

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

98. Jahrg. Nr. 8

S. 2431–2764

HERMANN ZORN, HELLMUTH SCHINDLBAUER
und HELMUTH HAGEN

Umsetzung von Alkalimetallphosphiden mit Salzen aromatischer Sulfonsäuren, I

Eine neue Synthese für tertiäre und ditertiäre Phosphine

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

(Eingegangen am 25. Januar 1965)

Als neuer Syntheseweg für die Darstellung aromatischer Phosphine wird die Umsetzung von Alkaliphosphiden mit Salzen aromatischer Sulfonsäuren beschrieben, wobei die Sulfonatgruppe durch den Phosphidrest ersetzt wird und ein tertiäres Phosphin neben einem Alkalisulfit entsteht. Die Umsetzung ist stark vom Lösungsmittel abhängig und hauptsächlich zur Darstellung tertiärer Phosphine mit mindestens einer aromatischen Gruppe oder von Diphosphinen mit aromatischen Brückengliedern geeignet. Die IR-Spektren werden diskutiert.

Tertiäre Phosphine und Oligophosphine wurden bisher hauptsächlich aus Alkalimetallphosphiden und Alkyl- bzw. Arylhalogeniden hergestellt. Diese beim Einbau einfacher Aromaten in das Phosphin gut brauchbare Methode¹⁾ wird aber bei komplizierten Aromaten schwierig, da die Darstellung reiner Isomere besonders von mehrfach halogenierten Aromaten oft nur auf zeitraubenden Umwegen gelingt. Es war daher naheliegend, die Substitution der leicht einführbaren Sulfonatgruppe durch die Dialkyl- oder Diarylphosphingruppe zu versuchen.

Tatsächlich gelang uns die Umsetzung



eines Alkalimetallphosphids (Me = Alkalimetall, R = Alkyl oder Aryl, Ar = Aryl) mit einem arylsulfonsauren Salz unter Bildung eines tertiären Phosphins in guten Ausbeuten. Diese Möglichkeit gestattet nunmehr die Synthese bisher nicht oder nur

¹⁾ H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Mh. Chem. **95**, 422 (1964).

schwer darstellbarer Phosphine. Sie ist außerdem einfach und ermöglicht wegen der Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen auch die billige Herstellung tertiärer und ditertiärer Phosphine. Die Darstellung der Alkalimetallphosphide erfolgte meist aus dem Chlor-diphenyl-phosphin²⁾.

Der Reaktionsablauf wird außer vom Charakter des Phosphids in besonderem Maße von der Art des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur beeinflusst. Diese Bedingungen wurden an den Natriumsalzen der Naphthalinmono- und -disulfonsäuren untersucht (Tab. 1).

Tab. 1. Darstellung von Diphenyl- α -naphthyl-phosphin aus α -Naphthalinsulfonat und Alkalimetallphosphiden

Phosphid	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit (Stdn.)	% Ausb.
(C ₆ H ₅) ₂ PLi	Dibutyläther	140°	20	51
(C ₆ H ₅) ₂ PK	Dibutyläther	140°	20	58
(C ₆ H ₅) ₂ PK	Tetrahydrofuran	65°	30	45
(C ₆ H ₅) ₂ PK	β , β' -Diäthoxy-diäthyläther	180°	3	75

Die ersten beiden Versuche der Tab. 1 zeigen, daß zwischen dem Lithium- und Kaliumphosphid nur wenig Unterschied in der Ausbeute festzustellen ist. Das beste Ergebnis bei kürzester Reaktionszeit wurde mit β , β' -Diäthoxy-diäthyläther bei 180° erzielt. Ähnliches gilt für die Reaktion des β -Naphthalinsulfonates. Während die Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid in Dibutyläther bei 140° nach 20 Stunden 27% Diphenyl- β -naphthyl-phosphin ergab, resultierten in β , β' -Diäthoxy-diäthyläther während 3 Stunden bei 180° 68% des tertiären Phosphins. Zur Darstellung ditertiärer Naphthylendiphosphine müssen etwas energischere Bedingungen angewendet werden, doch können bei Verwendung der Diglykoläther praktisch quantitative Umsetzungen erreicht werden.

