

Zur Spaltung tertiärer Phosphine. II

Von K. SOMMER

Inhaltsübersicht. Durch Kommutieren von 1-Phenylphospholan und 1-Phenylphosphorin mit Phosphortrichlorid bei 280° erhält man 1-Chlor-phospholan, C_4H_8PCl , und 1-Chlor-phosphorin, $C_5H_{10}PCl$, die mit Schwefel oder Chlor oxidiert werden können. Hydrolyse in Gegenwart von Wasserstoffperoxid ergibt Tetramethylen- und Pentamethylen-phosphin-, säure. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu cyclischen, sekundären Phosphinen dem 1-Phospholan, C_4H_8PH und dem 1-Phosphorin, $C_5H_{10}PH$.

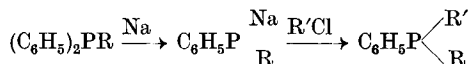
Abstract. Commutation of 1-phenylphospholane and 1-phenylphosphorin with phosphorus trichloride at 280°C yields 1-chlorophospholane, C_4H_8PCl , and 1-chlorophosphorin, $C_5H_{10}PCl$, respectively which may be oxidized by elemental sulphur or chlorine, and hydrolyzed in the presence of hydrogen peroxide to form tetramethylene- and pentamethylene-phosphinic acid. Reduction by means of $LiAlH_4$ gives the cyclic secondary phosphines 1-phospholane, C_4H_8PH , and 1-phosphorin, $C_5H_{10}PH$.

Bei tertiären Phosphinen, die Phenylgruppen enthalten, wie Triphenylphosphin oder α,ω -Bis-diphenylphosphino-alkane, können die Phenylgruppen vollständig durch Chlor substituiert werden, wenn man sie in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei 280° mit Phosphortrichlorid kommutiert¹⁾. Auf diese Weise gelangt man zu Phenyldichlorphosphin und Alkanbis-dichlorphosphinen, die auf anderem Wege noch nicht dargestellt wurden.

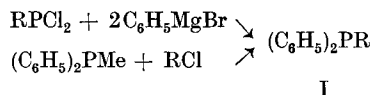
Dialkyl-phenyl-phosphine, z. B. Diäthylphenylphosphin, können nach dieser Methode in Dialkyl-chlor-phosphine umgewandelt werden. Dieser Reaktion kommt natürlich nur geringe Bedeutung zu im Hinblick auf die Synthese von Dialkyl-chlor-phosphinen mit zwei übereinstimmenden Alkyl-Gruppen. Gemischte Dialkylchlor-phosphine, die nicht leicht auf anderem Wege zugänglich sind, können dagegen auf diese Weise hergestellt werden. Ausgehend von einem Alkyl-diphenyl-phosphin, $(C_6H_5)_2PR$, läßt sich durch Ersatz einer Phenylgruppe durch Natrium in flüssigem Ammo-

¹⁾ K. SOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **376**, 37 (1970)

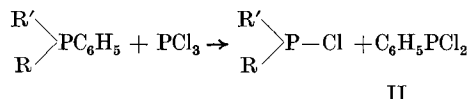
niak oder durch Lithium in Tetrahydrofuran und anschließender Reaktion mit Alkylchlorid ein Dialkyl-phenyl-phosphin, C_6H_5PRR' , gewinnen.



Zur Darstellung des Diphenyl-alkyl-phosphins kann man sich zweier Möglichkeiten bedienen, der Phenylierung des Alkyl-dichlorphosphins, $RPCl_2$ mit Phenylmagnesiumbromid oder der Phenylabspaltung aus Triphenylphosphin mit Natrium²⁾ oder Lithium³⁾ und anschließender Alkylierung des entstandenen Alkalisalzes mit Alkylchlorid.

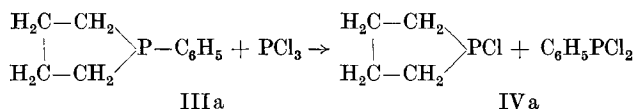


Kommutieren des Dialkyl-phenyl-phosphins $RR'PC_6H_5$ mit Phosphor-trichlorid im Bombenrohr ergibt das Dialkyl-chlor-phosphin:



Als Beispiel sei hier die Darstellung des Methyl-äthyl-chlorphosphins angeführt.

