

## WILHELM KUCHEN und HANS BUCHWALD \*)

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, II<sup>1)</sup>

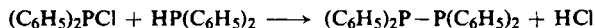
### Das Tetraphenyldiphosphin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 10. September 1958)

Durch Reduktion von Diphenylchlorphosphin mit Lithiumalanat wurde Diphenylphosphin in 70-proz. Ausbeute erhalten. Umsetzung von  $(C_6H_5)_2PCl$  mit  $(C_6H_5)_2PH$  in Ligroin ergibt Tetraphenyldiphosphin, dessen Reaktionen und Derivate beschrieben werden. Das entsprechende Pentaphenyltriphosphin ist offenbar unbeständig und lagert sich schnell in Tetraphenyldiphosphin und Tetraphenyl-cyclotetraphosphin um.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Phenyloligophosphine stellten wir das 1888 von C. DÖRKEN<sup>2)</sup> erwähnte und bisher noch wenig untersuchte Tetraphenyldiphosphin durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Diphenylphosphin nach



dar.

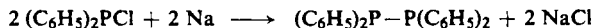
Von den Ausgangsmaterialien ist das Diphenylchlorphosphin nach der von C. STUEBE und Mitarbb.<sup>3)</sup> angegebenen Vorschrift leicht erhältlich. Durch Reduktion mit Lithiumalanat erhielten wir aus ihm in über 70-proz. Ausbeute Diphenylphosphin.

Erwärmt man Diphenylchlorphosphin und Diphenylphosphin in Ligroin auf ca. 100°, so setzt eine lebhafte Chlorwasserstoffabspaltung ein. Nach mehrstündigem Kochen fällt beim Abkühlen aus der klaren, farblosen Lösung das Tetraphenyldiphosphin als feinkristallines, schneeweißes und außerordentlich luftempfindliches Produkt aus.

Mol.-Gewichtsbestimmungen nach RAST ergaben die Werte 374.9 bzw. 391.6 und damit die einfache Molekülgröße des Tetraphenyldiphosphins entsprechend der Formel  $C_{24}H_{20}P_2$  (370.4).

Gegen eine Radikaldissoziation der Verbindung, etwa in Analogie zum Tetraphenylhydrazin, spricht die Farblosigkeit ihrer Lösungen. Eine Verfärbung der Schmelze ist selbst beim Siedepunkt (259°) nicht zu beobachten. Versuche, die Anwesenheit von Diphenylphosphylradikalen durch Auslösung der Polymerisation von monomerem Acrylnitril nachzuweisen, waren erfolglos. Weder bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen bewirkte der Zusatz von Tetraphenylphosphin eine merkliche Polymerisation des Monomeren.

Tetraphenyldiphosphin kann auch durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Natrium in siedendem Diisopropyl- bzw. Dibutyläther nach



\*) S. Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1958.

<sup>1)</sup> J. Mittel.: W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91 2296 [1958].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1509 [1888].

<sup>3)</sup> C. STUEBE, W. M. LE SUER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 [1955].

erhalten werden. Jedoch ist diese Methode wegen einer Sekundärreaktion des Natriums mit der P–P-Bindung für die Darstellung reinen Tetraphenyldiphosphins nicht vorteilhaft<sup>4)</sup>.

#### UMSETZUNGEN DES TERAPHENYLDIPHOSPHINS

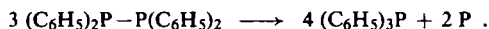
##### *Bromierung*

Brom in Tetrachlorkohlenstoff führt Tetraphenyldiphosphin glatt in Diphenylbromphosphin über nach



##### *Thermische Zersetzung*

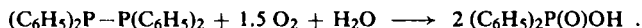
Tetraphenyldiphosphin ist thermisch relativ stabil. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf ca. 300° zersetzt es sich allmählich in Triphenylphosphin und Phosphor nach



Diese Reaktionsprodukte wurden nach Behandeln des Reaktionsgemisches mit verd. Natronlauge und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neben viel Diphenylphosphonsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)OH (von nicht zersetztem Ausgangsprodukt herrührend) als Triphenylphosphinoxid und Phosphorsäure nachgewiesen.