Der starke Einfluß des Lösungsmittels auf die Umsetzung ist am besten aus Tab. 2 ersichtlich, wo die Umsetzungen des Kaliumdiphenylphosphids mit Naphthylen-(1.5)-disulfonat zusammengestellt sind. Der große Einfluß des Diäthylenglykol-diäthyläthers auf die Umsetzung beruht wahrscheinlich auf der stärkeren Solvatisierung des

Tab. 2. Darstellung von Naphthylen-(1.5)-bis-diphenylphosphin durch Umsetzung von Naphthylen-(1.5)-disulfonat mit Kaliumdiphenylphosphid

Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit (Stdn.)	% Ausb.
Dibutyläther	140°	18	5
Decalin	175°	24	9
Tetrahydrofuran	67°	45	31
Glykoläther	185°	3	88

²⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

Kations, vgl. dazu l. c.³⁾ Die Anthracensulfonate zeigen gegenüber den Naphthalinverbindungen eine so erhöhte Reaktionsfähigkeit, daß diese Umsetzungen auch in Tetrahydrofuran in wenigen Stunden beendet sind. Die Darstellung des 1-Diphenylphosphino-anthracens gelang bei 67° innerhalb von 5 Stunden mit 77-proz. und des 2-Diphenylphosphino-anthracens mit 68-proz. Ausbeute. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode wird durch weitere Versuche unterstrichen. So konnte aus Kaliumbutyl-hexadecyl-phosphid und α -naphthalinsulfonsaurem Natrium ein gemischt aliphatisch-aromatisches Phosphin erhalten werden. Die Reaktion mit dem Sulfonat verlief hier sogar in Tetrahydrofuran exotherm und praktisch quantitativ. Eine ähnliche Umsetzung gelang mit dem gemischt aromatisch-aliphatischen Kalium-isobutyl-*p*-tolyl-phosphid. Ferner ergab die Reaktion von 1.3-benzoldisulfonsaurem Natrium mit Kaliumdiphenylphosphid in β,β' -Diäthoxy-diäthyläther bei 125° innerhalb von 3 Stunden 69% Phenylen-(1.3)-bis-diphenylphosphin. Die nach dieser Methode dargestellten Phosphine sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Die dargestellten Phosphine und ihre Kennzahlen

Phosphin	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			P	C	H	
Diphenyl- α -naphthylphosphin	124°	C ₂₂ H ₁₇ P (312.4)	Ber.	9.95	84.6	5.45
			Gef.	9.85	84.2	5.41
Diphenyl- β -naphthylphosphin	118–119°	C ₂₂ H ₁₇ P (312.4)	Ber.	9.95	84.6	5.45
			Gef.	9.85	84.2	5.40
Naphthylen-(1.5)-bis-diphenylphosphin	261°	C ₃₄ H ₂₆ P ₂ (496.5)	Ber.	12.45	82.3	5.24
			Gef.	12.35	81.8	5.36
Naphthylen-(2.6)-bis-diphenylphosphin	221°	C ₃₄ H ₂₆ P ₂ (496.5)	Ber.	12.45	82.3	5.24
			Gef.	12.30	81.7	5.30
Naphthylen-(2.7)-bis-diphenylphosphin	141°	C ₃₄ H ₂₆ P ₂ (496.5)	Ber.	12.45	82.3	5.24
			Gef.	12.40	81.6	5.20
1-Diphenylphosphino-anthracen	195–196°	C ₂₆ H ₁₉ P (362.4)	Ber.	8.55	86.2	5.25
			Gef.	8.45	86.1	5.35
2-Diphenylphosphino-anthracen	164°	C ₂₆ H ₁₉ P (362.4)	Ber.	8.55	86.2	5.25
			Gef.	8.50	85.9	5.38
1.5-Bis-diphenylphosphino-anthracen	326°	C ₃₈ H ₂₈ P ₂ (546.6)	Ber.	11.40	83.5	5.13
			Gef.	11.30	83.0	5.09
Phenylen-(1.3)-bis-diphenylphosphin	— *)	C ₃₀ H ₂₄ P ₂ (446.5)	Ber.	13.9	80.68	5.38
			Gef.	14.1	80.05	5.31
Butyl-hexadecyl- α -naphthylphosphin	—	C ₃₀ H ₄₉ P (440.3)	Ber.	7.05	81.9	11.12
			Gef.	6.81	82.5	11.26
2-[Isobutyl- <i>p</i> -tolylphosphino]-anthracen	—	C ₂₅ H ₂₅ P (356.3)	Ber.	8.71	84.3	7.03
			Gef.	8.56	85.1	7.26

*) Die Charakterisierung d. Verb. erfolgte über das Diphosponiumsals mit Methyljodid, Schmp. 199–200°.

