

## Umsetzung von Alkalimetallphosphiden mit Salzen aromatischer Sulfonsäuren, 2. Mitt.:

Die Reaktion substituierter aromatischer Sulfonate mit  
Kaliumdiphenylphosphid

Von

H. Schindlbauer

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

(Eingegangen am 5. Oktober 1965)

Die Umsetzung von Alkalidiphenylphosphid mit Methylarylsulfonaten zu tert. Phosphinen gelingt umso leichter, je weniger Methylgruppen der Arylrest enthält. Folgende Phosphine  $(C_6H_5)_2PR$  wurden dargestellt:  $R = 2-CH_3C_6H_4-$ ,  $4-CH_3C_6H_4-$ ,  $2,4-(CH_3)_2C_6H_3-$  und 4-Methyl- $\alpha$ -naphthyl. Ebenso wurden die Phosphine mit  $R = 3-(CH_3)_2NC_6H_4-$  und  $2-(CH_3)_2NC_6H_4-$  aus den Dimethylanilinsulfonaten erhalten. Die Umsetzung von  $(C_6H_5)_2PK$  mit Na-1,4-Chlorbenzolsulfonat im Molverhältnis 2:1 gibt fast quantitativ 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin, im Molverhältnis 1:1 aber entsteht (bei tieferen Temperaturen) Diphenylphosphin-p-benzolsulfonat. Diphenyl-(2,4,6-trimethyl-phenyl)phosphin wird am besten aus Diphenylchlorphosphin und Mesitylmagnesiumbromid hergestellt.

Alkali diphenylphosphides react with methylarylsulfonates giving tert. phosphines. The yield increases with decreasing number of methyl groups in the arylsulfonate. The following phosphines  $(C_6H_5)_2PR$  were prepared:  $R = 2-CH_3C_6H_4$ ,  $4-CH_3C_6H_4$ ,  $2,4-(CH_3)_2C_6H_3$ , and 4-methyl- $\alpha$ -naphthyl. Similarly the phosphines with  $R = 3-(CH_3)_2NC_6H_4$  and  $2-(CH_3)_2NC_6H_4$  were prepared from dimethylaniline sulfonates. The reaction of  $(C_6H_5)_2PK$  with sodium 1,4 chlorophenyl sulfonate at a molar ratio of 2:1 yields nearly quantitatively 1,4-phenylene-bis(diphenylphosphine); however at a mole ratio of 1:1 and at lower temperatures sodium diphenylphosphine-p-phenyl sulfonate is obtained. The best way to prepare diphenyl(2,4,6-trimethyl-phenyl)phosphine was to use diphenylchloro phosphine and mesitylmagnesium bromide.

Kürzlich haben wir über eine neue Methode zur Darstellung tertiärer und ditertiärer Phosphine durch Umsetzung eines Alkalimetallphosphids mit einem arylsulfonsauren oder aryldisulfonsauren Salz berichtet<sup>1</sup>:



(*Me* = Alkalimetall, *R* = Alkyl oder Aryl, *Ar* = Aryl).

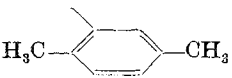
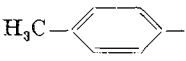
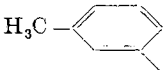
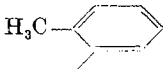
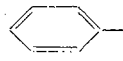
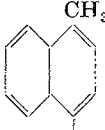
In Fortsetzung dieser Arbeit wurde nun der Einfluß von Substituenten am Arylkern auf die Abspaltbarkeit der Sulfonatgruppe untersucht, um festzustellen, welche Substituenten auf diese Weise in ein aromatisches Phosphin eingebracht werden können. Die Versuche wurden alle mit dem leicht zugänglichen Kaliumdiphenylphosphid ausgeführt, um den einen Reaktionspartner konstant zu halten; ebenso wurden fast alle Reaktionen in  $\beta,\beta'$ -Diäthoxy-diäthyläther als Lösungsmittel durchgeführt. Als erster Substituent wurde die Methylgruppe untersucht, wobei sowohl die Anzahl wie auch die Stellung dieser Gruppe am Benzolkern variiert wurde; die Ergebnisse zeigt Tab. 1. Zu Vergleichszwecken wurde analog Triphenylphosphin auch aus  $(C_6H_5)_2PK$  und benzolsulfonsaurem Na hergestellt.

