

# HELLMUT HOFFMANN, RAINER GRÜNEWALD<sup>1)</sup> und LEOPOLD HORNER

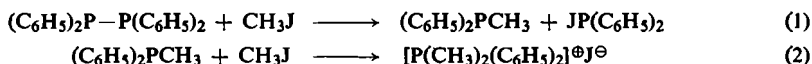
## Phosphororganische Verbindungen, XXI<sup>2)</sup>

### Zur Umsetzung von Phosphorhalogenverbindungen mit Alkylhalogeniden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz  
(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Diphenylhalogenphosphine setzen sich mit Alkylhalogeniden zu Phosphindihalogeniden um. Diese — obwohl Derivate des fünfwertigen Phosphors — werden mit weiterem Alkylhalogenid in Phosphoniumperhalogenide übergeführt. Zu Umsetzungen analoger Art sind auch Diphenyltrijodphosphin und Tetrajodphosphin befähigt.

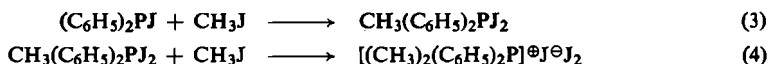
K. ISSLEIB und A. TZSCHACH<sup>3)</sup> haben in einer kürzlich erschienenen Publikation über die Umsetzung von Tetraphenyl-diphosphin mit Methyljodid berichtet. Hierbei trat gemäß Gl. (1) eine Aufspaltung der P—P-Bindung ein. Das gebildete Methyl-diphenyl-phosphin gab sodann Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid, welches in 34-proz. Ausbeute (bez. auf den Gesamtphosphor) gefaßt wurde.



Nach Gl. (1) und (2) dürften höchstens 50% des eingesetzten Phosphors als Phosphoniumsalz gefunden werden. Der Rest sollte nach hydrolytischer und oxydierender Aufarbeitung als Diphenyl-phosphinsäure vorliegen.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß bei der Umsetzung von Tetraphenyl-diphosphin mit Methyljodid bei 130° 85% Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid gebildet wurden, während andererseits nur wenig Diphenyl-phosphinsäure entstand. K. ISSLEIB berichtet in einer weiteren Publikation<sup>4)</sup> über die Bildung von Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxid aus Tetracyclohexyl-diphosphin und Methyljodid.

Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, daß durch Addition von Methyljodid an Diphenyljodphosphin Methyl-diphenyl-phosphin-dijodid entsteht. Dieses kann, wie gezeigt wird, erstaunlicherweise mit weiterem Methyljodid zu Dimethyl-diphenyl-phosphoniumsalz reagieren, welches hierbei als Perjodid anfällt:



<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. R. GRÜNEWALD, Univ. Mainz 1960.

<sup>2)</sup> XX. Mitteil.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, Chem. Ber. **92**, 2499 [1959].

<sup>3)</sup> Chem. Ber. **92**, 1397 [1959].

<sup>4)</sup> K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].

Ein ähnlicher Befund findet sich in einer bislang wenig beachteten Arbeit von C. DÖRKEN<sup>5)</sup>, der durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Methyljodid ebenfalls Dimethyl-diphenyl-phosphoniumsalz erhielt.

Die geschilderten Reaktionen sind, wie Tab. 1 zeigt, nicht auf die genannten Beispiele beschränkt. Aus Diphenylchlorphosphin und Dihalogenalkylen können z. B. Bisphosphinoxyde erhalten werden, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

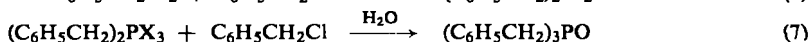
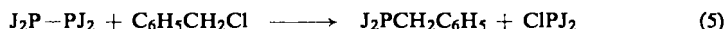
Umsetzung von Phosphorhalogenverbindungen mit Alkylhalogeniden

Phosphorhalogen- verbindung	Alkyl- halogenid	R.-T. ) °C	R.-D. ) Stdn.	Endprodukt	Ausb. % d. Th.
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl	CH <sub>3</sub> J	20	48	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO	74
				(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	17
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl	CH <sub>3</sub> J	120	14	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	88
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	140	24	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	75
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	CH <sub>3</sub> J	20	96	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO	73
				(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	17
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	130	19	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO	74
				(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ	17
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PJ <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	130	19	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> PO	77
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> J	140	18	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PJ	91
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PBr <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	140	15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PJ	95
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PJ <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> J	130	15	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PJ	75
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> PCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> J	130	41	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> )PJ	89
J <sub>2</sub> P—PJ <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	130	17	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PO	74

\*) R.-T. bedeutet Reaktionstemperatur.