Da bei all diesen Umsetzungen nie eine Isomerisierung beobachtet wurde, ist ein Arinmechanismus auszuschließen. Bei den aliphatischen Phosphiden bedingt der positive Induktionseffekt der Alkylgruppen eine erhöhte Nucleophilie des Phosphid-Anions und damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit.

3) H. D. Zook und T. J. Russo, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1285 (1960).

Alle dargestellten aromatischen Phosphine sind gegen Luftsauerstoff bemerkenswert stabil. Von den meisten Verbindungen wurden die entsprechenden Phosphinoxyde entweder durch Oxydation mit H_2O_2 oder durch hydrolytische Spaltung der Dibromphosphorane hergestellt. Ihre Schmelzpunkte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Schmelzpunkte der dargestellten Phosphinoxyde

<i>p</i> -Phenylen-bis-diphenylphosphinoxyd	298–300°
Diphenyl- α -naphthyl-phosphinoxyd	178–179°
Naphthylen-(1.4)-bis-diphenylphosphinoxyd	282–284°
Naphthylen-(1.5)-bis-diphenylphosphinoxyd	>330°
Naphthylen-(2.6)-bis-diphenylphosphinoxyd	276–277°
Naphthylen-(2.7)-bis-diphenylphosphinoxyd	121–122°
1-Diphenylphosphinyl-anthracen	235°
2-Diphenylphosphinyl-anthracen	206–207°
1.5-Bis-diphenylphosphinyl-anthracen	>350°

Die hier beschriebenen Phosphine sind im allgemeinen schlecht löslich, am besten noch in Benzol und Äthern, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan.

Mit der Untersuchung weiterer Anwendungen dieser Reaktion sind wir beschäftigt.






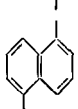





INFRAROTSPEKTREN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Die Diphenylphosphinogruppe der untersuchten Phosphine zeigt drei starke Absorptionsbereiche im NaCl-Bereich, zwischen 1433 und 1442, bei 742–748 und bei 694–698/cm. Die erste Bande findet sich in allen Verbindungen, die eine Phenyl-Phosphor-Bindung enthalten und ist wahrscheinlich eine Ring-Deformationsschwingung, die durch die Bindung des Phenylrestes an ein schwereres Atom ermöglicht wird⁴⁾. Die Banden um 750 und 700/cm sind charakteristisch für monosubstituierte Benzolderivate. Dabei handelt es sich bekanntlich um die C–H-Deformationsschwingung aus der Ebene und um eine nichtebene C–C-Deformationsschwingung des Ringgerüsts. Außerdem treten im KBr-Bereich noch zwei charakteristische Banden um 490–520/cm auf, bei denen es sich ebenfalls um Ringschwingungen handeln dürfte. Für die Diphenylphosphinylgruppe sind folgende Banden charakteristisch: 1440 bis 1444, 1178–1200, 1118–1122, 1100–1108, 752–760, 723–727 und 697–710/cm. Neu gegenüber den Schwingungen der Diphenylphosphinogruppe ist die P–O-Valenzschwingung um 1190/cm; die starke Absorption von 1100–1108/cm entspricht nach l. c.⁴⁾ einer aktivierten C–H-Deformationsschwingung in der Ebene. Die Bande bei 723–727/cm wurde bisher bei einer Reihe von Triphenylphosphoniumsalzen, Phosphoranen und im Triphenylphosphinoxyd beobachtet und kann als charakteristisch für vierbindige Phosphorverbindungen, die Phenylreste enthalten, angesehen werden. Vermutlich ist auch diese Absorption als eine substituentenaktivierte Phenylschwingung zu deuten. Bei den Phosphinoxyden tritt im KBr-Bereich eine zusätzliche, starke Absorption bei 550/cm auf, die auch bei allen anderen bisher untersuchten Phosphinoxyden zu finden ist, während sie in Phosphoniumsalzen und Phosphinsulfiden fehlt. Unseres Wissens hat noch niemand auf diese Bande hingewiesen.

