

Äthanolyse der Toluolsulfonate (Auswahl von Meßwerten [je 7–9])

Temp.	mg Ester je 100 ccm	Zeit (Min.)	umgesetzter Ester mg/5 ccm	Umsatz %	ungesättigter K. W. in %	% d. Umsatzes	RG-Konstante k_1 (Sek. ⁻¹)
a) <i>cis</i> -Form							
50°	336.3	8595	5.4	31.85	11.5	36.1	8.20
		15855	8.6	51.0	20.4	39.9	7.16
	Halbwertszeit	15200		Mittelwerte		39	$7.18 \pm 0.14 \cdot 10^{-7}$
60°	226.2	4260	5.5	48.9	22.4	45.8	2.79
		7440	7.7	69.0	31.6	45.8	2.48
	Halbwertszeit	4200		Mittelwerte		46	$2.54 \pm 0.09 \cdot 10^{-6}$
75°	337.6	492	6.1	36.0	—	—	1.61
		1170	11.3	66.8	—	—	1.58
	Halbwertszeit	732		Mittelwerte			$1.63 \pm 0.13 \cdot 10^{-5}$
b) <i>trans</i> -Form							
50°	316.7	1440	3.0	19.0	14.0	73.7	2.89
		4320	8.0	50.5	35.5	70.3	2.96
	Halbwertszeit	4300		Mittelwerte		80	$2.83 \pm 0.04 \cdot 10^{-6}$
60°	256.3	950	5.5	43	31.7	75.5	9.4
		1200	6.6	51.4	40.5	81.3	9.6
	Halbwertszeit	1200		Mittelwerte		82	$9.9 \pm 0.02 \cdot 10^{-6}$
				Andere Meßreihe			$9.8 \pm 0.03 \cdot 10^{-6}$
75°	292.8	115	4.2	37.6	23.2	80.5	4.87
		300	8.7	59.6	47.5	79.7	5.06
	Halbwertszeit	230		Mittelwerte		79	$5.01 \pm 0.08 \cdot 10^{-5}$
Aktivierungsenergien			$q^{60/50}$		$q^{75/60}$		Mittel
	<i>cis</i> -		26.9		28.4		27.7
	<i>trans</i> -		26.2		24.8		25.5

KURT ISSLEIB und HANS-MARTIN MÖBIUS

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, VI¹⁾Reaktionen der Alkaliphosphide, MePR_2 , mit Äthylenoxyd

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Äthylenoxyd setzt sich mit Alkaliphosphiden des Typs MePR_2 unter Bildung entsprechender β -Hydroxyäthyl-phosphine, $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{PR}_2$, um. Sie liefern mit Ausnahme des β -Hydroxyäthyl-dicyclohexylphosphins die für tert. Phosphine charakteristischen Additionsreaktionen. Obwohl sich die β -Hydroxyäthylgruppe nicht benzoylieren läßt, kann sie nach ZEREWITINOW und infrarot-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Konstitution des β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphins wird auf chemischem Wege ermittelt.

Bei der Wechselwirkung des Äthylenoxyds mit $(\text{RO})_2\text{PONa}^2)$ sowie mit PH_3 und $\text{NaNH}_2^2)$ resultierten als Endprodukte $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_3$,

¹⁾ V. Mitteil.: K. ISSLEIB und G. THOMAS, Chem. Ber. 93, 803 [1960].

²⁾ Lit.-Zit., G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 14 und 127.

HP(CH₂·CH₂OH)₂ und H₂PCH₂·CH₂OH. In allen Fällen entstanden β-Hydroxyäthyl-äthyl-derivate des Phosphors. Ein analoges Reaktionsverhalten des Äthylendioxyds wurde auch mit Natriumarsenit, Triphenylsilyl- bzw. Triphenylgermyl-lithium beobachtet, wobei einmal die 2-Äthanolarsinsäure³⁾ und zum anderen das 2-Triphenylsilyl-⁴⁾ bzw. das 2-Triphenylgermyl-äthanol⁵⁾ entstand. Eine weitere Umsetzung des Äthylendioxyds mit sek. Aminen führte zu substituierten Aminoalkoholen⁶⁾, R₂NCH₂·CH₂OH. Ihre bemerkenswert gute Komplexbildungstendenz⁷⁾ veranlaßte uns, diesen Verbindungen analoge Phosphorderivate herzustellen, zu deren Synthese sich die Alkali-Phosphorverbindungen, MePR₂, eignen sollten.

