen⁹, ebenso auch mit Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak, gute Versuchsergebnisse erzielt worden¹⁰.

Erst seit wenigen Jahren sind Erfolge bei der Synthese primärer Phosphine durch reduktive Methoden bekannt geworden^{10,11,12}, deren Anwendung von der Zugänglichkeit der zu reduzierenden Phosphorverbindung abhängt. Als Ausgangsprodukte für diese Darstellungsweise können als einigermaßen günstig zugänglich nur Phenyldichlorphosphin und Alkylphosphonsäure-diester RPO(OR')_2 angesehen werden. Von der letztgenannten Gruppe von Phosphorverbindungen ausgehend ist zwar grundsätzlich jedes primäre Phosphin darstellbar, doch ist nur eine

⁵ A. L. Oppegard, U. S. Pat. 2 687 437 (1954).

⁶ V. M. Pletz, Zhur. Obshchei Khim. 7, 273 (1937); Chem. Zbl. 1938, 4594.

⁷ A. Michaelis, Ann. Chem. 293, 193 (1896).

⁸ L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 77, 509, 518 (1947).

⁹ H. Albers und W. Schuler, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 (1943); N. Kreuzkamp, Chem. Ber. 87, 919 (1954).

¹⁰ K. Issleib, Chem. Ber. 92, 1118 (1959); G. W. Watt und R. C. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2295 (1948).

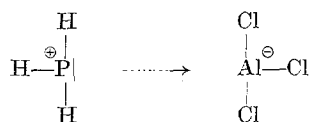
¹¹ R. J. Wagner und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3869 (1953); Th. Weil, Helv. chim. Acta 35, 616 (1952); L. D. Freedman und G. O. Doak, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3414 (1952).

¹² E. Wiberg und H. Nöth, Z. Naturforsch. 12b, 125 (1957).

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgreich, weshalb große Ansätze kostspielig werden.

Auf der Suche nach neuen Darstellungsmethoden für primäre Phosphine, die anstatt der bisher bekannten Synthesemöglichkeiten in einfacher Arbeitsweise auch eine Herstellung in größeren Ansätzen erlauben, beschäftigten wir uns mit den Additionskomplexen von Phosphorwasserstoff und Aluminiumchlorid. Phosphorwasserstoff bildet mit wasserfreiem Aluminiumchlorid eine feste Komplexverbindung, je nach der Herstellung von wechselnder Zusammensetzung, wie schon vor langer Zeit beschrieben worden ist¹⁴. Solche Additionsverbindungen sind weiße, kristalline, in organischen Lösungsmitteln nicht unzerstört lösliche Stoffe, die zwischen 80 und 83° C schmelzen. Sie werden von Wasser zu Phosphorwasserstoff, Salzsäure und Aluminiumhydroxyd hydrolysiert. Weitere Eigenschaften sind von ihnen bisher nicht bekanntgeworden.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß in glatter Reaktion Additionsprodukte entstehen, wenn gasförmiger Phosphorwasserstoff in zerriebenes Aluminiumchlorid unter Schutzgasatmosphäre im Temperaturbereich von 70—80° C eingeleitet wird. Die Zusammensetzung dieser entstehenden Produkte ist nur wenig von den Herstellungsbedingungen abhängig; im genannten Temperaturbereich nimmt das eingesetzte AlCl₃ annähernd die dem Aktivgehalt und dem theoretischen Verhältnis PH₃ zu AlCl₃ 1 : 1 entsprechende Menge an PH₃ ohne Salzsäuregasentwicklung auf. Die entstehende Komplexverbindung ist danach als Donor—Akzeptor-Komplex zwischen Phosphorwasserstoff und Aluminiumchlorid aufzufassen.



