

Umsetzung des Chlordimethylphosphans mit Trimethylphosphan, Monomethylphosphan und Phosphan

Fritz Seel* und Helmut Keim

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 16. Oktober 1978

Eine frühere Untersuchung²⁾ fortsetzend konnten wir am Beispiel der Methylverbindungen bestätigen, daß Dialkylchlorphosphane mit tertiären und sekundären Phosphanen unter Bildung von Penta- und Tetraalkyldiphosphonium-chloriden ($[P_2R_5]^+Cl^-$, $[P_2R_4H]^+Cl^-$) reagieren, während primäre Phosphane polymere oder cyclische Phosphane (PR_n) und Dialkylphosphonium-chloride $[R_2PH_2]^+Cl^-$ ergeben. Phosphan, PH_3 , wird in polymeres Phosphan (PH_x) umgewandelt.

Reactions of Chlorodimethylphosphane with Trimethylphosphane, Monomethylphosphan, and Phosphane

Completing a previous investigation²⁾, this paper gives evidence that dialkylchlorophosphanes generally react with tertiary and secondary phosphanes to yield penta- and tetraalkyldiphosphonium chlorides ($[P_2R_5]^+Cl^-$, $[P_2R_4H]^+Cl^-$), whereas primary phosphanes give polymer or cyclic phosphanes (PR_n) and dialkylphosphonium chlorides $[R_2PH_2]^+Cl^-$. Phosphane, PH_3 , is converted into polymer (PH_x).

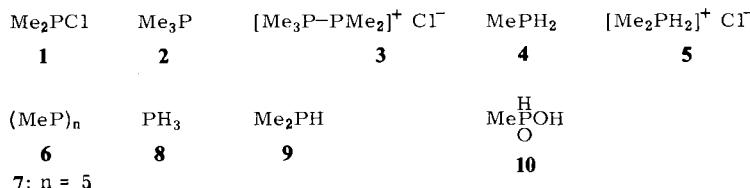
Es ist bekannt, daß Chlordimethylphosphan, Me_2PCl (**1**), mit tertiären und sekundären Phosphanen, PR_3 ($R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_8H_{17}$)¹⁾, HPR_2 ($R = CH_3$)²⁾, im Molverhältnis 1:1 salzartige Verbindungen bildet. So entsteht z. B. mit Dimethylphosphan Tetramethyldiphosphonium-chlorid $[Me_2P - P(H)Me_2]^+Cl^-$. (Ein entsprechendes Addukt bildet auch Chlordiphenylphosphan mit PM_3 ³⁾.) Um das Verhalten sämtlicher methylierter Phosphane sowie des Monophosphans selbst gegenüber **1** kennenzulernen, wurde dieses zunächst mit Trimethylphosphan (**2**) umgesetzt. Dabei entstand durch heftige Reaktion ein sublimierbarer Feststoff **3**, der die Komponenten im Molverhältnis 1:1 enthielt. Dessen Dampfdrücke wurden mittels eines Isoteniskopes von 80 bis 160 °C gemessen (vgl. Tab. 1). Die Beziehung zwischen Temperatur und Druck wird in diesem Bereich durch die Gleichung $lg p = 11.024 - 3617/T(p$ in Torr) beschrieben. Das IR-Spektrum des Gases über dem Feststoff entspricht der Überlagerung der Spektren von **1**⁴⁾ und **2**⁵⁾ und deutet somit auf eine vollständige Dissoziation von **3** in seine Komponenten **1** und **2** beim Verdampfen. Unter Berücksichtigung von $K_{Diss.} = (p/2)^2$ ²⁾ ergeben sich für die Dissoziationsenthalpie und -entropie von **3** die Werte 138.5 $J \cdot mol^{-1}$ und $300 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Der (für Drücke in bar) errechnete Entropiewert ist mit der Dissoziation von **3** in zwei Gase bestens in Einklang. (Der Normwert für die Bildung eines mols eines Gases aus 1 mol Feststoff ist $150 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.) Die Tatsache, daß **3** nicht als Gasmolekül beständig ist, kann ebenso wie die Unlöslichkeit in Diethylether als ein Kriterium dafür angesehen werden, daß Pentamethyldiphosphonium-chlorid, $[Me_3P - PMe_2]^+Cl^-$, vorliegt. Ein Vergleich mit der Tetramethylverbindung ($\Delta H_{Diss.}^\circ$,

$= 122.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{Diss.}}^{\circ} = 304 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)²⁾ zeigt, daß **3** wesentlich stabiler ist. Auf Grund der in der Reihe $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PMe}_3$ zunehmenden „Nucleophilie“ ist dies verständlich.