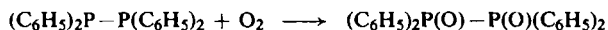
##### *Oxydation*

Beim Erwärmen mit 2 n HNO<sub>3</sub> wird die Verbindung schnell in Diphenylphosphonsäure übergeführt nach



Mit konz. Salpetersäure verpufft sie unter Feuererscheinung explosionsartig.

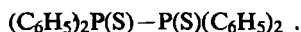
An feuchter Luft wird das feinkristalline Produkt außerordentlich rasch unter lebhafter Erwärmung oxydiert. Hierbei zerfließt es zu einer klebrigen, farblosen Masse. Sorgfältig getrocknete Luft wirkt auf die feste Substanz nur langsam ein. Beim Einleiten trockener Luft in eine Lösung von Tetraphenyldiphosphin in Benzol erfolgt unter Erwärmung schnelle Oxydation. Hierbei wird nach



Tetraphenyldiphosphindioxyd in schneeweißen Kristallen erhalten. Die nach RAST zu 418.5 bzw. 409.8 ermittelten Mol.-Gewichtswerte entsprechen der einfachen Molekülgröße C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (402.4). Während das Oxydationsprodukt an der Luft vollkommen beständig ist, wird es durch mehrstündiges Kochen mit 2 n NaOH bei Gegenwart von Luft bzw. nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd in Diphenylphosphonsäure übergeführt.

##### *Umsetzung mit Schwefel*

Wie Sauerstoff lagert sich auch Schwefel an die einsamen Elektronenpaare der Phosphoratome an unter Bildung des Tetraphenyldiphosphindisulfids,



Diese Verbindung wird durch mehrstündiges Erwärmen von Tetraphenyldiphosphin mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten. Beim Abkühlen der farblosen, klaren Lösung scheidet sich das Disulfid in farblosen Nadeln aus. Die kryoskopisch in

<sup>4)</sup> Hierüber werden wir in Kürze Ausführliches berichten.

Benzol ermittelten Mol.-Gewichtswerte von 419.1 und 427.6 entsprechen der Formel  $C_{24}H_{20}P_2S_2$  (434.5) und damit einer einfachen Molekülgröße der Substanz.

#### Anlagerung von Bortrifluorid

Beim Einleiten von Bortrifluorid in die benzolische Lösung des Tetraphenyldiphosphins scheidet sich unter schwacher Erwärmung ein schweres, stark lichtbrechendes Öl ab, das nach Entfernung von Lösungsmittelresten im Vakuum zu einer viskosen Masse erstarrt. Durch Destillation wurde aus ihr ein farbloses Öl erhalten, das an der Luft rauchte und Bor und Fluor enthielt. Dem Phosphorgehalt nach zu urteilen, dürfte es sich hierbei um die Verbindung  $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$  handeln.