Wesentlich für alle diese Umsetzungen ist die vollkommene Kristallwasserfreiheit der eingesetzten Sulfonate. Die Versuche zeigten, daß die Abspaltung der Sulfonatgruppe und ihr Ersatz durch die  $(C_6H_5)_2P$ -Gruppe umso leichter erfolgt, je weniger Methylgruppen das Arylsulfonat enthält. 1,2,4,5-tetramethylphenyl-3-sulfonsaures Na und 1,3,5-trimethylbenzol-2-sulfonsaures Na ergaben auch bei 40 Stunden Reaktionszeit und 180° C keine Umsetzung mit dem  $(C_6H_5)_2PK$ . Das einzige neben den Ausgangsverbindungen isolierbare Produkt war hier Äthylen-bis-diphenylphosphin, entstanden durch die Spaltung des als Lösungsmittel verwendeten  $\beta,\beta'$ -Diäthoxy-diäthyläthers durch das Alkaliphosphid<sup>2</sup>. Aber schon mit 1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsaurem Na erhält man 30% Phosphin, die Ausbeute nimmt bei der p-Methylphenylverbindung noch weiter zu, erreicht aber nicht die mit benzolsulfonsaurem Na erzielbare Ausbeute. Das 1,2-Methylbenzolsulfonat ergibt eine gegenüber der p-Verbindung geringere Umsetzung, während ein Diphenyl-(3-methylphenyl)-phosphin auf diesem Weg überraschenderweise überhaupt nicht isoliert werden konnte. Das 1-Methylnaphthalin-4-sulfonat reagiert wieder sehr leicht und gibt nach 3 Stdn. bei 150° 62% 1-Methyl-4-diphenylphosphino-naphthalin. Da diese Umsetzungen des  $(C_6H_5)_2PK$  mit Sulfonaten zeigten, daß die Reaktion umso schlechtere Ausbeuten liefert, je mehr Methylgruppen das Sulfonat enthält und da gerade Verbindungen wie das Diphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin als Ausgangsprodukt für weitere Reaktionen von Interesse waren, wurden andere Methoden untersucht.

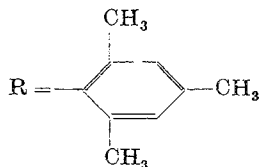
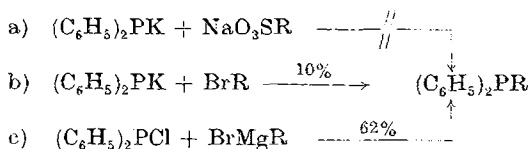
<sup>1</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

<sup>2</sup> H. Schindlbauer und V. Hilzensauer, Mh. Chem. **96**, 961 (1965).

Tabelle 1. Umsetzung von  $(C_6H_5)_2PK$  mit methylsubstituierten arylsulfonsauren Salzen  $(ArSO_3Na)$  zu Triarylphosphinen  $(C_6H_5)_2PAR$ 

Ar	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Kennzahlen des Phosphins	Kennzahlen des Phosphins		
				P	C	H
	30	81—83	$C_{20}H_{19}P$	Ber. 10,7 Gef. 10,5	82,8 82,4	6,60 6,57
	42	68—69	$C_{19}H_{17}P$	Ber. 11,2 Gef. 11,1	82,6 82,6	6,20 6,18
	0	—	—	—	—	—
	23	67—68	$C_{19}H_{17}P$	Ber. 11,2 Gef. 10,7	82,6 81,8	6,20 6,14
	71	81	$C_{18}H_{15}P$	Ber. 11,8 Gef. 11,8	82,5 82,6	5,77 5,74
	62	111—112	$C_{23}H_{19}P$	Ber. 9,5 Gef. 9,4	84,7 84,2	5,87 5,82

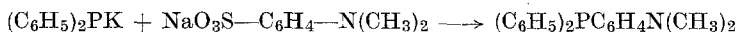
So ergab die Reaktion von Brommesitylen mit Kaliumdiphenylphosphid schon 10% gewünschtes Phosphin; die präparativ geeignetste Methode stellt aber die Umsetzung des Diphenylchlorphosphins mit Grignard-reagens dar, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Das Diphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin ist eine zähflüssige farblose Substanz. Mit Methyljodid entsteht in ätherischer Lösung ein stark hygroskopisches Phosphoniumsalz. Als Phosphinsulfid aber läßt sich die Substanz sehr schön charakterisieren.

