

Zur Synthese ditertiärer Phosphine mit aromatischen Brückengliedern

Von

Hermann Zorn, Hellmuth Schindlbauer und Helmuth Hagen

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

(Eingegangen am 15. Januar 1964)

Die Darstellung ditertiärer Phosphine mit aromatischen Zwischengliedern erfolgt bei Umsetzung von Diaryl- oder Dialkylalkalimetallphosphiden mit aromatischen Dihalogeniden in verschiedenen Äthern mit besseren Ausbeuten als durch den bisher beschriebenen umgekehrten Weg der Umsetzung von Aryldilithiumverbindungen mit Halogenphosphinen. Die Untersuchung der Umsetzung von Diphenylphosphinkalium mit α - und β -Jodnaphthalin zum entsprechenden tertiären Phosphin macht einen direkten nucleophilen Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich, da durch Fehlen einer Isomerisierung ein Arinmechanismus ausgeschlossen werden muß.

Für die Synthese ditertiärer Phosphine mit aromatischen Brückengliedern sind bisher folgende Methoden bekannt geworden. *J. Chatt*, *F. A. Hart* und *H. C. Fielding*¹ ließen sich ein Verfahren zur Darstellung von *o*-Phenylen-bis-dialkylphosphinen schützen. Sie erhielten diese Verbindungen, indem sie bei außerordentlich tiefen Temperaturen, in der Größenordnung von -120°C , *o*-Chlorbrombenzol teilweise metallierten und das gebildete *o*-Chlorlithiumbenzol mit einem Diphosphin umsetzten. Es wird angenommen, daß die Reaktion über Benz-in als Zwischenprodukt verläuft. Die Ausbeuten sind allerdings mit etwa 15% verhältnismäßig schlecht. Eine weitere Möglichkeit, Phenylenbisphosphine darzustellen, ergibt sich aus der Tatsache, daß es gelingt, beide Halogenatome eines Dihalogenbenzols gegen Lithium auszutauschen². Die Umsetzung einer derartigen Di-lithiumverbindung mit einem geeigneten Dialkyl- oder Diarylchlorphosphin liefert das entsprechende Phenylenbisphosphin.

¹ U.S. Pat. 2922819; Chem. Abstr. **54**, 9847 b (1960).

² *H. Gilman*, *W. Langham* und *F. W. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

Dieses Prinzip wird in drei weiteren, in den letzten Jahren bekanntgewordenen Arbeiten angewendet. So erhielten *M. Evlet* und Mitarb.³ P,P,P',P'-Tetrakis(dimethylamino)-p-phenylendiphosphin in 48% Ausbeute durch Umsetzung von p-Phenylendilithium mit Bis-dimethylaminophosphinchlorid, *F. Ramirez* und *D. Rhum*⁴ stellten p-Phenylendisdiäthylphosphin in 20% Ausbeute, und *D. L. Herring*⁵ p-Phenylendisdiphenylphosphin mit 19% Ausbeute her.

Diese Verfahren erschienen jedoch, was Aufwand und Ausbeute anbelangt, als nicht besonders geeignet, ditertiäre Phosphine mit aromatischen Brückengliedern in etwas größerer Menge herzustellen. Bei den eigenen Versuchen gingen wir nun von dem Gedanken aus, aromatisch gebundenes Halogen direkt durch den Phosphid-Rest zu substituieren. Während aliphatisch oder hydroaromatisch gebundenes Halogen mit grignardierten Halogenphosphinen bereits unter milden Bedingungen reagiert, erwiesen sich aromatische Dihalogenide als zu reaktionsträge für die Umsetzung mit Phosphylmagnesiumhalogenid⁶.

Durch Verwendung der reaktionsfähigeren Alkalimetallphosphide konnte jedoch auch rein aromatisch gebundenes Halogen in z. T. hoher Ausbeute zur Umsetzung gebracht werden. Die Synthese ditertiärer Phosphine mit aromatischen Brückengliedern läßt sich nun in zwei relativ einfachen Stufen durchführen. Es sind dies

1. die Herstellung des Alkalimetallphosphids,
2. die Umsetzung des Phosphids mit einem geeigneten Dihalogenaryl.

Zur Herstellung der Alkalimetallphosphide kann man sich der in der Literatur ausführlich beschriebenen Verfahren bedienen.

