

9-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-carbazol aus. Aus Essigester 1.9 g (66% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 210–212°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Essigester. Mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und heißem Benzin, wenig in Äthanol, Äther und Benzin.

C₂₀H₁₈N₂ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.85 H 6.47 N 10.00

OTTO NEUNHOEFFER und LOTHAR LAMZA

Über isomere Monohydrate des Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphins¹⁾

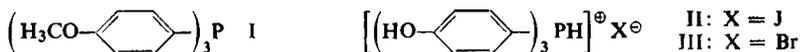
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 20. März 1961)

Vom Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin wurden zwei sehr stabile Monohydrate erhalten. Das niedriger schmelzende läßt sich unter der Einwirkung von Methyljodid in das höher schmelzende umlagern. Die analoge *o*-Verbindung bildet nur ein Monohydrat.

O. NEUNHOEFFER und W. WEIGEL²⁾ hatten am Beispiel der farblosen Additionsverbindungen aus Triphenylmethanfarbstoffen und Triphenylphosphin gezeigt, daß die Phosphine geeignet sind, sich nucleophil an das zentrale C-Atom dieser Farbstoffe anzulagern. Zur Durchführung weiterer Additionsversuche in wäßrigem Medium wollten wir Triphenylphosphin durch Einführung einer geeigneten Anzahl von Hydroxygruppen wasserlöslich machen. Unser Interesse galt zunächst dem Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin.

Als Darstellungsmethode schien die Entmethylierung von Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphin (I) am geeignetsten. W. C. DAVIES und F. G. MANN³⁾ geben an, daß sie das Diäthyl-[*p*-hydroxy-phenyl]- und das Äthyl-phenyl-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin durch Spaltung der entsprechenden Methyläther mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure erhalten haben. Beide Verbindungen wurden von ihnen aber nur relativ unrein



erhalten, d. h. als Öle, deren Siedepunkt sich über 8 bzw. 15° hinzog. Während der Niederschrift dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer weiteren Veröffentlichung⁴⁾ auf diesem Gebiet. Hier ist zwar die Entmethylierung des Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphins beschrieben, aber offensichtlich war das Reaktionsprodukt nicht rein, denn es ist keine Analyse angegeben. Damit konnten diese Autoren auch nicht zu der Feststellung kommen, daß ein Mol. Wasser so fest gebunden ist, daß es praktisch nicht entfernt werden kann und daß von diesen Monohydraten außerdem zwei Isomere existieren.

¹⁾ Diplomarb. L. LAMZA, Berlin 1959.

²⁾ Naturwissenschaften **43**, 447 [1956].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1944**, 276.

⁴⁾ A. E. SENEAR, W. VALIENT und J. WIRTH, J. org. Chemistry **25**, 2001 [1960].

Wir führen die ungünstigen Ergebnisse der früheren Autoren auf einen Gehalt der verwendeten Jodwasserstoffsäure an freiem Jod zurück, der unvermeidlich ist, wenn man nicht entsprechende Maßnahmen ergreift. Wir erreichten die für die Spaltung von Arylphosphinäthern notwendige Entfärbung und Stabilisierung der braunen, käuflichen, ca. 57-proz. Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von 60-proz. unterphosphoriger Säure. Andere reduzierende Substanzen, wie etwa roter Phosphor oder Zinn erwiesen sich in diesem Fall als weniger geeignet.

In der Mischung von Jodwasserstoffsäure mit ca. 10% unterphosphoriger Säure geht I bei etwa 90–100° in Lösung. Nach ca. 2–3stdg. Sieden kristallisiert Tris-*[p*-hydroxy-phenyl]-phosphin-hydrojodid (II) beim Aufbewahren in der Kälte aus. In analoger Weise ließ sich I mit Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von unterphosphoriger Säure spalten, wobei das Hydrobromid III erhalten wurde. Auch beim Arbeiten mit Bromwasserstoffsäure ist der schützende Zusatz von unterphosphoriger Säure wünschenswert. Die Verwendung eines sauerstofffreien Schutzgases allein ist nicht ausreichend.

