

Günter Paulus Schiemenz

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, I

Darstellung und Umwandlung von *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 2. Juli 1965)

Die bislang schwer zugängliche *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure wurde aus billigen Handelschemikalien in einer bequemen Zweistufensynthese in 65-proz. Ausbeute dargestellt. Abwandlung der Carboxylgruppe führte zu *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure-methylester, -benzamid, -dimethylbenzamid, -benzotrinitril, -benzaldehyd und -benzylalkohol; Reaktionen am Phosphor lieferten die entsprechenden Phosphinoxide und -sulfide.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Bindungsverhältnisse in phosphororganischen Verbindungen¹⁾ benötigten wir aromatische Phosphine mit —M-Substituenten in *p*-Stellung zum Phosphor. Solche sind mangels geeigneter Darstellungsverfahren kaum bekannt: Die Doppelbindungssysteme der —M-Substituenten sind nicht unter den Bedingungen der gängigen Phosphinsynthesen²⁾, die Phosphingruppierung nicht unter den oxydierenden Bedingungen der meisten Verfahren zur Herstellung von —M-Gruppen stabil. Die einzige Ausnahme ist neben untypischen Grenzfällen^{3,4)} die *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure (**1a**)⁵⁾. Diese sollte an sich als Schlüsselverbindung für die gesuchten Phosphine **1b—f** geeignet sein, ist jedoch auf dem bisherigen Syntheseweg aus Brombenzol und Phosphortrichlorid über Dichlor-*[p*-bromphenyl]-phosphin⁵⁻⁸⁾, Diphenyl-*[p*-bromphenyl]-phosphin^{5,8)} und *p*-Diphenylphosphino-phenyl-lithium⁵⁾ nur schlecht zugänglich: Aus den höchsten in der Literatur für die Einzelschritte angegebenen Ausbeuten^{5,8)} errechnet sich eine Totalausbeute von 15%, die wir wegen ungünstigeren Verlaufs des ersten⁹⁾ und dritten Schritts auch nicht annähernd erreichen konnten.

1) G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2729; Angew. Chem. **77**, 593 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 603 (1965); Angew. Chem., im Druck.

2) Vgl. z. B. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1; Organische Phosphorverbindungen, Teil 1, S. 17 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963; G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

3) A. E. Seneor, W. Valient und J. Wirth, J. org. Chemistry **25**, 2001 (1960); R. Rabinowitz und R. Marcus, J. org. Chemistry **26**, 4157 (1961), (C₆H₅)₂P—C₆H₄—CH=CH₂(*p*).

4) D. E. Worrall, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2933 (1930), ((*p*)-C₆H₅—C₆H₄)₃P.

5) H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. **67**, 824 (1945); vgl. L. Horner, H. Reuter und E. Herrmann, Liebigs Ann. Chem. **660**, 1 (1962).

6) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **293**, 193 (1896), S. 237.

7) W. C. Davies und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1944**, 276.

8) H. Goetz, Habilitationsschrift, Berlin 1962; H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. **665**, 1 (1963).

9) Ebenso bei Michaelis⁶⁾ und Davies und Mann⁷⁾.

Wir stellten das früher als Öl⁵⁾ bzw. als Produkt mit geringer Kristallisationsneigung⁸⁾ beschriebene Diphenyl-*[p*-brom-phenyl]-phosphin bequem und in größeren Mengen als leicht kristallisierende Verbindung aus der Mono-Grignard-Verbindung¹⁰⁾ des *p*-Dibrom-benzols¹¹⁾ und Chlor-diphenyl-phosphin¹²⁾ her (Ausb. 73 bis 77%)¹³⁾. Analog gab die Mono-Grignard-Verbindung des *p*-Dichlor-benzols¹⁴⁾ mit Chlor-diphenyl-phosphin 89% Diphenyl-*[p*-chlor-phenyl]-phosphin, das nach dem Zweistufenverfahren in maximal 41-proz. Ausbeute dargestellt worden war⁸⁾.

Auch in der Synthese von Tris-*[p*-chlor-phenyl]-phosphin aus Phosphortrichlorid und der Grignard-Verbindung des *p*-Chlor-jodbenzols¹⁵⁾ ließ sich dieses durch *p*-Dichlor-benzol ersetzen. Die Reaktion verlief, wie schon in der früheren Ausführungsform¹⁵⁾, wenig glatt¹⁶⁾, ließ sich jedoch durch zweistufige Einführung der drei gleichen Arylreste¹⁷⁾ wesentlich verbessern.

Zur Darstellung von **1a** aus Diphenyl-*[p*-brom-phenyl]-phosphin ersetzten wir die unergiebigere Transmetallierung mit Butyllithium⁵⁾ durch eine Grignard-Reaktion.

Während das Brom-phosphin für sich allein, auch nach Start der Reaktion mit Äthylbromid, weder in Äther noch in Tetrahydrofuran mit Magnesium reagierte, bildete sich die Grignard-Verbindung glatt, wenn mit dem Phosphin die doppelte molare Menge an Äthylbromid als „Schrittmacher“¹⁸⁾ zugetropft wurde. Unter unseren Arbeitsbedingungen wurde die Reaktion weder durch Quartärisierung des Phosphins durch das Äthylbromid noch durch eine Dodonow-Medox-Reaktion¹⁹⁾ gestört. Carboxylierung mit Trockeneis lieferte 87% **1a**.