A. Umsetzung von LiP(C₆H₁₁)₂ und LiP(C₂H₅)₂ mit Äthylendioxyd

Bei Zugabe von Äthylendioxyd zu einer Dioxan-Suspension des LiP(C₆H₁₁)₂ ging dieses unter starker Wärmetönung allmählich in Lösung, während sich gleichzeitig eine weiße, flockige Substanz abschied. Nach hydrolytischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ein Öl erhalten, das nach längerem Aufbewahren teilweise erstarrte.



Zur Konstitutionsaufklärung von I wurde der bewegliche Wasserstoff der Alkoholgruppe quantitativ nach ZEREWITNOW⁸⁾ nachgewiesen. Außerdem zeigt das IR-Spektrum die charakteristischen OH-Banden bei 3200 und 3400/cm^{*}).

Trotz mehrfacher Bemühungen gelang es nicht, aus I und Schwefel bzw. Methyljodid die entsprechenden Derivate darzustellen. Diese Befunde ließen vermuten, daß das luftbeständige I keinen dreibindigen Phosphor enthält, sondern daß im Laufe der Darstellung als Reaktionsprodukt das isomere Äthylidicyclohexylphosphinoxyd entstanden war. Diese Vermutung trifft jedoch nicht zu, da das aus Äthylidicyclohexylphosphin durch Oxydation erhaltene Oxyd nicht mit I identisch war. Während I bei 110–112° schmilzt, stellt das Äthylidicyclohexylphosphinoxyd ein farbloses Öl dar.

In analoger Weise verlief die Umsetzung des Lithiumdiäthylphosphids mit Äthylendioxyd in Äther. Aus dem entsprechend aufgearbeiteten Reaktionsgemisch wurde ein farbloses Öl erhalten, das auf Grund der Analysenergebnisse sowie seines chemischen Verhaltens als β-Hydroxyäthyl-diäthylphosphin (II) anzusprechen ist. Im Gegensatz zu I konnten aus II mit Schwefel das entsprechende Sulfid und mit Methyl- bzw. Äthyljodid die Phosphoniumsalze erhalten werden. Zur weiteren Charakterisierung von

* Die IR-Spektren der Verbindungen I, III, IV und V werden in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, veröffentlicht.

³⁾ S. M. SCHERLIN und G. EPSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1823 [1928].

⁴⁾ H. GILMAN, DAN AOKI und D. WITTENBERG, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1107 [1959].

⁵⁾ D. WITTENBERG und H. GILMAN, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **13**, 116 [1959].

⁶⁾ W. H. HORNE und R. L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2925 [1932].

⁷⁾ FR. HEIN und W. BEERSTECHE, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 93 [1955]; H. BRINTZINGER und B. HESSE, ebenda **248**, 375 [1941]; **252**, 293 [1944]; W. HIEBER und E. LEVY, ebenda **219**, 225 [1934]; Liebigs Ann. Chem. **500**, 14 [1932].

⁸⁾ L. TSCHUGAEFF und TH. ZEREWITNOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2023 [1907].

II gelang es ferner, mittels Schwefelkohlenstoff die Verbindung $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}\cdot\text{CS}_2$ zu isolieren.

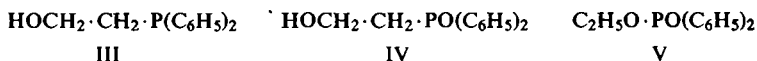
Auch in II wurde die OH-Gruppe nach ZEREWITINOW quantitativ ermittelt; desgleichen enthält das IR-Spektrum die charakteristischen OH-Banden.