Hinsichtlich der Reaktivität der verschiedenen Alkalimetallphosphide ist eine gewisse Abstufung festzustellen. Sie ist sowohl von der Art des Alkalimetalls als auch vom Charakter der am Phosphor gebundenen Liganden abhängig. Ferner wird die Umsetzung durch das Lösungsmittel und die Art des zu substituierenden Halogens in erheblichem Maße beeinflusst. So wurden bei der Darstellung von p-Phenylbis-(p-tolyl,

Tabelle 1

| Lösungsmittel | Reaktions- temperatur | Dihalogenbenzol | Ausbeute % |
|---------------|--------------------------|-----------------|---------------|
| Diäthyläther | 35° C | p-Dichlorbenzol | 0 |
| Dioxan | 100° C | p-Dichlorbenzol | 10 |
| Dioxan | 100° C | p-Dibrombenzol | 43 |
| Dibutyläther | 140° C | p-Dichlorbenzol | 22 |
| Dibutyläther | 140° C | p-Dibrombenzol | 74 |

³ *M. Evlet, Le Vern D. Freeman* und *R. J. Wagner*, *J. org. Chem.* **27**, 2192 (1962).

⁴ *F. Ramirez* und *D. Rhum*, *J. org. Chem.* **24**, 894 (1959).

⁵ *D. L. Herring*, *J. org. Chem.* **26**, 3998 (1961).

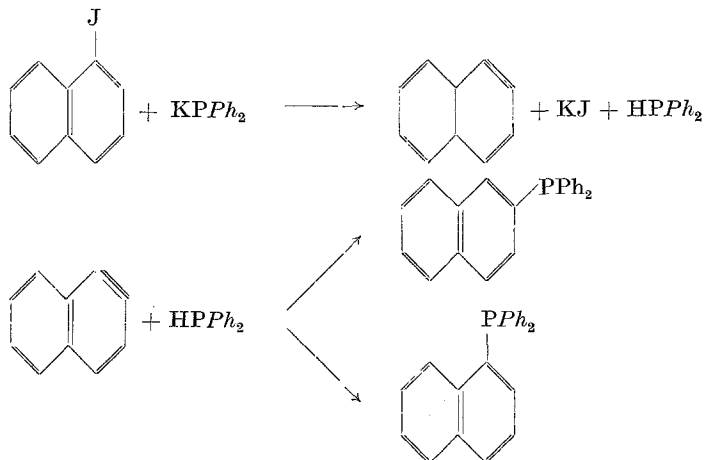
⁶ *K. Eisfeld*, Dissert. Univ. Jena (1956).

n-hexyl)phosphin durch Umsetzung des Lithiumphosphids mit *p*-Dihalogenbenzol die in Tab. 1 angeführten Ergebnisse erzielt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 9 Stunden.

Bei der Darstellung von *p*-Phenylenbisdiphenylphosphin durch Umsetzung von Diphenylphosphinlithium mit *p*-Dibrombenzol in Dibutyläther bei einer Reaktionstemperatur von 140°C wurde das gewünschte Phosphin mit 56% Ausbeute erhalten. Die verwendeten Phosphinlithiumverbindungen wurden durch Metallieren der entsprechenden sekundären Phosphine mit *n*-Butyllithium hergestellt.

Die besten Resultate erzielten wir jedoch bei Verwendung des Kaliumdiphenylphosphids in Tetrahydrofuran. Das Kaliumphosphid erwies sich nicht nur aus Gründen der höheren Reaktivität als vorteilhaft; es konnte auch in glatter und quantitativer Reaktion direkt aus dem leicht zugänglichen Diphenylchlorphosphin durch Umsetzung mit metallischem Kalium in Tetrahydrofuran gewonnen werden. Durch Umsetzung dieses Phosphids mit *p*-Dibrombenzol in Tetrahydrofuran erhielten wir *p*-Phenylenbisdiphenylphosphin mit 68% Ausbeute. 1,4-Naphthylen-bisdiphenylphosphin konnte durch Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid mit 1,4-Dibromnaphthalin in Tetrahydrofuran mit 48% Ausbeute dargestellt werden.