Die Reaktion mit Magnesium verlief in Tetrahydrofuran noch etwas glatter als in Äther, jedoch erwies sich dieser bei der Carboxylierung als vorteilhafter: Während die entstehenden Magnesiumsalze aus Äther ausfielen, bildeten sie in Tetrahydrofuran eine hochviskose Lösung, die nur noch schlecht mit dem Trockeneis reagierte. Dadurch kam die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zum Zuge, so daß namentlich bei größeren Ansätzen die Ausbeuten an **1a** zu Gunsten der Bildung von Triphenylphosphin stark absanken.

1a gab in Methanol mit Chlorwasserstoff den Methylester **1b**, der von Ammoniak nicht angegriffen wurde²⁰⁾. Wurde **1a** mit Thionylchlorid und anschließend mit Ammoniak behandelt, so entstand anstelle des *p*-Diphenylphosphino-benzamids (**1c**)

10) F. Bodroux, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **136**, 1138 (1903) und Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 24 (1904).

11) Der Preis pro Mol ist beim *p*-Dibrom-benzol nur wenig höher als beim Brombenzol.

12) Aldrich & Co, Milwaukee, Wis., USA, 100 g \$ 3.—, in Deutschland durch EGA-Chemie, Steinheim, 1 kg DM 125.—.

13) Den analogen Weg wählten Gilman und Brown⁵⁾ zur Synthese der *m*-Diphenylphosphino-benzoesäure, jedoch betrug die Ausbeute nach Metallierung mit Butyllithium und Carboxylierung nur 11%; Zwischenprodukte wurden nicht isoliert.

14) H. E. Ramsden, A. E. Balint, W. R. Whitford, J. J. Walburn und R. Cserr, J. org. Chemistry **22**, 1202 (1957); J. R. Leebrick und H. E. Ramsden, ebenda **23**, 935 (1958).

15) F. G. Mann und E. J. Chaplin, J. chem. Soc. [London] **1937**, 527.

16) Bessere Ergebnisse wurden mit *p*-Chlor-phenylmagnesiumbromid erzielt: P. D. Bartlett und G. Meguerian, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3710 (1956); H. Goetz und A. Sidhu, Liebigs Ann. Chem. **682**, 71 (1965).

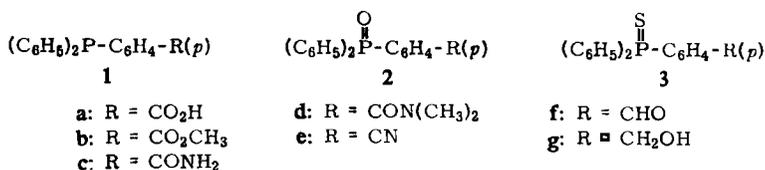
17) G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **98**, 65 (1965).

18) Englisch „entrainer“: M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Non-metallic Substances, S. 38 ff., Prentice-Hall, Inc., New York 1954.

19) Vgl. J. Dodonow und H. Medox, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 907 (1928), Houben-Weyl²⁾, S. 95, und G. M. Kosolapoff²⁾.

20) Über ähnliche Fälle der Resistenz substituierter Benzoesäureester gegen stark basische Amine vgl. G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. **92**, 857 (1959).

ausschließlich das entsprechende Phosphinoxid **2c**; die Reaktion dürfte der Oxydation von Triphenylphosphin durch Schwefeldioxid²¹⁾ analog sein. Zur Darstellung des Benzamids **1c** und der entsprechenden *N,N*-Dimethylverbindung **1d** bewährte sich schließlich der von uns früher für die Synthese substituierter Benzamide ausgearbeitete Weg über die gemischten Anhydride mit Äthylcarbonat^{20, 22)}. Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin^{22, 23)} führte vom Amid **1c** zum Nitril **1e**, Reduktion mit Lithiumtriäthoxyaluminiumhydrid²⁴⁾ vom Dimethylamid **1d** zum *p*-Diphenylphosphino-benzaldehyd (**1f**).



Aus den Phosphinen **1a**–**e** stellten wir mit Wasserstoffperoxid die Phosphinoxide **2a**–**e** und mit Schwefel die Phosphinsulfide **3a**–**e** her. Einige Sulfide bildeten Hochtemperaturmodifikationen und zeigten daher doppelte Schmelzpunkte. Das Oxid **2d** war, analog **2c**, bequemer aus der Säure **1a** durch Behandlung mit Thionylchlorid und Dimethylamin zugänglich. **2d** gab mit Lithiumtriäthoxyaluminiumhydrid nicht, wie erwartet, das Aldehydoxid **2f**, sondern *p*-Diphenylphosphinyl-benzylalkohol (**2g**); eine bequemere Darstellung dieser Verbindung, die gleichzeitig das entsprechende Phosphinsulfid **3g** erschloß, bestand in der Reduktion von **1a** mit Lithiumaluminiumhydrid zum *p*-Diphenylphosphino-benzylalkohol (**1g**), der mit Wasserstoffperoxid **2g** und mit Schwefel **3g** ergab. Der Chromsäure-Pyridin-Komplex²⁵⁾ oxydierte **2g** und **3g** zu den Aldehyden **2f** und **3f**.

Herrn Prof. Dr. R. Grewe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die stete Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Franck für die Aufnahme der Massenspektren sehr herzlich gedankt.

