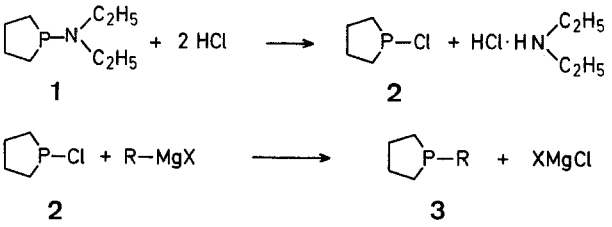
Synthese *P*-alkyl- und *P*-arylsubstituierter Phospholane

B. Fell und H. Bahrmann

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, D-51 Aachen

P-Substituierte Phospholane sind von potentiellem Interesse für spektroskopische und stereochemische Untersuchungen sowie vor allem als Co-katalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen mit homogenen Rhodium- bzw. Kobalt-Katalysatorsystemen. Die in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren für *P*-substituierte Phospholane sind relativ umständlich und jeweils nur auf einzelne Phospholane anwendbar[1,2]. Auf der Basis von leicht und in hohen Ausbeuten erhältlichem Diäthylaminophospholan (**1**) wurde ein „Eintopf"-Verfahren entwickelt, das die Synthese beliebig *P*-substituierter Phospholane (**3**) im präparativen Labormaßstab erlaubt:



Durch Einleiten der berechneten Menge Chlorwasserstoff in eine mit Methylorange versetzte ätherische Lösung von Diäthylaminophospholan (**1**) bis zum Farbumschlag wird das *P*-Chlorophospholan **2** hergestellt. Unter Verzicht auf die Isolierung des *P*-Chlorophospholans **2** und Abfiltrieren

Heruntergeladen von: University of Illinois at Chicago. Urheberrechtlich geschützt.

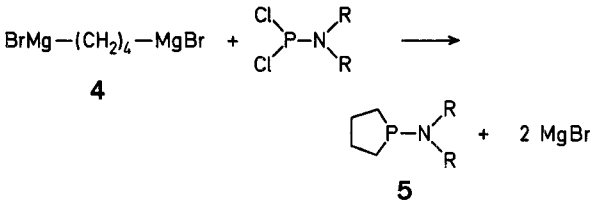
des ausgefallenen Diäthylamin-hydrochlorids erfolgt direkt die Umsetzung mit dem jeweiligen Grignard-Reagenz zum gewünschten Phospholan (**3**). Da **3** im Gegensatz zu **1** und **2** hydrolyse-resistent ist, kann es nach üblicher hydrolytischer Aufarbeitung mit Ammoniumchlorid-Lösung durch Extraktion aus dem Reaktionsgemisch und rektifizierende Destillation rein erhalten werden.

Tabelle. Synthetisierte *P*-substituierte Phospholane

R	Kp/torr	Ausbeute (%)[a]
CH_3	122–124°/760	50
C_2H_5	149–152°/760	62
	100–103°/11	53
	110–113°/8	64
	126–129°/0.045	54

[a] Ausbeute, bezogen auf **1**; die Phospholane ergaben befriedigende Werte bei der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung

Das als Vorstufe benötigte *P*-Dialkylaminophospholan (am besten geeignet ist das Diäthylaminophospholan, **1**) wurde in Abwandlung einer Vorschrift von Burg und Slota[3] für die Synthese von Dimethylaminophospholan aus Dialkylaminodichlorophosphin[4,5] und Butan-1,4-diyl-bis[magnesiumbromid] nach einem sehr einfachen Verfahren hergestellt (vgl. die Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Diäthylaminophospholan).



Hierbei ermöglicht die Schwerlöslichkeit der Digrignard-Verbindung **4** in Äther die Anwendung des Ruggli-Ziegler-schen Verdünnungsprinzips auch bei relativ geringen Lösungsmittelmengen.

1-Diäthylaminophospholan:
In eine aus Magnesium-Pulver (24 g, 1 g-atom), 1,4-Dibromobutan (90 g, 0.40 mol) und absolutem Äther (400 ml) bereitete Grignard-Lösung läßt man unter Stickstoff bei 20–30° in 10–15 Stunden Diäthylamino-dichlorophosphin (42 g, 0.24 mol) in absolutem Äther (50 ml) tropfen. Danach wird die obere Ätherschicht unter Stickstoff abgehebert und die untere, graue, mit überschüssigem Magnesium und Digrignard-Verbindung durchsetzte Lösung mit absolutem Äther (5 × 100 ml) im gleichen Kolben extrahiert, der gesammelte Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum unter Schutzgas destilliert. Dabei wird der gelbgrüne Kolbeninhalt immer zähflüssiger. Man destilliert anfangs bei einer Badtemperatur von 70° und erhöht sie schließlich nach und nach bis auf 190°. Trotzdem läßt sich über die Claisenbrücke bei 36.5° und 0.2 torr eine analysenreine Fraktion abnehmen; Ausbeute: 25 g (65%).

In gleicher Weise wurden auch 1-Dimethylaminophospholan (15%) und 1-Dibutylaminophospholan (37%) synthetisiert.

1-Äthylphospholan:
In einem 2-l-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß, Rührer, Thermometer und Tropftrichter wird Diäthylaminophospholan (46.5 g, 0.30 mol) in absolutem Äther (400 ml) gelöst und mit wenigen Körnchen Methylorange versetzt. Nun leitet man solange in schwachem Strom Chlorwasserstoff ein, bis die anfangs gelblich-weiße Suspension nach himbeerrot umschlägt. Danach läßt man eine aus Bromoäthan (73 g, 0.67 mol) und Magnesium (16.4 g, 0.67 g-atom) in absolutem Äther (670 ml) bereitete Grignard-Lösung bei 20–30° zutropfen. Die Reaktion ist exotherm. Es ist darauf zu achten, daß der Rührer genügend Bodenfreiheit erhält, da sich ein fester Niederschlag ausbildet, der nach dem Zutropfen durch ein- bis zweistündiges Rückflußkochen in Lösung gebracht wird. Schließlich zersetzt man mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (350 ml), trennt den Äther mittels eines Steigrohres und N_2-Überdruck ab, schüttelt noch dreimal mit 100 ml Äther aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert; Ausbeute: 21.5 g (62%).

Diese Arbeit ist Herrn Professor Dr. Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag herzlich gewidmet.

Eingang: 7. September 1973

[1] H. Vermeer, *Chemie en Techniek (Amsterdam)* **26** (23), 685 (1971).
[2] T. E. Snider, C. H. Chen, K. D. Berlin, *Phosphorus* **1** (2), 81 (1971).
[3] A. B. Burg, P. J. Slota, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2148 (1960), vgl. auch R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 414 (1964), Fußnote Tabelle II.
[4] A. B. Burg, P. J. Slota, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).
[5] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2689 (1959).

Heruntergeladen von: University of Illinois at Chicago. Urheberrechtlich geschützt.