

## KURT ISSLEIB und GEORG HARZFELD

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XII<sup>1)</sup>**Zur Reaktion der Alkaliphosphide MePR<sub>2</sub>  
mit Chlor-phenylacetylen**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle

(Eingegangen am 13. Juli 1961)

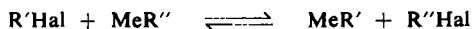
Die Metall-Halogen-Austauschreaktion zwischen Alkaliphosphiden MePR<sub>2</sub> und Chlor-phenylacetylen wird untersucht. Sie erfolgt im Falle der Alkaldicyclohexyl- und -diäthylphosphide im Ausmaß von 28 bzw. 20%, bleibt aber bei Verwendung der Alkali-diphenylphosphide aus. Die unterschiedliche Austauschreaktivität, die mit metallorganischen Verbindungen vergleichbar ist, berechtigt zu der Aussage, daß der nucleophile Charakter von „R<sub>2</sub>P-“, in folgender Richtung



abnimmt. Außerdem entstehen bei diesen Umsetzungen tertiäre Phosphine des Typs R<sub>2</sub>P-C:C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), die mit Schwefel die entsprechenden Sulfide liefern. An Hand der IR-Spektren wird für diese Verbindungen im Vergleich zu Phenylacetylen eine Verschiebung der C:C-Bande nach höheren Wellenzahlen festgestellt.

Eine vergleichende Betrachtung des Reaktionsverhaltens der Alkaliphosphide MePR<sub>2</sub> wie auch MePHR und metallorganischer Verbindungen besonders gegenüber Dihalogenalkanen<sup>2)</sup> und anderen reaktionsfähigen Halogen-Organoverbindungen<sup>3,4)</sup> läßt eine teilweise Analogie<sup>5)</sup> erkennen. Der hier bei beiden Verbindungsklassen u. a. auftretende Metall-Halogen-Austausch veranlaßte uns, diese Reaktion für Alkaliphosphide MePR<sub>2</sub> quantitativ zu untersuchen, um somit die Reaktivität von MePR<sub>2</sub> in die Reihe metallorganischer Verbindungen einzuordnen.

Bekanntlich sind für den Metall-Halogen-Austausch<sup>6)</sup>, der sich in Analogie zum Metall-Wasserstoff-Austausch<sup>3,7)</sup>, durch die allgemeine Reaktion



veranschaulichen läßt, zwei Faktoren von wesentlicher Bedeutung. So einmal die Positivierung des Halogenatoms und zum anderen der unterschiedliche nucleophile

1) XI. Mittel.: K. ISSLEIB und G. DÖLL, Chem. Ber. **94**, 2664 [1961].

2) G. WITTIG und G. HARBORTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 309 [1944]; K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959].

3) G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1476 [1941]; G. WITTIG, Angew. Chem. **66**, 10 [1954].

4) K. ISSLEIB und G. THOMAS, Chem. Ber. **93**, 803 [1960].

5) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959]; G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 184 [1951].

6) R. G. JONES und H. GILMAN, Org. Reactions *VI*, 339 [1951].

7) K. ZIEGLER, H. CRÖSSMANN, H. KLEINER und O. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **473**, 1 [1929]; K. ZIEGLER und K. BÄR, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 253 [1928].



leiten ließ<sup>12)</sup>. Bemerkenswerterweise waren die durch Auswägen von II gefundenen Werte größer als die durch Titration von VI ermittelten. Dies erklärt sich durch das nach Gl. (1) entstandene  $\text{MeC:CC}_6\text{H}_5$ , welches teilweise mit Chlor-phenylacetylen, entsprechend Gl. (4), das Diphenyl-diacetylen (V) bildet. Sowohl bei Verwendung von  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  als auch von  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  konnte etwa die gleiche Menge an V (3%) durch Destillation i. Vak. isoliert werden. Der durch Titration von VI ermittelte Wert für den Metall-Halogen-Austausch erhöht sich somit um 1.5%.

Es sei noch erwähnt, daß die mit 2 Moll.  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  und 1 Mol.  $\text{ClC:CC}_6\text{H}_5$  durchgeführte Umsetzung einen doppelt großen Metall-Halogen-Austausch<sup>9)</sup> zur Folge hatte.