- ²¹⁾ E. Fluck und H. Binder, *Angew. Chem.* **77**, 381 (1965); für weitere Beispiele der Oxydation von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors durch Schwefel-Sauerstoffverbindungen siehe daselbst sowie S. A. Buckler, L. Doll, F. K. Lind und M. Epstein, *J. org. Chemistry* **27**, 794 (1962), F. W. Hoffmann, T. R. Moore und B. Kagan, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6413 (1956), A. C. Poskus und J. E. Herweh, ebenda **79**, 4245 (1957), *Allied Chemical & Dye Corporation* (Erf. E. E. Gilbert und C. J. McGough), *Amer. Pat.* 2690450 und 2690451 (1954), *C. A.* **49**, 11682i (1955), J. P. A. Castrillon und H. H. Szmant, *J. org. Chemistry* **30**, 1338 (1965), E. H. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw und B. C. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4296, B. C. Smith und G. H. Smith, ebenda **1965**, 5516, für Thionylchlorid als Dehydrierungsmittel E. Koenigs und H. Greiner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 1049 (1931), F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **65**, 605 (1953), D. Jerchel, H. Fischer und K. Thomas, *Chem. Ber.* **89**, 2921 (1956), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl.: Schwefel, S. 1801, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963.
- ²²⁾ G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **72**, 578 (1960); G. P. Schiemenz und H. Engelhard, *Chem. Ber.* **93**, 1751 (1960).
- ²³⁾ R. Delaby, G. Tsatsas und X. Lusinchi, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 409; G. P. Schiemenz und H. Engelhard, *Chem. Ber.* **94**, 353 (1961).
- ²⁴⁾ H. C. Brown und C. J. Shoaf, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1079 (1964); H. C. Brown und C. P. Garg, ebenda **86**, 1085 (1964); H. C. Brown und A. Tsukamoto, ebenda **86**, 1089 (1964).
- ²⁵⁾ G. I. Poots, G. E. Arth, R. E. Beyler und L. H. Sarett, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 422 (1953).

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf einem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und die Elementaranalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, ausgeführt.

1. *Diphenyl-[p-brom-phenyl]-phosphin*: Zu 18 g (0.74 g-Atom) *Magnesiumspänen*, 2 Kristallen Jod und 50 ccm Äther wurden unter Stickstoff zunächst rasch 100 ccm einer Lösung von 177 g (0.75 Mol) techn. *p-Dibrom-benzol* in 850 ccm Äther, dann nach Start der Grignard-Reaktion der Rest innerhalb einer Stde. zugegeben. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei Raumtemp. und Abkühlen auf -5° wurde eine Lösung von 143.5 g (0.65 Mol) *Chlor-diphenyl-phosphin* in 200 ccm Äther in einer Stde. so zugetropft, daß die Innentemp. $+10^{\circ}$ nicht überstieg. Nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Rühren ohne Kältebad und erneuter Abkühlung auf -5° wurden innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. 300 ccm konz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung, dann verd. Salzsäure zugegeben, die Ätherphase dekantiert, die Wasserphase dreimal mit je 250 ccm Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen destilliert. Den Vorläufen folgte bei $65^{\circ}/0.02$ Torr *p-Dibrom-benzol*, dann bei $0.02-0.01$ Torr *Diphenyl-[p-brom-phenyl]-phosphin* vom Sdp. $181-185^{\circ}$, das in der Vorlage, bisweilen schon in der Destillationsbrücke, vollständig kristallisierte; Ausb. 162.4 g (73%), Schmp. $79-80^{\circ}$ (aus Methanol) (Lit.⁸⁾: $78-79^{\circ}$). — Bei einem gleichartigen Ansatz mit 60% Überschuß an Grignard-Reagens betrug die Phosphinausb. 75%, bei vorheriger Destillation des Chlor-diphenyl-phosphins 77%.

Phosphinoxid und *-sulfid* s. Tab. 1 und 2.

2. *Diphenyl-[p-chlor-phenyl]-phosphin*: Zu 24.75 g (1.02 g-Atom) *Magnesiumspänen* und zwei Kristallen Jod wurden bei 35° unter Stickstoff erst 20 ccm einer Lösung von 147.00 g (1.00 Mol) techn. *p-Dichlor-benzol* in 250 ccm Tetrahydrofuran, dann zum Start der Grignard-Reaktion 1.0 ccm Äthylbromid und schließlich unter ständigem Erwärmen innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. die restliche *p-Dichlor-benzol*-Lösung zugegeben. Danach wurde 2 Stdn. zum gelinden Rückfluß erwärmt und dann die braune Mischung innerhalb 35 Min. auf -3° gekühlt; sie wurde dabei viskos. Beim Eintropfen von 110.50 g (0.50 Mol) *Chlor-diphenyl-phosphin* stieg die Temp. auf $+22^{\circ}$, und die Mischung erstarrte. Nach 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden 250 ccm konz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung, dann 100 ccm konz. Salzsäure und schließlich Wasser hinzugefügt, die Oberphase dekantiert, die wäßr. Unterphase dreimal mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen destilliert. Nach leichtflüchtigen Fraktionen gingen um $90^{\circ}/12$ Torr etwas *p-Dichlor-benzol* und bei 187 bis $194^{\circ}/0.05$ Torr 130.1 g einer farblosen Flüssigkeit über, aus deren Petroläther-Lösung bei -10° 4.89 g *4.4'-Dichlor-biphenyl* kristallisierten, Schmp. $150-151^{\circ}$ (aus Äthanol) (Lit.²⁶⁾: $148-149^{\circ}$):

$C_{12}H_8Cl_2$ (223.1) Ber. C 64.60 H 3.61 Cl 31.78 Gef. C 64.45 H 3.76 Cl 31.32

Das Petroläther-Filtrat wurde eingedampft; der zähflüssige Rückstand kristallisierte: 124.95 g (84%) *Diphenyl-[p-chlor-phenyl]-phosphin*, Schmp. $39-42^{\circ}$ (aus Methanol) (Lit.⁸⁾: $44-45^{\circ}$).

