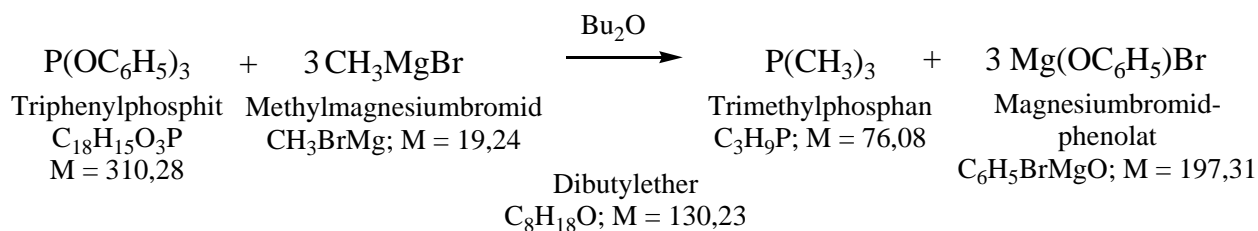
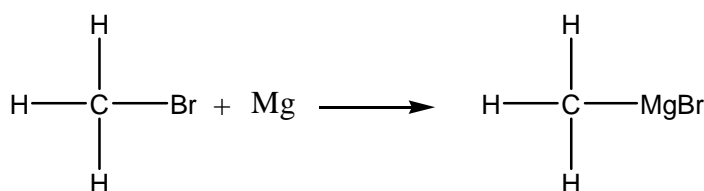


Darstellung von Trimethylphosphan

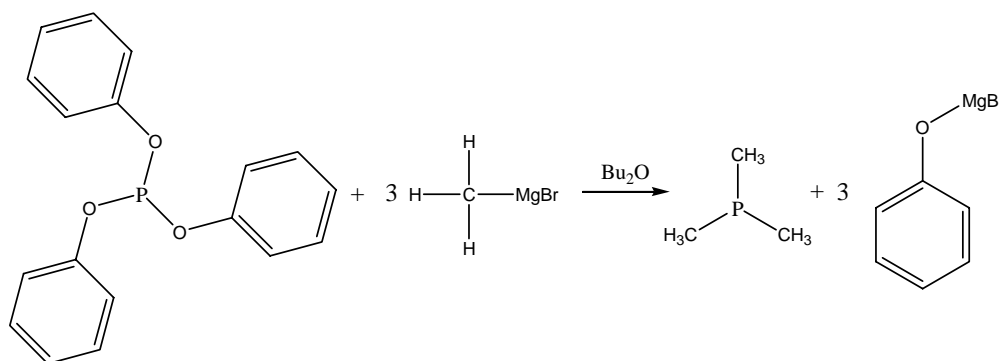


1. Mechanismus:

Das Präparat wird über eine Grignard-Verbindung dargestellt. Hierfür wird Brommethan mit metallischem Magnesium umgesetzt:



Das Methylmagnesiumbromid wird anschließend mit Triphenylphosphit zur Reaktion gebracht:



Der Dibutylether, der bei dieser Darstellung als Lösungsmittel verwendet wird, erfüllt daneben zwei weitere Funktionen: Sein Siedepunkt von 140 °C erlaubt das Abdestillieren des Produktes (Sdp. 40 °C) aus dem Reaktionsgemisch, ohne zu viel Lösungsmittel mitzuschleppen. Des weiteren werden im Reaktionsverlauf die nucleophilen Ethermoleküle komplex an die Magnesiumatome gebunden und ermöglichen so erst die Umsetzung.

2. Durchführung:

Sämtliche Arbeitsgänge bzw. Reaktionen wurden wegen der hohen Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit der Produkte in Schlenk-Technik unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

2.1 Trocknen von Dibutylether:

In einen ausgeheizten 1 L-Stickstoff-Kolben wurde unter Stickstoffgegenstrom 5 g Natrium gegeben. Der Kolben wurde mit 700 ml Dibutylether gefüllt, mit Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator versetzt und an eine ausgeheizte Umlaufdestillationsapparatur angeschlossen. Er wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung blauschwarz gefärbt war. Dann wurde die benötigte Menge Dibutylether abdestilliert und weiter verwendet. [1]

2.2 Darstellung der Grignard-Verbindung:

In einen 250 ml Dreihalskolben, der mit einem 250 ml Tropftrichter mit Stickstoffkappe und Druckausgleich, einer Stickstoffkappe, einem großen Magnetrührstäbchen und einem Thermometer versehen ist, werden 10,1 Gramm (420 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt, anschließend wird die Anlage ausgeheizt und mit Stickstoff gespült.