B. Umsetzung von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Äthylenoxyd

Die sehr heftige Reaktion von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan mit Äthylenoxyd in Dioxan könnte in zweierlei Weise erfolgen:



Beide Reaktionsprodukte müßten mit Wasser Kaliumhydroxyd, ferner nach Gl. (3) das β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphin und nach Gl. (4) den Diphenylphosphinigsäure-äthylester⁹⁾ liefern. Die Umsetzung nach Gl. (4) muß ausgeschlossen werden, da das aus den Komponenten und nach Hydrolyse erhaltene farblose Öl nicht mit dem Ester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁹⁾, identisch war. Außerdem ließ es sich mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nicht zu $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$ umlagern, was mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gelingt⁹⁾. Im Gegensatz zu diesem erfolgte mit CuJ keine Komplexbildung. Das Reaktionsprodukt blieb nach längerem Kochen mit $2n$ NaOH unverändert, während der nach Gl. (4) entstehende Ester hierbei schließlich Diphenylphosphinsäure liefern sollte. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphin (III) vorliegt.



III zeigt die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors. So konnte wiederum mit Methyljodid das Methyl- β -hydroxyäthyl-diphenylphosphoniumjodid, mit Schwefel das β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphinsulfid und mit H_2O_2 das β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphinoxyd (IV) erhalten werden.

Bemerkenswerterweise ließ sich die β -Hydroxygruppe von III weder benzoylieren noch acetylieren. In beiden Fällen wurde unverändertes III zurückerhalten. Ebenso verliefen Versuche, die alkoholische OH-Gruppierung in III nach ZEREWITINOW⁸⁾ nachzuweisen, ergebnislos, wie auch im IR-Spektrum keine OH-Banden auftraten.

Um dennoch für unser Reaktionsprodukt die Konstitution III sicherzustellen, wurde sein Oxydationsprodukt mit Diphenylphosphinsäure-äthylester (V) verglichen. Auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere der IR-Spektren, sind beide Substanzen verschieden, wie es bei Annahme der Konstitution IV für das Oxydationsprodukt der Fall sein muß. Während IV bei $111 - 114^\circ$ schmilzt, ist der Diphenylphosphinsäure-äthylester ein farbloses Öl.

Erwartungsgemäß reagierte beispielsweise II mit den Salzen der Übergangsmetalle unter Komplexbildung. Aus II und NiBr_2 bzw. CoCl_2 konnte eine rotbraune bzw. grüne Komplexverbindung¹⁰⁾ erhalten werden.

⁹⁾ A. ARBUSOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 395 [1910]; C. **1910** IIa, 453; G. KAMAI, Doklady Akad. Nauk SSSR **66**, 389 [1949].

¹⁰⁾ Nähere Einzelheiten über die Komplexchemie der β -Hydroxyäthylphosphine, die man auch als Dialkyl- bzw. Diarylphosphinäthanoole bezeichnen kann, werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Untersuchungen über die Wechselwirkung halogener Epoxyde mit Alkali-Phosphorverbindungen, MePR_2 , sind z. Z. im Gange; ihre Ergebnisse werden in Kürze publiziert.

Wir danken Herrn Dipl. Phys. HEINZ FISCHER, Physikal.-Chem. Institut der Universität Jena, vielmals für die von ihm ausgeführten Infrarotuntersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. β -Hydroxyäthyl-dicyclohexylphosphin (I): In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, werden unter N_2 25 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ in 160 ccm Dioxan suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung 6 g Äthylenoxyd in 40 ccm Dioxan tropfenweise zugegeben. Im Verlauf der Reaktion entsteht ein farbloser, voluminöser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird je $\frac{1}{2}$ Stde. im Eisbad sowie bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 10 ccm sauerstofffreiem Wasser zersetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird zunächst das Lösungsmittel und anschließend I i. Ölpumpenvak. zwischen 180–250°/4 Torr abdestilliert. Nach einiger Zeit ist der größte Teil des Öls nahezu vollständig erstarrt. I wird durch Umfällen aus Petroläther (Sdp. 80–90°) und Äther gereinigt. Ausb. 11 g (37% d. Th.); Schmp. 110–112°. I löst sich gut in Dioxan, Äthanol, Petroläther, Benzol und Toluol und ist in Äther unlöslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{OP}$ (242.3) Ber. P 12.74 CH_4 9.34 ccm Gef. P 12.81 CH_4 10.00 ccm (nach ZEREWITINOW)