$C_{18}H_{14}ClP$ (296.7) Ber. Cl 11.95 Gef. Cl 11.55

Phosphinoxid und *-sulfid* s. Tab. 1 und 2.

3. *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphin*

a) *p-Chlor-benzoldiazoniumfluoroborat*: In einer Polyäthylenflasche wurden unter Eiskühlung zu 315 g 35–40-proz. techn. *Flußsäure* unter Rühren mit einem polyäthylenver-

²⁶⁾ Handbook of Chemistry and Physics (Editor in Chief C. D. Hodgman), 42. Aufl., S. 871, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1960.

kleideten Magnetstab innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. portionsweise 87 g *Borsäure*, dann 79 g techn. *p-Chlor-anilin* (Schuchardt, „feucht“) und schließlich die Lösung von 40.7 g *Natriumnitrit* in 90 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Der kristalline Niederschlag wurde dann auf einer Glasfritte abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen: 77.7 g rohes *p-Chlor-benzoldiazoniumfluoroborat*. Äthylacetat löste eine tiefgefärbte Verunreinigung; aus 59.0 g Rohprodukt hinterblieben 56.4 g eines trockenen, sandartigen, hellbraunen Pulvers.

b) *Dichlor-[p-chlor-phenyl]-phosphin*²⁷⁾: Aktivierung von Aluminium: Aluminium-Grieß wurde 3 Min. mit 1-proz. wäbr. Natronlauge umgeschwenkt, dann mehrmals mit Wasser, schließlich dreimal mit Aceton gewaschen und 4 Stdn. im Exsikkator getrocknet.

Durch Erwärmen einer gerührten Mischung von 56.4 g (0.25 Mol) *p-Chlor-benzoldiazoniumfluoroborat*, 2.0 g *Kupfer(I)-bromid*, 250 ccm absol. Äthylacetat und 34.6 g (0.25 Mol) frisch dest. *Phosphortrichlorid* unter Stickstoff kam eine schwach exotherme Reaktion in Gang, während der sich Stickstoff entwickelte; die Innentemp. wurde durch äußere Heizung auf ca. 45° gehalten. Gegen Ende der Reaktion färbte sich die Mischung plötzlich dunkel, und die Innentemp. stieg kurzfristig auf 60°. Nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei Raumtemp. fügte man 6.45 g (0.24 g-Atom) aktiviertes *Aluminium* hinzu, das sich großenteils in einer mäßig exothermen Reaktion (Innentemp. durch Außenkühlung zwischen 25 und 55°) auflöste. Nach 2 Stdn. wurde vom nicht umgesetzten Aluminium abgegossen und der Lösung 40 g (0.26 Mol) frisch dest. *Phosphoroxychlorid* zugesetzt. Nach Abdestillieren niedrigsiedender Anteile bei 120° Badtemp./12 Torr hinterblieb ein zähflüssiger, brauner Schlamm, der 6 Stdn. im Kutschner-Stuedel-Extraktor mit Petroläther (70–90°) extrahiert wurde. Fraktionierte Destillation des Extrakts ergab 29.25 g (55%) *Dichlor-[p-chlor-phenyl]-phosphin* vom Sdp.₁₂ 141 bis 142° (Lit.²⁷⁾; 39.4%).

c) *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphin*: Zu einer Lösung von *p-Chlor-phenylmagnesiumchlorid* aus 29.4 g (0.20 Mol) *p-Dichlor-benzol* in 50 ccm Tetrahydrofuran, 5.00 g (0.21 g-Atom) *Magnesium*, 0.5 ccm Äthylbromid und 2 Kristallen Jod wurde bei 2 bis 7° Innentemp. innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. die Lösung von 10.69 g (50 mMol) *Dichlor-[p-chlor-phenyl]-phosphin* in 70 ccm Tetrahydrofuran getropft. Die hellbraune Mischung wurde während $1\frac{1}{2}$ Stdn. Nachrühren bei 0° dunkel, hellte sich jedoch bei Zugabe konz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung weitgehend, beim Ansäuern mit Salzsäure vollständig, auf. Nach Zugabe von Wasser trennte man die Tetrahydrofuran-Phase ab, schüttelte die Wasserphase zweimal mit Benzol aus, destillierte von den vereinigten organischen Phasen die niedrigsiedenden Anteile, dann bis 200° Badtemp./12 Torr nicht umgesetztes *p-Dichlor-benzol* ab und zog den Destillationsrückstand mit Petroläther aus; nach Destillation des Lösungsmittels verblieben 15.95 g eines Gemischs von *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphin* und *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphinoxid*. Fraktionierte Kristallisation aus Methanol gab 9.61 g (53%) *Phosphin*, Schmp. 102–105° (aus Methanol) (Lit.: 103°¹⁵⁾, 103–104°¹⁶⁾, 104°²⁸⁾, und 3.69 g (19%) *Phosphinoxid*, Schmp. 170 bis 175° (aus Ligroin) (Lit.: 175°¹⁵⁾, 171–172.5°²⁹⁾). *Phosphinsulfid* s. Tab. 2.

