

Über m-Hydroxyarylphosphine und -phosphinoxyde

Von LOTHAR LAMZA

Inhaltsübersicht

Es werden m-Hydroxyarylphosphine und -phosphinoxyde durch Entmethylierung der entsprechenden Methoxy-Derivate dargestellt.

Zur Durchführung von Additionsversuchen in wäßrigem Medium benötigten wir eine Reihe von m-Hydroxyarylphosphinen und -phosphinoxyden, deren Synthese ausschließlich durch Entmethylierung der entsprechenden m-Methoxyverbindungen mit Gemischen aus Jod- bzw. Bromwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure erfolgte. Diese Methode wurde von uns bereits zur Darstellung von o- und p-Hydroxyarylphosphinen und -phosphinoxyden¹⁾²⁾ angewendet.

Die benötigten m-Methoxyarylphosphine konnten mit einer Ausnahme durch Umsetzung von GRIGNARD-Reagentien mit Phosphortrichlorid bzw. den entsprechenden Arylphosphorhalogeniden dargestellt werden; die m-Methoxyarylphosphinoxyde wurden überwiegend durch Oxydation der m-Methoxyarylphosphine synthetisiert.

Zur Darstellung von Tris-[m-methoxyphenyl]-phosphin wurde unter Zugrundelegung der Angaben von MANN und CHAPLIN³⁾ m-Methoxyphenyl-MgBr mit Phosphortrichlorid in Diäthyläther umgesetzt. Analog entstand bei Verwendung von Phosphoroxychlorid Tris-[m-methoxyphenyl]-phosphinoxyd, das mit dem von MANN und CHAPLIN auf anderem Wege erhaltenen Produkt identisch ist.

Das zur Synthese von Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin benötigte Diphenylchlorphosphin wurde nach BROWN und SILVER⁴⁾ durch Disproportionierung des leicht zugänglichen Phenyldichlorphosphins⁵⁾ in Gegenwart

1) O. NEUNHOEFFER u. L. LAMZA, Chem. Ber. **94**, 2514 (1961).

2) O. NEUNHOEFFER u. L. LAMZA, Chem. Ber. **94**, 2519 (1961).

3) F. G. MANN u. E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. London **1937**, 532.

4) M. P. BROWN u. H. B. SILVER, Chem. and Ind. **1961**, 24.

5) B. BUCHNER u. L. B. LOCKHART, jr., Org. Syntheses **31**, 88 (1951).

von Aluminiumchlorid erhalten; die Methode wurde etwas später ebenfalls von HORNER, BECK und TOSCANO⁶⁾ beschrieben.

Da das zur Charakterisierung von Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin dargestellte Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-methyl-phosphonium-jodid nicht kristallisiert werden konnte, wurde es mit Kalignost in das aus Aceton gut kristallisierbare Tetraphenylborat übergeführt.

Zur Darstellung von Tris-[3,5-dimethoxyphenyl]-phosphin wurde von 3,5-Dimethoxyjodbenzol ausgegangen, das nach RIEDL und IMHOF⁷⁾ aus 3,5-Dimethoxyanilin über dessen Diazoniumchlorid zugänglich ist. Bei der Diazotierung des 3,5-Dimethoxyanilins ist zu beachten, daß die Nitrit-Lösung so rasch wie möglich in einem Guß zugegeben werden muß, da sich sonst keine klare Diazoniumlösung bildet. Die von RIEDL und IMHOF angegebene Ausbeute konnte außerdem nur nach geringfügiger Abänderung ihrer Vorschrift erhalten werden. Grundlegend ist jedoch, daß die Diazoniumlösung zur Jodid-Lösung zugetropft wird und nicht umgekehrt, da BENKESER und Mitarbeiter⁸⁾ in diesem Falle (unter Ignorierung der deutschen Vorschrift) nur 7% 3,5-Dimethoxyjodbenzol erhalten haben.