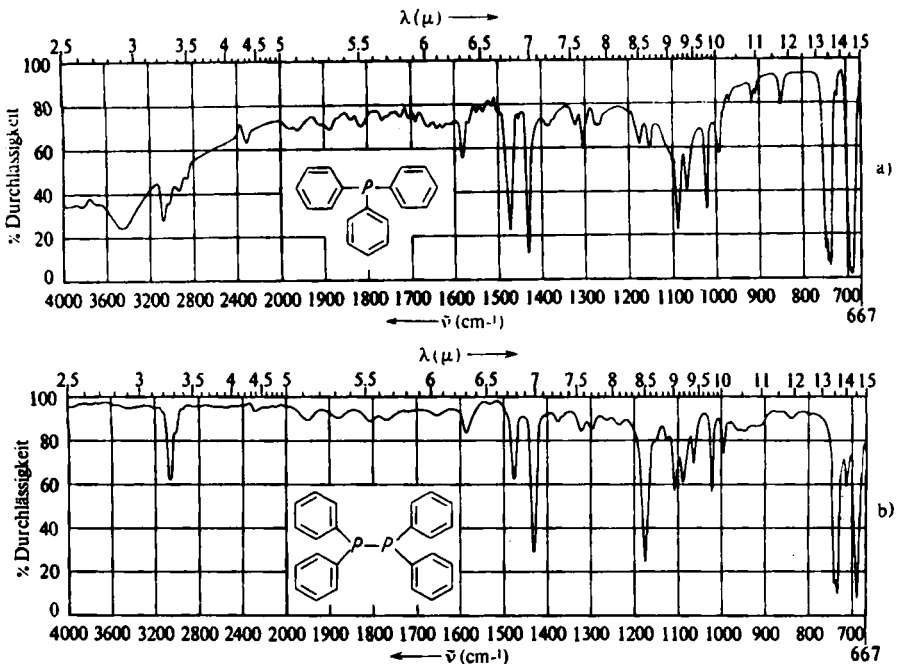


Bortrifluorid ergibt demnach mit Tetraphenyldiphosphin ein thermisch recht stabiles Addukt.

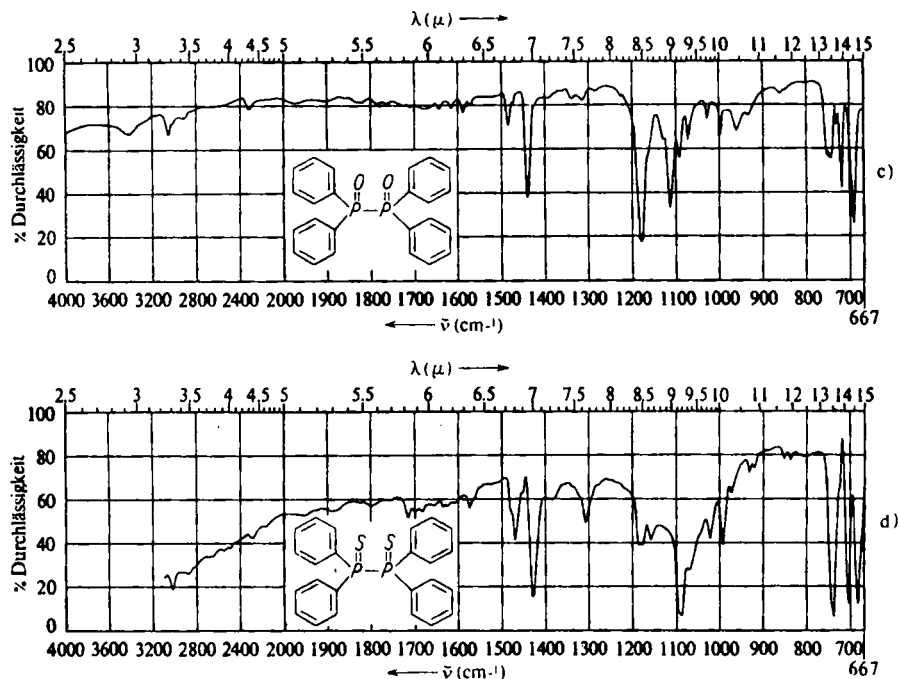
Insgesamt gesehen, erscheint die Elektronendonatoreigenschaft der Phosphoratome im Tetraphenyldiphosphin stärker ausgeprägt als im Tetraphenyl-cyclotetraphosphin<sup>1)</sup>.

#### IR-SPEKTREN

Die Spektren des Tetraphenyldiphosphins, -dioxids und -disulfids sowie des Triphenylphosphins, -oxyds und -sulfids wurden im Bereich von  $3500-420\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen<sup>5)</sup>. Ein Vergleich der Spektren läßt vermuten, daß die in diesen Fällen bei  $1180\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $635\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $635\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Absorptionsbande auf die

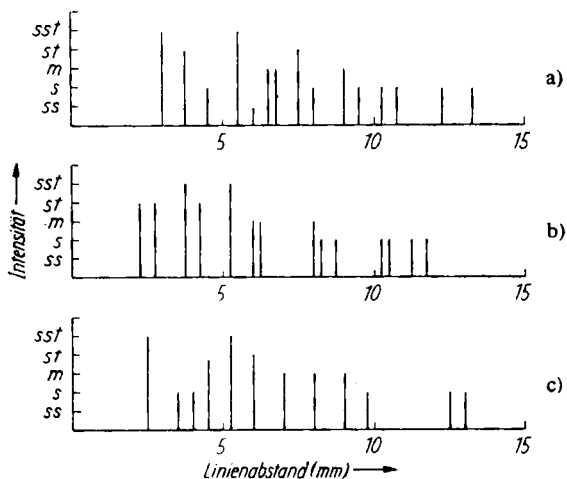


<sup>5)</sup> Diese Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht werden.