2. β -Hydroxyäthyl-diäthylphosphin (II): Analog I werden 19 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (hergestellt aus 10 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 9 g $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ in 150 ccm Äther) mit 8 g Äthylenoxyd in 30 ccm Äther umgesetzt. Nach Zersetzen mit 10 ccm entsteht nach üblicher Aufarbeitung ein farbloses Öl, das bei 106–109°/24 Torr siedet. Ausb. 7 g (26% d. Th.). II ist luftempfindlich, besitzt einen phosphinartigen Geruch, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OP}$ (134.2) Ber. P 23.12 CH_4 16.78 ccm Gef. P 23.40 CH_4 17.00 ccm (nach ZEREWITINOW)

a) $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}$: Die Lösung von 1.5 g II in 35 ccm Benzol wird mit 0.5 g Schwefel versetzt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand auf einer Fritte gesammelt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (81% d. Th.), Schmp. 106–109°. Das β -Hydroxyäthyl-diäthylphosphinsulfid löst sich gut in Schwefelkohlenstoff, Aceton, Methanol und Benzol und ist in heißem Wasser löslich.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OPS}$ (166.2) Ber. P 18.64 S 19.30 Gef. P 18.92 S 19.62

b) $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}\cdot\text{CS}_2$: Aus 1.5 g II in 35 ccm Äther und 2–3 ccm Schwefelkohlenstoff entsteht ein rotbraunes Öl, das nach kurzer Zeit erstarrt. Das Addukt wird abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.7 g (72% d. Th.), Schmp. 97° (Zers.). $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OP}\cdot\text{CS}_2$ (210.3) Ber. P 14.73 S 30.50 Gef. P 14.93 S 30.82

c) $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus\text{-CH}_3\text{J}^\ominus$: Aus 1 g II in 10 ccm Äther und 2 g CH_3J in 5 ccm Äther entstehen farblose Kristalle, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 1.5 g (72% d. Th.), Schmp. 253–255°. Das Phosphoniumsalz ist in Äthanol und Wasser, nicht hingegen in Äther löslich.

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OPJ}$ (276.1) Ber. P 11.22 J 45.85 Gef. P 11.34 J 46.36

d) $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus\text{-C}_2\text{H}_5\text{J}^\ominus$: Analog 2.c) entstehen aus 1.5 g II und 3 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in 20 ccm Äther 2 g (64% d. Th.) β -Hydroxyäthyl-triäthylphosphoniumjodid vom Schmp. 168°.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OPJ}$ (290.1) Ber. J 43.74 Gef. J 43.92

3. β -Hydroxyäthyl-diphenylphosphin (III): Analog I aus 40 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 150 ccm Dioxan und 5 g Äthylenoxyd in 50 ccm Dioxan. Das Reaktionsgemisch wird so lange mit Wasser zersetzt, bis sich der Niederschlag löst. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man ein farbloses Öl, das bei 178—184°/18 Torr siedet. Ausb. 13 g (56% d. Th.). III löst sich gut in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Tetrahydrofuran und Aceton, in Wasser ist es unlöslich.

$C_{14}H_{15}OP$ (230.2) Ber. P 13.46 Gef. P 13.73

a) $HOC_2H_4(C_6H_5)_2PS$: Analog 2.a) aus 2 g III in 10 ccm CS_2 und 0.4 g Schwefel. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Sulfid aus 10—15 ccm Aceton umkristallisiert. Ausb. 2 g (85% d. Th.), Schmp. 53°.