Löst man II bzw. III in verdünnter Natronlauge und säuert mit Schwefelsäure an, so entsteht das schwerlösliche neutrale Sulfat. Die Einführung der Hydroxygruppen verstärkt offensichtlich den basischen Charakter des Triphenylphosphins. Durch Einleiten von CO₂ in die alkalische Lösung von II bzw. III wurde eine Substanz erhalten, die aus Wasser in Nadeln oder bei hoher Konzentration in Blättchen vom Schmp. 134–137° kristallisierte. Drei von zehn weiteren Ansätzen ergaben jedoch feine Nadelchen vom Schmp. 188–189°. Beide Substanzen erwiesen sich als Tris-*[p*-hydroxy-phenyl]-phosphin-monohydrat mit sehr fest gebundenem Wasser. Die niedriger schmelzende gibt ihr Wasser bei 190–200°, die hochschmelzende bei 210 bis 220° ab. Als Orte der Wasserbindung über eine Wasserstoffbrücke kommen einerseits das einsame Elektronenpaar des Phosphors, andererseits die Elektronenpaare des Sauerstoffs in Frage. Es können sich dabei Phosphonium- oder Oxoniumstrukturen ausbilden, die sich in ihrem Aufbau stark unterscheiden. Unter Verzicht auf Formulierung im einzelnen wollen wir doch darauf hinweisen, daß bei beiden das oben erwähnte Additionsvermögen, wenn auch in unterschiedlichem Maßstab nachgewiesen wurde.

Eine Überführung der beiden Monohydrate mit Methyljodid in quartäre Salze gelang bei Normaldruck nicht. Erwärmt man jedoch die niedriger schmelzende Form mit Methyljodid, so lagert sie sich in die isomere, hochschmelzende Form um.

Mit Acetylchlorid/Acetanhydrid geben die beiden Monohydrate das gleiche, gut kristallisierende Triacetylderivat vom Schmp. 155–156°. Dieses läßt sich mit Methyljodid glatt umsetzen. Daraus geht hervor, daß das einsame Elektronenpaar des Phosphors an sich ausreichend nucleophil ist, bei den beiden Hydraten jedoch durch die Wasserbindung stark beansprucht wird. Das schlecht kristallisierende Tris-*[p*-acetoxy-phenyl]-methyl-phosphoniumjodid wurde durch Verseifen mit Natronlauge und anschließende Ausfällung mit Salzsäure in das in prächtigen Nadeln kristallisierende Tris-*[p*-hydroxy-phenyl]-methyl-phosphoniumchlorid-trihydrat übergeführt. Dieselbe Verbindung wurde erhalten einmal durch Ätherspaltung von Tris-*[p*-methoxy-phenyl]-methyl-phosphoniumjodid mit Jodwasserstoffsäure und Kristallisieren des nicht

näher untersuchten Jodids aus Salzsäure. Weiter wurde es dargestellt durch Ätherspaltung des Tris-*[p*-methoxy-phenyl]-phosphins (I) durch Schmelzen mit überschüssigem Pyridin-hydrochlorid nach V. PREY⁵⁾. Hierbei setzt sich das intermediär gebildete Methyl-pyridiniumchlorid mit dem offensichtlich wesentlich nucleophileren Phosphin zum Phosphoniumsalz um.

Tris-*[o*-hydroxy-phenyl]-phosphin wurde als Hydrojodid in analoger Weise durch Ätherspaltung der entsprechenden *o*-Methoxyphenylverbindung mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von unterphosphoriger Säure dargestellt. Das freie Phosphin liegt ebenfalls als Monohydrat, aber nur in einer Form, vor. Dieses ist in Wasser weniger löslich als die beiden *p*-Isomeren und läßt sich zum Unterschied von diesen durch Methyljodid glatt in ein quartäres Salz umwandeln.

Beim Tris-*[p*-methoxy-phenyl]-phosphinoxid gelingt die Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure, mit Bromwasserstoffsäure, mit Pyridin-hydrochlorid und mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ohne Schwierigkeiten. Die isomere *o*-Verbindung wurde 1956 von J. KENNEDY, E. S. LANE und J. L. WILLANS⁶⁾ mittels Aluminiumchlorids gespalten.