Es wurde festgestellt, daß in dieser salzartigen Additionsverbindung infolge der Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor für eine Bindung zum Aluminium eine Beeinflussung der Wasserstoffbindungen am Phosphor eintritt, welche sich durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit eines oder aller Wasserstoffatome am Phosphor im Vergleich zum Phosphorwasserstoff bemerkbar macht. Es wurde tatsächlich experimentell nachgewiesen, daß im Komplex die Lockerung eines Wasserstoffatoms eintritt, so daß nunmehr Substitution unter Bedingungen erzielt wird, unter welchen Phosphorwasserstoff nicht reagiert. In exothermer Reaktion tritt mit Alkylhalogeniden eine Umsetzung unter Salzsäureentwicklung ein, wobei vorwiegend Monosubstitution erfolgt.

¹³ F. Pass und H. Schindlbauer, Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

¹⁴ L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958); H. Rose, Pogg. Ann. **24**, 141, 159, 295 (1832); R. Höltje, Z. anorg. Chem. **190** 253 (1930).

Die um ein Geringes höhere Elektronegativität des Kohlenstoffatoms scheint ausreichend zu sein, um die Bindungsverhältnisse am Phosphoratom nach der Substitution zu stabilisieren. Nach der hydrolytischen Spaltung wird als organische Phase eine phosphorhaltige Verbindung erhalten, die nach üblicher Aufarbeitung bis zum Reinprodukt das dem Alkylhalogenid entsprechende primäre Alkylphosphin darstellt. Auch bei Überschuß des Halogenids tritt meistens nur Monosubstitution ein. Weitere Umsetzungen verlaufen nicht exotherm und führen unter schärferen Bedingungen zu schwer trennbaren Gemischen höherer Reaktionsprodukte. Disubstitution konnte nur in geringem Ausmaße bei den niedrigen Alkylhalogeniden festgestellt werden.

Ausgehend von dieser neu gefundenen Möglichkeit, die Bindungsverhältnisse im Phosphorwasserstoff durch Komplexbildung mit Aluminiumchlorid derart zu beeinflussen, daß bevorzugt und fast ausschließlich Monosubstitution am Phosphor eintritt, wurden die günstigsten Synthesebedingungen ausgearbeitet und mit einer größeren Zahl von Alkylhalogeniden erprobt. Für die Umsetzung sind gleichermaßen geeignet Alkylchloride und -bromide, während -jodide Nebenreaktionen begünstigen. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des Komplexes mit Alkylhalogeniden ist von der Art der Halogenatome abhängig und in geringem Maße auch von der Länge der Alkylkette, doch ermöglichen größere eine raschere Reaktionsführung. Anwendbar sind nach den bisherigen Untersuchungen alle Alkylmonohalogenide, ebenso Halogenide von Alicyclen mit 5- und 6-Ring. Während allerdings mit den niederen Alkylen und alicyclischen Halogeniden die Ausbeuten an primärem Phosphin mäßig bis gut sind, werden sie mit steigender Kettenlänge des Alkyls immer besser. Alkylhalogenide mit dem Halogen an tert. C-Atomen ergeben günstigere Ausbeuten als die isomeren 1-Halogenide. Halogenverbindungen, in denen das Halogen an aromatische C-Atome gebunden ist, konnten bisher nicht zur Umsetzung gebracht werden.

Nachdem erstmals größere Mengen der höheren primären Alkylphosphine nach der im Versuchsteil ausführlich beschriebenen Arbeitsweise hergestellt werden konnten, wurden die erhaltenen Produkte einer mehrfachen Feinfraktionierung unterzogen. Die an diesen Reinprodukten festgestellten Kennzahlen sind in Tab. 1 zusammengestellt und mit den wenigen Angaben der Literatur verglichen.

Experimenteller Teil

Für das Arbeiten mit primären Phosphinen, die extrem sauerstoffempfindlich sind, ist in besonderem Maße das Arbeiten unter sauerstofffreiem Schutzgas (Bombernstickstoff, katalytisch gereinigt) erforderlich. Über die allgemeine Arbeitsweise wurde bereits früher berichtet¹³.

