

KURT ISSLEIB^{*)} und HORST VÖLKERAlkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, IX¹⁾

Zur Darstellung von Alkali-phosphiden aus tert. Phosphinen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 1. August 1960)

Tertiäre aromatische sowie aliphatisch- bzw. cycloaliphatisch-aromatische Phosphine reagieren mit Kalium oder Natrium unter Abspaltung eines Aryl- oder Alkylrestes und Bildung von Alkaliphosphiden des Typs MePR_2 bzw. MePRR' . Für eine Spaltungsreaktion ist die Anwesenheit eines aromatischen Restes im tert. Phosphin Voraussetzung. Während sich tert. aliphatische und cycloaliphatische Phosphine gegenüber Kalium indifferent verhalten, liefert bei analoger Reaktion beispielsweise Diäthylphenylphosphin Kalium-äthyl-phenylphosphid. Die Alkali-phosphide sind sehr reaktionsfähig und dienen zur Synthese weiterer phosphororganischer Verbindungen. Sie liefern bei der oxydativen Hydrolyse die entsprechenden Phosphinsäuren und mit Alkylhalogeniden Phosphoniumsalze.

Über die Wechselwirkung von Alkalimetallen mit phosphororganischen Verbindungen, so u.a. mit Phosphinoxyden^{2,3)}, mit Phosphoniumsalzen^{4,5,3)}, mit prim. und sek. Phosphinen^{6,7)}, mit Halogenphosphinen^{8,3)} und mit Tetraalkyl-diphosphindisulfiden⁹⁾, ist wiederholt berichtet worden. Bei diesen Umsetzungen wurde beobachtet, daß einmal Organoreste abgespalten werden²⁻⁵⁾ und zum anderen Alkaliphosphide, Me_2PR bzw. MePR_2 ⁶⁻⁹⁾, entstehen. Auch bei der Reaktion des Triphenylphosphins mit Natrium bzw. Kalium resultierte unter Abspaltung eines Phenylrestes Natrium- bzw. Kalium-diphenylphosphid¹⁰⁾. In Fortführung dieser Untersuchungen war es nun von Interesse, weitere tert. aromatische bzw. gemischt substituierte Phosphine mit Alkalimetallen umzusetzen, um so zu weiteren Alkaliphosphiden des Typs MePR_2 bzw. MePRR' zu gelangen und zu untersuchen, welcher Rest im $\text{R}_2\text{R}'\text{P}$ abgespalten wird.

^{*)} Jetzige Adresse: Professor Dr. K. ISSLEIB, Halle (Saale), Weinbergweg 2.

1) VIII. Mitteil.: K. ISSLEIB und S. HÄUSLER, Chem. Ber. **94**, 113 [1961].

2) FR. HEIN, H. PLUST und H. POHLEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 25 [1953].

3) L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 54 und 64 [1958].

4) W. J. BALLEY und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3567 [1957].

5) L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. **92**, 2088 [1959].

6) CH. WALLING, Amer. Pat. 2437795, 2437796, 2437797 [1948] (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.); C. A. **42**, 4198^h, 4199^a, 4198^f [1948].

7) F. PASS und H. SCHINDLBAUER, Mh. Chem. **90**, 148 und 792 [1959].

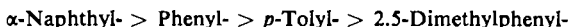
8) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **69**, 307 [1957].

9) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **93**, 1852 [1960].

10) K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **14b**, 349 [1959].

Zur Umsetzung tert. Phosphine mit Kalium

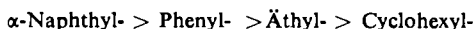
Versetzt man tert. aromatische Phosphine, wie Tri-*p*-tolyl-, Tris-[2.5-dimethylphenyl]- und Tri- α -naphthyl-phosphin, in Dioxan mit Kalium, so entstehen nach längerem Kochen unter jeweiliger Abspaltung eines Arylrestes intensiv farbige Reaktionslösungen, in denen das Kalium-di-*p*-tolyl-phosphid (I), das Kalium-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphid (II) und das Kalium-di- α -naphthyl-phosphid (III) enthalten sind. Nach Einengen der Lösungen kristallisierte lediglich I als Dioxanat analysenrein aus, während II durch nicht umgesetztes $((2.5)(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{P}$ sowie $\text{KC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(2.5)$ verunreinigt und III aus der intensiv violetten Lösung nicht in Substanz erhältlich war. Die Existenz von II und III konnte durch Hydrolyse und Oxydation mit H_2O_2 zu den entsprechenden Phosphinsäuren $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ sichergestellt werden. Vergleicht man die Geschwindigkeit der Arylrestabspaltung, die aus den unterschiedlichen Ausbeuten von I und II sowie an der Intensität der farbigen Reaktionslösungen bei gleicher Erhitzungsdauer erkennbar ist, so kann unter Einbeziehung der Bildung von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{10)}$ hinsichtlich der leichteren Abspaltbarkeit eines Restes folgende Abstufung