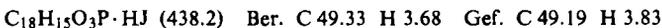
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin (I)*⁷⁾: Der Grignard-Lösung aus 81 g *p*-Bromanisol in 220 ccm Äther läßt man bei -10 bis -15° 12 g *Phosphortrichlorid* in 70 ccm Äther in ca. 2 Stdn. zutropfen. Man vervollständigt die Umsetzung durch 2stdg. Erhitzen. Bei der Hydrolyse mit starker Ammoniumchloridlösung bei 0° scheidet sich ein Teil des gebildeten Phosphins ab, der abfiltriert wird. Der Rest aus der äther. Lösung muß durch Erhitzen i. Wasserstrahlvak. unter Wasserstoff bis 130° und durch Abpressen auf Ton von Nebenprodukten befreit werden. Nach mehrfacher Kristallisation aus Äthanol Schmp. $131-132^{\circ}$ (Lit.⁴⁾: $130-131^{\circ}$). Ausb. 60% d. Th.

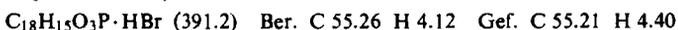
Methojodid: I wird kurz mit einem mäßigen Überschuß von *Methyljodid* erhitzt. Nach dem Verjagen des Überschusses und Umkristallisieren aus Wasser Nadeln vom Schmp. $219-220^{\circ}$. Ausb. 95% d. Th.



Tris-[p-hydroxy-phenyl]-phosphin-hydrojodid (II): 20 ccm 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* werden nach Zusatz von 2 ccm 60-proz. *unterphosphoriger Säure* unter leichtem Erwärmen vollständig entfärbt. Dann fügt man 1 g I zu, erhitzt innerhalb von 25 Min. auf 150° (Badtemperatur) und hält 2.5 Stdn. bei $150-152^{\circ}$. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheidet sich das *Hydrojodid* in Kristallbüscheln ab. Es ist nach 2maligem Digerieren mit Wasser rein. Schmp. $200-204^{\circ}$ (Zers.).



Hydrobromid (III): Analog II durch Spaltung mit 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* unter Zusatz von *unterphosphoriger Säure* bei $155-160^{\circ}$ Badtemperatur. Beim Abkühlen kristallisieren Nadeln, die dreimal mit Wasser dekantiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Schmp. $220-221^{\circ}$ (Zers.).



⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 350, 445, 537 [1942].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1956**, 4670.

⁷⁾ Unter Zugrundelegung von Angaben von F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. [London] **1937**, 532.

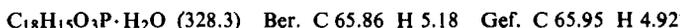
Neutrales Sulfat: Man löst II in *n* NaOH, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, säuert unter Rühren mit verd. Schwefelsäure an und wäscht den mikrokristallinen Niederschlag mit Wasser, Äthanol und Äther. Zers.-P. 233–234°.



Tris-[p-hydroxy-phenyl]-phosphin-monohydrat: Man löst II oder III in wenig *n* NaOH, verdünnt auf das fünffache Volumen und leitet so lange CO₂ ein, bis sich das ausscheidende Produkt rasch absetzt und die darüber stehende Lösung fast klar wird. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle Nadeln vom Schmp. 134–137°. Beim weiteren Erhitzen der geschmolzenen Substanz erfolgt bei 190–200° Wasserabspaltung. Leicht löslich in Äthanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, schwer löslich in Benzol und Petroläther.

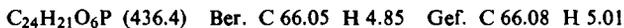


Isomeres Monohydrat: Bei wiederholten Ansätzen wurde in drei von zehn Fällen ein in siedendem Wasser etwas schwerer lösliches, in feinen Nadelchen kristallisierendes Monohydrat vom Schmp. 188–189° erhalten, das beim weiteren Erhitzen sein Wasser bei 210–220° abspaltet.



Darstellung des isomeren Monohydrats aus der niedrigschmelzenden Form: Man erhitzt das Monohydrat vom Schmp. 134–137° 10 Min. mit Methyljodid zum Sieden. Nach dem Abdunsten und Kristallisieren aus Wasser Nadelchen vom Schmp. 188–189°.

Tris-[p-acetoxy-phenyl]-phosphin: 1 g Monohydrat wird in 10 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Acetylchlorid 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird auf Eis zersetzt, nach 2 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol kristallisiert. Schmp. 155–156°.



Die Mischprobe der aus den beiden isomeren Monohydraten dargestellten Triacetate zeigt keine Depression.