⁴⁾ G. Witschard und C. E. Griffin, Spectrochim. Acta [London] 19, 1905 (1963).

Die Bestimmung des Substitutionstyps mit Hilfe der C—H-Deformationsschwingungen aus der Ebene, die auch an mehrkernigen Aromaten möglich ist, gelingt auch an den hier untersuchten Phosphinen und Phosphinoxyden mit den der Literatur

Tab. 5. Charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) des substituierten Restes

Rest	Diphenylphosphino-				Diphenylphosphinyl-			
	1 H	2 H	3 H	4 H	1 H	2 H	3 H	4 H
		820				840		
	890		790		--		800	
			797	746			802 (782)	756
	897	859		743				
		840		760		840		760
			793				801	
	901	827			893	818		
	916	847			924	853		
	883		791	754	885		789	752
	898	876		752	898	869		751
	875		788		846		796	

entnommenen Angaben⁵⁾ gut. In Tab. 5 sind die Bandenlagen der C—H-Deformationsschwingungen für den aromatischen Kern in Abhängigkeit von der Zahl der benachbarten Wasserstoffatome zusammengestellt. Die Übereinstimmung der beobachteten Absorptionsfrequenzen mit den hauptsächlich an methylsubstituierten Verbindungen gewonnenen Literaturwerten ist gut. Somit ist diese Methode ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Bestimmung des Substituententyps auch an aromatischen Phosphinen und deren Derivaten.

⁵⁾ M. P. Groenewege, Spectrochim. Acta [London] 11, 579 (1957); L. R. Werner und Mitarbb., Austral. J. Chem. 8, 346 (1955).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt.

Diphenyl- α -naphthyl-phosphin

a) In eine Suspension von 100 mMol *Lithiumdiphenylphosphid* (aus Diphenylphosphin und Butyllithium) in 300 ccm trockenem Dibutyläther wurden bei Raumtemperatur 23.1 g (100 mMol) scharf getrocknetes *α -naphthalinsulfonsaures Natrium* eingebracht und das Reaktionsgemisch anschließend 20 Stdn. unter kräftigem Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 200 ccm Wasser versetzt, die äther. Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach Behandeln des breiigen Rückstandes mit Methanol auf dem Wasserbad resultierten 16 g (51%) des *Phosphins*, Schmp. 124°.

b) 18.6 g (100 mMol) *Diphenylphosphin* wurden in 300 ccm trockenem Dibutyläther mit 4.0 g (100 mg-Atom) *Kalium* metalliert, das Gemisch mit 23.1 g *α -naphthalinsulfonsaurem Natrium* versetzt, 20 Stdn. auf 140° erhitzt und das Gemisch wie oben aufgearbeitet. Ausb. 58%.

c) 7.8 g *Kalium* wurden bei 65° in 300 ccm absol. *Tetrahydrofuran* mit einem Vibrator dispergiert und 21.5 g *Chlor-diphenyl-phosphin* zugetropft. Nach einer Stde. bei 65° wurden 23 g scharf getrocknetes *α -naphthalinsulfonsaures Natrium* zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse mit wenig Wasser wurde die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach der Reinigung mit Äthanol Ausb. 14 g (45%).

d) Wie unter c) wurden 21.6 g (100 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin* in 250 ccm β , β '-Diäthoxy-diäthyläther metalliert, in die tiefrote Lösung 23 g trockenes *Natrium- α -naphthalinsulfonat* eingetragen und die Temperatur auf 180° gesteigert. Nach 3 Stdn. war das Reaktionsgemisch hell, es wurde mit 100 ccm Wasser hydrolysiert, die äther. Lösung getrocknet und der Glykoläther i. Vak. abdestilliert. Nach Reinigung des Rückstandes Ausb. 23.8 g (75%).

Diphenyl- β -naphthyl-phosphin: 100 mMol *Kaliumdiphenylphosphid*, in 250 ccm DÄDÄ*) mit 23 g *Natrium- β -naphthalinsulfonat* innerhalb von 3 Stdn. bei 180° umgesetzt und wie oben aufgearbeitet, ergaben 68% des *Phosphins*, Schmp. 118°.