Aus Alkaliphosphiden und Chlor-phenylacetylen entstanden außerdem nach Gl. (3) die entsprechenden Phenyläthynyl-phosphine. Unter Verwendung von  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  und  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  konnten so Phenyläthynyl-dicyclohexyl- (III) und -diphenylphosphin (IV) isoliert werden. Es gelang nicht, das bei analoger Umsetzung von  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  im Reaktionsgemisch vorhandene Phenyläthynyl-diäthylphosphin durch Destillation i. Vak. oder als entsprechendes Sulfid abzutrennen.

Erwartungsgemäß reagieren III und IV als tertiäre Phosphine mit Methyljodid unter Bildung der entsprechenden Phosphoniumsalze, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Zur Charakterisierung wurden aber mit Schwefel das Phenyläthynyl-dicyclohexyl- und das -diphenylphosphinsulfid dargestellt. Orientierende Versuche zeigten, daß beispielsweise auch III mit  $\text{NiBr}_2$  eine rotbraune Komplexverbindung (Atomverhältnis Ni:P = 1:2) vom Schmp. 173° bildete<sup>13)</sup>.

Die IR-Spektren von III, IV und ihrer Sulfide lassen erkennen, daß die Valenzschwingungsbande der C...C-Dreifachbindung im Vergleich zu VI wie auch beim Chlor-, Brom- und Diäthylamino-phenylacetylen<sup>14)</sup> nach höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Nach all dem ist für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$  gegenüber Chlor-phenylacetylen die Phosphor—Metall-Bindung maßgebend. Sie scheint in den Alkali-diphenylphosphiden stabiler, d. h. energieärmer und somit — bedingt durch die elektrophilen Phenylgruppen — polarisierter als in den Alkali-dicyclohexyl- bzw. -diäthylphosphiden zu sein. Da für die Alkali-diphenylphosphide ein Metall-Halogen-Austausch nicht festgestellt werden konnte, muß der Rest  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ - gegenüber  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:C}$ - nucleophiler sein, so daß in energetisch begünstigter Reaktion IV entsteht. Hingegen ist für  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  mit einem Austausch von etwa 28% zu folgern, daß die Bindung des Metallkations an den Rest  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}$ - zu 72% und an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:C}$ - nur zu 28% n. Gl. (1) begünstigt ist. Das Entstehen von  $\text{MeC:CC}_6\text{H}_5$  nach Gl. (1) wird außerdem durch die Tatsache, daß das Halogenkation vom Rest  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}$ - leichter Elektronen zur Auffüllung seiner Oktettlücke erhält als vergleichsweise vom  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -, gefördert. Daneben wird aber auch das Halogen des Chlor-

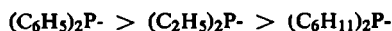
<sup>12)</sup> Entsprechende Versuche für  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  verliefen ergebnislos, da bei der Destillation i. Vak. infolge Zersetzung der Reaktionspartner eine quantitative Bestimmung des Tetraäthyl-diphosphins nicht möglich war.

<sup>13)</sup> Näheres wird an anderer Stelle beschrieben werden.

<sup>14)</sup> S. WOLF und K. KOWITT, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 [1960].

phenylacetylen als Anion abgespalten, was die Bildung von III erklärt. Die Deutung des Reaktionsverhaltens für  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ist analog<sup>15)</sup>.

Somit nimmt der nucleophile Charakter der Phosphidreste  $\text{R}_2\text{P}^-$  in folgender Reihe ab:



Der Metall-Halogen-Austausch der Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$  ist mit dem metallorganischer Verbindungen, nicht aber mit dem der Grignard-Reagenzien vergleichbar. Während für die ersten beiden Verbindungsklassen durch erhöhte Mesomeriemöglichkeit der organischen Reste ein Ausbleiben bzw. Absinken des Metall-Halogen-Austausches auftritt, beobachtet man bei Grignard-Reagenzien eine entgegengesetzte Richtung<sup>9)</sup>.