Abbild. 1. IR-Spektren (fest in KBr: a, c, d; gelöst in  $\text{CS}_2$  bzw.  $\text{CCl}_4$ : b) von a) Triphenylphosphin, b) Tetraphenyldiphosphin, c) Tetraphenyldiphosphindioxyd, d) Tetraphenyldiphosphindisulfid

P=O- bzw. P=S-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt sich, daß bei den Phenylphosphorverbindungen mit vierbindigem Phosphor im Bereich von 680–750  $\text{cm}^{-1}$  eine charakteristische 3. Absorptionsbande bei etwa 720  $\text{cm}^{-1}$  auftritt.

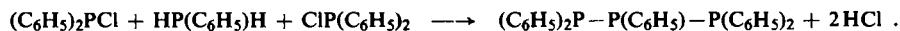


Abbild. 2. Debyeogramme ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) von a) Tetraphenyldiphosphindioxyd, b) Tetraphenyldiphosphin, c) Tetraphenyldiphosphindisulfid

Diese fehlt im Triphenylphosphin und Tetraphenyldiphosphin, die in dem betreffenden Bereich lediglich 2 Absorptionsmaxima, und zwar bei ca. 690 bzw. 740  $\text{cm}^{-1}$ , aufweisen. Den gleichen Befund ergibt auch ein Vergleich der Spektren des Tetraphenylcyclotetraphosphins und der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_4$ <sup>1)</sup>. Wir glauben hierin einen weiteren Beweis für die Struktur der letzteren zu sehen, bei der wir eine Anlagerung von Schwefel an die einsamen Elektronenpaare der Phosphoratome unter Erhaltung der  $\text{P}_4$ -Ringstruktur angenommen haben.

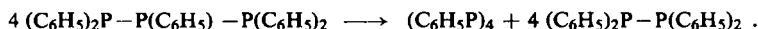
#### VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON PENTAPHENYLTRIPHOSPHIN

Die bisherigen Versuche hatten gezeigt, daß sowohl das Tetraphenyldiphosphin als auch das Tetraphenyl-cyclotetraphosphin leicht und in guter Ausbeute aus der Umsetzung von Phenylchlorphosphinen mit Phenylphosphinen erhältlich sind. Wir versuchten daher auf analogem Wege die Darstellung des Pentaphenyltriphosphins durch Reaktion von Diphenylchlorphosphin mit Phenylphosphin (bzw. Diphenylphosphin mit Phenylchlorphosphin) im Mol.-Verhältnis 2:1 nach



Wir fanden jedoch, daß diese Ausgangsstoffe, selbst in siedendem Toluol, nur sehr langsam miteinander reagieren. Nach insgesamt 10 stdg. Reaktion wurde nach Abdestillieren des Toluols ein fast weißer, feinkristalliner Rückstand erhalten, der unscharf zwischen 105 und 112° schmolz und sich als ein Gemisch von Tetraphenylcyclotetraphosphin und Tetraphenyldiphosphin erwies.