Der Tropftrichter wird im Stickstoff-Gegenstrom mit einer Lösung von 36,5 g (380 mmol) tiefgekühltem Brommethan in 150 ml ebenfalls tiefgekühltem Dibutylether gefüllt (die Lösung wurde vor dem Einfüllen mit flüssigem Stickstoff eingefroren und sofort nach dem Auftauen in den Tropftrichter gegeben).

Der Reaktionskolben wurde von außen mit Eiswasser gekühlt und die Lösung so langsam zugetropft, daß die Temperatur im Kolben unter 5 °C blieb. Die Reaktion sprang bereits nach wenigen ml Lösungszugabe an, was an einer Temperaturerhöhung und einer leichten Trübung erkennbar war.

Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde eine leicht trübe graue Lösung mit einigen nicht umgesetzten Mg-Spänen erhalten. [1]

2.3 Darstellung von Trimethylphosphan:

Die in 2.2 erhaltene Lösung wurde mit einer Eis-Kochsalz Mischung auf -5 °C gekühlt. Der Tropftrichter wird mit einer Lösung von 30 ml (35 g / 0.12 mol) Triphenylphosphit in 30 ml Dibutylether gefüllt, welche so langsam zu der heftig gerührten Reaktionsmischung getropft wurde, daß die Temperatur unterhalb von 10 °C gehalten werden konnte.

Im Stickstoff-Gegenstrom wurde das Thermometer durch einen Glasstopfen und der Tropftrichter durch eine ausgeheizte, stickstoffgespülte Destillationsbrücke mit kurzer Vigreux-Kolonnen und das Eis-Kochsalz-Bad durch ein Ölbad ersetzt. Die Vorlage wurde durch ein Gemisch aus Aceton und flüssigem Stickstoff tiefgekühlt. Das Ölbad wurde auf 160 °C aufgeheizt und so das Trimethylphosphan (Sdp. 40 °C) aus der Reaktionsmischung entfernt. Die Temperatur am oberen Ende der Kolonne stieg während der Destillation zunächst für einige Zeit auf 40 °C und dann langsam weiter an. Die Destillation wurde bei einer Kolonnenkopftemperatur von 105 °C beendet. [1]

2.4 Entsorgung der Reaktionsmischung:

Die verbliebene Reaktionsmischung wurde noch warm in den Abfallbehälter für halogenhaltige organische Lösemittel gegeben. [1]

3. Ausbeute:

Es wurden 13,2 g (theor. 170 mmol) Trimethylphosphin (verunreinigt mit Dibutylether) erhalten. Da das Produkt nicht gereinigt wurde, erübrigt sich ein Vergleich mit der Literatursausbeute, die nach dem Reinigen 80-85% beträgt. [1]

4. Charakterisierung:

Vom abdestillierten Rohprodukt wurde lediglich ein ^{31}P -NMR aufgenommen. Das gesamte Produkt wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Trimethylphosphingoldbromid (Stufe 4) verwendet.

^{31}P -NMR (200 MHz, CDCl_3 ; H-entkoppelt): $\delta/\text{ppm} = -60,09$ (s, PMe_3).

Die Verschiebungen sind lösemittelabhängig. In [3] wurde eine Verschiebung von -62 ppm in Benzol d_6 gegen einen externen H_3PO_4 -Standard angegeben.

5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [4;5]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Dibutylether	F, Xn	308 mg/m ³	10-36/37/38	16-29-33	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
Natrium	F, C	-	14/15-34	5.3-8-43.6-45	Zuerst in Isopropanol, dann vors. in Wasser umsetzen, bis keine weitere H ₂ -Entw., dann in Behälter für halogenfreie organische Lsgm.
Brommethan	T, N	k. A.	23/25-36/37/38-48/20-50-59-68	15-27-36/39-38-45-59-61	Behälter für halogenhaltige organische Lösungsmittel
Triphenylphosphit	Xi, N	-	36/38-50/53	28.1-60-61	in Wasser lösen Behälter für schwermetallhaltige Salzlösungen
Magnesium (Späne)	F	-	11-15	7/8-43.6	In verd. HCl lösen, mit NaOH neutralisieren, mit viel Wasser in den Ausguß

6.Literatur

[1] M. Luetkens, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, S. 305ff.

[2] Autorenkollektiv, *Organikum*, Barth Verlagsges., 19. Auflage **1993**, S. 505.

[3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 5. überarb. Aufl. **1995**, S. 206.

[4] Merck ChemDAT Datenbank Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.

[5] Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, www.sigmaaldrich.com.

Anlage: - NMR-Spektren.