3,5-Dimethoxyanilin wurde unter geringer Abänderung der Methode von BENKESER und Mitarbeitern⁸⁾ durch Umsetzung von 4-Bromresorcin-dimethyläther⁹⁾ mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Da 3,5-Dimethoxyjodbenzol jedoch keine GRIGNARD-Lösung bildet, wurde es zur Darstellung von Tris-[3,5-dimethoxyphenyl]-phosphin im Einpotfverfahren zunächst mit n-Butyllithium und anschließend mit Phosphor-trichlorid umgesetzt; eine vorherige Filtration der beim Austausch gebildeten 3,5-Dimethoxyphenyllithium-Lösung erwies sich als überflüssig.

Beschreibung der Versuche

Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin

Der GRIGNARD-Lösung aus 140,5 g m-Bromanisol¹⁰⁾ in 350 ml Äther läßt man bei -10 bis -15° im Reinstickstoffstrom die Lösung von 110 g Diphenylchlorphosphin in 250 ml Äther innerhalb von $3\frac{1}{4}$ Stunden unter intensivem Rühren zutropfen. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird mit NH_4Cl -Lösung und verdünnter Salzsäure hydrolysiert und die ätherische Phase ohne Trocknung auf dem Wasserbad, dann auf dem Metallbad, zuletzt bei 220° (Badtemperatur)/15 Torr eingedampft. Das zurückbleibende zähe Öl kristallisiert bei längerem Stehen langsam durch. Rohausbeute: 133 g.

⁶⁾ L. HORNER, P. BECK u. V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **94**, 2122 (1961).

⁷⁾ W. RIEDL u. F. IMHOF, Liebigs Ann. Chem. **597**, 153 (1955).

⁸⁾ R. A. BENKESER, R. A. HICKNER, D. I. HOKE u. O. H. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5289 (1958).

⁹⁾ FR. R. PREUSS u. J. JANSSEN, Arch. Pharm. **293**, 943 (1960).

¹⁰⁾ S. NATELSON u. S. P. GOTTFRIED, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1001 (1939).

Aus Äthanol Kristalle vom F. 60—61°.

$C_{19}H_{17}OP$ (292,3) ber.: C 78,07; H 5,86;
gef.: C 77,91; H 6,07.

Methyl-diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphonium-tetraphenylborat

880 mg Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin werden 30 Minuten mit 1 ml Methyljodid gekocht. Nach Verdampfen des überschüssigen Methyljodids im Vakuum wird der Rückstand in 1,5 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Kalignost in 1,5 ml Methanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Trocknen auf Ton mehrmals aus Aceton kristallisiert: F. 146—147°.

$C_{44}H_{40}BOP$ (626,5) ber.: C 84,34; H 6,44;
gef.: C 84,25; H 6,46.

Diphenyl-[m-hydroxyphenyl]-phosphin

2,5 g Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin werden mit einem Gemisch aus 10 ml 57proz. Jodwasserstoffsäure und 1 ml 60proz. unterphosphoriger Säure nach $\frac{1}{2}$ stündigem Anheizen $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 145—150° (Badtemperatur) erhitzt. Das Hydrojodid des Spaltprodukts scheidet sich beim Abkühlen zuerst ölig ab, wird aber beim Kratzen an der Kolbenwand kristallin. Nach dem Absaugen wird unter Reinststickstoff¹¹⁾ in NaOH gelöst, verdünnt und durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Man gießt vom schmierig abgeschiedenen Phosphinol ab, setzt destilliertes Wasser zu und läßt über Nacht stehen. Das zu einer spröden Masse erstarrte Rohprodukt (2 g) bildet bei 55—65 eine zähe Schmelze. Es konnte nicht umkristallisiert werden.

Diphenyl-[m-acetoxyphenyl]-phosphin

1 g vorst. Rohprodukts wird mit einem Gemisch aus je 5 ml Acetanhydrid und Acetylchlorid 2,5 Stunden gekocht. Nach 30stündigem Stehen wird in Eiswasser gegossen. Das gebildete schmierige Produkt wird beim Stehen über Nacht fest.

Aus Äthanol Kristalle vom F. 85—86°.

$C_{20}H_{17}O_2P$ (320,3) ber.: C 74,99; H 5,35;
gef.: C 74,92; H 5,07.

Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphinoxyd

Der Lösung von 5 g Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphin in 50 ml Aceton läßt man bei Raumtemperatur die äquimolare Menge 30proz. Hydroperoxid zutropfen und dampft nach 1 Stunde im Vakuum (Badtemperatur < 65°) ein. Das hellgelbe Öl kristallisiert bei mehrstündigem Stehen völlig durch.

Aus Petroläther Kristalle vom F. 110—111°. Ausbeute: 95%.

$C_{19}H_{17}O_2P$ (308,3) ber.: C 74,02; H 5,56;
gef.: C 74,00; H 5,79.

¹¹⁾ Bei mangelnder Sorgfalt wird leicht durch Autoxydation der alkalischen Lösung Diphenyl-[m-hydroxyphenyl]-phosphinoxyd gebildet.

Diphenyl-[m-hydroxyphenyl]-phosphinoxyd

a) 1 g Diphenyl-[m-methoxyphenyl]-phosphinoxyd wird mit 6 ml 57proz. Jodwasserstoffsäure und 0,5 ml 60proz. unterphosphoriger Säure nach $\frac{1}{4}$ stündigem Anheizen $1\frac{3}{4}$ Std. auf 145—150° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand in üblicher Weise aufgearbeitet.

Aus Benzol Kristalle vom F. 186—187°. Ausbeute: 80—85%.

$C_{18}H_{15}O_2P$ (294,3) ber.: C 73,46; H 5,14;
gef.: C 73,44; H 5,25.

b) Rohes Diphenyl-[m-hydroxyphenyl]-phosphin wird in Aceton gelöst und unter Rühren mit der äquimolaren Menge 30proz. Hydroperoxyd portionsweise versetzt. Nach 5 Minuten wird im Vakuum eingedampft und aus Benzol kristallisiert. Ausbeute: 100%.

Diphenyl-[m-acetoxyphenyl]-phosphinoxyd

1 g Diphenyl-[m-hydroxyphenyl]-phosphinoxyd wird mit einem Gemisch aus 5 ml Acetanhydrid und 5 ml Acetylchlorid 2 Stunden gekocht. Das beim Eintropfen in 80 ml Eiswasser primär ausgeschiedene Öl wird bei mehrstündigem Stehen fest.

Aus verdünntem Alkohol kristallisieren Nadeln vom F. 158—159°.

$C_{20}H_{17}O_3P$ (336,3) ber.: C 71,42; H 5,09;
gef.: C 71,74; H 5,43.

Tris-[m-methoxyphenyl]-phosphin

In eine aus 20,8 g Magnesium und 162 g m-Bromanisol in 400 ml Äther bereitete GRIGNARD-Lösung läßt man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 32 g Phosphortrichlorid in 140 ml Äther unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung eintropfen. Nach 2stündigem Kochen wird mit einer Lösung von 100 g Ammoniumchlorid in 400 ml Wasser und etwas verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Dabei fällt bereits die Hauptmenge des gebildeten Phosphins aus. Der Rest wird durch Eindampfen der ätherischen Phase auf dem Wasserbad, zuletzt im Wasserstrahlvakuum erhalten.

Die vereinigten Rohprodukte werden aus Äthanol kristallisiert: F. 112—114°. Ausbeute: 49,5 g.

Tris-[m-hydroxyphenyl]-phosphin

230 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure werden nach Zusatz von wenig Kaliumjodid mit 60proz. unterphosphoriger Säure unter leichtem Erwärmen vollständig entfärbt und mit 18 g Tris-[m-methoxyphenyl]-phosphin versetzt. Nach 2stündigem Kochen im Reinstickstoffstrom läßt man über Nacht abkühlen, gießt vom zähschmierigen Spaltprodukt ab, löst unter Rein- N_2 in verdünnter NaOH und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd aus. Das zusammenhängend ausfallende Phosphinol wird unter destilliertem Wasser zerkleinert und nach erneutem CO_2 -Einleiten einige Stunden unter Wasser aufbewahrt.

Aus viel Wasser kristallisieren Nadeln vom Fp. 186—188°. Ausbeute: 75—85%.

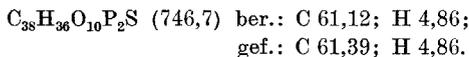
$C_{18}H_{15}O_3P$ (310,3) ber.: C 69,67; H 4,87;
gef.: C 69,88; H 4,84.