Eine Benzol-Lösung des *Phosphins* gab mit *Methyljodid* bei Raumtemp. eine kristalline Fällung von *Methyl-tris-[p-chlor-phenyl]-phosphoniumjodid*, Schmp. 252–262° (aus Methanol/Wasser oder viel Wasser).



Aus *Phosphortrichlorid* entstand bei Nacharbeit der Vorschrift von *Mann* und *Chaplin*¹⁵⁾, jedoch mit *p-Chlor-phenylmagnesiumchlorid* in Tetrahydrofuran, mit Stickstoff als Schutzgas

²⁷⁾ L. D. Quin und R. E. Montgomery, J. org. Chemistry **28**, 3315 (1963).

²⁸⁾ G. M. Phillips, J. S. Hunter und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1945**, 146.

²⁹⁾ G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2982 (1942).

nur bis zur Hydrolyse, ein kompliziertes Substanzgemisch, aus dem 12% *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphinoxid* und 5% *Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphin* isoliert wurden.

Tab. 1. Hergestellte Phosphinoxide

Phosphinoxid (C ₆ H ₅) ₂ P(O)—C ₆ H ₄ —R(p) R	Umkrist. aus	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten Ber. Gef.	
Br	Methanol/Wasser	154—156 ^{a)}	C ₁₈ H ₁₄ BrOP (357.2)	Br 22.37	Br 22.09
Cl	Methanol/Wasser	143—144° Lit. ^{b)} : 143—144°			
CO ₂ H	Methanol/Wasser; Nitrobenzol	273—274°	C ₁₉ H ₁₅ O ₃ P (322.3)	C 70.81	C 70.47 Mol.-Gew. 322 ^{c)}
CO ₂ CH ₃	Methanol/Wasser	113—116°	C ₂₀ H ₁₇ O ₃ P (336.3)	P 9.21	P 9.25
CONH ₂	Methanol/Wasser; Nitrobenzol	195—196°	C ₁₉ H ₁₆ NO ₂ P (321.3)	N 4.36	N 4.42
CON(CH ₃) ₂	Aceton	157—158°	C ₂₁ H ₂₀ NO ₂ P (349.4)	N 4.01	N 3.95
CN	Methanol/Wasser	141—143°	C ₁₉ H ₁₄ NOP (303.3)	N 4.62	N 4.57
CH ₂ OH	Methanol/Wasser	189—191°	C ₁₉ H ₁₇ O ₂ P (308.3)	P 10.05	P 9.91 Mol.-Gew. 308 ^{c)}
CHO	t-Butylchlorid; Benzol/Ligroin	103—108°	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P (306.3)	P 10.11	P 9.80 Mol.-Gew. 306 ^{c)}
((p)-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄) ₃ PO ^{b)}	Äthanol	244—248°	Lit. ^{d)} : 233—234°		
((p)-Cl—C ₆ H ₄) ₃ PO	Ligroin	170—175°	Lit.: 171—172.5° ²⁹⁾ , 175° ¹⁵⁾		

^{a)} Goetz⁸⁾ kristallisierte die Verbindung aus Äthanol/Petroläther um und gab als Schmp. 133—134° an. Zwei verschiedene Modifikationen (Schmp. 97° bzw. 105—108°) wurden beim Diphenyl-*p*-methoxy-phenylphosphinoxid nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser bzw. Benzol/Petroläther beschrieben⁸⁾.

^{b)} Vgl. I. c.¹⁷⁾.

^{c)} Massenspektrometr.

Tab. 2. Hergestellte Phosphinsulfide

Phosphinsulfid (C ₆ H ₅) ₂ P(S)—C ₆ H ₄ —R(p) R	Umkrist. aus	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten Ber. Gef.	
Br	Methanol	142—144°, Lit. ^{b)} : 135°			
Cl ^{a)}	Methanol	129—131°, Lit. ^{b)} : 132—133°			
CO ₂ H	Benzol; Methanol/Wasser	1) 153—155° 2) 181—182°	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ PS (338.4)	S 9.48	S 9.50 Mol.-Gew. 338 ^{c)}
CO ₂ CH ₃	Methanol	84—85°	C ₂₀ H ₁₇ O ₂ PS (352.4)	S 9.10	S 9.40
CONH ₂	Benzol	1) 102° 2) 171—173°	C ₁₉ H ₁₆ NOPS (337.4)	N 4.15 S 9.50	N 4.30 S 9.62
CON(CH ₃) ₂	Benzol/Ligroin	149—153°	C ₂₁ H ₂₀ NOPS (365.4)	N 3.83 S 8.77	N 3.71 S 8.69
CN	Methanol	105—108°	C ₁₉ H ₁₄ NPS (319.4)	N 4.39 S 10.04	N 4.36 S 10.19
CH ₂ OH	Methanol/Wasser	118—122°	C ₁₉ H ₁₇ OPS (324.4)	S 9.89	S 9.82 Mol.-Gew. 324 ^{c)}
CHO	Methanol	115—116°	C ₁₉ H ₁₅ OPS (322.4)		Mol.-Gew. 322 ^{c)}
((p)-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄) ₃ PS ^{b)}	Chloroform/Methanol	248—253°	C ₁₈ H ₁₂ PS (322.7)	S 6.13	S 5.70
((p)-Cl—C ₆ H ₄) ₃ PS ^{a)}	Methanol	152—153°	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₃ PS (397.7)	Cl 26.75	Cl 26.25

^{a)} Bartlett und Meguerian¹⁶⁾ untersuchten die Kinetik der Phosphinsulfid-Bildung, beschrieben jedoch nicht das Reaktionsprodukt.

