

Alkylierung sekundärer Phosphine mit Sulfonsäureestern (Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Schindlbauer

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1965)

Durch Umsetzung von Alkaliphosphiden mit Sulfonsäurealkylestern tritt eine Alkylierung unter Bildung tert. Phosphine ein. Die Alkylierung primärer und sekundärer Phosphine selbst gelingt mit den Sulfonsäurealkylestern ebenfalls, doch betragen hier die Ausbeuten nur rund 10%.

Reaction of alkali phosphides with alkylesters of sulfonic acids leads to alkylation and thus to formation of tert. phosphines. Prim. and sec. phosphines can also be alkylated by sulfonic alkyl esters, the yields in corresponding tertiary phosphines however are about 10%.

Zu gemischt tertiären Phosphinen gelangte man bisher fast ausschließlich durch Alkylierung primärer und sekundärer Phosphine, und zwar durch die Umsetzung von Halogenphosphinen mit Grignardverbindungen oder durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Alkalisalze primärer und sekundärer Phosphine^{1, 2}. Alkylierungen von Aminen mit Hilfe von Sulfonsäureestern sind lange bekannt³ und haben sich bestens bewährt. Erst kürzlich war auch über die Alkylierung tert. Phosphine mit Hilfe von Sulfonsäureestern berichtet worden⁴.

Bei Untersuchungen über die Alkylierung primärer und sekundärer Phosphine mit Hilfe von p-Toluolsulfonsäureestern haben wir zuerst Kaliumdiphenylphosphid mit Sulfonsäureestern in Tetrahydrofuran

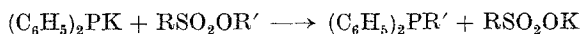
¹ Zusammenfassung: *Houben-Weyl*, Meth. org. Chemie, 4. Aufl., Bd. XII/1, Stuttgart 1963, S. 17.

² *F. Pass, E. Steininger* und *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **90**, 792 (1959).

³ *Houben-Weyl*, l. c., Bd. IX, S. 674, Stuttgart 1955.

⁴ *D. Klamann* und *P. Weyerstahl*, Chem. Ber. **97**, 2534 (1964).

(*THF*) zur Reaktion gebracht, wobei bereits bei Raumtemperatur am Ende der Esterzugabe das rote Kaliumdiphenylphosphid entfärbt war.

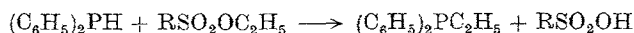


Wie Tab. 1 zeigt, nehmen die Ausbeuten an Phosphinen mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes ab. Die auf diese Weise hergestellten Phosphine sind zum Großteil noch nicht beschrieben worden.

Tabelle 1. Durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2PK$ mit p-Toluolsulfonsäurealkylestern dargestellte Phosphine $(C_6H_5)_2PR'$

R'	Sdp., °C/Torr	n_D^{20}	Ausb. % d. Th.	Summenformel**
CH ₃	176—178/14	1,6252	74	C ₁₃ H ₁₃ P
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	202/50	1,5906	52,7	C ₁₆ H ₁₉ P
CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	181—181,5/11,5	1,5832	45,5	C ₁₇ H ₂₁ P
(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Schmp. 36—42° C*	—	42	C ₂₈ H ₄₃ P
CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	223—224/11	1,6312	37,5	C ₂₀ H ₁₉ P

Es gelang uns auch, die direkte Alkylierung eines sek. Phosphins in alkalischem Medium, analog den Aminen durchzuführen.



Eine analoge Umsetzung von Phenylphosphin mit zwei Molen p-Toluolsulfonsäureäthylester ergab analog Phenyl-diäthylphosphin; beide Phosphine wurden aber nur in rund 10% Ausbeute erhalten. Damit ist die Möglichkeit einer direkten Alkylierung eines primären oder sekundären Phosphines bewiesen, wenn auch die Reaktion noch weiterer Studien bedarf. Die Alkylierung eines Alkaliphosphids an Stelle des freien Phosphins ergibt jedenfalls, wahrscheinlich wegen der stärkeren Polarität der Phosphor—Alkalimetall-Bindung, bedeutend günstigere Ausbeuten.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Die Toluolsulfonsäurealkylester wurden nach *Drahowzal* und *Klamann*⁵ dargestellt. Die Umsetzung der Phosphine und Phosphide mit den Tosylaten erfolgte unter gereinigtem N₂. Die Herstellung des Kaliumdiphenylphosphids wurde in der 1.⁶ und 2.⁷ Mitt. eingehend beschrieben.

* Oxid: Schmp. 77—79° (Petroläther).

** Alle Phosphine gaben bei der Analyse richtige C-, H- und P-Werte.

⁵ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452, 460 (1951).

⁶ *H. Zorn*, *H. Schindlbauer* und *H. Hagen*, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

⁷ *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **96**, 2051 (1965).

Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid mit p-Toluolsulfonsäureester (allgemeine Vorschrift)

Das aus 0,2 gAt K und 0,1 Mol Diphenylchlorphosphin in 125 ml absol. *THF* hergestellte Kaliumdiphenylphosphid wird unter Rühren langsam bei Raumtemp. mit 0,1 Mol Tosylat in 50—100 ml *THF* versetzt. Am Ende der Zugabe tritt Entfärbung des roten Reaktionsgemisches ein; es wird noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit 50 ml H_2O versetzt, um das gebildete Kaliumsulfonat zu entfernen. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und das *THF* abdestilliert. Das jeweilige Phosphin wird durch Fraktionieren des Rückstandes im Vak. gewonnen.

Umsetzung von Diphenylphosphin mit Äthyltosylat

74,4 g (0,4 Mol) Diphenylphosphin, 80,0 g (0,4 Mol) Äthyltosylat und 25,6 g (0,4 Mol) KOH wurden in N_2 unter Rühren vermischt. Unter Schäumen trat eine exotherme Reaktion ein, anschließend wurde langsam auf 105° erhitzt und 2 Std. bei dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser das gebildete Sulfonat in Lösung gebracht und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Schichten getrennt, die org. Phase getrocknet, der Äther abdestilliert und der verbliebene Rückstand fraktioniert. Auf diese Weise wurden 8,3 g Diphenyläthylphosphin erhalten, d. s. $9,7\%$ d. Th. Sdp.₁₀ $167\text{—}168^\circ$. Das IR-Spektrum ist mit dem einer Vergleichssubstanz identisch.

Phenyldiäthylphosphin

Analog dem vorhergehenden Versuch wurden 0,4 Mol Phenylphosphin in Gegenwart von 0,4 Mol KOH mit 0,8 Mol Äthyltosylat zur Reaktion gebracht und nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 7,0 g Phenyldiäthylphosphin isoliert, d. s. $10,5\%$ d. Th. Sdp.₁₀ $96\text{—}97^\circ C$, n_D^{20} 1,5458. Das IR-Spektrum ist mit dem einer Vergleichssubstanz identisch.