

HEINZ REINHARDT, DARIO BIANCHI und DIETER MÖLLE

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIMETHYLPHOSPHINSÄURE UND EINIGER IHRER DERIVATE

Aus der Kunststoffabteilung des Battelle-Institutes e.V., Frankfurt (Main)

(Eingegangen am 4. Mai 1957)

Dimethylphosphinsäure kann man nach einem einfachen Verfahren aus der Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{PS}]_2$ herstellen. Einige ihrer Derivate werden beschrieben und das Polymerisationsverhalten einiger ungesättigter Derivate untersucht.

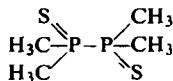
Die Dimethylphosphinsäure war bisher auf zwei Wegen zugänglich. Das eine Verfahren, die Oxydation von Bis-[dimethyl-thiophosphin] $[(\text{CH}_3)_2\text{PS}]_2^{1,2)}$ mit konz. Salpetersäure, hat den Nachteil, daß die überschüssige Salpetersäure mit Blei(II)-oxyd neutralisiert wird und die Dimethylphosphinsäure aus der stark verdünnten wäßrigen Lösung zu isolieren ist. Die Dimethylphosphinsäure ist aber in Wasser sehr leicht löslich und außerdem bei erhöhten Temperaturen flüchtig, so daß die Isolierung aus einer verdünnten wäßrigen Lösung nicht sehr vorteilhaft erscheint. Nach dem zweiten Verfahren läßt sich Dimethylphosphinsäure aus Dimethylphosphin durch Oxydation mit Jodsäure herstellen³⁾, jedoch nur mit unbefriedigender Ausbeute.

Im Rahmen von Untersuchungen über P-C-Verbindungen fanden wir ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Dimethylphosphinsäure in der Oxydation von Bis-[dimethyl-thiophosphin] mit 35-proz. Wasserstoffperoxyd in Tetrachlorkohlenstoff. Diese Reaktion erfordert keine Neutralisation und ergibt die Dimethylphosphinsäure in konzentrierter wäßriger Lösung, aus der sie sich leicht in 95-proz. Ausbeute isolieren läßt.

BIS-[DIMETHYL-THIOPHOSPHIN]

Man erhält die Verbindung aus Methylmagnesiumhalogenid und Phosphorthiochlorid in 85-proz. Ausbeute, bezogen auf Phosphorthiochlorid.

Ramanspektroskopische⁴⁾ und Infrarotuntersuchungen weisen eindeutig auf die folgende Struktur der Verbindung hin:



Die Verbindung bildet in acetonischer Lösung weiße, kristalline Anlagerungsverbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber(II)-acetat, in denen ein

¹⁾ M. I. KABATSCNIK und JE. SS. SCHEPELEWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1949, 56; C. 1950 I, 1345.

²⁾ G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

³⁾ A. B. BURG und R. I. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. 75, 3875 [1953].

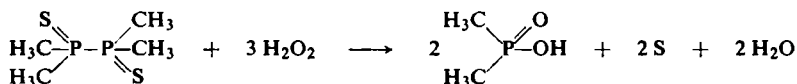
⁴⁾ Die Raman-Spektren wurden von J. GOUBEAU im Anorg. Institut der Technischen Hochschule Stuttgart aufgenommen.

Molekül Bis-[dimethyl-thiophosphin] zwei Moleküle der Quecksilberverbindung anlagert. In Wasser zersetzen sich die Komplexe unter Bildung von Quecksilbersulfid und Dimethylphosphinsäure, wobei der Acetatkomplex leichter als der Chloridkomplex zerfällt.

Bei der Chlorierung von Bis-[dimethyl-thiophosphin] in einer Suspension von Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Bestrahlung erhält man bei einstündigem Einleiten von Chlor Methylphosphortetrachlorid in quantitativer Ausbeute. Bei sechsständigem Einleiten von Chlor geht die Ausbeute an Methylphosphortetrachlorid bis auf 60 % zurück, und es entsteht neben anderen Produkten das Bis-trichlormethyl-phosphor-trichlorid in einer Ausbeute von 11 % d. Th.

DIMETHYLPHOSPHINSÄURE

Die Oxydation von Bis-[dimethyl-thiophosphin] erfolgt unter Bildung von freiem Schwefel und geringen Anteilen an Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure als Nebenprodukten.