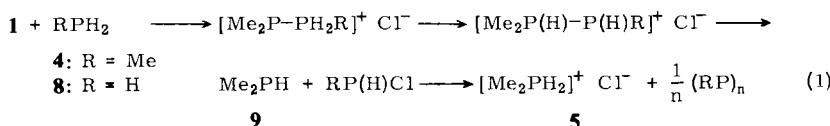
Tab. 1. Dampfdrücke über **3** (Temp. in °C, p in Torr)

Temp.	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
p , gef.	—	—	6	12	20	40	67	112	185	300	470
p , ber.	1.5	3	6	12	21	38	67	113	186	299	471

Die Umsetzung von **1** mit Methylphosphan, MePH_2 (**4**), ergab überraschenderweise nicht das erwartete Trimethyldiphosphonium-chlorid. Der erhaltene Feststoff konnte in eine verhältnismäßig leicht sublimierbare Substanz und in eine nicht flüchtige Komponente aufgetrennt werden. NMR- und IR-spektrometrische Untersuchungen charakterisierten die erste Verbindung als Dimethylphosphonium-chlorid (**5**). Das ^{31}P -NMR-Spektrum des in Chloroform gelösten Rückstandes zeigte ein verbreitertes Signal mit $\delta = -16.7$ gegenüber 85proz. H_3PO_4 . Da in diesem Bereich die Resonanzlinien der oligomeren Alkylphosphane zu finden sind, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei der Verbindung um ein polymeres Methylphosphan, $(\text{MeP})_n$ **6**, handelt. Tatsächlich wandelte sich **6** beim Erwärmen auf 90 °C in eine farblose Flüssigkeit um, die auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig blieb. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta_{\text{H}} = 7.91$, $\delta_{\text{P}} = -16.7$, bezogen auf H_3PO_4 , ext.)⁶⁾ sowie die kryoskopische Molmassebestimmung und ihr Massenspektrum charakterisierten die Flüssigkeit als Pentamethylcyclopentaphosphan (**7**).



Im Hinblick darauf nicht unerwartet bildete **1** mit Phosphan (**8**) außer **5** den bekannten gelben polymeren Phosphorwasserstoff (PH_n). Damit ist im Falle der Umsetzungen mit **4** und **8** der Mechanismus von Gl. (1) wahrscheinlich.



(Es ist bereits bekannt, daß Chlormethylphosphan von basischen Stoffen zersetzt wird⁷⁾.)

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für Unterstützung durch Gewährung einer Forschungsbeihilfe, Herrn Dipl.-Chem. *H. Heyer* für die sorgfältige Überprüfung der Dampfdruckmessungen, der *Bayer AG*, Leverkusen, für die kostenlose Lieferung von Dichlormethylphosphan.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-10 Beckman. — ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: R 10 Perkin-Elmer. — Massenspektren: CH 4/UF Atlas-MAT.

Sämtliche präparativen Arbeiten und Umsetzungen mit den äußerst toxischen, selbstentzündlichen und feuchtigkeitsempfindlichen Phosphanen wurden in geschlossenen Glasapparaturen mit Abschmelzkapillaren und Abbrechspitzen, die mittels eines Vakuumrohröffners nach Stock⁸⁾ zu öffnen waren, durchgeführt. Flüchtige Substanzen konnten durch Kühlen mittels flüssigen Stickstoffs innerhalb der Apparaturen leicht transferiert werden. **1** und **2** wurden in Mengen von 0.5 bis 1.0 g in „Zerschlagampullen“ abgefüllt. Diese Versuchstechnik ist bereits ausführlich von dem einen von uns beschrieben worden⁹⁾.

Chlordimethylphosphan (1) und zur Darstellung von **2** verwendetes *Dimethylphosphan (9)* wurden wie früher beschrieben¹⁰⁾ hergestellt.

Trimethylphosphan (2) wurde nicht durch Umsetzen eines Phosphortrihalogenids mit einer Methyl-Grignard-Verbindung¹¹⁾ dargestellt, weil dieses sehr aufwendige Verfahren schlechte Ausbeuten liefert, sondern durch Methylieren von **9**. Die Apparatur bestand aus einem Vakuumkondensationsgefäß mit aufgesetztem Tropfrichter, zwei hintereinander geschalteten U-Rohren und einem Vorratsgefäß für **2** mit einem Quickfit-Rotaflo®-Hahn. Nach sorgfältiger Evakuierung wurden 2.0 g (14.1 mmol) Methyliodid in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß kondensiert. In einem ebenfalls an die Hochvakuumapparatur angeschlossenen „Zerschlagrohr“ wurde eine Ampulle mit 695 mg (11.2 nmol) **9** zertrümmert und der Inhalt auf den Reaktionspartner aufgefroren. Kurz nach Entfernung der Kühlung begann eine lebhafte Reaktion, bei der sich als farbloser Feststoff *Trimethylphosphonium-iodid* bildete. Nach dem Abkondensieren des überschüssigen Methylierungsmittels konnte langsam konz. Natronlauge zugetropft werden. Dabei entwickelte sich sofort das gewünschte **2**. Mit Hilfe eines angeschlossenen Manometers konnte die Tropfgeschwindigkeit der Lauge so einreguliert werden, daß der Druck nicht über 200 Torr stieg. Zur Befreiung von Wasserspuren wurde das Produkt durch die beiden auf -50°C gekühlten U-Rohre geleitet und in dem Vorratsgefäß aufgefangen. Der Dampfdruck 159 Torr¹²⁾ bei 0°C sowie ein IR-Spektrum zeigten, daß **2** als reine Verbindung entstanden war.