Methyl-tris-[m-hydroxyphenyl]-phosphonium-sulfat

a) 2 g durch Umsetzung von Tris-[m-methoxyphenyl]-phosphin mit Methyljodid und Kristallisieren aus W. erhaltenes Methyl-tris-[m-methoxyphenyl]-phosphonium-jodid vom

F. 160–161° werden mit 20 ml farbloser 48proz. Bromwasserstoffsäure 2 Stunden auf 150 bis 160° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen über Nacht wird dekantiert, die Schmiere in *n* NaOH gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser auf das 10fache Volumen, mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) gefällt.

Nach erneutem 2maligem Umfällen aus NaOH/verd. H₂SO₄ wird 5 Stunden in der Pistole bei 100° im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Das Phosphoniumsulfat schmilzt zwischen 150 und 180° zu einem zähen Öl.



b) 1 g Tris-[*m*-hydroxyphenyl]-phosphin wird in wenig Methanol gelöst und mit überschüssigem Methyljodid versetzt, wobei unter Erwärmung Reaktion eintritt. Nach 1/2stündigem Kochen wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrfach aus NaOH/verd. H₂SO₄ umgefällt. Das Sulfat schmilzt zwischen 150–180° unter Bildung eines zähen Öls.

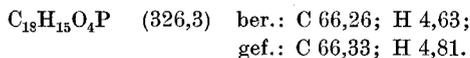
Tris-[*m*-methoxyphenyl]-phosphinoxyd

Analog der Darstellung des freien Phosphins werden 16 g Phosphoroxychlorid in 70 ml absolutem Äther mit der GRIGNARD-Lösung aus 81 g *m*-Bromanisol in 200 ml Äther umgesetzt. Nach der Hydrolyse wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert und aus Äthanol kristallisiert: F. 150–152°. Ausbeute: 71%.

Tris-[*m*-hydroxyphenyl]-phosphinoxyd

Analog der Darstellung des freien Phosphins durch 2 1/2stündiges Erwärmen von 5 g Tris-[*m*-methoxyphenyl]-phosphinoxyd mit 100 ml farbloser 48proz. Bromwasserstoffsäure auf 150° (Badtemperatur).

Aus viel Wasser glänzende Kristalle, die nach 9stündiger Trocknung in der Pistole bei 140°/12 Torr bei 270–272° schmelzen.



3,5-Dimethoxyanilin

Man bereitet 1200 ml flüssiges Ammoniak, versetzt bei –50° mit 0,3 g Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, rührt bis zur Lösung, trägt 1 g Natrium ein, bläst 15 Sekunden Luft durch das Gemisch und rührt so lange, bis die anfangs dunkelblaue Lösung grauschwarz geworden ist. Anschließend werden 22 g grob geschnittenes Natrium zugesetzt, wonach zunächst so lange gerührt wird, bis die blaue Lösung vollständig in eine graue Suspension von Natriumamid übergegangen ist. Nun läßt man bei –50° innerhalb von 15 Minuten 102 g 4-Bromresorcindimethyläther zutropfen, rührt 4 weitere Stunden, setzt 50 g Ammoniumchlorid zu und läßt über Nacht abdunsten. Der Kolbeninhalt wird mit 750 ml Äther und etwa 200 ml Wasser versetzt und durch Schütteln in Lösung gebracht. Die ätherische Phase wird nach der Trocknung über Natriumsulfat fraktioniert. Es werden 39–43 g gelbliches Öl vom Kp.₁₀ 171–174° (Kp.₄₅ 193–194°) erhalten, das bei längerem Stehen langsam (beim Animpfen jedoch sofort unter starker Erwärmung) durchkristallisiert: F. 51–53°. BENKESER und Mitarb.⁸⁾ geben für 3,5-Dimethoxyanilin nur Kp.₃ 137° an.