Auch cyclische Phenylphosphine, wie 1-Phenylphospholan, 1-Phenylphosphorin und 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphorin⁴⁾ können auf solche Weise in die entsprechenden Chlorphosphine umgewandelt werden.



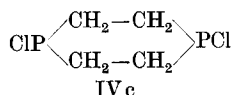
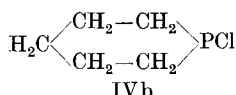
Man erhält die beiden Monochlorphosphine — 1-Chlor-phospholan und 1-Chlor-phosphorin — als farblose Flüssigkeiten, die durch fraktionierte Destillation leicht vom Phenyl-dichlorphosphin getrennt werden können. Dagegen gelang es uns nicht, 1,4-Dichlor-1,4-diphosphorin aus dem Reaktionsgemisch rein zu isolieren, da sein Siedepunkt dem des Phenyl-dichlorphosphins sehr ähnelt. Das Destillat der Reaktionsprodukte zeigte aber in ^{31}P -NMR-Untersuchungen bei -99 ppm ein starkes Signal, das auf das

²⁾ W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490.

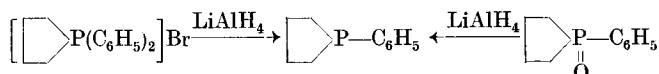
³⁾ J. CHATT u. F. A. HART, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1385.

⁴⁾ K. ISSLEIB u. H. WEICHMANN, Chem. Ber. **101**, 2197 (1968).

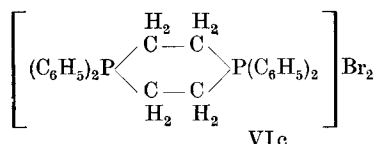
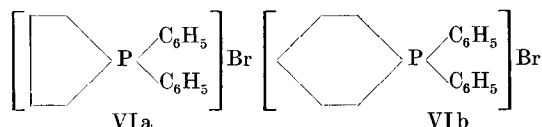
Vorhandensein von 1,4-Dichlorphosphorin schließen läßt.



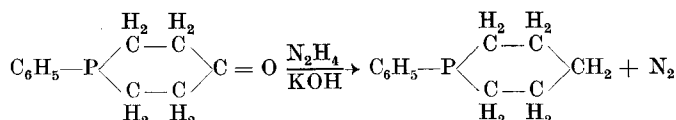
1-Phenylphospholan und 1-Phenylphosphorin erhält man bei der Einwirkung von Lithiumalanat auf 1-Phenyl-phospholan-1-oxid⁵⁾ Va bzw. 1-Phenylphosphorin-1-oxid Vb⁵⁾, die bei der Verseifung von 1,1-Diphenyl-phospholanium-bromid⁶⁾ VIa und 1,1-Diphenyl-phosphorinium-bromid⁵⁾ VIb entstehen.



Die direkte Reduktion der Phosphoniumbromide VI a und VI b mit Lithiumalanat kann mit gleichem Erfolg angewandt werden.



In recht guten Ausbeuten erhält man 1-Phenyl-phosphorin auch aus 1-Phenyl-phosphorin-4-on⁹⁾ durch WOLFF-KISHNER-Reduktion mit Hydrazinhydrat:



Das Diphosphoniumbromid VIc, das beim Kochen von 1,2-Bis-diphenyl-phosphino-äthan mit 1,2-Dibromäthan in Dekalin entsteht⁷⁾, wird nach BROPHY und GALLAGHER⁸⁾ von Natronlauge nicht zu 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphorin-1,4-dioxid hydrolysiert, sondern unter Ringöffnung zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Br}$ und

⁵⁾ K. ISSLEIB, K. KRECH u. K. GRÜBER, Chem. Ber. **96**, 2186 (1963).

⁶⁾ G. MÄRKL, Angew. Chem. **75**, 669 (1963).

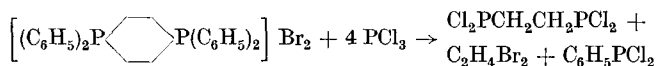
⁷⁾ A. M. AGUIAR u. H. AGUIAR, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4090 (1966).

⁸⁾ J. J. BROPHY u. M. J. GALLAGHER, Chem. Commun. **1967**, 344.