Der Schwefel bildet sich in etwa 90-proz. Ausbeute und läßt sich durch Filtrieren leicht aus der Reaktionsmischung entfernen. Zur Oxydation eignen sich auch Peressigsäure und organische Hydroperoxyde, die ebenfalls gute Ausbeuten liefern. Die Isolierung der Dimethylphosphinsäure bereitet keine Schwierigkeiten, da die Verbindung in konzentrierter wäßriger Lösung oder bei Verwendung organischer Hydroperoxyde im organischen Lösungsmittel anfällt, aus denen die Dimethylphosphinsäure meistens von selbst auskristallisiert. Dimethylphosphinsäure ist an der Luft vollkommen beständig und zeichnet sich besonders durch eine sehr gute Wasserlöslichkeit aus.

Bei der Chlorierung der Dimethylphosphinsäure bildet sich Methyl-trichlormethyl-phosphinsäure nach der folgenden Reaktion:



Diese Säure ist ebenfalls leicht in Wasser löslich, jedoch etwas schwerer als die Dimethylphosphinsäure selbst. Bei der Hydrolyse in alkalischem Medium spaltet sich Chloroform ab. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyl-trichlormethyl-phosphinsäure entsteht das an offener Luft zersetzliche Bis-trichlormethyl-phosphortrichlorid, das wir bereits als Nebenprodukt bei der Chlorierung von Bis-[dimethyl-thiophosphin] erhielten.

ESTER DER DIMETHYLPHOSPHINSÄURE

Die Ester wurden durch Umsetzung von Dimethylphosphinsäurechlorid mit den entsprechenden Natriumalkoholaten erhalten. Dimethylphosphinsäurechlorid bildet sich aus Dimethylphosphinsäure und Phosphorpentachlorid. Der Dimethylphosphinsäure-chloräthylester entsteht auch durch Umsetzung des Säurechlorids

mit Äthylenoxyd. An ungesättigten Estern wurden der Allyl-, Crotyl-, Butinyl-, Propargyl- und β -Methyl-allylester der Dimethylphosphinsäure hergestellt. Alle von uns hergestellten Ester sind wasserlöslich sowie hygroskopisch und werden nach längerem Stehenlassen unter Bildung von Dimethylphosphinsäure und des entsprechenden Alkohols verseift.

POLYMERISATION DER UNGESÄTTIGTEN DIMETHYLPHOSPHINSÄUREESTER

Die ungesättigten Dimethylphosphinsäureester lassen sich bei Temperaturen zwischen 60 und 120° in Gegenwart von Peroxyden oder anderen Radikalbildnern in polymere Verbindungen überführen. Ein Polymerisationsversuch unter UV-Bestrahlung ohne Peroxydzusatz führt unter den angewandten Bedingungen nicht zu polymeren Produkten. Bei der Polymerisation werden die Verbindungen nach einiger Zeit viscoser und bilden schließlich klebrige oder feste Harze, die bei Anwesenheit von Feuchtigkeit leicht hydrolysieren. Bei der Polymerisation mit Benzoylperoxyd als Katalysator verfärben sich die Produkte gelb und bekommen schließlich eine bräunliche Farbe.

Die vorliegende Arbeit wurde durch großzügige Unterstützung der ARMSTRONG CORK COMPANY, Lancaster, Pennsylvania (USA), ermöglicht. Wir danken besonders den Herren CLAXTON und DUNLAP für die Diskussion der Ergebnisse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁵⁾

Bis-[dimethyl-thiophosphin]: Aus 380 g *Methylbromid*, 97 g Magnesiumspänen und 1500 ccm Äther wird in bekannter Weise eine Grignard-Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung läßt man unter Kühlung bei -25 bis -30° (Innentemperatur 3-5°) 208 g *Phosphorthiochlorid* langsam zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion erhält man ein festes Reaktionsprodukt, das mit Eis und 10-proz. Schwefelsäure hydrolysiert wird. Das in Wasser unlösliche *Bis-[dimethyl-thiophosphin]* wird abfiltriert, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und bei 60° getrocknet. Die Verbindung läßt sich aus einem Toluol-Äthanol-Gemisch (3:1) umkristallisieren und scheidet sich in länglichen Prismen vom Schmp. 226.5-227.5° (Lit.¹⁾: 205-213°) ab; Ausb. 95 g (85% d. Th.). Die Verbindung ist in heißem Methanol, Eisessig, Dioxan und Dimethylformamid löslich.