$C_{14}H_{15}OPS$ (262.3) Ber. P 11.38 S 11.78 Gef. P 11.66 S 11.90

b) $HOC_2H_4(C_6H_5)_2P^{\oplus} \cdot CH_3J^{\ominus}$: Analog 2.c) aus 1 g III und 2 g CH_3J . Das entstandene Öl, das bald erstarrt, wird vom Äther sowie überschüss. CH_3J dekantiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2 g (84% d. Th.), Schmp. 122°. Löslichkeitseigenschaften wie 2.c) bzw. 2.d).

$C_{15}H_{18}OPJ$ (372.2) Ber. J 34.10 Gef. J 34.51

c) $HOC_2H_4(C_6H_5)_2PO$ (IV): Die Lösung von 1.5 g III in 20 ccm Aceton wird so lange mit 3-proz. H_2O_2 versetzt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet. Nach Abdestillieren des Acetons und des Wassers entstehen farblose Kristalle vom Schmp. 111—114°. Ausb. 1 g (65% d. Th.). IV löst sich gut in Aceton und Äthanol, nicht aber in Wasser.

$C_{14}H_{15}O_2P$ (246.2) Ber. P 12.54 Gef. P 12.68

4. $C_2H_5(C_6H_{11})_2P \cdot CS_2$: Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 18 g Mg und 82 g C_2H_5Br in 350 ccm Äther, läßt man in N_2 -Atmosphäre 24 g $(C_6H_{11})_2PCl$ in 75 ccm Äther zutropfen, kocht $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß und zersetzt danach mit 140 ccm Wasser, in welchem 25 g NH_4Cl gelöst sind. Die abgetrennte, mit Natriumsulfat getrocknete äther. Phase wird auf 150 ccm eingengt und mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Das entstehende rot-braune, feinkristalline Schwefelkohlenstoff-Addukt wird nach Abfiltrieren zweimal mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 15 g (48% d. Th.).

$C_{14}H_{27}P \cdot CS_2$ (302.5) Ber. C 59.55 H 8.99 P 10.24 Gef. C 60.36 H 8.88 P 10.46

5. $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$: Zu 11 g $C_2H_5(C_6H_{11})_2P \cdot CS_2$ gibt man 30 ccm Äthanol und destilliert in N_2 -Atmosphäre CS_2 sowie Äthanol ab. Diese Operation wiederholt man mit weiteren 30—40 ccm Äthanol. Aus dem Rückstand wird ein farbloses Öl gewonnen, das bei 129—130°/4 Torr siedet. Ausb. 7 g (87% d. Th.). Das Phosphin löst sich gut in Äthanol, Äther und Aceton.

$C_{14}H_{27}P$ (226.3) Ber. P 13.69 Gef. P 13.87

6. $C_2H_5(C_6H_{11})_2PO$: Die Lösung von 5 g $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$ in etwa 50 ccm Aceton wird so lange mit einer Aceton-Permanganatlösung versetzt, bis die violette Farbe eben bestehen bleibt. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird durch Zugabe von wenig H_2O_2 -Lösung beseitigt. Nach Abfiltrieren und Einengen der Lösung erhält man das Phosphinoxid als farbloses Öl, das, i. Vak. destilliert, bei 170—173°/4 Torr siedet.

$C_{14}H_{27}OP$ (242.3) Ber. P 12.74 Gef. P 12.95

7. $(C_6H_5)_2P(O)OC_2H_5$ (V): 10 g $(C_6H_5)_2P(O)OH$ werden in 300 ccm Äther mit einem Überschuß an Diazoäthan-Lösung versetzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Diazoäthans sowie des Äthers verbleibt ein farbloses Öl, das i. Vak. fraktioniert destilliert wird. Sdp._s 195—198°¹¹⁾.

¹¹⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. 69, 2020 [1947].