Methylphosphan (4) wurde ebenfalls nicht nach Literaturangaben¹³⁾, sondern bequemer durch Disproportionierung von Methylphosphinsäure (**10**) gewonnen ($3\text{MeP(H)O}_2\text{H} \rightarrow \mathbf{4} + 2\text{MePO}_3\text{H}_2$). Die Reaktion verlief im Gegensatz zur thermischen Zersetzung der (Chlormethyl)phosphonigen Säure⁶⁾ leicht kontrollierbar.

11.3 g (96.5 mmol) Dichlormethylphosphan und 5 g Wasser wurden in einem Körbchen ausgefroren, das ein Magnetrührstäbchen enthielt, und auf das ein kleiner Rückflußkühler aufgesetzt war. Kurz nach dem Auftauen entwickelte sich heftig Chlorwasserstoff, der in einem mit Wasser beschickten Kondensationsgefäß aufgefangen wurde. (Die NaOH-Titration ergab, daß die erwarteten 183 mmol HCl entstanden waren.) Im Reaktionsgefäß verblieb eine schwer flüchtige Flüssigkeit, die zur Entfernung vorhandener Spuren von HCl und Wasser bei 50°C 3 h lang entgast wurde. Das ^1H - und das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Probe zeigten, daß tatsächlich **10** entstanden war.

Obwohl **10** als sehr stabil beschrieben worden ist¹⁴⁾, konnte die Verbindung bei 180°C (Badtemp.) zersetzt werden. (Hierbei wurde die Wasserkühlung eingeschaltet, magnetisch gerührt und der Druckanstieg mittels eines Manometers beobachtet.) Das entstandene Produkt wurde in einem Kondensationsgefäß ausgefroren und anhand seiner IR-, NMR- und Massenspektren als **4** identifiziert.

Phosphan (8) wurde durch Zersetzen von Phosphonium-iodid¹⁵⁾ mit Kalilauge gewonnen.

Die beschriebenen *Umsetzungen* wurden durch Einkondensieren der flüchtigen Ausgangsprodukte in ein gemeinsames Reaktionsgefäß (Ampulle mit Abbrechspitze) bewirkt. 0.592 g (6.14 mmol) **1** und 0.645 g (8.48 mmol) **2** ergaben 1.055 g (ber. 1.060 g) **3**. 0.178 g (2.30 mmol) **2** konnten zurückgewonnen werden. Mit 0.086 g (1.79 mmol) **4** bildeten 0.175 g (1.82 mmol) **1** nach 4tägigem Verweilen bei 50°C 0.172 g (ber. 0.176 g) **5** und 0.081 g (ber. 0.082 g) **7**.

Signifikante IR-Banden des Dampfes von **3** und Zuteilung zu **1** bzw. **2**: 1440, 1425, 1306, 936, 717 cm^{-1} (von **1**), 1422, 1414, 1408, 870, 864, 680, 485 cm^{-1} (von **2**).

70-eV-Massenspektrum von **7**: M^+ $m/e = 230$ (100%, ber. für $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{P}_3$), 215 (54.2, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_5$), 184 (30.5, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_4$), 123 (76.5, $\text{C}_2\text{H}_6\text{P}_3$), 61 (38.2, $\text{C}_2\text{H}_6\text{P}$).

Literatur

- ¹⁾ S. F. Spangenberg und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **8**, 1006 (1969).
- ²⁾ F. Seel und K. D. Velleman, Chem. Ber. **104**, 2967 (1971).
- ³⁾ F. Ramirez und E. A. Tsolis, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7553 (1970).
- ⁴⁾ M. Halmann, Spectrochim. Acta **16**, 407 (1960).
- ⁵⁾ R. A. McIvor, C. E. Hubley, G. A. Grant und A. A. Grey, Can. J. Chem. **36**, 820 (1958).
- ⁶⁾ F. Seel, K. Rudolph und R. Budenz, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 196 (1965).
- ⁷⁾ B. Fontal, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Org. Chem. **31**, 2424 (1966).
- ⁸⁾ A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 985 (1918).
- ⁹⁾ F. Seel, J. Nogradi und R. Posse, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 197 (1952).
- ¹⁰⁾ F. Seel und K. Rudolph, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 233 (1968).
- ¹¹⁾ F. G. Mann und A. F. Wells, J. Chem. Soc. **1938**, 708.
- ¹²⁾ J. Rosenbaum und C. R. Sandberg, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1622 (1940).
- ¹³⁾ E. C. Evers, E. H. Street jr. und S. L. Jung, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5088 (1951).
- ¹⁴⁾ D. Fiat, M. Halmann, L. Kugel und J. Reuben, J. Chem. Soc. **1962**, 3837.
- ¹⁵⁾ A. W. v. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 286 (1873).

[388/78]