festgestellt werden. Dies steht mit dem Spaltungsverlauf gemischt substituierter Tetraarylphosphoniumhydroxyde und Phosphinoxyde zu Phosphinsäuren in Einklang, bei dem sich der elektronegativere Rest leichter eliminieren läßt^{11,3)}. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die *p*- bzw. *o*- und *m*-ständigen Methylgruppen im *p*-Tolyl- bzw. 2.5-Dimethylphenylrest auf Grund ihres induktiven Effektes die Elektronendichte an der Haftstelle des Phosphors erhöhen und somit die Abspaltung der Reste erschweren.

Als gemischt substituierte tert. Phosphine wurden in analoger Weise Diäthylphenyl-, Äthyl-diphenyl-, Cyclohexyl-diphenyl-, Dicyclohexyl-phenyl- und Diphenyl- α -naphthyl-phosphin mit Kalium umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten so $\text{KP}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot 1$ Dioxan (IV), $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot 1$ Dioxan (VI) und $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot 2$ Dioxan (VII) isoliert werden. Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ entstand nicht das Kalium-diäthylphosphid sondern Kalium-äthylphenylphosphid (IV). Außerdem ist zu bemerken, daß die Ausbeute an VI beispielsweise gegenüber VII wesentlich geringer ist und daß sich $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ mit Kalium trotz längerer Erhitzungsdauer kaum umsetzt. Diese Befunde lassen auf eine sterische Beeinflussung der Cyclohexylreste im $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ bei der Spaltungsreaktion schließen, indem die C_6H_{11} -Gruppe, wie das Kalottenmodell erkennen läßt, das Phosphoratom mehr oder weniger abschirmt.


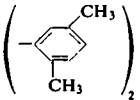
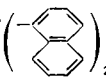
Allgemein kann bei der Bildung von IV und VII aus den entsprechenden tert. Phosphinen festgestellt werden, daß der elektronegativere Rest gemäß folgender Reihe



leichter abgespalten wird. Diese Regel ist aber nicht streng gültig, da einerseits aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{P}$ nicht $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan sondern VII und andererseits aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ unter Kaliumäthylabspaltung IV entstand. Nach allem sind für das Entstehen der Alkali-phosphide aus tert. Phosphinen die π -Elektronen wenigstens

¹¹⁾ L. HEY und CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1933, 531.

Einzeldaten über die Darstellung von

Verbindung	R ₃ P	Ausgangssubstanzen		Dioxan in ccm	Derivate
		Menge in g	Kalium Menge in g		
I KP( -CH ₃) ₂ · 1 Dioxan	((p)CH ₃ · C ₆ H ₄) ₃ P	9	3	100	((p)CH ₃ · C ₆ H ₄) ₂ P(O)OH aus 1g I, 100 ccm H ₂ O, 2g NaOH und 10 ccm H ₂ O ₂ (30-proz.)
II KP() ₂	((2.5)(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₃ P	12	3.5	120	((2.5)(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₂ P(O)OH aus 4 g II, 400 ccm H ₂ O, 4 g NaOH, 20 ccm H ₂ O ₂ (30- proz.)
III KP() ₂	(C ₁₀ H ₇) ₃ P	6.5	2.5	200	(C ₁₀ H ₇) ₂ P(O)OH, aus Dioxanlösung von III und alkal. H ₂ O ₂ -Lösung
IV KP(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) · 1 Dioxan	(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅)P (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) ₂ P	23 23	14.5 11	225 200	(C ₂ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅)P] [⊖] Br [⊕] aus 2 g IV, 2 g C ₂ H ₅ Br und 50 ccm Dioxan (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)PH nach Zers. von 3 g IV in 90 ccm H ₂ O, aus Äther durch De- stillation (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)P] [⊖] J [⊕] nach Zers. von 1 g IV mit 20 ccm H ₂ O, aus Äther und 1 g CH ₃ J (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)P(O)OH aus 1 g IV, 100 ccm H ₂ O, 2 g NaOH, 10 ccm H ₂ O ₂ (30-proz.), 80 ccm Äther nach Einengen des Äthers
V NaP(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) · 1 Dioxan	(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅)P	11	3 (Natrium)	130	
VI KP(C ₆ H ₁₁)(C ₆ H ₅) · 1 Dioxan	(C ₆ H ₁₁)(C ₆ H ₅) ₂ P	15	5	150	(C ₆ H ₁₁)(C ₆ H ₅)P(O)OH aus 2g VI, alkal. H ₂ O ₂ -Lösung; mit verd. HCl fällen
VII KP(C ₆ H ₅)(C ₁₀ H ₇) · 2 Dioxan	(C ₆ H ₅) ₂ (C ₁₀ H ₇)P	11	4	200	(C ₆ H ₅)(C ₁₀ H ₇)P(O)OH aus 1g VII und alkal. H ₂ O ₂ - Lösung; fällen mit verd. HCl

