

HELLMUTH SCHINDLBAUER, LEOPOLD GOLSER
und VOLKMAR HILZENS AUER

Über die Spaltung von Dioxan als Nebenreaktion der Diphenyl-
phosphindarstellung

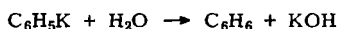
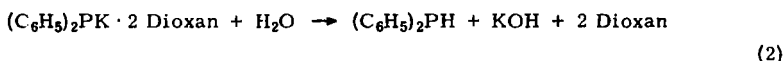
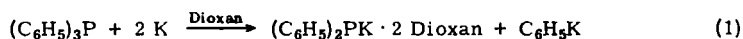
Aus dem Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Dezember 1963)

Bei Abänderung der Reaktionsbedingungen zur Spaltung von Triphenylphosphin mit Kalium in Dioxan wird Äthylen-bis-diphenylphosphin als Nebenprodukt erhalten. Die gleiche Verbindung wird auch aus Hydroxymethyldiphenylphosphin und Dibromäthan hergestellt. Der mögliche Reaktionsablauf, der unter Spaltung des Dioxans zur Bildung des Bisphosphins führt, wird diskutiert. Gleichzeitig ist damit eine bequeme Methode zur Darstellung dieser Verbindung gegeben.

Nachdem G. WITTENBERG und H. GILMAN¹⁾ die Spaltung von Triphenylphosphin mit Lithium in Tetrahydrofuran zu Diphenylphosphin beschrieben und K. ISSLEIB und Mitarbb.^{2,3)} diese Reaktion mit Kalium in Dioxan ausgearbeitet hatten, bedienen wir uns dieser Methode in größerem Maßstab zur Darstellung des Diphenylphosphins. Dabei konnten wir beobachten, daß bei Änderung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute an Diphenylphosphin absinkt, dafür aber in größerer Menge ein festes Nebenprodukt auftritt.

Der Ablauf der Hauptreaktion kann durch die Bruttogleichung (1)²⁾ beschrieben werden; die anschließende Aufarbeitung mit Wasser führt in rund 70-proz. Ausbeute zum Diphenylphosphin (2).



Wurde die Konzentration an Triphenylphosphin erhöht und längere Zeit erhitzt, dann wurde bei der Aufarbeitung neben weniger Diphenylphosphin eine größere Menge eines festen Rückstandes erhalten, der kein Triphenylphosphin war.

Von den möglichen Nebenreaktionen kann die Bildung von Tetraphenylbiphosphin ausgeschlossen werden, da diese eventuell gebildete Substanz durch überschüssiges Kalium wieder gespalten wird. Der Gedanke, daß das Dioxan unter Ringöffnung in die Nebenreaktion miteinbezogen wird, lag daher nahe. Von den bekannten

¹⁾ J. org. Chemistry **23**, 1063 [1958].

²⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959].

³⁾ K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **14b**, 349 [1959].

Spaltungsreaktionen des Dioxans sind hier nur die gleichzeitige Einwirkung von Tritylnatrium und Triphenylaluminium unter Bildung von [2-Hydroxy-äthyl]-[3.3.3-triphenyl-propyl]-äther⁴⁾ und die Spaltung des Dioxans durch Butyllithium in Petrol-äther⁵⁾ interessant.

Auf Grund der Analysenwerte und des IR-Spektrums mußte es sich bei dem von uns erhaltenen Nebenprodukt um Äthylen-bis-diphenylphosphin (I) handeln. Die Banden (cm^{-1}) wurden folgendermaßen zugeordnet (KBr-Preßling):

3080	m*)	aromat. C—H-Valenzschwingung	1440	st	ebene Ringdeformation bei Bindung an ein schweres Heteroatom ⁶⁾	
2970	}	s	aliph. C—H-Valenzschwingung	1100	} m	Ringschwingungen
2935				1000		
1600	m	aromat. Ringschwingung	752	} st	nichtebene CH-Deformationsschwingungen bei Monosubstitution der Aromaten	
1475	st	C—H-Deformationsschwingung der Methylengruppe	697			

In dem aus I hergestellten Äthylen-bis-diphenylphosphin-dioxyd tritt außerdem noch die P=O-Bande bei 1190/cm auf und im Bereich von 715–730/cm im Bis-phosphindioxyd und -disulfid die Bande, die dem 4. Liganden am Phosphor entspricht⁶⁾.

Tab. 1. Schmelzpunkte von Äthylen-bis-diphenylphosphin (I) und daraus hergestellten Derivaten

	eigene Werte	Literaturwerte		
		l. c.7)	l. c.8)	l. c.9)
Äthylen-bis-diphenylphosphin	142–143°	159–161°	143–144°	
Äthylen-bis-diphenylphosphin-dioxyd	269–270°	252–254°		269–270°
Äthylen-bis-diphenylphosphin-disulfid	229–231°	196–198°		
Di-Phosphoniumsalz mit CH_3J	292–296° (Zers.)			
Di-Phosphonium-dipikrat	205°			

Wie Tab. 1 zeigt, stimmen die Schmelzpunkte der von uns erhaltenen Verbindungen mit den Werten von ISSLEIB und MÜLLER⁷⁾ nur sehr angenähert, aber gut mit denen der anderen Autoren überein.