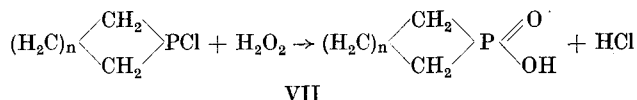
⁹⁾ R. P. WELCHER, G. A. JOHNSON u. V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4437 (1960).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$ gespalten. Der Versuch, das Diphosphoniumbromid VIc mit Lithiuma lanat zu 1,4-Diphenyl-diphosphorin IIIc zu reduzieren, führte zu 1,2-Bis-diphenyl-phosphinoäthan, aus welchem es durch Addition von 1,2-Dibromäthan entstanden war.

Die Umsetzung des Diphosphoniumbromids mit Phosphortrichlorid bei 280° führte ebenfalls nicht zu dem erwarteten 1,4-Dichlor-diphosphorin sondern zu 1,2-Äthan-bis-dichlorphosphin¹⁾:



1-Chlor-phospholan und 1-Chlor-phosphorin zeigen typischen Phosphingeruch und werden an der Luft schnell zu weißen, schmierigen Produkten hydrolysiert. Mit Wasser erfolgt heftige Reaktion. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxid bilden sich aus den Hydrolyseprodukten wie auch mit den Chlorphosphinen die entsprechenden Phosphinsäuren, die in Wasser löslich sind und durch Umkristallisieren aus Petroläther (60—70) gereinigt werden können.

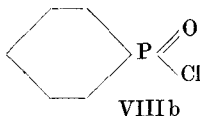
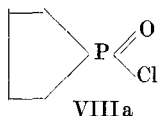


a: $n = 2$

b: $n = 3$

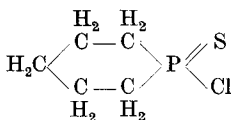
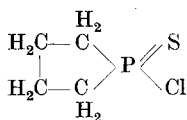
Die beiden Phosphinsäuren, Tetramethylen- und Pentamethylen-phosphinsäure, sind farblose, kristalline Substanzen vom Schmelzpunkt 53°C bzw. 128°C .

Phosphorpentachlorid chloriert in der Kälte die Phosphinsäuren zu den Phosphinylchloriden:



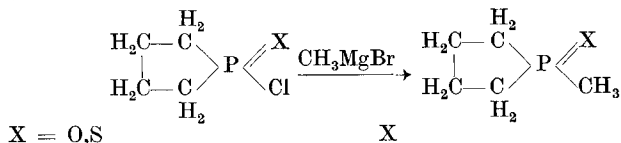
1-Chlorphospholan und 1-Chlorphosphorin können aber auch mit Chlor in Gegenwart von Phosphorpentoxid bei 0°C in diese Phosphinylchloride VIIIa und VIIIb überführt werden.

Schwefel oxydiert die Chlorphosphine zu den analogen Thiophosphonylverbindungen IX.

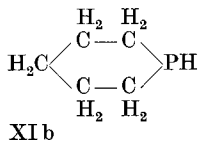
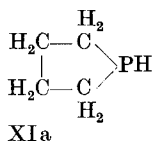


IX

Methylmagnesiumbromid alkyliert 1-Chlor-phospholan-1-oxid wie -sulfid zu 1-Methyl-phospholan-1-oxid und 1-Methyl-phosphorin-phospholan-1-sulfid:



Mit Lithiumalanat lassen sich 1-Chlor-phospholan und 1-Chlor-phosphorin in Stickstoffatomosphäre zu cyclischen, sekundären Phosphinen, dem 1-Phospholan und 1-Phosphorin, reduzieren.



Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein für sekundäre Phosphine charakteristisches Dublett (1-Phospholan 62,3 und 70,0 ppm, I_{PH} 189 Hz). Die Phosphine werden an der Luft schnell oxydiert.

Experimentelles

Methyl-äthyl-chlorphosphin II: In eine Lösung von Natrium-phenyl-methyl-phosphid, bereitet aus 40 g Diphenyl-methyl-phosphin und 9,2 g Natrium in 500 ml flüssigem Ammoniak, kondensiert man unter Stickstoffatomosphäre ungefähr 28 g Äthylchlorid oder tropft 44 g Äthylbromid in 50 ml Tetrahydrofuran zu. Nach dreistündigem Stehen läßt man das Ammoniak verdampfen und wäscht unter Stickstoff mit 200 ml Wasser aus. Der ölige Rückstand wird in 100 ml Benzol aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Man erhält 18–20 g Methyl-äthyl-phenyl-phosphin I.