Tris-[p-hydroxy-phenyl]-methyl-phosphoniumchlorid-trihydrat: a) 500 mg Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-methyl-phosphoniumjodid werden mit 8 ccm 57-proz. Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor 2 Stdn. im CO₂-Strom zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 15 ccm Wasser zu und trennt rasch von einer geringen Menge schmieriger Substanz ab. Nach kurzer Zeit kristallisiert dann das Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-methyl-phosphoniumjodid in gelben seidigen, verfilzten Nadeln aus. Durch dreimaliges Kristallisieren aus 2 *n* HCl und einmaliges aus 0.5 *n* HCl wurde das Chlorid-trihydrat vom Schmp. 87–89°, Zers.-P. 105°, erhalten. Ausb. 70% d. Th.



b) Man setzt Tris-[*p*-acetoxy-phenyl]-phosphin durch kurzes Erwärmen mit Methyljodid um. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung durch 1stdg. Kochen mit 2 *n* NaOH verseift. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Hitze erhält man beim Abkühlen Nadeln, die mehrmals aus 0.5 *n* HCl umkristallisiert werden. Schmp. 87–89°, Zers.-P. 105°.

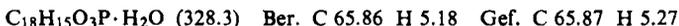
c) 1 g I wird in Wasserstoff-Atmosphäre mit 9 g Pyridin-hydrochlorid vermischt und im Metallbad auf 200–210° erhitzt. Nach 6 Stdn. löst man das erkaltete, feste Reaktionsprodukt in 3 *n* NaOH, äthert aus und säuert mit Salzsäure an. Das braune Produkt wird nach dem Abpressen auf Ton aus 0.5 *n* HCl umkristallisiert. Schmp. 87–89°, Zers.-P. 105°, Ausb. 80% d. Th.



Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin erhält man durch Umsetzung über die Grignard-Verbindung, wie bei der *p*-Verbindung beschrieben. Nach der Zersetzung braucht nur abfiltriert

zu werden, da die äther. Lösung nur unwesentliche Mengen enthält. Kristallisation aus Äthanol. Schmp. 203—204°. Ausb. 65—75% d. Th.

Tris-[o-hydroxy-phenyl]-phosphin-monohydrat wird über das Hydrojodid, übereinstimmend wie bei den *p*-Verbindungen, erhalten. Das Rohprodukt wird dreimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd bei Normaldruck getrocknet. Spieße vom Schmp. 182—183°.

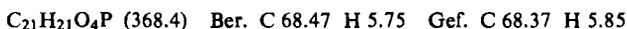


Tris-[o-hydroxy-phenyl]-methyl-phosphoniumjodid: a) Man erwärmt das vorstehende *Monohydrat* 10 Min. mit *Methyljodid*, läßt abdunsten und kristallisiert aus einer Mischung von 5 Vol. 57-proz. Jodwasserstoffsäure, 1 Vol. 60-proz. unterphosphoriger Säure und 20 Vol. Wasser um. Schmp. 297—299° (*Zers.*).

b) Man erwärmt 1 g *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* 5 Min. mit *Methyljodid*, dunstet ab und erhitzt im Anschluß daran mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure und 2 ccm unterphosphoriger Säure innerhalb von 25 Min. zum Sieden. Bereits nach 1 Stde. beginnt die gebildete Hydroxyverbindung auszufallen. Man läßt erkalten, verdünnt mit 15 ccm Wasser, saugt ab, löst in *n* NaOH, fällt mit Jodwasserstoffsäure aus und kristallisiert wie unter a) um. Schmp. 298—300° (*Zers.*).



Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphinoxyd: 6 g *I* in 200 ccm Aceton werden mit 2.5 g 30-proz. *Hydroperoxyd* versetzt. Nach 2 Stdn. dampft man das Aceton vorsichtig unter vermindertem Druck ab und wäscht den Rückstand mit reichlich Wasser. Nach der Kristallisation aus Toluol/Petroläther (1:3) Nadeln vom Schmp. 145° (*Lit.*⁴⁾: 143—144°). Gut lösl. in Äthanol, Benzol, Chloroform, Dioxan, unlösl. in Äther.



Tris-[p-hydroxy-phenyl]-phosphinoxyd: 0.5 g vorst. Oxyds werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure/unterphosphoriger Säure analog *I* entmethyliert. Nach dem Abkühlen auf 80° versetzt man mit 30 ccm Wasser, läßt stehen, löst den krist. Niederschlag in 0.5 *n* NaOH und fällt mit CO₂. Aus Wasser Nadeln vom Schmp. 278—280° (*Lit.*⁴⁾: 273—275°). Ausb. 90% d. Th.

