

Eiji Niwa, Hiroo Aoki, Hiroshi Tanaka und Katsura Munakata

Notiz über die Darstellung von Tri- α -furyl-phosphin

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Nagoya, Anzyō (Japan)

(Eingegangen am 13. Juli 1965)

In der aromatischen Reihe, besonders in der Benzolreihe¹⁾ wurden zahlreiche Phosphorverbindungen, in denen der aromatische Kern direkt an Phosphor gebunden ist, synthetisiert und die Spektren untersucht.

In der Furanreihe sind derartige Verbindungen bisher nicht bekannt, da sie wegen der Unbeständigkeit des Furankerns gegenüber Friedel-Crafts-Reagenzien nur schwer erhältlich sind. Sie sollten jedoch bei Anwendung von Phenyllithium²⁾ zugänglich sein.

Ausgehend von dem aus diesem und Furan leicht erhältlichen α -Furyllithium wurde nun Tri- α -furyl-phosphin dargestellt und durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in Tri- α -furyl-phosphinoxyd übergeführt. Letztere Verbindung erhielten wir auch direkt aus α -Furyllithium und Phosphoroxychlorid. Die Reaktion von Tri- α -furyl-phosphin mit Schwefel oder Selen in Chloroform lieferte Tri- α -furyl-phosphinsulfid bzw. -selenid.

Bei elektrophilen Substitutionen, wie z. B. der Friedel-Craftsschen Acetylierung des Phosphins (in Nitrobenzol unter Rückfluß), erhielten wir statt des erwarteten Ketons nur Tri- α -furyl-phosphinoxyd.

Alle oben erhaltenen Verbindungen sind gut kristallisierende farblose Substanzen. Die Strukturen werden durch Elementaranalyse sowie IR³⁾- und UV-Spektren bestätigt.

Wir danken Fräulein *Mieko Hamaji* und Fräulein *Kiyoko Nakane*, Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Nagoya, für die Ausführung der Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Tri- α -furyl-phosphin: In einem Rundkolben läßt man zu 3.5 g *Lithium* (500 mg-Atom) in 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff 39.0 g *Brombenzol* (250 mMol) tropfen, wobei das Lithium zum größten Teil in Lösung geht. In diese Lösung läßt man nach Abkühlen 15.0 g *Furan* (220 mMol) zutropfen. Nach etwa 1 Stde. werden 5.7 g *Phosphortribromid* (40 mMol) unter Eiskühlung innerhalb von ca. 30 Min. zugesetzt. Dann gießt man auf Eis, fügt 100 ccm etwa 10-proz. Salzsäure zu und trennt die wäßr. Phase ab. Die organische Phase wird mit 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man dampft das Lösungsmittel ab und erhält aus dem Rückstand durch fraktionierte Destillation zwei Fraktionen, die beim Abkühlen erstarren. Sie werden aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

Fraktion 1: *Tri- α -furyl-phosphin*, Ausb. 9.5 g (33%), Sdp.₄ 136°, Schmp. 63°. λ_{\max} 243 m μ (log ϵ 4.34), in 95-proz. Äthanol.

$C_{12}H_9O_3P$ (232.2) Ber. C 62.07 H 4.32 Gef. C 62.59 H 4.32

1) *W. C. Davies*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 463.

2) *Z. B., G. J. Reuben* und *H. Gilman*, Organic Reactions **6**, 339 (1951).

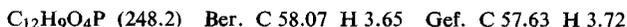
3) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2) referiert werden.

Fraktion 2: *Biphenyl*, Ausb. 0.8 g (2%, bez. auf Brombenzol), Sdp.₄ 90°, Schmp. 71°, Misch-Schmp. 71.2°.

Die IR- und UV-Spektren (λ_{\max} 250 m μ , log ϵ 3.82, in Äthanol) stimmen mit denen von *Biphenyl* überein⁴⁾.

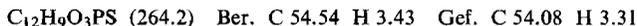
Tri- α -furyl-phosphinoxid

a) Zu einer wie oben hergestellten Lösung von α -Furyllithium wird die Lösung von 6.3 g *Phosphoroxychlorid* (40 mMol) in 30 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und, wie vorstehend beschrieben, mit Salzsäure, Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Den Rückstand (etwa 14 g) chromatographiert man an Kieselgel mit Chloroform. Das als Nebenprodukt gebildete *Biphenyl* wandert schnell und geht leicht in das Filtrat. Die breite gelbe Zone wird mit Äthylacetat/Chloroform eluiert, das Eluat eingengt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 6.8 g (68%) farblose Kristalle, Schmp. 119°. λ_{\max} 245 m μ (log ϵ 4.59), in 95-proz. Äthanol.

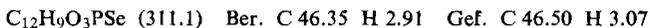


b) Zu einer Lösung von 0.5 g *Tri- α -furyl-phosphin* (2 mMol) in 10 ccm Aceton gibt man eine gesättigte wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung, bis sich das Reaktionsgemisch violett färbt, saugt Mangandioxid-hydrat ab und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand nimmt man in 20 ccm Chloroform auf, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel gereinigt und aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausb. quantitativ. Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Substanz ist ohne Depression.

Tri- α -furyl-phosphinsulfid: Die Mischung von 0.5 g *Tri- α -furyl-phosphin* (2 mMol), 0.064 g *Schwefel* (2 mMol) und 10 ccm Chloroform wird 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt und aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausb. quantitativ, Schmp. 151°. λ_{\max} 241 m μ (log ϵ 4.48), in 95-proz. Äthanol.



Tri- α -furyl-phosphinselenid: 0.5 g *Tri- α -furyl-phosphin* (2 mMol) und 0.2 g *Selen* (2.5 mMol) werden mit 10 ccm Chloroform vermischt und unter Rückfluß 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird das Chloroform abgedampft und das erhaltene Produkt zweimal aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausb. quantitativ, Schmp. 174°. λ_{\max} 239 m μ (log ϵ 4.38), in 95-proz. Äthanol.



Friedel-Craftssche Reaktion von Tri- α -furyl-phosphin: 0.8 g *Tri- α -furyl-phosphin* (3.5 mMol) und 1.5 g *Acetanhydrid* (150 mMol) werden mit 50 ccm Nitrobenzol vermischt und in Gegenwart von 1 g *Aluminiumchlorid* (7.5 mMol) bei Siedetemperatur erhitzt. Nach etwa 2 Stdn. wird auf Eis gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Man nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die Lösung mit 5-proz. Salzsäure, 5-proz. Natronlauge, dann mit Wasser. Die Ätherlösung wird nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und das Produkt durch Chromatographie gereinigt; Ausb. 0.6 g *Tri- α -furyl-phosphinoxid* (2 mMol).

⁴⁾ E. Sawicki und F. E. Ray, J. org. Chemistry **19**, 1903 (1954), geben λ_{\max} 248 m μ , log ϵ 4.2, an.