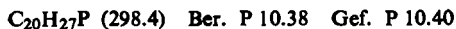
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Umsetzung von $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ mit Chlor-phenylacetylen (I)

a) *Metall-Halogen-Austausch*: Der auf  $-75^\circ$  gekühlten Suspension von 6 g  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  in 150 ccm Äther läßt man unter Rühren langsam 4 g Chlor-phenylacetylen in 50 ccm Äther zutropfen. Nach 8 Stdn. Reaktionsdauer werden dem Gemisch 50 ccm sauerstoffreies Wasser zugefügt, wobei das braune Reaktionsprodukt sofort farblos wird. Man erwärmt auf Raumtemperatur, filtriert *Tetracyclohexyldiphosphin* (II) ab und versetzt die abgetrennte Ätherlösung mit 10 g  $\text{CH}_3\text{J}$ , worauf sich die phosphorhaltigen Reaktionsprodukte als Phosphoniumsalze ölig abscheiden. Der Äther wird dekantiert, nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und dann zur Entfernung von  $\text{CH}_3\text{J}$  3 Stdn. mit 100 ccm  $n/50$  NaOH gerührt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers über eine Vigreux-Kolonne bestimmt man im Rückstand *Phenylacetylen* (VI) titrimetrisch<sup>11)</sup>. IR: C:C  $4.74 \mu$  ( $2110/\text{cm}$ ). Austausch-Ausbeute errechnet sich aus 3.3 g II (aus Dioxan) zu 28.6% und aus 0.63 g (VI) (Verbrauch 8.1 ccm 1*n* NaOH) zu 27.1%, bezogen auf Chlor-phenylacetylen.

b) *Diphenyl-diacetylen* (V): Wie oben werden 20 g  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  mit 13.5 g Chlor-phenylacetylen in 200 ccm Äther umgesetzt. Nach Zersetzen mit Wasser und Abfiltrieren von II fügt man zur äther. Lösung 3 g Schwefel in 4 ccm Schwefelkohlenstoff. V wird durch Destillation i. Vak. gewonnen. Ausb. 0.4 g (3% d. Th.); Schmp.  $87^\circ$  aus Methanol<sup>16)</sup>.

c) *Phenyläthynyl-dicyclohexylphosphin* (III): Nach 1. a) wird das Reaktionsgemisch aus 18 g  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , 12 g Chlor-phenylacetylen und 150 ccm Äther mit 30 ccm Wasser zersetzt. Nach Filtrieren von II trocknet man die äther. Lösung mit Natriumsulfat und destilliert den Äther i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird mit 5 ccm Äthanol versetzt, wobei III in der Kälte langsam auskristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man III analysenrein. Ausb. 10.5 g (35% d. Th.); Schmp.  $74^\circ$ . III ist nur in Lösung oxydationsempfindlich und löst sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff und Äther, nicht aber in Wasser. IR: C:C  $4.60 \mu$  ( $2175/\text{cm}$ ).



d) *Phenyläthynyl-dicyclohexylphosphinsulfid*: 2 g III und 0.21 g Schwefel werden 15 Min. in 20 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhält man das Sulfid in nahezu quantitat. Ausb. mit

<sup>15)</sup> Auch in den metallorganischen Verbindungen ist bekanntlich die Reaktivität von der Metall-Kohlenstoff-Bindung als Folge der Beeinflussung durch den Organorest abhängig. Vgl. auch E. B. BAKER, J. chem. Physics **26**, 960 [1957].

<sup>16)</sup> A. F. HOLLEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 3080 [1887].

Schmp. 156°. Es löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. IR: C: C 4.60  $\mu$  (2175/cm).

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>PS (330.4) Ber. P 9.37 S 9.70 Gef. P 9.51 S 9.92

2. Umsetzung von NaP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Chlor-phenylacetylen

a) *Metall-Halogen-Austausch*: Analog 1. a) werden 4.5 g NaP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 1/2 Dioxan mit 4 g Chlor-phenylacetylen in 150 ccm Äther umgesetzt und danach 30 ccm Wasser sowie 10 g CH<sub>3</sub>J zugegeben. Nach 24 Stdn. haben sich die öligen Phosphoniumsalze abgeschieden. Der Äther wird dekantiert, mehrmals mit Wasser, *n*/<sub>50</sub> NaOH und nochmals mit Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Im Rückstand ermittelt man VI. Die Austausch-Ausbeute errechnet sich aus 0.58 g VI (Verbrauch 7.5 ccm 1 *n* NaOH) zu 19.4%.