Wir nehmen an, daß sich bei dieser Reaktion primär Pentaphenyltriphosphin gebildet hat. Dieses scheint jedoch relativ instabil zu sein und sich sehr bald in das offenbar beständigere Tetraphenyldiphosphin und Tetraphenyl-cyclotetraphosphin umzulagern nach



Für die Aufnahme der IR-Spektren möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. W. GROEBEL, Aachen, und Herrn Privatdozent Dr. H. HOYER, Leverkusen, unseren herzlichsten Dank aussprechen. Den Direktoren des Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. SCHWARZ und späterhin Herrn Prof. Dr. M. SCHMEISSER, sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir herzlich für die Unterstützung der Arbeit.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### 1. Darstellung von Diphenylphosphin

In einem Dreihalskolben (500 ccm) mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wurde eine Lösung von 2.6 g *Lithiumalanat* in 75 ccm absol. Äther tropfenweise unter Eiskühlung mit einer Lösung von 50 g *Diphenylchlorphosphin* in 75 ccm Äther versetzt. (Die gesamte Apparatur war vorher mit Stickstoff ausgespült worden, und sämtliche weiteren Operationen wurden im Stickstoffstrom ausgeführt.) Man kochte 1 Stde. unter Rückfluß, fügte ca. 6 ccm Wasser zu, erwärmte nochmals 2–3 Stdn. und filtrierte über Asbestwolle, um den ausgeschiedenen weißen, flockigen Niederschlag zurückzuhalten. Die äther. Lösung des Diphenylphosphins wurde über Nacht mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, dekantiert und vom Äther befreit. Zurück blieb *Diphenylphosphin*, das bei der Vakuumdestillation als farbloses Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 156–157° (Sdp.<sub>1.5</sub> 100–102°) in einer Ausb. von 70 % d. Th. erhalten wurde.

## 2. Darstellung von Tetraphenyldiphosphin

Eine Lösung von 6 g (0.0325 Mol) *Diphenylphosphin* und 7.1 g (0.0325 Mol) *Diphenylchlorphosphin* in 100 ccm Ligroin (Sdp. 90–100°, über Natrium destilliert) wurde unter Rühren und Rückfluß im Stickstoffstrom  $3\frac{1}{2}$  Stdn. erwärmt. Hierbei spaltete sich lebhaft Chlorwasserstoff ab. Beim Abkühlen unter ständigem Rühren fiel *Tetraphenyldiphosphin* als weißes, feinkrist. Pulver aus, das unter Luftausschluß abgesaugt, mehrfach mit Ligroin gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Schmp. (im evakuierten Röhrchen) 120.5°; Sdp.<sub>1</sub> 258–260°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin (mit gelber Farbe), wenig löslich in Äther, Äthanol und Ligroin. Ausb. ca. 80 % d. Th.

$C_{24}H_{20}P_2$  (370.4) Ber. P 16.73 Gef. P 16.62 Mol.-Gew. 391.6, 374.9 (nach RAST)

## 3. Reaktionen und Derivate des Tetraphenyldiphosphins

*Thermische Zersetzung:* Eine Probe *Tetraphenyldiphosphin* wurde unter Stickstoff 3 Stdn. auf 250–300° erhitzt. Hierbei destillierte wenig Phosphor ab. Der leicht bräunlich verfärbte Rückstand wurde einige Zeit mit verd. Natronlauge und 3-proz. Wasserstoffperoxyd gekocht und die nahezu klare Lösung filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen eine geringe Menge farbloser Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 90–100°) durch Schmp. (153°) und Misch-Schmp.-Bestimmung (153°) als *Triphenylphosphinoxyd*,  $(C_6H_5)_3PO$ , identifiziert wurden.

Das Filtrat gab beim Ansäuern *Diphenylphosphonsäure*,  $(C_6H_5)_2P(O)OH$ , vom Schmp. und Misch-Schmp. 191–192°. In Lösung verblieb *Phosphorsäure*, die qualitativ nachgewiesen wurde.

*Bromierung:* Eine Suspension von 5.5 g *Tetraphenyldiphosphin* in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Stickstoff tropfenweise mit 1 ccm *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Bromlösung wurde momentan entfärbt, und der suspendierte Stoff ging in Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das bei der Destillation *Diphenylbromphosphin* als nahezu farbloses Öl vom Sdp.<sub>2.5</sub> 146.5–148° in fast quantitat. Ausb. ergab.