Da die Nacharbeitung der Methode⁷⁾ nach Gleichung (3) keinen Erfolg brachte, sondern hauptsächlich Diphenylbromphosphin ergab, das nach Hydrolyse und Oxydation Diphenylphosphinsäure lieferte, haben wir einen neuen Syntheseweg für das Äthylen-bis-diphenylphosphin gesucht. Sek. Phosphine reagieren mit Formaldehyd unter Bildung des entsprechenden Hydroxymethylphosphins¹⁰⁾ (4). Dieses

*) Intensitäten: s = schwach, m = mittel, st = stark.

4) G. WITTIG und G. KOLB, Chem. Ber. 93, 1469 [1960].

5) H. GILMAN, A. H. HAUBEIN und H. HARTZFELD, J. org. Chemistry 19, 1034 [1954].

6) L. A. HARRAH, M. T. RYAN und C. TAMBORSKI, Spectrochim. Acta [London] 18, 21 [1962].

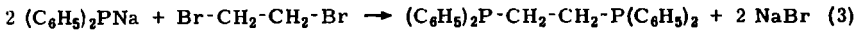
7) K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 3175 [1959].

8) W. HEWERTSON und H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490.

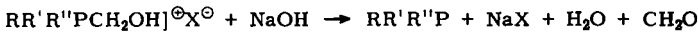
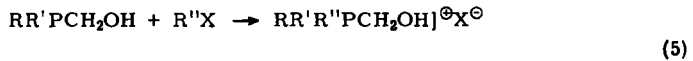
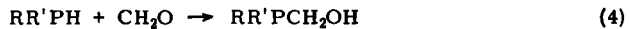
9) M. J. KABACHNIK, T. YA. MEDVED, YU. M. POLIKARPOV und U. S. YUDINA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdil. Khim. Nauk 1961, 2029, C. A. 56, 11609 [1962].

10) E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. (CH. WALLING), Amer. Pat. 2 437 795 [1948], C. A. 42, 4198^h [1948].

vermag wie fast alle Phosphine mit Alkylhalogeniden Phosphoniumsalze zu bilden, die mit wäßriger Natronlauge zum entsprechenden Phosphin weiterreagieren (5).



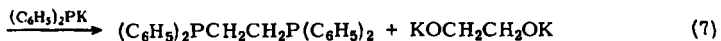
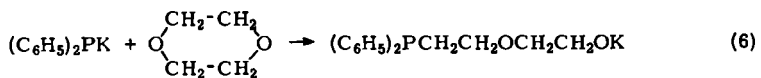
I



Es lag auf der Hand, diese Umsetzungen für die Synthese des ditertiären Phosphins I zu verwenden. Tatsächlich gelang es, in rund 20-proz. Ausbeute das Äthylen-bis-diphenylphosphin mit dem gleichen Schmelzpunkt wie das Dioxanspaltungsprodukt darzustellen und somit dessen Konstitution zu erhärten, da außerdem der Mischschmelzpunkt keine Depression ergab und auch die IR-Spektren übereinstimmten.

Bei der Entstehung von I aus Dioxan erfolgt die Spaltung des Dioxanmoleküls sicher zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom. Demnach erscheint ein Angriff des Diphenylphosphinkaliums auf das Dioxan nach Reaktion (6) wahrscheinlich.

Die Reaktion würde sich mit einem zweiten Molekül Diphenylphosphinkalium unter Bildung des Phosphins $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und von Dikaliumglykolat fortsetzen (7). Aus der Hydrolyse des letzteren muß Glykol entstehen.



Die zweite Reaktionsstufe müßte sehr rasch ablaufen, da im Reaktionsgemisch kein $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ nachzuweisen war. Tatsächlich aber konnte nach Feinfraktionierung gaschromatographisch Glykol nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu dieser Deutung des Reaktionsablaufes steht das Ergebnis eines Versuches, die Dioxanspaltung durch Diphenylphosphinkalium (hergestellt aus Diphenylphosphin und Kalium) allein zu bewirken. Unter denselben Bedingungen wie bei der Triphenylphosphinspaltung trat keinerlei Reaktion ein.