MePR₂ bzw. MePRR' und deren Derivate

Eigenschaften	Ausb. in g (% d. Th.)	Mol.-Gew.	Analysendaten Ber.	Gef.
orangerote Kristalle, äußerst luftempfindlich, löslich in indifferenten organ. Lösungsmitteln, mit Wasser bzw. Alkohol Zers. zu $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PH}$ und KOH	6 (59.6)	340.4	K 11.5 P 9.1	11.4 9.3
Schmp. 134° (aus Wasser), Lit. ¹²⁾ : Schmp. 135°	—	—	—	—
rotorange Lösung, uneinheitl. Produkt, Verunreinigung durch $((2.5)(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{P}$ und $\text{KC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(2.5)$	2.5 (20)	—	—	—
Schmp. 184—186° aus Äthanol/Wasser	—	274.3	P 11.3	11.1
intensiv violette Lösung, aus der III nicht kristallisiert	—	—	—	—
Schmp. 223—226° (KOFER), Lit. ¹³⁾ : 220° aus Essigsäure	2.5 (50)	—	—	—
zitronengelbe Nadeln aus Dioxan, die sich an der Luft zunächst rot, dann schwarz färben (Zers. unter Rauchentwicklung)	14 (41) 13.5 (47.5)	265.2	K 14.8 P 11.7	14.6 14.6 11.4 12.0
Schmp. 184—186° ¹⁴⁾ aus Äthanol/Äther	—	—	—	—
Sdp. 122—125°	1 (64.3)	138.1	P 22.4	22.1
Schmp. 137° ¹⁵⁾	—	—	—	—
Schmp. 78—79° ¹⁶⁾	—	—	—	—
hellgelbe Kristalle	1 (6.7)	248.2	P 10.6	10.4
gelborange Lösung, sonst analog IV	6 (33)	318.4	K 12.2 P 9.7	11.6 9.4
Schmp. 121—122° (KOFER), Lit. ³⁾ : 112—114° aus Wasser	—	—	—	—
intensiv dunkelrote Lösung, nach Einengen violettrote Kristalle aus Dioxan	10 (63.1)	450.5	K 8.7 P 6.9	8.4 6.6
farblose Kristalle aus Äthanol/Wasser Schmp. 185—186° ³⁾	—	267.2	P 11.5	11.2

(Fußnoten s. Seite 396)

eines mesomeriefähigen aromatischen Restes Voraussetzung. Diese Vermutung wird wie erwähnt durch die Bildung von IV aus $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P$ und aus dem indifferenten Verhalten tert. aliphatischer sowie cycloaliphatischer Phosphine gegenüber Kalium gestützt.

Zur Charakterisierung von IV, VI und VII wurden auch hier mittels alkalischer Wasserstoffperoxydlösung die entsprechenden Phosphinsäuren dargestellt. Darüber hinaus konnte beispielsweise aus IV mit Äthylbromid das Triäthyl-phenyl-phosphoniumbromid, mit Methyljodid das Dimethyl-äthyl-phenyl-phosphoniumjodid und nach Hydrolyse das Äthylphenylphosphin erhalten werden. Über weitere Umsetzungen der Alkali-phosphide I bis VII wird im Zusammenhang zur Synthese neuer phosphororganischer Verbindungen sowie zur Darstellung von Schwermetallphosphiden berichtet werden.

Die Farben von IV, VI, $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan, I, VII und III vertiefen sich in dieser Reihenfolge von Gelb über Rotorange nach Violett sicher als Folge unterschiedlicher Mesomerieverhältnisse.

