

Notiz über die Darstellung der isomeren Diphenyl-(carboxyphenyl)-phosphine und deren Oxide

Von

H. Schindlbauer

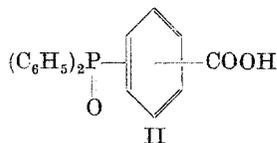
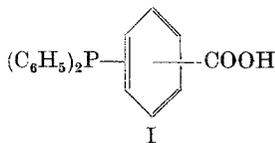
Aus dem Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe an der
Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 24. März 1965)

Es wird über die Darstellung der drei isomeren Diphenyl-(carboxyphenyl)- und der Tris-carboxyphenyl-phosphinoxide berichtet und ein neuer Syntheseweg für m- und p-Diphenyl-(carboxyphenyl)-phosphin (durch Reaktion von Kaliumdiphenylphosphid mit Chlorbenzoesäureäthylester) angegeben. In einer Nebenreaktion wird dabei der Ester durch $(C_6H_5)_2PK$ unter Bildung von Äthyl-diphenylphosphin und freier Chlorbenzoesäure gespalten.

The preparation of the three isomeric diphenyl-(carboxyphenyl)- and the tris-carboxyphenyl-phosphine oxides is described and a new method for the syntheses of m- and p-diphenyl-(carboxyphenyl)-phosphine is given. These compounds are prepared by reaction of potassium diphenyl-phosphide with ethyl chlorobenzoate. In a side reaction the ester is split up into ethyl-diphenyl phosphine and free chlorobenzoic acid by the action of $(C_6H_5)_2PK$.

Zur Bestimmung der *Hammett*-Konstanten der Diphenylphosphino- und der Diphenylphosphinylgruppe mußte die Darstellungsmöglichkeit isomerenfreier Verbindungen vom Typ I und II untersucht werden. Am Beispiel des Tris-(p-carboxyphenyl)-phosphinoxids und

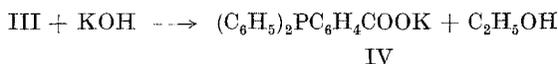
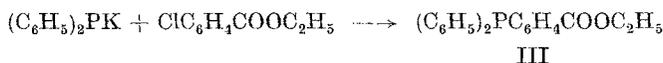


des Phenyl-bis-(p-carboxyphenyl)-phosphinoxids hatten *Morgan* und *Herr*¹ die Darstellungsmöglichkeit solcher Verbindungen durch Oxydation einer

¹ P. W. Morgan und B. C. Herr, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4526 (1958).

Methylseitenkette mit Permanganat zur Carboxylgruppe aufgezeigt. Ausgehend von isomerenfreien Tolylphosphinen bzw. Phosphinoxiden konnten auf diesem Wege alle Tris- und Monocarboxy-phenylphosphinoxide ohne wesentliche Schwierigkeiten dargestellt werden (Tab. 1). Das m- und p-Derivat des Diphenyl-(p-carboxyphenyl)-phosphinoxids war schon früher² auf dem komplizierten Weg der Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Bromphenylmagnesiumbromid zum Diphenyl-(bromphenyl)-phosphin, Austausch des Broms gegen Lithium, Umsetzung des Metallderivats mit CO₂ und Oxydation des entstandenen Carboxyphenylphosphins zum Oxid in geringer Ausbeute dargestellt worden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun ein anderer Weg zur Darstellung der Produkte gewählt, nämlich die Umsetzung von Chlorbenzoesäureestern mit Kaliumdiphenylphosphid und Verseifung des Esters nach der Reaktion:



Sowohl die Metallierung des Diphenylchlorphosphins mit Kalium als auch die anschließende Umsetzung mit dem Chlorbenzoesäureester wurden in Tetrahydrofuran ausgeführt. Nach Zugabe des Esters wurde das Reaktionsgemisch jeweils ca. 50 Stunden auf 64—66° C gehalten, mit Wasser

Tabelle 1. Carboxyphenylphosphinoxide

Phosphinoxid	Schmp., °C		Neutralis.-äquiv.		Ausb., % d.Th.*	Analyse P, %	
	gef.	Lit.	ber.	gef.		ber.	gef.
Tris-o-carboxyphenyl-**	280—85	—	136,8	137,6	57	7,56	7,51
Tris-m-carboxyphenyl-	313—19	—		142,2	47		7,66
Tris-p-carboxyphenyl-	331—35	323—30 ¹		135,5	69		7,50
Diphenyl-(o-carboxyphenyl)-***	242—49	—	322,2	321,0	42	9,63	9,59
Diphenyl-(m-carboxyphenyl)-	230—32	232 ²		320,6	80		9,67
Diphenyl-(p-carboxyphenyl)-	270—71	—		322,4	65		9,62

* Bezogen auf eingesetztes Phospin.