\*\*) R.-D. bedeutet Reaktionsdauer.

Die Umsetzung der Phosphindihalogenide mit Methyljodid gelingt sowohl bei den Dichloriden als auch bei den Dibromiden und Dijodiden. Auch das Diphenyltrijodphosphin — ebenfalls eine Verbindung mit fünfwertigem Phosphor — ist zur Umsetzung mit Methyljodid und Benzylchlorid befähigt. Das gleiche muß für das Dibenzyl-phosphintrihalogenid gelten, wenn man die Bildung von Tribenzyl-phosphinoxyd aus Tetrajod-diphosphin und Benzylchlorid wie folgt erklärt:

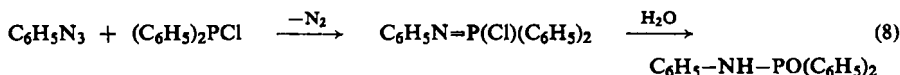


Die Alkylierbarkeit von Derivaten des fünfwertigen Phosphors muß noch weiter untersucht werden.

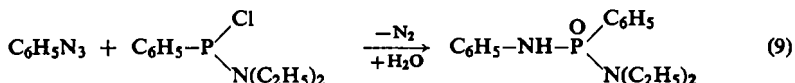
Die Monohalogenphosphine werden vermutlich normal umgesetzt, d. h., das Alkylhalogenid greift am einsamen Elektronenpaar des Phosphors an. Für diese Deutung spricht, daß Diphenylchlorphosphin mit Phenylazid reagiert und in siedendem Äther

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 [1888].

1 Mol. Stickstoff entbindet. Als Reaktionsprodukt erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung Diphenylphosphinsäureanilid:



Eine analoge Umsetzung findet mit Diäthylamino-phenyl-chlorphosphin statt:



Phenyldichlorphosphin hingegen reagiert nach STAUDINGER<sup>6)</sup> nicht mit Phenylazid.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die Gewährung von Mitteln, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und den FARBENFABRIKEN BAYER für Chemikalien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Phosphorhalogenverbindungen sowie auch das Tetraphenyldiphosphin sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Alle Versuche wurden daher unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

**Tetraphenyl-diphosphin:** Eine Lösung von 326 g (1.48 Mol) *Diphenylchlorphosphin*<sup>7)</sup> in 265 ccm Tetrahydrofuran läßt man zu einer intensiv gerührten Suspension von 12.5 g *LiH* (1.56 Mol) in 750 ccm siedendem Tetrahydrofuran zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 Stdn. rückfließend erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0.01 Torr destilliert. Nach einem Vorlauf von wenig Diphenylphosphin (Sdp.<sub>0.01</sub> 136–140°) gehen bei 234–237°/0.01 Torr 208 g (78% d. Th.) *Tetraphenyl-diphosphin* über, Schmp. 118–120°<sup>8)</sup>.

**Umsetzung von Tetraphenyl-diphosphin mit Methyljodid:** 5 g Tetraphenyl-diphosphin (13.5 mMol) und 9 g Methyljodid (Überschuß) werden im Bombenrohr 15 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird das überschüssige Methyljodid entfernt. Zum Rückstand wird wenig Wasser gegeben und mit Sulfit bis zur Entfärbung gekocht. Anschließend wird bei 0° mit Natriumcarbonatlösung die *Diphenylphosphinsäure* entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 0.5 g (8% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 193–195°<sup>9)</sup>. Der Rückstand liefert, aus Äthanol und Äther umgefällt, 7.9 g (85% d. Th.) *Dimethyl-diphenylphosphoniumjodid*; Schmp. und Misch-Schmp. 253–255°<sup>10)</sup>.

**Umsetzung von Diphenyljodphosphin mit Methyljodid:** In den Siedekolben einer Extraktionsapparatur wird eine Lösung von 5.4 g (14.6 mMol) Tetraphenyl-diphosphin in 40 ccm Benzol gegeben und eine Glasfaserhülse mit 3.7 g (14.6 mMol) Jod beschickt. Man erhitzt so lange, bis alles Jod aus der Hülse gelöst ist. Anschließend wird das Benzol abdestilliert und das zurückbleibende Diphenyljodphosphin mit Methyljodid (Überschuß) versetzt. Bei Raumtemperatur hat sich nach 4 Tagen ein dunkelroter Kristallbrei gebildet. Das unverbrauchte Methyljodid wird abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, neutralisiert und

6) H. STAUDINGER und J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 635 [1919].