Kp_{14} 89–92°C. Chemische Verschiebung $\delta = 32 \pm 1$ ppm.

30 g dieses Phosphins werden mit 40 g Phosphortrichlorid im Bombenrohr 5 Stunden auf 270–280°C erhitzt. Die Reaktionsmischung destilliert man im Vakuum. Ausbeute an Methyl-äthylchlor-phosphin II: 16 g.

Kp 158–159°C ($\delta = -106 \pm 1$ ppm).

1-Phenyl-phospholan und 1-Phenyl-phosphorin III¹⁰): 64 g 1,1-Diphenyl-phosphonium-bromid IVa oder 67 g 1,1-Diphenyl-phosphoranium-bromid VIb werden in 350 ml trockenem Tetrahydrofuran mit 9 g Lithiumalanat in kleinen Portionen versetzt und 5 Stunden im Wasserbad erwärmt. Zur Zersetzung unverbrauchten Lithiumalanats tropft man 24 ml 75%-iges Methanol zu. Vom abgeschiedenen Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und die Lösung eingengt. Man nimmt in Wasser auf, säuert schwach an und schüttelt gut durch. Die ölige Phase wird abgetrennt und im Vakuum destilliert. Ausbeute: 65–75%. Die Reduktion von 1-Phenyl-phospholan-1-oxid und 1-Phenyl-phosphorin-1-oxid erfolgt in gleicher Weise.

1-Phenyl-phospholan $\text{Kp}_{0,5}$ 73°C. $\delta = 15,3 \pm 1$ ppm.

1-Phenyl-phosphorin $\text{Kp}_{0,5}$ 80°C. $\delta = 23,2 \pm 1$ ppm.

¹⁰) G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE, Chem. Ber. **49**, 438 (1916).

1-Phenyl-phosphoran aus 1-Phenyl-phosphorin-4-on: 60 g 1-Phenyl-phosphoran-4-on werden mit 60 g 85%-iger Hydrazinhydrat-Lösung, 75 g fein gepulvertem Kaliumhydroxid und 350 ml Triglykol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach destilliert man das Hydrazin-Wasser-Gemisch ab, bis die Temperatur in der Reaktionsmischung auf 195°C angestiegen ist und hält bei dieser Temperatur, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird auf das doppelte Volumen verdünnt und mit konz. Salzsäure neutralisiert. Durch zweimaliges Ausschütteln mit je 200 ml Äther oder Benzol wird das 1-Phenyl-phosphoran abgetrennt und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Ausbeute: 40–45 g.

1-Chlor-phospholan und 1-Chlor-phosphorin IV: 0,25 Mol 1-Phenyl-phospholan oder 1-Phenyl-phosphorin erhitzt man mit 50 g Phosphortrichlorid 5 Stunden im Bombenrohr bei 280°. Nach Öffnen des Rohres wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute: rd. 70%.

1-Chlor-phospholan IVa $K_{p_{20}}$ 65°C. $\delta = -126,6 \pm 1$ ppm.

C_4H_8PCl (122,53) ber.: P 25,28 (gef.: 25,1) Cl 28,93 (28,8)

Molgewicht (ebullioskopisch in Benzol): 118

1-Chlor-phosphoran IVb $K_{p_{20}}$ 75–77°C. $\delta = -108,0 \pm 1$ ppm.

$C_5H_{10}PCl$ (136,53) ber.: P 22,68 (gef.: 22,4) Cl 25,95 (26,2)%

Molgewicht in Benzol: 131.

Tetramethylen- und Pentamethylen-phosphinsäure VII: Zu 0,2 Mol der Chlorphosphine IV tropft man unter kräftigem Rühren und Kühlen 170 ml 5%-iges Wasserstoffperoxid. Unter HCl-Entwicklung läuft die Oxidation ab. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther (60–70) um.

Tetramethylen-phosphinsäure VIIa Fp 53°C.

$C_4H_8PO_2$ (120,08) (ber.: C 40,01 (gef.: 40,2) ; H 7,55 (7,6); P 25,80 (25,5)%

Pentamethylen-phosphinsäure VIIb Fp 128°C.

