

Ein einfacher Zugang zu Tetramethylphosphoniumiodid

A Simple Access to Tetramethylphosphonium Iodide

Florian Herrmann und Norbert Kuhn

Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. N. Kuhn.

E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. 2012, 67b, 853–854

DOI: 10.5560/ZNB.2012-0129

Received May 9, 2012

Tetramethylphosphonium iodide is prepared from calcium phosphide and methyl iodide in methanol/water in good yield.

Key words: Phosphorus, Synthesis, Alkylation, Phosphonium Salt

Tertiäre Phosphane [1] finden als Liganden in der Komplexchemie und als Edukte in der elementorganischen Synthese umfangreiche Verwendung. In dieser Substanzklasse nimmt Trimethylphosphan wegen seiner chemischen Eigenschaften (vgl. z. B. [2–6]) eine Sonderstellung ein, die durch seine trotz späterer Verbesserungen aufwendige Darstellung aus Triphenylphosphit und Methylmagnesiumiodid [7–10] nicht in Frage gestellt wird.

Die Darstellung fast aller Derivate des Trimethylphosphans erfordert dessen vorgeschaltete Synthese und ist deshalb arbeitsintensiv bzw. kostspielig. Auf der Suche nach einem alternativen Zugang haben wir zum Aufbau des Trimethylphosphonio-Fragments die bislang als wenig erfolgreich beschriebene Umsetzung von Metallphosphiden mit Methylierungsreagenzien [11] erneut untersucht.

Calciumphosphid zeigt mit gängigen Methylierungsmitteln wie Methyljodid, Dimethylsulfat, Methyltrifluorsulfonat oder Methyltrifluoracetat in siedendem Methanol keine Reaktion. In Gegenwart von Wasser tritt jedoch mit überschüssigem Methyljodid in Methanol die gewünschte Umsetzung ein; vermutlich wird das durch Hydrolyse des Phosphids *in situ* gebildete Phosphan (vgl. hierzu [12]) schrittweise zum Tetramethylphosphonium-Ion alkyliert, das sich

in guten Ausbeuten als Iodidsalz isolieren lässt. Die Quaternierung lässt sich auch durch Einsatz geringerer Mengen an Methyljodid nicht unterdrücken. Hierbei können NMR-spektroskopisch die Ionen $[\text{Me}_3\text{PH}]^+$, $[\text{Me}_2\text{PH}_2]^+$ und $[\text{MePH}_3]^+$ als Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Die thermische Zersetzung von Tetramethylphosphoniumhalogeniden scheidet als präparative Methode aus [13]. Die mögliche Überführung des Tetramethylphosphoniumiodids in Trimethylphosphan durch direkte Dealkylierung gelingt, anders als bei den Onium-Salzen $[\text{M}_3\text{E}]\text{I}$ (E = Se, Te [14]), nicht im präparativ sinnvollem Umfang. Jedoch eröffnen die seit langer Zeit bekannte Reaktion mit feuchtem Silberoxid zum Trimethylphosphanoxid [15–17] und dessen Folgereaktionen eine interessante Alternative zu bekannten Synthesen der Trimethylphosphan-Derivate.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Ca_3P_2 (97-proz.) wurde von der Fa. ABCR bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tetramethylphosphoniumiodid

Sicherheitshinweis: Methyljodid (Iodmethan) ist toxisch. Außerdem besteht der begründete Verdacht, dass Methyljodid kanzerogen ist. Beim Umgang mit Methyljodid sollten daher geeignete Handschuhe getragen und die Arbeiten in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

Eine Suspension von 16,5 g (90,56 mmol) feingepulvertem Calciumphosphid in 60 mL Methanol wird bei 0 °C im Verlauf von 3 h zeitgleich mit einer Lösung von 127,1 g (895,5 mmol) Methyljodid in 20 mL Methanol und einer Lösung von 16,5 mL (915,9 mmol) Wasser in 60 mL Methanol versetzt und nachfolgend 48 h zum Sieden erhitzt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile *in vacuo* verbleibende Rückstand wird mit 500 mL absolutem Ethanol versetzt und erneut zum Sieden erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wird *in vacuo* zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 21,0 g Tetramethylphosphoniumiodid (53 %, bez. auf Ca_3P_2). – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1,93$ (d, $^3J = 15$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 9,2$ (d, $^2J = 56$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O): $\delta = 22,8$. – Elementaranalyse für $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{IP}$ (218,02): gef. (ber.) C 21,87 (22,04), H 5,78 (5,55) %.

- [1] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Vol. 1, John Wiley and Sons, New York, **1972**.
- [2] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 448.
- [3] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 535, 3545, 3556.
- [4] H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2628.
- [5] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3382.
- [6] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3481.
- [7] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *2*, 149.
- [8] P. R. Sharp, *Organometallics* **1984**, *3*, 1217.
- [9] H. E. Bryndza, P. J. Domaille, R. A. Paciello, J. R. Bercaw, *Organometallics* **1989**, *8*, 379.
- [10] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [11] D. J. Peterson, T. J. Logan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 53.
- [12] K. D. Crosbie, G. M. Sheldrick, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 3684.
- [13] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2458.
- [14] N. Kuhn, P. Faupel, E. Zauder, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, C4.
- [15] A. Cahours, A. W. Hoffmann, *Ann. Chem.* **1857**, *104*, 1.
- [16] N. Collie, *J. Chem. Soc.* **1889**, *55*, 223.
- [17] G. W. Fenton, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2342.