Neben der reinen nucleophilen Substitution des Halogens durch den Phosphidrest $R_2\bar{P}^{\ominus}$ ist ein Mechanismus zu berücksichtigen, wie er etwa bei der Aminierung von Arylhalogeniden ohne aktivierende Gruppen ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) vorherrschend ist. Dieser Eliminierungs—Additions-Mechanismus (Arim-Mechanismus) müßte bei der Umsetzung von α -Jodnaphthalin bzw. β -Jodnaphthalin mit Kaliumdiphenylphosphid jeweils ungefähr dasselbe Isomerengemisch von α - und β -Naphthyldiphenylphosphin liefern, wie durch folgendes Schema veranschaulicht werden soll:



Tatsächlich wurde jedoch bei der Umsetzung von α -Jodnaphthalin mit $KPPh_2$ in Tetrahydrofuran reines α -Naphthyldiphenylphosphin mit 86% Ausbeute und aus β -Jodnaphthalin unter den gleichen Bedingungen reines β -Naphthyldiphenylphosphin mit 83% Ausbeute erhalten, wie mit Hilfe der IR-Spektroskopie bewiesen werden konnte*. Der Diphenylphosphidrest stellt also keine genügend starke Base dar, um ein Proton aus dem Naphthalinkern zu entfernen.

Diese Ergebnisse lassen nun einen direkten nucleophilen Reaktionsmechanismus als sehr wahrscheinlich erscheinen. Unter dieser Annahme lassen sich auch zwanglos die beobachteten Unterschiede in der Reaktivität erklären. So nimmt in der Reihe Li-, Na-, K-Phosphid auf Grund der verschiedenen Elektronegativitäten der Anteil der ionisierten Form, gemäß



zu.

Natürlich bewirken auch stark polare Lösungsmittel eine weitgehende Ionisierung des Alkalimetallphosphids, was mit einer Erhöhung der Phosphidionenkonzentration und damit der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, wenn man einen nucleophilen Angriff des Phosphid-Anions als Mechanismus annimmt.

Auch die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Arylhalogenide findet ihre Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß in der Reihe der austretenden Gruppen Jodid gegenüber Br^- und Cl^- die am leichtesten substituierbare Gruppe darstellt, wie aus anderen nucleophilen Reaktionen bekannt ist. Außerdem sollten aliphatische oder gemischt aromatisch-aliphatische Phosphide leichter reagieren als rein aromatische,

Tabelle 2. Zusammenstellung der dargestellten Phosphine

| Phosphin | Schmp. °C | Summenformel (MG) | Analyse | | |
|---|-----------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | C ber. gef. | H ber. gef. | P ber. gef. |
| α -Naphthyldiphenylphosphin | 124 | $C_{22}H_{17}P$ (312,4) | 84,6 | 5,45 | 9,95 |
| β -Naphthyldiphenylphosphin | 118—119 | $C_{22}H_{17}P$ (312,4) | 84,6 | 5,45 | 9,95 |
| 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin | 214—215 | $C_{34}H_{26}P_2$ (496,5) | 82,3 | 5,24 | 12,45 |
| p-Phenylen-bis-diphenylphosphin | 170—171 | $C_{30}H_{24}P_2$ (446,5) | 82,1 | 5,33 | 12,3 |
| p-Phenylen-bis-(p-tolyl, n-hexyl)phosphin | — 29* | $C_{32}H_{46}P_2$ (492,7) | 80,7 | 5,38 | 13,9 |
| | | | 81,1 | 5,32 | 14,0 |
| | | | 78,0 | 9,35 | 12,65 |
| | | | 77,4 | 9,21 | 12,45 |

* Stockpunkt.

* Über die Spektroskopie dieser Verbindungen wird zusammenfassend später berichtet.

da in ihnen die freien Elektronenpaare für den nucleophilen Angriff leichter zur Verfügung stehen. Diese Annahmen stehen im Einklang mit den tatsächlich gefundenen Ergebnissen. In Tab. 2 sind die dargestellten Phosphine angeführt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung ditertiärer Phosphine

Die Reaktionen werden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem N_2 durchgeführt. Zu der Dispersion von 0,4 Mol K (oder Na) in 250 ml absol. Tetrahydrofuran (*THF*) wird eine Lösung von 0,2 Mol eines sek. Chlorphosphins (oder 0,4 Mol eines sek. Phosphins) zugetropft. Die Metallierung kann auch mit einem gebräuchlichen Metallierungsmittel, wie etwa *n*-Butyllithium, ausgeführt werden. Die Reaktion mit aromatischen Phosphinen oder Chlorphosphinen ist exotherm und verläuft quantitativ. Bei der Metallierung aliphatischer Phosphine muß das Reaktionsgemisch etwa 5—8 Stdn. am Rückfluß erhitzt werden. Zu der resultierenden Lösung des Alkalimetallphosphids wird bei Raumtemp. eine Lösung eines geeigneten Dihalogenaryls zugetropft und anschließend zur Vervollständigung der Reaktion noch etwa 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen hydrolysiert man mit etwa 100 ml H_2O , trennt die Schichten und destilliert die getrocknete organische Phase. Bei einem festen Reaktionsprodukt behandelt man den Destillationsrückstand mit Äthanol, wobei das Phosphin als kristalline Substanz anfällt. Flüssige Produkte können durch Molekulardestillation gereinigt werden.