7) P. BECK, Dissertat. Univ. Mainz 1958, unveröffentlicht.

8) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2871 [1958].

9) A. MICHAELIS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **10**, 627 [1877].

10) A. MICHAELIS und A. LINK, *Liebigs Ann. Chem.* **207**, 193 [1881].

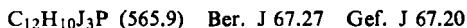
mit Sulfite bis zur Entfärbung reduziert. Das gebildete Öl wird abgetrennt, mit wenig Äthanol versetzt und durch Zugabe von Äther 1.7 g *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* (17% d. Th.) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 253–255°. Aus der Lösung gewinnt man durch Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther 4.7 g (73% d. Th.) *Methyl-diphenyl-phosphinoxid*, Schmp. und Misch-Schmp. 110–111°<sup>11)</sup>.

*Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Methyljodid:* Umsetzung und Aufarbeitung entsprechen der vorstehenden Vorschrift. Es wurden 17% *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* und 74% *Methyl-diphenyl-phosphinoxid* erhalten.

Nimmt man die Umsetzung durch 14stdg. Erhitzen bei 120° vor, so erhält man nach Aufarbeitung 88% *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid*.

*Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Äthyljodid:* Diphenylchlorphosphin und Äthyljodid werden 24 Std. im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach sinngemäßer Aufarbeitung werden 75% *Diäthyl-diphenyl-phosphoniumjodid* erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 209 bis 210°<sup>10)</sup>.

*Diphenyltrijodphosphin:* Darst. nach der oben beschriebenen Arbeitsweise durch Umsetzung von 3.7 g *Tetraphenyl-diphosphin* (10 mMol) mit 7.6 g *Jod* (30 mMol). Das in Benzol schwerlösliche Reaktionsprodukt wird unter strengem Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit trockenem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 10.8 g (95.5% d. Th.). Das Produkt wird außerordentlich leicht zu Diphenylphosphinsäure hydrolysiert.



*Umsetzung von Diphenyltrijodphosphin mit Methyljodid:* 5.6 g (10 mMol) Diphenyltrijodphosphin werden mit 7.1 g (50 mMol) Methyljodid im Bombenrohr 19 Std. auf 130° erhitzt. Es wird, wie bei der Umsetzung von Diphenyljodphosphin mit Methyljodid beschrieben, aufgearbeitet und 0.6 g *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* (17% d. Th.) und 1.6 g *Methyl-diphenyl-phosphinoxid* (74% d. Th.) erhalten.

*Umsetzung von Diphenyltrijodphosphin mit Benzylchlorid:* 4.3 g (7.5 mMol) Diphenyltrijodphosphin und 10 g (80 mMol) Benzylchlorid werden im Bombenrohr 19 Stunden auf 130° erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt 3 mal mit je 40 ccm absol. Äther ausgezogen. Aus dem Ätherextrakt werden durch Ausschütteln mit Natronlauge 0.3 g (19% d. Th.) *Diphenyl-phosphinsäure* gewonnen. Schmp. und Misch-Schmp. 194–195°<sup>9)</sup>. Der ätherunlösliche Anteil wird mit wenig Wasser versetzt, neutralisiert und reduziert, wobei sich 1.7 g (77% d. Th.) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxid* bilden. Nach Umkristallisation aus Petroläther Schmp. und Misch-Schmp. 196–197°<sup>5)</sup>.

*Triphenylphosphin-dibromid:* Eine Lösung von 6.55 g (25 mMol) *Triphenylphosphin* in 40 ccm Benzol wird mit 4.0 g (25 mMol) *Brom* versetzt<sup>12)</sup>. Das ausfallende *Triphenylphosphin-dibromid* wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

*Umsetzung von Triphenylphosphin-dibromid mit Methyljodid bzw. Äthyljodid:* 6.2 g (14.7 mMol) Triphenylphosphin-dibromid werden mit 21.0 g *Methyljodid* (Überschuß) 18 Std. bei 140° im Bombenrohr erhitzt. Anschließend wird mit Sulfite reduziert. Das entstehende Phosphoniumsalz wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert: 5.4 g (91% d. Th.) *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid*; Schmp. und Misch-Schmp. 187–189°<sup>11)</sup>.