^{b)} Vgl. I. c.¹⁷⁾.

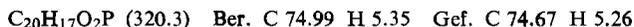
^{c)} Massenspektrometr.

4. *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure (1a)

a) *In Äther*: Zu 8.73 g (0.36 g-Atom) *Magnesiumspänen*, 2 Kristallen Jod und 50 ccm Äther wurde unter Stickstoff $\frac{1}{4}$ einer Lösung von 16.5 ccm (0.22 Mol) Äthylbromid in 50 ccm Äther, dann nach Start der Grignard-Reaktion ein Gemisch von $\frac{1}{2}$ der Äthylbromid-Lösung und der Lösung von 36.91 g (0.11 Mol) *Diphenyl-[p-brom-phenyl]-phosphin* in 200 ccm Äther innerhalb von 25 Min. so zugegeben, daß die Mischung mäßig siedete. Schließlich wurde das letzte Viertel der Äthylbromid-Lösung zugetropft, dann $\frac{1}{2}$ Stde. zum Rückfluß erwärmt und die Grignard-Lösung auf festes *Kohlendioxid* gegossen. Nach Abtauen des Trockeneises goß man den Äther ab, knetete die zurückbleibenden Magnesiumsalze dreimal mit Benzol durch, dekantierte die Benzolanszüge, schüttelte den Rückstand mit verd. Salzsäure und Benzol und dampfte diese Benzolphase ein, es hinterblieben 30.32 g rohe *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure, aus 54 ccm Eisessig und 27 ccm Wasser 28.71 g (87%) vom Schmp. 156–158° (Lit.⁵⁾: 156°). *Phosphinoxid* und *-sulfid* s. Tab. 1 und 2. — In einem gleichartigen Ansatz, jedoch mit Zugabe von Äthylbromid nur zum Start der Grignard-Reaktion, wurden 67% des eingesetzten Diphenyl-[*p*-brom-phenyl]-phosphins und keine *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure isoliert. — Bei Nacharbeit der Vorschrift von *Gilman* und *Brown*⁵⁾ wurden 5% *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure und 3% *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure isoliert.

b) *In Tetrahydrofuran*: Beim Aufgießen einer aus 3.16 g (0.13 g-Atom) *Magnesiumspänen*, 2 Kristallen Jod, 6.10 ccm (80 mMol) Äthylbromid und 13.64 g (40 mMol) *Diphenyl-[p-brom-phenyl]-phosphin* in 250 ccm Tetrahydrofuran analog 4a) hergestellten Grignard-Lösung auf *Trockeneis* fielen die gebildeten Magnesiumsalze nicht aus, und die Tetrahydrofuran-Lösung wurde zähflüssig. Nach Abtauen des *Kohlendioxids* gab man Chloroform zu und schüttelte die Lösung zweimal mit verd. Salzsäure, dann mit insgesamt 500 ccm *n* NaOH in mehreren Portionen aus. Salzsäure fällte aus den Natronlauge-Extrakten 0.45 g (4%) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure. Die Hauptmenge des in Natronlauge schwer, in Chloroform besser löslichen Natrium-*p*-diphenylphosphino-benzoats verblieb in der organischen Phase. Der Destillationsrückstand der Chloroform-Tetrahydrofuran-Phase wurde zwischen Wasser und Benzol verteilt; Salzsäure fällte aus der Wasserphase 9.58 g (78%) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure. — In einem 10-fachen Ansatz wurden 8% *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure und daneben Triphenylphosphin (Schmp. und Misch-Schmp. 76–80°; nach Oxydation mit Wasserstoffperoxid und thermischer Zersetzung des Phosphinoxid-Wasserstoffperoxid-Addukts³⁰⁾ Triphenylphosphinoxid, Schmp. und Misch-Schmp. 151–156°) isoliert.

5. *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure-methylester (1b): Eine unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 4.75 g (15.5 mMol) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure (1a) in 60 ccm *Methanol* wurde nach 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. eingedampft; es hinterblieb der kristalline *Ester*, aus *Methanol* 3.98 g (81%), Schmp. 99–100°.



Phosphinoxid und *-sulfid* s. Tab. 1 und 2.

6. *p*-Diphenylphosphino-benzamid (1c)

a) *Versuch der Darstellung über den Ester*: 3.13 g (10.2 mMol) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure wurden, wie unter 5. beschrieben, verestert. Eine Benzol-Lösung des rohen Esters rührte man 20 Stdn. bei Raumtemp. mit konz. wäßr. *Ammoniak* und isolierte aus der Benzolphase 3.03 g (93%) *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure-methylester (1b), Schmp. 99–100° (aus *Methanol*).