$C_5H_{11}PO_2$ (134,11) ber.: C 44,77 (gef.: 44,4); H 8,27 (8,2); P 23,10 (23,2)%

Phosphinylechloride VIII: 24 g Tetramethylen-phosphinsäure oder 26,8 g Pentamethylenphosphinsäure werden mit 23 g Phosphorpentachlorid in 150 ml abs. Benzol unter Feuchtheitsausschluß umgesetzt. Die Reaktion ist nach 3 Stunden beendet. Man zerstört unverbrauchtes PCl_5 durch Einleiten von trockenem Schwefeldioxid, verdampft das Benzol und das entstandene Phosphoroxichlorid im Vakuum und destilliert den Rückstand.

1-Chlor-phospholan-1-oxid VIIIa $K_{p_{15}}$ 119°C.

C_4H_8POCl (138,53) ber.: P 22,36 (gef.: 22,1); Cl 25,59 (25,6)%

1-Chlor-phosphorin-1-oxid VIIIb $K_{p_{15}}$ 128–130°C.

$C_5H_{10}POCl$ (152,56) ber.: P 20,31 (gef.: 20,0); Cl 23,23 (23,2)%

Thio-phosphinyl-chloride IX: In 0,2 Mol Chlorphosphin IV suspendiert man 2 g wasserfreies Aluminiumtrichlorid und fügt unter weiterem Rühren 6,4 g Schwefel zu. Die Mischung erwärmt sich dabei. Man hält noch 2 Stunden bei 60° und destilliert dann.

C_4H_8PSCl (154,60). $K_{p_{0,1}}$ 106–110°C

ber.: P 20,03% Cl 22,93% S 20,75%

gef.: P 20,0 % Cl 22,8 % S 20,9 %

$C_5H_{10}PSCl$ (168,63). $K_{p_{0,1}}$ 108–123°C

ber.: P 18,37% Cl 21,02% S 19,02%

gef.: P 18,1 % Cl 21,2 % S 19,3 %

1-Methyl-phospholan-1-oxid und 1-Methyl-phospholan-1-sulfid X: Zu einer Lösung von 27,7g 1-Chlor-phospholan in 20 ml abs. Äther tropft man bei 0°C unter Rühren die Lösung von Methylmagnesiumbromid, die man aus 6 g Magnesium und 24 g Methylbromid bereitet hat. Nach Vereinigen der beiden Lösungen erwärmt man noch 30 Minuten zum Sieden und hydrolysiert dann mit wäßriger Ammoniumchloridlösung. Die wäßrige

Schicht wird abgetrennt und mit 100 ml Äther extrahiert und die beiden Ätherlösungen vereinigt und fraktioniert. Ebenso geht man bei der Darstellung von 1-Methyl-phospholan-1-sulfid aus 30,9 g 1-Chlor-phospholan-1-sulfid vor.

1-Methyl-phospholan-1-oxid $Kp_{0,1}$ 78—82°C ¹¹⁾

1-Methyl-phospholan-1-sulfid $Kp_{0,1}$ 95—97°C

1-Methyl-phosphorin-1-sulfid $Kp_{0,1}$ 104—108°C.

1-Phospholan und 1-Phosphorin XI: Die Lösungen von 0,2 Mol 1-Chlor-phospholan oder 1-Chlorphosphoran in 100 ml Äther tropft man unter Stickstoff zu 2 g Lithiumalanat in 100 ml Äther und kocht anschließend eine Stunde unter Rückfluß. Zur Zerstörung überschüssigen Lithiumalanats werden 10 ml Wasser in 10 ml Tetrahydrofuran zugegeben und über Asbestwolle vom Aluminiumhydroxid abfiltriert. Man trennt die organische Phase ab, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert. Ausbeute: 25—30%

1-Phospholan C_4H_8PH Kp 100—103°C

1-Phosphorin $C_5H_{10}PH$ Kp 118—121°C.

Mein besonderer Dank gilt Frau Professor M. BECKE-GOEHRING für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dipl.-Chemiker H. VOLLMER für die sorgfältige Aufnahme der ³¹P-Kernresonanzspektren.

¹¹⁾ L. MATER, *Helv. chim. Acta* **48**, 133 (1965).

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1970.

Anshr. d. Verf.: Dr. K. SOMMER

Anorgan.-Chem. Institut der Universität Heidelberg
69 Heidelberg 1, Tiergartenstraße