Tabelle 1. Kennzahlen der dargestellten primären Alkylphosphine RPH₂*

Phosphin	d_{4}^{20}	n_D^{20}	Sdp. °C/mmHg	Literaturangaben		Zitate	
				d_{4}^{20}	n_D^{20}		
1. n-C ₄ H ₉ PH ₂	0,7693	1,4372	76/760	—	1,4477	62/760	2, 4
2. tert. C ₄ H ₉ PH ₂	0,7360	1,4252	54/760	—	—	—	13
3. n-C ₃ H ₇ PH ₂	0,7796	1,4431	102/760	—	1,4429	104/760	15
4. n-C ₆ H ₁₃ PH ₂	0,7909	1,4482	128/760	—	1,4527	106—107/760	13
5. n-C ₈ H ₁₇ PH ₂	0,8082	1,4548	169/760	0,8209	—	128/760	16
6. n-C ₉ H ₁₉ PH ₂	0,8122	1,4571	187/760	—	—	184—187/760	
7. n-C ₁₀ H ₂₁ PH ₂	0,8163	1,4591	203/760	—	—	—	
8. n-C ₁₂ H ₂₅ PH ₂	0,8227	1,4622	176/100	—	1,4633	141/5	13
9. n-C ₁₄ H ₂₉ PH ₂	0,8268	1,4638	156/50	—	—	—	
10. n-C ₁₆ H ₃₃ PH ₂	0,8281	1,4648	199/100	—	—	—	
11. n-C ₁₈ H ₃₇ PH ₂	0,8289	1,4651	182/50	—	—	—	
			121/2	—	—	—	
			204/20	—	—	—	
			188/10	—	—	—	
			138/1,5	—	—	—	
			Schmp. — 15° C	—	—	—	
12. cyclo-C ₆ H ₉ PH ₂	0,8518	1,4899	121/760	—	—	—	
13. cyclo-C ₆ H ₁₁ PH ₂	0,8750	1,4860	138/760	—	—	147—150/760	12, 13 und <i>Downes</i> ³

* bestimmt an den Reinstoffen nach zweimaliger Feinfraktionierung über eine Vakuumantelkolonne

¹⁵ R. Hölzle und F. Meyer, Z. anorg. Chem. **197**, 93 (1931).¹⁶ W. Möslinger, Ann. Chem. **185**, 49 (1877).

Der Phosphorwasserstoff wurde durch Zersetzen von gepulvertem Aluminiumphosphid, suspendiert in Dioxan, durch Zugabe von Wasser erhalten und nach sorgfältiger Trocknung zur Reaktion gebracht.

Herstellung des Additionskomplexes $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$

In ein geeignetes Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Gaseinleitung, Zutropfgefäß, Thermometer und Rückflußkühler mit Blasenähler, wurden bis zu 4 Mole (433 g) fein gepulvertes, handelsüblich wasserfr. AlCl_3 (mit einem mittleren Gehalt an sublimierbaren Anteilen von mindestens 90 Gew.%) eingebracht und nach sorgfältiger Spülung mit Inertgas bei 75—80° C unter Rühren Phosphorwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von etwa 8 l/Stde. eingeleitet. Es erwies sich als günstig, gegen Ende der Reaktion bis 82° C zu erwärmen und mehrmals kurzzeitig durch Abkühlen um wenige Grade die bereits gebildete Komplexverbindung aus der Schmelze auskristallisieren zu lassen. Dadurch wurde eine erhöhte Aufnahme von PH_3 erreicht. Sobald bei 82° C das Reaktionsgemisch geschmolzen ist und bei 80° in beträchtlichem Maße Kristallisation eingesetzt hat, kann die PH_3 -Aufnahme als beendet angesehen werden. Handelsübliches AlCl_3 nahm durchschnittlich 85—90% des äquivalenten Gewichtes an PH_3 auf. Unmittelbar anschließend erfolgt die Umsetzung der gebildeten Komplexe mit dem entsprechenden Alkylhalogenid unter Einhalten einer Temperatur von 80° C. Die Reaktion war anfangs deutlich exotherm, trotzdem wurde für die Reaktionsführung keine besondere Kühlung benötigt, vielmehr genügte eine Regelung der Zulaufgeschwindigkeit des Alkylhalogenids.