³⁰⁾ D. B. Copley, F. Fairbrother, J. R. Miller und A. Thompson, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 300; R. D. Temple, Y. Tsuno und J. E. Leffler, J. org. Chemistry 28, 2495 (1963).

b) *Versuch der Darstellung über das Säurechlorid: p-Diphenylphosphinyl-benzamid (2c)*: Zu einer warmen Lösung von 2.15 g (7.0 mMol) **1a** in 5 ccm Benzol wurden unter Stickstoff 3.0 ccm *Thionylchlorid* getropft. Nach 1 Stdg. Sieden wurde eingedampft, der Rückstand in 50 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit 10 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* durchgeschüttelt. Dabei fielen leicht bräunliche Kristalle von **2c** aus, 2.29 g (100%); Daten s. Tab. 1. Das Präparat war identisch mit einer durch Oxydation des entsprechenden Phosphins mit Wasserstoffperoxid erhaltenen authent. Probe. In einem gleichartigen Ansatz gab Triphenylphosphin ausschließlich Triphenylphosphinoxid.

c) *Darstellung über das gemischte Anhydrid mit Äthylcarbonat*: Zu einer im Eisbad gerührten Lösung von 11.22 g (36.7 mMol) **1a** in 200 ccm Benzol wurden erst 5.55 ccm (39.7 mMol) *Triäthylamin* und nach 10 Min. 4.00 ccm (42.0 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* gegeben; dabei fiel ein gallertiger Niederschlag aus. Nach einer Stde. wurde *Ammoniak-Gas* eingeleitet, schließlich mit verd. Natronlauge und mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Eindampfen der Benzolphase hinterblieben 8.59 g (77%) **1c**, Schmp. 150° (aus Benzol).



Phosphinsulfid s. Tab. 2. Salzsäure fällt aus den Natronlauge- und Wasser-Auszügen **1a**, 2.24 g (20%) aus Eisessig/Wasser (2:1).

7. *p-Diphenylphosphino-benzonitril (1e)*: Zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung von 10.63 g (35.0 mMol) **1c** in 100 ccm Pyridin wurden 3.2 ccm (35.0 mMol) *Phosphoroxchlorid* mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Tropfen/3 Sek. gegeben und die Mischung noch 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. im Kältebad gerührt. Dann wurde etwas Wasser zugegeben, die Hauptmenge Pyridin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Benzol durchgeschüttelt; ein dunkles Harz war in beiden Phasen unlöslich. Nach Destillation des Benzols hinterblieb das *Nitril* als Öl, das bald vollständig kristallisierte, Ausb. 8.47 g (85%), Schmp. 86–87° (Stäbchen aus Methanol).



Phosphinoxid und *-sulfid* s. Tab. 1 und 2.

8. *p-Diphenylphosphino-benzoesäure-dimethylamid (1d)*: Zu der nach 6c) aus 22.55 g (73.7 mMol) **1a** in 300 ccm Benzol, 11.0 ccm (78.8 mMol) *Triäthylamin* und 7.8 ccm (81.7 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* hergestellten Lösung des gemischten *Anhydrids* tropfte man unter Rühren 20 ccm 40-proz. wäbr. *Dimethylamin*-Lösung und arbeitete nach 15 Stdg. Rühren bei Raumtemp. auf. **1d** hinterblieb nach Abdampfen des Benzols zunächst als Öl, das bald vollständig kristallisierte, Ausb. 13.15 g (54%), Schmp. 109–111° (aus Benzol/Ligroin).



Phosphinsulfid s. Tab. 2. Salzsäure fällt aus den Natronlauge- und Wasser-Extrakten 10.04 g (45%) **1a**.

9. *p-Diphenylphosphino-benzaldehyd (1f)*: Zu 940 mg (24.7 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 25 ccm Äther wurden unter Stickstoff bei –5° 2.71 g (30.8 mMol) Äthylacetat in 20 ccm Äther so zugegeben, daß die Innentemp. +2° nicht überschritt. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdg. Rühren bei ca. 0° fügte man die Lösung von 3.94 g (11.8 mMol) **1d** in 75 ccm Äther zu, rührte noch 1 Stde. und hydrolysierte schließlich mit 50 ccm 2*n* HCl. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Als Destillationsrückstand der vereinigten organischen Phasen verblieb ein farbloses Öl, aus dessen Methanol-Lösung bei +5° 981 mg (29%) **1f** kristallisierten, Schmp. 69–71° (aus Methanol).

IR (KBr): CHO-Banden bei 1708 (C=O), 2735 und 2825/cm (C–H).

NMR (Varian A 60, CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard): $\text{CHO } \delta = 10.02$ ppm.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{OP}$ (290.3) Ber. P 10.67 Gef. P 10.48

10. *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure-dimethylamid (**2d**): 10.04 g (32.9 mMol) **1a** in 30 ccm Benzol wurden, wie unter 6b) beschrieben, mit 19 ccm Thionylchlorid gekocht. Der nach Destillation von Benzol und Thionylchlorid verbleibende Rückstand wurde in 100 ccm Benzol gelöst und die auf 0° gekühlte Lösung tropfenweise mit 32 ccm 40-proz. wäbr. Dimethylamin-Lösung versetzt. Dann schüttelte man die Benzolphase zweimal mit 2n NaOH und Wasser durch und dampfte ein; es hinterblieb ein öliges Rückstand, der nach Zugabe von wenig Aceton sofort kristallisierte: 9.75 g (85%) **2d**, Schmp. 157–158° (aus Aceton); Analysendaten s. Tab. 1. Aus den wäbr. Auszügen fällt Salzsäure 225 mg (2%) *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure (**2a**), Daten s. Tab. 1.