$C_{12}H_{10}BrP$  (265.1) Ber. Br 30.14 Gef. Br 30.24

*Tetraphenyldiphosphindioxyd:* In eine Suspension von 3.3 g *Tetraphenyldiphosphin* in 30 ccm absol. Toluol wurde unter Eiskühlung 3 Stdn. ein sorgfältig getrockneter Luftstrom eingeleitet. Die zunächst farblose flüssige Phase färbte sich hierbei gelblich. Nach dieser Zeit wurde kurz zum Sieden erwärmt und noch soviel Toluol (ca. 30 ccm) zugegeben, bis alles gelöst war. Beim Abkühlen schieden sich aus der klaren Lösung feine, weiße Kristalle aus, die nach mehrfacher Kristallisation aus Toluol im evakuierten Röhrchen scharf bei 167° schmolzen. Ausb. 1.9 g (53 % d. Th.).

$C_{24}H_{20}O_2P_2$  (402.4) Ber. P 15.40 Gef. P 15.38 Mol.-Gew. 418.5, 409.8 (nach RAST)

*Tetraphenyldiphosphindisulfid:* 10.8 g *Tetraphenyldiphosphin* und 1.9 g *Schwefel* wurden in Schwefelkohlenstoff unter Stickstoff 8 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich aus der klaren Lösung farblose Nadeln aus, die, aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, bei 168.5° schmolzen. Ausb. 4.2 g. Weitere 1.2 g der Verbindung wurden durch Einengen der Schwefelkohlenstofflösung und durch wiederholtes Umkristallisieren des hierbei abgeschiedenen krist. Produktes erhalten. Gesamtausb. 5.4 g (42.4 % d. Th.). Es ist löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Dioxan, Äther und verändert sich selbst beim Erwärmen mit verd. Natronlauge nicht merklich.

$C_{24}H_{20}P_2S_2$  (434.5) Ber. P 14.26 S 14.75

Gef. P 14.29 S 14.78 Mol.-Gew. 419.1, 427.6 (nach RAST)

*Anlagerung von Bortrifluorid:* In eine Lösung von 5.6 g *Tetraphenyldiphosphin* in 50 ccm absol. Benzol wurde unter Stickstoff 3 Stdn. ein langsamer  $BF_3$ -Strom (1 Blase/Sek.) eingeleitet. Die Lösung trübte sich unter Erwärmung und Abscheidung eines schweren, gelblichen Öls. Dieses wurde abgetrennt und i. Vak. von Benzolresten befreit. Es blieb eine farblose, viskose Masse zurück, die bei der Vakuumdestillation ein farbloses, phosphinartig riechendes Öl vom Sdp.<sub>1.5</sub> 135° (Sdp.<sub>1.1</sub> 122°) gab.

$C_{24}H_{20}P_2 \cdot BF_3$  (438.2) Ber. P 14.14 Gef. P 14.10, 14.24

#### 4. Versuch zur Darstellung von *Pentaphenyltriphosphin*

4.4 g *Diphenylphosphin* und 2.12 g *Phenyldichlorphosphin* (Mol.-Verhältnis 2:1) wurden in 20 ccm absol. Toluol unter Stickstoff 10 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die Lösung färbte sich hierbei unter Chlorwasserstoffabspaltung allmählich gelb. Nach Abdestillieren des Toluols i. Vak. wurde ein feinkrist. weißer Rückstand erhalten, der im evakuierten Röhrchen zwischen 105 und 112° schmolz und ca. 20.1 % P enthielt.

Bei der Extraktion dieses Rückstandes mit Äther blieb *Tetraphenyl-cyclotetraphosphin* ungelöst zurück, das durch Analyse (Ber. P 28.66 %, Gef. P 28.58 %), Debyeogramm sowie durch den Schmp. (150°) und Misch-Schmp. (150°) identifiziert wurde.

Der Ätherextrakt enthielt *Tetraphenyldiphosphin*. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit 0.8 g Schwefel in 30 ccm Schwefelkohlenstoff 4 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß erwärmt. Sodann wurde das Lösungsmittel in einer offenen Schale abgedampft, der Rückstand mit 50 ccm Aceton erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt, bis ein reichlicher Niederschlag ausfiel. Dieser ergab nach Kristallisation aus Aceton/Wasser und Schwefelkohlenstoff/Ligroin reines *Tetraphenyldiphosphindisulfid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 168.5°.