Ein weiteres mögliches Angriffsagens wäre noch das bei der Reaktion entstehende Phenylkalium, das sich nach ISSLEIB und FRÖHLICH³⁾ bei den hohen Reaktionstemperaturen mit Dioxan vollständig umsetzen soll, da sie nach Einleiten von CO_2 in die Reaktionslösung keine Benzoesäure erhielten. Nach unseren Versuchen jedoch konnten nach Hydrolyse der Reaktionsmischung beträchtliche Mengen Benzol isoliert werden, so daß diese Möglichkeit unwahrscheinlich ist. Aus Tab. 2 ist der Zusammenhang zwischen Konzentration an Triphenylphosphin, Reaktionszeit und Ausbeute an Äthylenbisphosphin klar ersichtlich.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Umsetzung von jeweils 50 g Triphenylphosphin mit Kalium bei rund 100°

Versuch	Dioxan (ccm)	Konzentration (Mol/l)	Molverhältnis (C ₆ H ₅) ₃ P:K	Reaktionszeit (Stdn.)	Äthylenbisphosphin Ausb. (% d. Th.)
1	400	0.478	1:2.54	5.5	2.4
2	300	0.637	1:2.14	1.5	12.1
3	310	0.616	1:2.54	5.0	39.2
4	250	0.762	1:2.54	8.0	43.0
5	400	0.478	1:5.00 ^{a)}	8.0	17.6

^{a)} Kalium-Natrium-Legierung (68 Atom-% Kalium).

Herrn Prof. Dr. H. ZORN danken wir aufrichtig für die Ermöglichung dieser Arbeit und sein förderndes Interesse. Den FARBERWERKEN HOECHST AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Äthylen-bis-diphenylphosphin (I) (Versuch 4 in Tab. 2): In eine Lösung von 50.0 g *Triphenylphosphin* in 250 ccm Dioxan wurden 19 g *Kalium* eingetragen. Unter gutem Rühren wurde das Gemisch 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen zersetzte man die rotgefärbte Reaktionsmischung langsam mit 50 ccm Wasser, drückte die organische Phase mit Stickstoff in einen Kolben über und destillierte über eine Vigreux-Kolonne das Lösungsmittel bei 80 Torr ab. Bei 150–151°/13 Torr ging *Diphenylphosphin* über. Der Destillationsrückstand wurde aus wenig Methanol umkristallisiert, Ausb. 16.2 g (43.0% d. Th.) *I*, Schmp. 142–143°.

C₂₆H₂₄P₂ (398.5) Ber. C 78.4 H 6.34 P 15.57

Gef. C 77.7 H 6.08 P 16.25 Mol.-Gew. 387 (kryoskop. in Benzol)

Die anderen Versuche der Tab. 2 wurden analog durchgeführt.

Darstellung von I über Hydroxymethyldiphenylphosphin: Ein Gemisch von 6.0 g (0.20 Mol) *Paraformaldehyd* und 37.2 g (0.20 Mol) *Diphenylphosphin* wurde langsam erwärmt. Bei 120° war der Aldehyd vollständig gelöst. Die Mischung wurde noch 3 Stdn. auf 110–120° gehalten. Nach dem Abkühlen gab man 18.8 g (0.10 Mol) *1.2-Dibrom-äthan* in 50 ccm Isopropylalkohol zu und kochte 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein sirupartiger, farbloser Rückstand, der mehrmals mit warmem Wasser ausgelaugt wurde. Die wäbr. Lösung neutralisierte man mit Natronlauge gegen Phenolphthalein und zog den entstandenen farblosen Niederschlag mit Benzol aus. Nach Abdestillieren des Benzols wurde *I* aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 142–143°, Ausb. 8.5 g (21.3% d. Th.). *I* ist in Lösung und in der Hitze sauerstoffempfindlich. Die Versuche wurden unter Reinstickstoff ausgeführt.

Derivate von I

Äthylen-bis-diphenylphosphin-dioxyd: Zu einer Aufschlammung von 1.50 g *I* in 15 ccm Eisessig wurden 0.95 g *Wasserstoffperoxyd* (30-proz.) gefügt, wobei das gebildete *Bisphosphin-dioxyd* in Lösung ging. Nach 1stdg. Erhitzen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Äthanol (2:1) 2mal umkristallisiert. Schmp. 270°, Ausb. 1.10 g (67.9% d. Th.).

Äthylen-bis-diphenylphosphin-disulfid: Eine Lösung von 1.00 g *I* in 50 ccm Benzol, versetzt mit 0.20 g Schwefel, wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 3mal aus Chloroform/Petroläther (1:1) umkristallisiert. Schmp. 229–231°, Ausb. 0.82 g (70.8% d. Th.).

Di-Phosphoniumsalz mit Methyljodid: Eine Lösung von 1.70 g *I* in 120 ccm absol. Äther wurde nach Zugabe von 3.00 g Methyljodid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde 2mal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 290–298° (Zers.), Ausb. 1.35 g (46.4% d. Th.).

Di-Phosphonium-dipikrat: Nach der früher beschriebenen Methode¹¹⁾ wurde aus vorstehendem Phosphoniumjodid ein Dipikrat hergestellt. Schmp. 205°. Die spektroskopische Ermittlung des Molekulargewichtes ergab für das Kation 412.

¹¹⁾ H. SCHINDLBAUER, Chem. Ber. 96, 2109 [1963].