11. *p*-Diphenylphosphinyl- und *p*-Diphenylthiophosphinyl-benzylalkohol (**2g** und **3g**)

a) **2g** aus *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure-dimethylamid (**2d**): Zu einer auf –8° gekühlten Mischung von 2.12 g (55.7 mMol) Lithiumaluminiumhydrid und 70 ccm Äther wurden unter Stickstoff 6.13 g (69.6 mMol) Äthylacetat so zugetropft, daß die Temperatur +6° nicht überschritt. Bei der Zugabe der Lösung von 9.32 g (26.7 mMol) **2d** in 30 ccm Benzol bildete sich ein kompakter Niederschlag, der weiteres Rühren verhinderte. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei 0° gab man 80 ccm 2n HCl zu; dabei löste sich der Bodenkörper. Nach Verdünnen mit Wasser trennte man die organische Phase ab, schüttelte die Wasserphase dreimal mit Benzol aus und dampfte die vereinigten organischen Lösungen ein; es hinterblieb ein gelbliches Öl, aus dessen Aceton-Lösung 3.78 g (46%) **2g** kristallisierten, Schmp. 187–190° (aus Methanol/Wasser); weitere Daten s. Tab. 1.

b) **2g** und **3g** aus *p*-Diphenylphosphino-benzoesäure (**1a**): Zu einer gerührten, auf –7° gekühlten Mischung von 3.14 g (82.7 mMol) Lithiumaluminiumhydrid und 30 ccm Äther wurde die Lösung von 20.98 g (68.5 mMol) **1a** in 300 ccm Äther während einer Stde. so zugetropft, daß die Temperatur +2° nicht überschritt. Dann rührte man noch 1½ Stdn. bei Raumtemp., tropfte schließlich 200 ccm konz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung zu, trennte nach Zugabe von Salzsäure und Wasser die Ätherphase ab und schüttelte die Wasserphase fünfmal mit Benzol aus. Als Destillationsrückstand der vereinigten organischen Phasen verblieben 21.91 g roher *p*-Diphenylphosphino-benzylalkohol (**1g**) als Öl. Die Lösung der Hälfte des Alkohols in 50 ccm Aceton erwärmte sich bei Zugabe von 5.05 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid. Während 20 Stdn. bei Raumtemp. schied sich ein Teil des Oxids kristallin ab; eine weitere Menge fiel nach Abdestillieren des Acetons und Zugabe von Wasser zum Rückstand aus: Gesamtausb. an **2g** 10.45 g (99%), Schmp. 189–191° (aus Methanol/Wasser). — Die andere Hälfte des Phosphinalkohols wurde in 50 ccm Benzol mit 1.20 g Schwefel 30 Stdn. auf ca. 50° erwärmt. **3g** hinterblieb nach Eindampfen als Öl, das bald vollständig durchkristallisierte; Ausb. 10.88 g (98%), Schmp. 118–120° (aus Methanol/Wasser). Weitere Daten beider Verbindungen vgl. Tab. 1 und 2.

12. *p*-Diphenylphosphinyl-benzaldehyd (**2f**): Zu 50 ccm gekühltem Pyridin wurden 5 g Chromtrioxid portionsweise so zugegeben, daß die Temperatur +10° nicht überschritt. Das Oxid ging zunächst mit gelber Farbe in Lösung, später fiel der gelbe Chromsäure/Pyridin-Komplex aus. Anschließend wurde die Lösung von 5.00 g (16.2 mMol) *p*-Diphenylphosphinyl-benzylalkohol (**2g**) in 16 ccm Pyridin zugetropft; die Mischung färbte sich dunkelbraun. Nach 20 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. goß man in 500 ccm 2n H_2SO_4 , schüttelte dann mit Benzol durch, trennte nach Abfiltrieren eines in beiden Phasen unlöslichen Produkts die Benzolphase ab und dampfte ein. Es hinterblieben 3.49 g eines grünlichen Öls, aus dessen Lösung in Methanol/Wasser 123 mg (2%) *p*-Diphenylphosphinyl-benzoesäure (**2a**) auskristalli-

sierten. Das Methanol/Wasser-Filtrat wurde mit Benzol ausgeschüttelt; nach Eindampfen verblieben 3.10 g (62%) **2f** als Öl, das unter Benzol/Petroläther kristallisierte, Schmp. 103 bis 108° (aus Benzol/Ligroin oder tert.-Butylchlorid).

IR (KBr): CHO-Banden bei 1708 (C=O), 2730 und 2820/cm (C—H).

NMR: CHO δ = 10.11 ppm.

13. *p*-Diphenylthiophosphinyl-benzaldehyd (**3f**): Zu einer aus 5 g Chromtrioxid analog 12. hergestellten Suspension des Chromsäure/Pyridin-Komplexes in Pyridin wurde bei ca. +10° die Lösung von 5.00 g (15.4 mMol) *p*-Diphenylthiophosphinyl-benzylalkohol (**3g**) in 15 ccm Pyridin getropft. Nach Aufarbeitung wie unter 12. hinterblieben als Rückstand des Benzolextrakts 4.06 g eines dunklen Öls. Siedendes Methanol ließ einen zähflüss. Anteil ungelöst; als Destillationsrückstand des Methanolauszugs verblieben 3.23 g eines leicht grünlichen Schaums, dessen Benzol-Lösung zweimal mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt wurde. Salzsäure fällte aus den Natronlauge-Extrakten 1.21 g (23%) *p*-Diphenylthiophosphinyl-benzoesäure (**3a**). Die Benzolphase wurde eingedampft: Rückstand 2.46 g (50%) öliges **3f**, das allmählich kristallisierte, Schmp. 115–116° (aus Methanol); weitere Daten s. Tab. 2.

IR (flüssig): CHO-Banden bei 1708 (C=O), 2735 und 2830/cm (C—H).

NMR: CHO δ = 10.09 ppm.

[309/65]