$C_4H_{12}S_2P_2$ (186.2) Ber. C 25.80 H 6.49 S 34.44 P 33.26
Gef. C 25.70 H 6.42 S 34.85 P 33.35

Die C,H-Bestimmung wurde unter Verwendung von Wolframtrioxyd als Bindemittel für Phosphor durchgeführt⁶⁾. Bei der Phosphoranalyse wurde die Substanz in Cellitkapseln mit Injektionsspritze eingewogen. Der Aufschluß erfolgte in der Parr-Bombe mit Natriumperoxyd⁷⁾. Der Aufschluß zur Chlorbestimmung wurde analog dem Phosphoraufschluß durchgeführt. Die alkalische Aufschlußlösung wird 10 Min. stark erhitzt, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu verkochen. In die heiße Lösung wird anschließend eine auf den Chlorgehalt abgestimmte Menge 10-proz. Natriumsulfitlösung zugegeben, dann die Lösung abermals aufgekocht und nach Abkühlen mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Nun wird das überschüssige Natriumsulfit verkocht und anschließend das Chlorid nach Volhard titriert.

⁵⁾ Die Analysen wurden von der analytischen Abteilung des BATTELLE-INSTITUTES e.V. ausgeführt.

⁶⁾ R. BELCHER, J. E. FILDES und A. J. MUTTEN, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **13**, 431 [1955].

⁷⁾ M. D. BACHOFER und E. C. WAGNER, *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **15**, 601 [1943].

Chlorierung von Bis-[dimethyl-thiophosphin]: 7.5 g Bis-[dimethyl-thiophosphin] werden in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in diese Suspension unter Erhitzen am Rückflußkühler und UV-Bestrahlung (Tauchlampe mit 80 Watt Leistungsaufnahme) 1 Stde. Chlor eingeleitet. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Chlorwasserstoff. Nach etwa 3–4 Stdn. scheidet sich eine weiße, kristalline Substanz aus, die unter Stickstoff abgesaugt wird. Die Substanz zersetzt sich an Luft sehr leicht und reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Salzsäure. Schmp. 198–199°, Ausb. quantitativ.

$\text{CH}_3\text{Cl}_4\text{P}$ (187.8) Ber. C 6.39 H 1.61 Cl 75.50 P 16.49

Gef. C 6.74 H 2.06 Cl 75.20 P 16.80

(Die Einwaage der Substanz erfolgte bei der Chlor- und Phosphorbestimmung in Kohlendioxidatmosphäre).

Wird der obige Ansatz 6 Stdn. chloriert, so bildet sich Bis-trichlormethyl-phosphortrichlorid. Schmp. 187–188° (geschlossenes Röhrchen). Bei der alkalischen Hydrolyse spaltet die Verbindung Chloroform ab, das mit Anilin als Isonitril identifiziert wurde.

$\text{C}_2\text{Cl}_9\text{P}$ (374.1) Ber. C 6.42 Cl 85.30 P 8.28

Gef. C 6.37 Cl 85.50 P 8.30

Dimethylphosphinsäure: Zu einer Suspension von 150 g Bis-[dimethyl-thiophosphin] in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß 235 ccm 35-proz. Wasserstoffperoxyd langsam zutropfen. Danach wird das Reaktionsgemisch 1 ½ Stdn. unter diesen Bedingungen belassen. Nach Abkühlung wird der ausgeschiedene Schwefel vom Reaktionsprodukt abfiltriert, die wäßrige Schicht des Filtrates abgetrennt und im Vakuum-exsiccator bei 40° über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 144 g (95% d. Th.). Aus heißem Benzol umkristallisiert, erhält man die Dimethylphosphinsäure in langen Spießen vom Schmp. 88.5 bis 90.5° (Lit.²⁾: 85–87°). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{P}$ (94.1) Ber. C 25.54 H 7.50 P 32.93 Äquiv.-Gew. 94.05

Gef. C 25.66 H 7.32 P 32.80 Äquiv.-Gew. 94.70

Methyl-trichlormethyl-phosphinsäure: 10 g Dimethylphosphinsäure, 0.1 g Jod sowie 0.2 g roter Phosphor und 0.5 g Phosphorpentachlorid werden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert; in die Suspension wird unter UV-Bestrahlung 5 Stdn. unter Erhitzen und Rückfluß Chlor eingeleitet. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung kristallisiert die Methyl-trichlormethyl-phosphinsäure als weiße, feinkristalline Substanz aus, die aus Benzol oder Äther umkristallisiert werden kann. Die Verbindung ist löslich in Wasser und in der Wärme in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schmp. 161–161.5°. Ausb. 7.5 g (49% d. Th.).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$ (197.4) Ber. C 12.17 H 2.03 Cl 53.89 P 15.69 Äquiv.-Gew. 197.4