Auf dem Wege über das Sulfonat ist auch die Dimethylaminophenylgruppe in ein Phosphin einföhrbar. Es wurden wieder die drei Möglich-

keiten für die Stellung der N,N-Dimethylaminogruppe untersucht; dabei ergab sich folgendes interessante Bild:

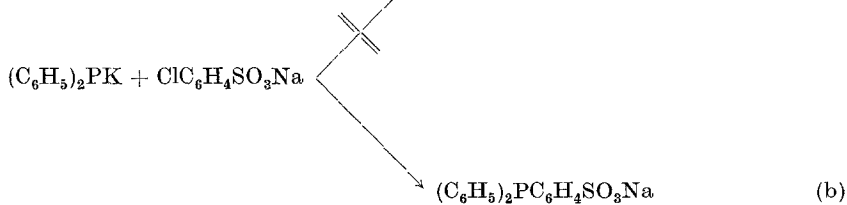
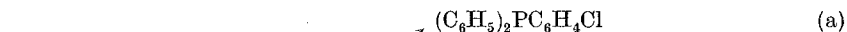


Stellung der Dimethylaminogruppe	Ausb. an Phosphin, %
4	0
3	18,5
2	27

Da gerade die p-Verbindung, die auf diesem Wege nicht erhältlich ist, auf andere Weise dargestellt werden kann<sup>3</sup> und die m- und o-Verbindung sich nunmehr über die Sulfonsäuren darstellen lassen, ist die Möglichkeit für vergleichende Untersuchungen offen, die besonders in letzter Zeit an Aminophosphinen und deren Derivaten häufig vorgenommen werden, um die Ladungsverteilung und die Reaktivität zu studieren.

Sauerstoffhaltige Substituenten am Arylsulfonat scheinen Verhältnisse zu schaffen, die die Umsetzung verhindern oder erschweren, denn weder beim anthrachinon-1-sulfonsäuren, noch beim 3-nitrobenzolsulfonsäuren Na konnte aus dem Reaktionsgemisch das gewünschte Phosphin isoliert werden.

Als weiterer Substituent wurde das Chlor untersucht. Eine Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid mit p-chlorbenzolsulfonsäurem Na in  $\beta,\beta'$ -Diäthoxydiäthyläther ergab schon nach 30 Minuten bei 160° eine vollkommene Entfärbung des Reaktionsgemisches durch Verbrauch des roten Kaliumdiphenylphosphids. Für den Reaktionsablauf gab es 3 Möglichkeiten:



Aus dem Reaktionsgemisch (Molverhältnis der Ausgangsstoffe 1:1) wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein Feststoff isoliert, der als 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin identifiziert werden konnte. Demnach sollte bevorzugt Reaktion (c) abgelaufen sein. Eine Wiederholung mit

<sup>3</sup> S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. [London] 1961, 2130.

einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen 2:1 nach Reaktionsweg (c) ergab das 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin in 92% Ausbeute. Damit stellt diese Reaktion den bisher bequemsten Weg dar, um 1,4-Phenylen-bis-diphenyl-phosphin zu erhalten. Da die Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol mit Kaliumdiphenylphosphid unter den gleichen Reaktionsbedingungen wesentlich längere Reaktionszeiten erfordert (bei weitaus schlechteren Ausbeuten<sup>4</sup>), muß es im 1,4-chlorbenzol-sulfonsaurem Na zu einer starken Lockerung der C—Cl-Bindung durch die p-ständige Sulfonatgruppe kommen.

Bei einem Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran (*THF*) als Lösungsmittel ist es bei 65° und 24 Stunden Reaktionsdauer ebenfalls möglich, eine Entfärbung des Reaktionsgemisches herbeizuführen und ein wasserlösliches Reaktionsprodukt zu isolieren, das als diphenylphosphin-p-benzolsulfonsaures Na zu identifizieren war. Es ist eine über 200° C zersetzbare Substanz; das Infrarotspektrum zeigt die für diese Verbindung charakteristischen Banden und die Werte der Elementaranalyse stimmen mit der Theorie überein. Den besten Beweis, daß diese Struktur vorliegt, liefert die Umsetzung mit weiterem Kaliumdiphenylphosphid zum 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin. Damit war auch der Reaktionsweg (b) eindeutig festgestellt, während es in keinem Versuch gelang, nach (a) zum ein Diphenyl(chlorphenyl)phosphin zu gelangen.