1. Darstellung von *p*-Phenylen-bis(*p*-tolyl-, *n*-hexyl)phosphin

Zu einer Suspension von 0,35 Mol *p*-Tolyl-*n*-hexylphosphinlithium (hergestellt aus 74 g *p*-Tolyl-*n*-hexylphosphin und 0,35 Mol Butyllithium) in 500 cm³ trockenem Di-*n*-butyläther wurde bei 140° eine Lösung von 35 g (0,15 Mol) *p*-Dibrombenzol in Dibutyläther zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren und N_2 -Durchleiten insgesamt 9 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 200 ml H_2O hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und destilliert. Die nicht umgesetzten Reaktionspartner wurden bei 0,5 mm abdestilliert. Der Rückstand waren 52 g (74% d. Th.) rohes *p*-Phenylenbis(tolyl-hexyl)phosphin. Die Substanz bildete nach Weiterreinigung durch Molekulardestillation eine schwach gelbliche viskose Flüssigkeit mit einem Stockpunkt von — 29° C, $n_D^{20} = 1,5726$, $d_4^{25} = 1,0098$.

2. Darstellung von *p*-Phenylenbisdiphenylphosphin

a) Eine Lösung von 40 g (0,22 Mol) Diphenylphosphin in 300 ml Dibutyläther wurde mit 0,22 Mol *n*-Butyllithium metalliert. Zu der Suspension des Lithiumdiphenylphosphids wurde bei 140° eine Lösung von 24 g (0,1 Mol) *p*-Dibrombenzol in Dibutyläther zugegeben und das Gemisch unter Rühren und N_2 -Durchleiten 9 Stdn. auf Siedetemp. gehalten. Nach Hydrolyse, Trennen der Schichten und Abdestillieren des Lösungsmittels sowie des nicht umgesetzten Diphenylphosphins resultierte ein glasig erstarrtes rohes *p*-Phenylenbisdiphenylphosphin, das, aus heißem Propylalkohol umkristallisiert, ein weißes, festes Reinprodukt in 56% Ausb. ergab. Schmp. 170—171°.

b) Zu einer Dispersion von 16 g (0,4 Mol) K in 250 ml absol. *THF* wurden 46 g (0,2 Mol) Diphenylchlorphosphin langsam zugetropft. Zu den resultierenden tiefroten Lösung von Kaliumdiphenylphosphid wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 24 g (0,1 Mol) p-Dibrombenzol in 50 ml *THF* zugetropft und 8 Stdn. auf 67° C erhitzt. Nach Hydrolyse mit 100 ml Wasser und Trennen der Schichten wurde die organische Phase destilliert, der Destillationsrückstand mit Äthanol behandelt und abgesaugt.

3. Darstellung von 1,4-Naphthylen-bis-diphenylphosphin

Zu einer wie unter 2 b) hergestellten Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in *THF* wurden 29 g (0,1 Mol) 1,4-Dibromnaphthalin (in 50 ml *THF* gelöst) bei Raumtemp. zugetropft, das Reaktionsgemisch unter Rühren und N₂-Durchleiten insgesamt 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das gewünschte Phosphin wurde in 48% Ausb. erhalten (Schmp. 214—215°).

4. Darstellung von α -Naphthyldiphenylphosphin

In 250 ml absol. *THF* wurde aus 16 g K (0,4 Mol) und 46 g (0,2 Mol) Diphenylchlorphosphin eine Lösung von Kaliumdiphenylphosphid hergestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50,8 g (0,2 Mol) 1-Jodnaphthalin (in 50 ml *THF*) zugegeben und 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 54 g, d. s. 86% d. Th., α -Naphthyldiphenylphosphin (Schmp. 124°).

5. Darstellung von β -Naphthyldiphenylphosphin

In einem analogen Versuch, wie unter 4. beschrieben, wurden 50,8 g (0,2 Mol) 2-Jodnaphthalin mit Kaliumdiphenylphosphid umgesetzt und β -Naphthyldiphenylphosphin (Schmp. 118—119°) in 83% Ausb. erhalten.