Das mit Äthyljodid erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton und Äthylacetat umkristallisiert. *Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid* entsteht in einer Ausbeute von 95%; Schmp. und Misch-Schmp. 169–171°<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 [1885].

<sup>12)</sup> Vgl. L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 [1959].

*Umsetzung von Triphenylphosphin-dijodid mit Methyljodid:* 7.9 g (30 mMol) Triphenylphosphin werden in 60 ccm trockenem Benzol mit 7.6 g (30 mMol) Jod umgesetzt. Das Jod wird, wie bei der Herstellung des Diphenyltrijodphosphins beschrieben, aus einer Hülse extrahiert. Das ausfallende Triphenylphosphin-dijodid wird abfiltriert und mit 4.3 g (30 mMol) Methyljodid 15 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach Aufarbeiten und Umfällen des Rohproduktes aus Alkohol/Äther erhält man 9.2 g (75% d. Th.) Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid. Schmp. und Misch-Schmp. 185—187°<sup>11)</sup>.

*Umsetzung von Diphenylbenzylphosphin-dichlorid mit Methyljodid:* 13.0 g (37.5 mMol) Diphenylbenzylphosphin-dichlorid, dargestellt nach C. DÖRKEN<sup>5)</sup>, werden mit 20.8 g Methyljodid (Überschuß) 41 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet und das Rohprodukt aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Man erhält 14.0 g (89% d. Th.) Methyl-diphenyl-benzyl-phosphoniumjodid; Schmp. und Misch-Schmp. 229—230°<sup>13)</sup>.

*Umsetzung von Tetrajad-diphosphin mit Benzylchlorid:* 12.5 g (22 mMol) Tetrajad-diphosphin, dargestellt nach E. S. LEWTSCHENKO<sup>14)</sup>, werden mit 25 ccm Benzylchlorid (Überschuß) 17 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Danach wird mit Äther versetzt, der unlösliche Teil abgetrennt und vorsichtig mit Methanol versetzt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der aus Methanol und Wasser umgefällt und aus Petroläther umkristallisiert wird. Man erhält 5.2 g (74% d. Th.) Tribenzyl-phosphinoxid, entspr. den Gleichungen (5) bis (7). Schmp. und Misch-Schmp. 214—217°<sup>15)</sup>.

*Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Phenylazid:* 17.2 g (78 mMol) Diphenylchlorphosphin werden in 200 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm Phenylazid (Überschuß) versetzt. Die Lösung wird 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei 78 mMol N<sub>2</sub> entbunden werden. Danach wird der Äther und anschließend das überschüssige Phenylazid i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt, wobei sich eine etwas verschmierte Kristallmasse bildet. Diese wird abgetrennt und mit Äthylacetat gewaschen. Nach Umkristallisation aus Anilin oder Acetonitril erhält man Diphenylphosphinsäure-anilid vom Schmp. 232—235°. Die Verbindung entsteht auch aus Diphenyl-phosphinylchlorid und Anilin<sup>16)</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NOP (243.3) Ber. N 4.77 P 10.56 Gef. N 4.93 P 10.60

*Umsetzung von Diäthylamino-phenyl-chlorphosphin mit Phenylazid:* Diäthylamino-phenyl-chlorphosphin wird aus 0.5 Mol Phenyl-dichlorphosphin und 1 Mol Diäthylamin, gelöst in 1 Mol trockenem Pyridin und 200 ccm Petroläther, durch 3 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad gewonnen<sup>17)</sup>; Sdp. 14 140—143°.

Eine Lösung von 4.26 g (20 mMol) dieser Verbindung in wenig trockenem Benzol wird mit 2.38 g (20 mMol) Phenylazid versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Aus dem unlöslichen Anteil gewinnt man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther Phenylphosphonsäure-diäthylamid-anilid in etwa 20-proz. Ausb.; Schmp. 123°.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OP (288.3) Ber. C 66.65 H 7.34 N 9.71 Gef. C 67.16 H 7.65 N 9.48

<sup>13)</sup> L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2093 [1959].

<sup>14)</sup> J. allg. Chem. (russ.) 29, 1474 [1959].

<sup>15)</sup> F. FLEISSNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1665 [1880].

<sup>16)</sup> H. G. WIPPEL, Dissertat. Univ. Mainz 1957.

<sup>17)</sup> G. HASSEL, Dissertat. Univ. Mainz 1959.