Naphthylen-(1.5)-bis-diphenylphosphin

a) Eine Lösung von 18.6 g (100 mMol) *Diphenylphosphin* in 300 ccm trockenem Dibutyläther wurde mit *Butyllithium* metalliert. Anschließend gab man 16.5 g (50 mMol) *Dinatrium-naphthalin-disulfonat-(1.5)* zu, steigerte die Temperatur auf 140° und hielt 18 Stdn. unter kräftigem Rühren auf dieser Temp. Dabei war keine nennenswerte Veränderung im Aussehen des Reaktionsgemisches festzustellen. Schließlich wurde mit 100 ccm Wasser hydrolysiert, die äther. Schicht getrocknet, das Lösungsmittel und anschließend das rückgebildete Diphenylphosphin i. Vak. abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand konnten 1.3 g des *Phosphins* isoliert werden.

b) In 250 ccm trockenem Decalin wurden 16 g *Kalium* bei 65° mit einem Vibrator dispergiert und nach Steigern der Temperatur auf 120° 46 g $(C_6H_5)_2PCl$ zugetropft. Das *Kaliumdiphenylphosphid* fiel hier als braunroter, flockiger Niederschlag aus. Nach Zugabe von 33 g *Dinatrium-naphthalin-disulfonat-(1.5)* wurde 24 Stdn. auf 175° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 100 ccm Wasser hydrolysiert, von einem gebildeten Feststoff abfiltriert und aus der organischen Phase das Decalin i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand und dem Feststoff

*) DÄDÄ = β , β '-Diäthoxy-diäthyläther.

wurde mit Methanol die Diphenylphosphinsäure entfernt. Der nunmehr verbliebene Rückstand wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten 4.8 g (9.0%) des *Phosphins* aus, Schmp. 261°.

c) Wie unter b), jedoch in Tetrahydrofuran, nach 45 Stdn. bei 67° Ausb. 16 g (31%).

d) In DÄDÄ nach 3 Stdn. bei 185° nach der oben beschriebenen Aufarbeitung Ausb. 44 g (88%).

Naphthylen-(2.6)-bis-diphenylphosphin: 200 mMol *Kaliumdiphenylphosphid* (hergestellt aus 16 g Kalium und 46 g $(C_6H_5)_2PCl$) und 34 g *Dinatrium-naphthalin-disulfonat-(2.6)* in 250 ccm DÄDÄ wurden auf 185° erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch entfärbte sich binnen 2.5 Stdn. Nach Hydrolyse mit Wasser wurde abfiltriert, das Lösungsmittel aus der organischen Phase abdestilliert; die Feststoffe wurden vereinigt, in Benzol gelöst und mit Petroläther auskristallisiert. Ausb. 35 g (71%), Schmp. 221°.

Weitere Phosphine: Analog in DÄDÄ wurden folgende Phosphine dargestellt: *Naphthylen-(2.7)-bis-diphenylphosphin* (80%), *Phenylen-(1.3)-bis-diphenylphosphin* (69%). Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel: 77% *1-Diphenylphosphino-anthracen* und 68% *2-Diphenylphosphino-anthracen*.

Butyl-hexadecyl- α -naphthyl-phosphin: 32 g (100 mMol) *Butyl-hexadecyl-phosphin* wurden mit einer Dispersion von 3.9 g Kalium in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran bei 67° während 16 Stdn. metalliert. Die Zugabe von 23 g *α -naphthalinsulfonsaurem Natrium* löste eine exotherme Reaktion aus. Nach einigen Stdn. bei 67° wurde hydrolytisch aufgearbeitet. Ausb. 84% blaßgelbes Öl. Identifizierung durch das IR-Spektrum.

*2-[Isobutyl-*p*-tolyl-phosphino]-anthracen*: 18 g *Isobutyl-*p*-tolyl-phosphin* wurden mit 7.8 g Kalium in 250 ccm DÄDÄ metalliert und mit 56 g *2-anthracensulfonsaurem Natrium* während 30 Stdn. bei 150° umgesetzt. Nach Aufarbeitung Ausb. 23.5 g (66%) zähe, gelbe Flüssigkeit. Identifizierung durch das IR-Spektrum. [28/65]