Das aus 9.8 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH und 100 ccm äther. Phyllithium-Lösung (1 ccm = 83 mg) hergestellte LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wird wie üblich mit 13.7 g Chlor-phenylacetylen in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach Zersetzen mit 30 ccm Wasser und Zugabe von 15 g CH<sub>3</sub>J wird die Ätherphase wie zuvor aufgearbeitet. Die Austausch-Ausbeute errechnet sich aus 2.08 g VI (Verbrauch 20.4 ccm 1 *n* NaOH) zu 20%.

b) *Diphenyl-diacetylen (V)*: Nach 1. b) werden 18.7 g NaP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 1/2 Dioxan mit 16.4 g Chlor-phenylacetylen umgesetzt. Die äther. Lösung arbeitet man nach Zersetzen mit Wasser und Zugabe von 4 g Schwefel in 6 ccm Schwefelkohlenstoff zu V auf. Ausb. 0.5 g (3% d. Th.); Schmp. 87°<sup>16)</sup>.

c) *Phenyläthynyl-diäthylphosphin*: Wiederholte Versuche, aus den Reaktionsansätzen von NaP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 1/2 Dioxan bzw. LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Chlor-phenylacetylen, die nach Zersetzen mit Wasser Tetraäthylphosphin, V, VI und Phenyläthynyl-diäthylphosphin enthalten, die Komponenten durch Destillation i. Vak. zu trennen, schlugen infolge Zersetzung fehl.

3. Umsetzung von LiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. NaP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Chlor-phenylacetylen

a) *Metall-Halogen-Austausch*: Entspr. 1. a) werden 14.1 g LiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> — hergestellt aus 13.6 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH und 104 ccm Phyllithium-Lösung (1 ccm = 63 mg) — mit 9.9 g Chlor-phenylacetylen in 50 ccm Äther umgesetzt und 50 ccm Wasser zugegeben. In üblicher Weise wird die Ätherphase nach Zugabe von 15 g CH<sub>3</sub>J aufgearbeitet. VI ist im Ätherrückstand nicht enthalten.

b) *Phenyläthynyl-diphenylphosphin (IV)*: Die auf -75° abgekühlte Lösung von LiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> — hergestellt aus 16 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH und 110 ccm Phyllithium-Lösung (1 ccm = 63 mg) — wird wie oben mit 11.4 g Chlor-phenylacetylen in 40 ccm Äther versetzt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wird die Ätherphase abgetrennt, i. Vak. eingeengt und der hellrote, ölige Rückstand aus 5 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 12 g (50% d. Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 44°. Auch aus 13.8 g NaP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 1 Dioxan und 8.8 g Chlor-phenylacetylen erhält man nach Aufarbeitung 9.2 g (50% d. Th.) IV<sup>17)</sup>. IV besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie III. IR: C: C 4.63  $\mu$  (2160/cm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>P (286.3) Ber. P 10.82 Gef. P 10.80

c) *Phenyläthynyl-diphenylphosphinsulfid*: Wie bei 1. d) erhält man aus 4 g IV und 0.4 g Schwefel in Benzol nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Methanol das Sulfid vom Schmp. 111.5° in quantitat. Ausb. Es besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das aus III bereitete Sulfid. IR: C: C 4.60  $\mu$  (2175/cm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>PS (318.3) Ber. P 9.73 S 10.07 Gef. P 9.90 S 10.19

4. Umsetzung von 2 Moll. LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> mit 1 Mol. Chlor-phenylacetylen: Analog 1. a) erhält man aus 17.5 g LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und 5.9 g Chlor-phenylacetylen in 200 ccm Äther nach Zersetzen mit 30 ccm Wasser 10 g II (aus Dioxan), was einer Austausch-Ausbeute von 58% entspricht.

<sup>17)</sup> Unter Verwendung von KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 2 Dioxan resultiert etwa die gleiche Menge IV.