Die anfänglich hellgelbe, fast durchsichtige Additionsverbindung wurde im Verlaufe der Umsetzung milchig trüb und verfärbte sich nach Zugabe der gesamten Alkylhalogenidmenge deutlich erkennbar unter Aufschäumen nach braun, wonach rasch Temperaturabfall auch bei weiterer Alkylhalogenidzugabe eintrat. Es erwies sich sehr bald als zweckmäßig, die Alkylhalogenidzugabe bei Auftreten dieser Erscheinung abzubrechen, da keine Ausbeutervermehrung an primärem Phosphin zu erreichen war.

Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig unter Schutzgas mit Eis—Salzsäure zersetzt, die organische Phase abgetrennt und durch Destillation weiter aufgearbeitet.

Tabelle 2 faßt die Ergebnisse der Versuche und die Analysenkennzahlen der erhaltenen Produkte zusammen.

Tabelle 2. Darstellung primärer Alkylphosphine RPH_2

Lfd. Nr.	Verwendetes Äthylhalogenid	Mol-Verhältn. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ - Komplex zu RX	Ausb.*	MG und Analyse		
				gef.	ber.	
1. n-Butyl-1-chlorid		3:2,2	37	MG	91,5	91,1
				P	33,9	34,4
				C	53,6	53,3
				H	12,5	12,3
2. t-Butylchlorid		3:2,2	50	MG	91,8	90,1
				P	33,7	34,4
				C	53,4	53,3
				H	12,1	12,3

* Reinphosphin % d. Th., bez. auf RX ;

Lfd. Nr.	Verwendetes Äthylhalogenid	Mol-Verhältn. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ - Komplex zu RX	Ausb.*	MG und Analyse		
				gef.	ber.	
3.	n-Amyl-1-chlorid	3:2,25	48	MG	105	104,1
				P	29,6	29,75
				C	57,3	57,7
				H	12,5	12,6
4.	n-Hexyl-1-chlorid	1,3:1	55	MG	119	118,2
				P	25,9	26,2
	n-Hexyl-1-bromid	1,3:1	64	C	60,6	61,0
				H	12,9	12,8
5.	n-Octyl-1-chlorid	2,5:1,9	62	MG	148	146,2
				P	20,5	21,2
	n-Octyl-1-bromid	2:1,45	76	C	65,1	65,7
				H	13,3	13,1
6.	n-Nonyl-1-chlorid	3:2,15	65	MG	161	160,2
				P	19,1	19,3
				C	68,9	67,5
				H	14,1	13,2
7.	n-Decyl-1-bromid	2,5:1,8	68	MG	173	174,3
				P	17,7	17,8
				C	68,8	68,9
				H	13,1	13,1
8.	n-Dodecyl-chlorid	2,5:1,7	70	MG	204	202,3
				P	15,6	15,3
				C	72,2	71,2
				H	13,2	13,4
9.	n-Tetradecyl-1-chlorid	2,5:1,8	74	MG	233	230,4
				P	13,4	13,4
				C	72,2	73,0
				H	14,0	13,6
10.	n-Hexadecyl-1-chlorid	2:1,7	81	MG	256	258,4
				P	11,4	12,0
				C	74,3	74,4
				H	14,0	13,6
11.	n-Octadecyl-1-chlorid	2,15:1,50	83	MG	285	286,5
				P	10,6	10,8
				C	75,6	75,5
				H	13,5	13,7
12.	Cyclopentyl-bromid	1,5:1,27	15	MG	104	102,1
				P	30,4	30,3
				C	58,5	58,8
				H	10,6	10,9
13.	Cyclohexyl-chlorid	2,5:1,5	28	MG	117	116,2
				P	26,2	26,7
				C	62,3	62,0
				H	11,5	11,3

* Reinphosphin % d. Th., bez. auf RX ;