3,5-Dimethoxyjodbenzol

7,7 g 3,5-Dimethoxyanilin werden in einem heißen Gemisch aus 10,5 ml konz. Salzsäure und 60 ml Wasser gelöst. Dann wird rasch abgekühlt (wobei das Hydrochlorid voluminös ausfällt) und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz eine Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 12 ml Wasser zugegossen. Die gebildete rotbraune Diazoniumsalzlösung wird nach 5 Minuten rasch in eine 60° warme Lösung von 25 g Kaliumjodid in 40 ml Wasser unter intensivem Rühren eingetropft. Nach 1/2stündigem weiterem Erhitzen auf 60—80° wird mit Wasserdampf in eine Vorlage mit Natriumthiosulfat-Lösung destilliert. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, löst in Äther, schüttelt mit Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser, dampft ein und kristallisiert aus Äthanol: farblose (!) Blättchen vom F. 76—55° (Lit.⁷) 76,5°. Ausbeute: 9,2 g.

Tris-[3,5-dimethoxyphenyl]-phosphin

Einer in üblicher Weise aus 1 g Lithium und 8,2 g n-Butylbromid in 30 ml Äther bereiteten n-Butyllithium-Lösung läßt man ohne vorherige Filtration bei —30 bis —25° eine Lösung von 12,5 g 3,5-Dimethoxyjodbenzol in 100 ml Äther rasch zufließen. Nach 20 Minuten langem weiteren Rühren wird (ohne vorherige Filtration) in etwa 10 Minuten eine Lösung von 1,7 g Phosphortrichlorid in 20 ml Äther zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde bei —25°, dann eine weitere Stunde ohne Kühlung gerührt, mit 50 ml peroxydfreiem Äther versetzt und durch Zugabe von 20 ml Wasser und 20 ml verdünnter H₂SO₄ (1:5) hydrolysiert. Die zwischen den Schichten befindliche schaumige, grünlich-gelbe Substanz wird verworfen. Die Ätherphase liefert beim Eindampfen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur (zuletzt bei 100—130°) ein leicht gelbliches, stark riechendes Rohprodukt, das beim Kristallisieren aus Äthanol glänzende Blättchen vom F. 131,5—132,5° gibt. Ausbeute: 2,2 g (roh).

C₂₄H₂₇O₆P (442,4) ber.: C 65,15; H 6,15;
gef.: C 65,14; H 6,27.

Tris-[3,5-dimethoxyphenyl]-phosphinoxyd

1000 mg Tris-[3,5-dimethoxyphenyl]-phosphin werden in 30 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge 30proz. Hydroperoxyd versetzt. Nach 1stündigem Rühren wird im Vakuum eingedampft und mit Benzol azeotrop getrocknet. Durch Lösen in Benzol und langsames Zutropfen von Petroläther werden Nadeln erhalten. F. 139—141°.

C₂₄H₂₇O₇P (458,4) ber.: C 62,88; H 5,94;
gef.: C 62,74; H 6,16.

Tris-[3,5-dihydroxyphenyl]-phosphinoxyd-hemihydrat

2 g vorst. Oxyds werden mit 15 ml eines farblosen Gemischs aus 15 ml 57proz. Jodwasserstoffsäure und wenig 60proz. unterphosphoriger Säure versetzt und nach dem Anheizen 5 1/2 Stunden auf 145—150° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wird auf 1/3 Volumen eingeeengt, in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert.

Beim Kristallisieren aus Wasser erhält man Nadeln, die drei Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur, dann 8 Stunden in der Pistole unter Verwendung

von Brombenzol und schließlich 2 Stunden unter Verwendung von Dekalin als Heizflüssigkeit getrocknet werden. F. 365—370° (unter Rotfärbung).

$C_{18}H_{15}O_7P \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (383,3) ber.: C 56,40; H 4,21;
gef.: C 56,46; H 4,41.

Tris-[3,5-diacetoxyphenyl]-phosphinoxyd

380 mg vorst. Hemihydrats werden mit 750 mg Acetanhydrid und 600 mg Pyridin $3\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Nach 12stündigem Stehen wird in Eiswasser gegossen und das rasch fest werdende Acetat aus Alkohol kristallisiert: Nadelbüschel vom F. 231—233°.

$C_{30}H_{27}O_{13}P$ (626,5) ber.: C 57,51; H 4,34;
gef.: C 57,53; H 4,32.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1963.