** C₂₁H₁₃O₇P.

*** C₁₃H₁₁O₃P.

zersetzt und beide Phasen aufgearbeitet. Dabei wurde besonders bei der m-Verbindung auch ein Äthyldiphenylphosphin neben freier Chlorbenzoesäure gefunden, ein Beweis, daß neben der gewünschten Reaktion auch

² H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 824 (1945).

eine Spaltung des Esters durch das Kaliumdiphenylphosphid stattgefunden hat.



Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid

mit m-Chlorbenzoesäureäthylester mit p-Chlorbenzoesäureäthylester

ergab:

- | | |
|---|---|
| a) 41% Diphenyl-m-carboxyphenylphosphin | a) 60% Diphenyl-p-carboxyphenylphosphin |
| b) 20% Äthylidiphenylphosphin bzw. 26% m-Chlorbenzoesäure | b) 4% Äthylidiphenylphosphin bzw. 8% p-Chlorbenzoesäure |
| c) 25% Diphenylphosphinsäure bzw. 23% nicht umgesetzten Ester | c) 18,5% Diphenylphosphinsäure bzw. 26% nicht umgesetzten Ester |

Tabelle 2. Kennzahlen der dargestellten Phosphine
(C₆H₅)₂PC₆H₄COOH (C₁₉H₁₅O₂P)

Stellung der COOH-Gruppe	Schmp., °C		Neutralisations- äquivalent		Phosphoranalyse	
	gef.	Lit.	ber.	gef.	ber.	Gew. % P gef.
m	157—60	157 ²	306,2	308,1	10,12	10,17
p	156—58	156 ²	306,2	306,4	10,12	10,10

Aus obiger Zusammenstellung geht deutlich die wesentlich bessere Beständigkeit des p-Esters gegenüber Kaliumdiphenylphosphid hervor. Dennoch ist das Diphenyl-m-carboxyphenylphosphin auf diesem Weg einfach zu erhalten. Die Diphenylphosphinsäure entsteht aus nicht umgesetztem Kaliumdiphenylphosphid bei der Aufarbeitung. Die Isomerenreinheit wurde jeweils durch Infrarotaufnahmen geprüft. Über die *Hammett*-Konstanten wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Zorn, danke ich aufrichtig für die Ermöglichung dieser Arbeit und sein stetes Interesse.

Experimenteller Teil

Darstellung des Diphenyl-(carboxyphenyl)-phosphines: 16 g Kalium (0,4 g-Atome) wurden in 500 ml siedendem absol. Tetrahydrofuran (*THF*) dispergiert und 44 g (0,2 Mole) Diphenylchlorphosphin so zugetropft, daß der Kolbeninhalt am mäßigen Sieden erhalten wurde. Nach beendeteter Metallierung wurden 37 g (0,2 Mole) Chlorbenzoesäureäthylester in das kochende Reaktionsgemisch eingetropft, wobei letzteres dunkelbraune Farbe annahm. Nach 50 Stdn. wurde auf Raumtemp. abgekühlt und langsam mit 100 ml H₂O hydrolysiert, die Schichten getrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten org. Phasen wurden Äther und *THF* abdestilliert, der

Rückstand bei 10 Torr bis zu einer Sumpftemp. von 220° C destilliert, wobei nicht umgesetzter Chlorbenzoesäureäthylester und Äthylidiphenylphosphin isoliert werden konnten.

Identifizierung des Äthylidiphenylphosphins: Sdp.₁₀ 159—161°; Phosphoniumsalz mit Methyljodid, Schmp. 180—182°. Der viskose Rückstand wurde im Soxhlet mit Äther extrahiert, wobei das Na-Salz der Diphenylphosphinsäure als Rückstand verblieb. Der Extrakt wurde nach dem Abdestillieren des Äthers mit 300 ml 5*n* alkohol. NaOH während 2stdg. Kochen unter N₂ verseift, nach dem Abkühlen die doppelte Menge H₂O zugegeben, nochmals mit Äther gewaschen und mit konz. HCl angesäuert, wobei sich Diphenyl-(carboxyphenyl)-phosphin als gelbes Öl abschied, das nach dem Abkühlen bald kristallin wurde. Durch Lösen in konz. HCl und Verdünnen mit H₂O wurde das Phosphin von wenig entstandenem Phosphin-oxid getrennt und aus Eisessig umkristallisiert. Die bei der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches erhaltene wäßrige Phase enthielt nur 1% gewünschtes Phosphin, dafür aber die Chlorbenzoesäure und einen Teil der Diphenylphosphinsäure.