Gef. C 12.21 H 1.91 Cl 51.70 P 15.64 Äquiv.-Gew. 205.0

Dimethylphosphinsäurechlorid: 20 g Dimethylphosphinsäure werden mit 44.4 g Phosphorpentachlorid versetzt und 1 Stde. bei 115° belassen. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird abdestilliert und das bei 204–205° destillierende Dimethylphosphinsäurechlorid abgetrennt. Die Verbindung schmilzt bei 64–66°. Ausb. 20.5 g (86% d. Th.).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{OCIP}$ (112.5) Ber. C 21.35 H 5.38 Cl 31.52 P 27.53

Gef. C 20.60 H 5.34 Cl 31.30 P 27.40

Dimethylphosphinsäure-methylester: 33.5 g Dimethylphosphinsäurechlorid werden in 500 ccm wasserfreiem Benzol gelöst und dazu eine Lösung von 7 g Natrium in 120 ccm Methanol in kleinen Teilen unter Eiskühlung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, das ausgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung destilliert. Der Methylester hat einen Sdp. von 78.5–79.5°, n_D^{20} 1.4299. Ausb. 25.1 g (78% d. Th.).

Dimethylphosphinsäure-chloräthylester: In eine Lösung von 19 g *Dimethylphosphinsäure-chlorid* und 0.215 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Benzol wird etwa 1 Stde. lang Äthylenoxyd bei einer Innentemperatur von 20–25° eingeleitet. Anschließend wird die Lösung filtriert und fraktioniert destilliert. Der Chloräthylester hat einen Sdp. von 125–127°, n_D^{20} 1.4581. Ausb. praktisch quantitativ.

$C_4H_{10}O_2P$ (156.6) Ber. C 30.69 H 6.44 Cl 22.56 P 19.78

Gef. C 30.11 H 6.41 Cl 22.40 P 19.70

Die weiteren Ester wurden ähnlich, wie unter Dimethylphosphinsäure-methylester beschrieben, hergestellt und isoliert.

Dimethylphosphinsäure-allylester: Der Ester ist eine wasserklare, hygroskopische Flüssigkeit. Sdp.₁₄ 97.5–98.5°, n_D^{20} 1.4456. Ausb. 65% d. Th.

$C_5H_{11}O_2P$ (134.1) Ber. C 44.78 H 8.27 P 23.10 Gef. C 44.66 H 8.33 P 23.40

Dimethylphosphinsäure-[β -methyl-allylester]: Wasserklare, hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp._{13,5} 103–104°, n_D^{20} 1.4507. Ausb. 90% d. Th.

$C_6H_{13}O_2P$ (148.2) Ber. C 48.65 H 8.84 P 20.91 Gef. C 48.88 H 8.69 P 20.70

Dimethylphosphinsäure-propargylester: Wasserklare, etwas hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp._{2,5} 89–89.5°, n_D^{22} 1.4608. Ausb. 75% d. Th.

$C_5H_9O_2P$ (132.1) Ber. C 45.46 H 6.87 P 23.45 Gef. C 45.54 H 6.73 P 22.80

Dimethylphosphinsäure-butylester: Leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Sdp._{2,5} 81–81.5°, n_D^{27} 1.4534. Ausb. 80% d. Th.

$C_6H_{11}O_2P$ (146.1) Ber. C 49.32 H 7.59 P 21.20 Gef. C 50.00 H 7.61 P 21.00

Dimethylphosphinsäure-crotylester: Wasserklare, hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 108°, n_D^{21} 1.4543. Ausb. 78% d. Th.

$C_6H_{13}O_2P$ (148.2) Ber. C 48.65 H 8.84 Gef. C 48.52 H 9.06

Polymerisation der ungesättigten Dimethylphosphinsäure-ester: 10 g des entsprechenden Esters wurden mit 0.1 g Benzoylperoxyd versetzt und 25 Stdn. bei 80°, dann 25 Stdn. bei 115° und anschließend 65 Stdn. bei 140° polymerisiert. Die Ester wurden nach und nach viscoser und verfärbten sich rotbräunlich. Bei der Polymerisation durch UV-Bestrahlung wurden die Ester in Quarzröhrchen 100 Stdn. bestrahlt. Jedoch wurde kein bemerkenswerter Viscositätsanstieg und auch eine nur unwesentliche Verfärbung beobachtet.