Zur Umsetzung tert. Phosphine mit Natrium

Bei der Reaktion des Triphenylphosphins mit Kalium bzw. Natrium unter Bildung der entsprechenden Alkali-phosphide¹⁰⁾ wurde eine wesentlich geringere Reaktionsbereitschaft des Natriums beobachtet. Dies war in noch stärkerem Maße bei der Umsetzung des Diäthyl-phenylphosphins mit Kalium bzw. Natrium zu erkennen. Während man IV mit etwa 50% Ausbeute erhält, bilden sich aus $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P$ und Natrium nur geringe Mengen an $NaP(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot 1$ Dioxan (V). Selbst bei Variation der Reaktionsbedingungen, wie längere Erhitzungsdauer oder Zugabe von Antimontrichlorid, konnten keine höheren Ausbeuten erzielt werden. Die gleichen Befunde lieferten auch die Reaktionen anderer tert. Phosphine mit Natrium. Im Vergleich zum Triphenylphosphin sollte im Tri-*p*-tolyl-phosphin die Abspaltung eines *p*-Tolylrestes schwerer erfolgen, was die sehr geringe Ausbeute an Natrium-di-*p*-tolyl-phosphid bestätigte.

Wie orientierende Versuche zeigten, wird die Abspaltung eines Alkyl- bzw. Arylrestes aus den erwähnten tert. Phosphinen durch Erhöhung des Natriumverteilungsgrades sowie durch aktivierende Zusätze begünstigt. Näheres hierzu wird später mitgeteilt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Alkali-Phosphorverbindungen erfolgt unter Argon in über Benzophenon-natrium getrocknetem Dioxan. Als Apparatur dient ein Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehen ist. Die jeweilige Dioxanlösung des tertiären Phosphins wird mit der entsprechenden Menge Kalium 8 Std. unter Rückfluß und kräftigem Rühren gekocht. Das Reaktionsgemisch wird über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach Einengen der Lösung kristallisieren I, IV, V, VI und VII aus, während III nicht kristallisiert und II nur als verunreinigtes Produkt erhalten wird.

¹²⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **315**, 63 [1901].

¹³⁾ R. SAUVAGE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **139**, 674 [1904].

¹⁴⁾ J. MEISENHEIMER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **449**, 238 [1926].

¹⁵⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **181**, 362 [1876].

¹⁶⁾ A. E. ARBUSOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 417 [1910].

Man erhält so die Alkali-Phosphorverbindungen in der Regel analysenrein, anderenfalls können sie aus Dioxan umkristallisiert werden. Durch weiteres Einengen der Alkali-phosphidlösungen können die Ausbeuten erhöht werden (Einzeldaten s. die Tab.). Die verwendeten tert. Phosphine werden bis auf einige Ausnahmen nach bekannten Verfahren dargestellt.

Dicyclohexyl-phenyl-phosphin: Zu einer aus 74 g $C_6H_{11}Cl$, 15 g Mg und 300 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man 44 g $C_6H_5PCl_2$ tropfen. Nach Erhitzen und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit NH_4Cl -haltigem Wasser erhält man aus der Ätherschicht nach Einengen und Umkristallisieren des farblosen Öles aus Äthanol $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)P$ in Form farbloser Kristalle. Schmp. 57–58°; Ausb. 34 g (50% d. Th.). Die Verbindung löst sich gut in Dioxan, schwer in Alkohol und Petroläther und ist in trockenem Zustand luftbeständig.

$C_{18}H_{27}P$ (274.3) Ber. P 11.3 Gef. P 11.2

Cyclohexyl-diphenyl-phosphin: Wie zuvor wird die Grignard-Lösung aus 88 g C_6H_5Br , 15 g Mg und 300 ccm Äther mit 46 g $C_6H_{11}PCl_2$ umgesetzt. Nach Abtrennen der äther. Lösung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, um Nebenprodukte zu entfernen, einige Zeit i. Vak. auf 250° erhitzt. Nach Umkristallisieren des zähen Öles aus Äthanol erhält man $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2P$ in Form farbloser Kristalle. Schmp. 60–61°; Ausb. 40 g (60% d. Th.). Gut löslich in Äther, Benzol und Dioxan, schwer in Alkohol.

$C_{18}H_{21}P$ (268.3) Ber. P 11.6 Gef. P 11.6

Aus $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2P$ entsteht in Äther mit H_2O_2 und Spuren an Jod $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2PO$ vom Schmp. 187–188° aus Petroläther (Sdp. 110–120°).

Diphenyl- α -naphthyl-phosphin: Wie zuvor wird die Grignard-Lösung aus 52 g *1-Brom-naphthalin*, 6 g Mg und 250 ccm Äther mit 47 g $(C_6H_5)_2PCl$ umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Rückstand einige Zeit i. Vak. auf 200° erhitzt, dann mit Petroläther behandelt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 122–124°; Ausb. 22 g (33% d. Th.). $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)P$ löst sich gut in Dioxan und Benzol und schwer in Petroläther, Äther und Äthanol.

$C_{22}H_{17}P$ (312.3) Ber. P 9.9 Gef. P 9.8