### Experimenteller Teil

#### *Darstellung von Diphenyl-(2,5-dimethylphenyl)-phosphin*

16 g (0,4 gAt) Kalium wurden in 250 ml absol.  $\beta,\beta'$ -Diäthoxydiäthyläther dispergiert und 46 g (0,2 Mole) Diphenylchlorphosphin zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Bildung von Kaliumdiphenylphosphid rot färbte. Nach Zugabe von 41,6 g (0,2 Mole) 1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsaurem Na wurde 4 Stdn. auf 160° erhitzt; nach dieser Zeit war Entfärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Nach Zersetzung mit 100 ml H<sub>2</sub>O wurden die Phasen getrennt, die organische Schicht über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der  $\beta,\beta'$ -Diäthoxydiäthyläther im Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrte und gab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 17,4 g Diphenyl(2,5-dimethylphenyl)phosphin, d. s. 30% d. Th. Schmp. 81—83° C (aus Methanol).

#### *Darstellung von Diphenyl-(4-methylphenyl)-phosphin*

Das Kaliumdiphenylphosphid wurde analog hergestellt und mit 38,8 g (0,2 Mol) p-toluolsulfonsaurem Na ca. 30 Stdn. auf 180° C erhitzt. Durch eine analoge Aufarbeitung konnten 23,1 g (42% d. Th.) Diphenyl-(4-methylphenyl)-phosphin isoliert werden, Schmp. 68—69° C (Lit. 68° C). Infrarotbanden (ab mittlerer Intensität): 697 sst, 728 m, 743 sst, 748 sst, 811 st, 999 m, 1016 m, 1025 m, 1068 m, 1090 m, 1156 m, 1180 m, 1187 m, 1307 m, 1380 m, 1398 m, 1436 st, 1478 m, 1587 m, 1600 m, 2900 m, 2960 m, 3070 m, 3080 m.

<sup>4</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Mh. Chem. 95, 422 (1964).

*Darstellung von Diphenyl-(2-methylphenyl)-phosphin*

Dieses Produkt wurde analog hergestellt. Das Kaliumdiphenylphosphid hatte sich in diesem Fall schon nach 3 Stdn. umgesetzt. Ausb. 12,7 g = 23% d. Th., Schmp. 67—68° C. Infrarotbanden (ab mittlerer Intensität): 697 sst, 716 m, 727 m, 744 sst, 754 sst, 848 m, 1000 m, 1025 st, 1070 m, 1092 m, 1128 m, 1162 m, 1178 m, 1200 s, 1274 m, 1310 m, 1380 m, 1437 sst, 1454 m, 1470 st, 1590 m, 2970 m, 3020 m, 3070 m.

*Darstellung von Triphenylphosphin*

1,5stdg. Erhitzen von 0,2 Mol Kaliumdiphenylphosphid mit 36,0 g benzol-sulfonsaurem Na (0,2 Mol), das vorher wie alle anderen Sulfonate im Vak. bei 160° C getrocknet worden war, auf 160° C ergab nach dem Zersetzen mit Wasser 37 g Triphenylphosphin (71% d. Th.); Schmp. 80—81° (aus Methanol).

*Darstellung von 1-Methyl-4-diphenylphosphinonaphthalin*

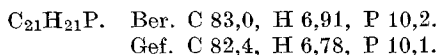
Mit 48,8 g (0,2 Mol) 1-methylnaphthalin-4-sulfonsaurem Na wurden nach 3 Stdn. bei 150° C 40,4 g 1-Methyl-4-diphenylphosphinonaphthalin erhalten, d. s. 62% d. Th. Schmp. 111—112° (aus Methanol). Das IR-Spektrum zeigt alle zu erwartenden Banden.

*Diphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PK und Mesitylbromid*

0,2 Mol Kaliumdiphenylphosphid wurden wie üblich dargestellt und mit 40,0 g (= 0,2 Mol) Mesitylbromid während 10 Stdn. auf 150° C erhitzt, anschließend mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger Rückstand, der bei 0,3 Torr bei 201—203° destilliert werden konnte. Ausb. 6,2 g, d. s. 10% d. Th. Das IR-Spektrum war mit dem des nachfolgenden Produktes identisch.

*Diphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin über eine Grignardreaktion*

Die Grignardverbindung aus 14,4 g Magnesiumspänen und 120 g Mesitylbromid in 600 cm<sup>3</sup> absol. Äther wurde unter Kühlung langsam mit 138 g Phenyldichlorphosphin (in 400 ml Äther) umgesetzt, 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Nach Trocknung der äther. Phase wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei 0,3 Torr und 201—203° C konnten 113 g Diphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphin (d. s. 62% d. Th.) erhalten werden, nachdem ein Vorlauf von Diphenylphosphin abgetrennt worden war.



Als Derivat wurde von diesem Phosphin mit Schwefel in CS<sub>2</sub> das Sulfid hergestellt. Schmp. 166—167°.

*Diphenyl-(2-dimethylaminophenyl)-phosphin*

Aus 16 g K und 43,2 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl in 250 ml absol. β,β'-Diäthoxy-diäthyläther waren 0,2 Mole Kaliumdiphenylphosphid bereitet worden. Nach Zugabe von 44,6 g (0,2 Mol) 2-N,N-dimethylaminilsulfonsaurem Na trat bei 185° C nach 90 Min. Entfärbung des Reaktionsgemisches ein. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde die org. Phase abgetrennt, getrocknet und im Vak. das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 3 n-HCl gelöst und mit KOH das Phos-

phin wieder ausgefällt. Aus Äther—Alkohol (1:1) wurden 17 g (d. s. 27% d. Th.) Diphenyl-(2-dimethylaminophenyl)-phosphin erhalten. Schmp. 121 bis 122° C. Rund 50% des eingesetzten Sulfonates wurden aus der wäbr. Phase unverändert zurückerhalten. Infrarotbanden (ab mittlerer Intensität): 696 sst, 746 sst, 758 m, 775 st, 937 st, 1000 m, 1027 m, 1040 m, 1063 m, 1091 m, 1123 m, 1157 st, 1185 m, 1265 m, 1298 m, 1440 sst, 1476 sst, 1586 m, 2820 m, 2860 m, 2900 m, 2975 m, 3010 m, 3100 m.

#### *Diphenyl-(3-dimethylaminophenyl)-phosphin*

Wurde analog dargestellt. Ausb. 18,5% d. Th. Schmp. 77—78° C. Infrarotbanden: 697 sst, 742 st, 749 st, 774 st, 845 m, 955 m, 987 st, 1022 m, 1064 m, 1087 m, 1122 m, 1170 m, 1183 m, 1224 m, 1314 m, 1353 st, 1433 st, 1491 sst, 1562 m, 1586 sst, 2830 m, 2920 m, 2950 m, 3080 m.

#### *1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin*

Aus 17,5 g (0,45 gAt) K und 50 g (0,255 Mole) Diphenylchlorphosphin in 400 ml absol.  $\beta,\beta'$ -Diäthoxy-diäthyläther wurde bei 70° die tiefrote Suspension des Kaliumdiphenylphosphids bereitet, diesem Gemisch 24,3 g (0,113 Mole) p-chlorbenzolsulfonsaures Na zugesetzt und 30 Min. auf 160—180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Der kristalline Rückstand ergab, aus Alkohol umkristallisiert, 44 g (92% d. Th.) 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin. Schmp. 171—172°; durch Mischschmelzpunkt und vergleichendes IR-Spektrum wurde die Substanz identifiziert.

#### *Diphenylphosphin-p-benzolsulfonsaures Na*

In 400 ml absol. THF wurde aus 17,5 g K und 50 g Diphenylchlorphosphin das Kaliumdiphenylphosphid dargestellt. Nach Zusatz von 48,5 g (0,226 Mole) p-chlorbenzol-sulfonsaurem Na wurde die Mischung 24 Stdn. auf 65° gehalten und war nach dieser Zeit entfärbt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurden die beiden Schichten getrennt, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert; es verblieben rund 5 g 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin. Durch schrittweises Einengen der wäßrigen Phase wurden mehrere Fraktionen eines weißen Feststoffes gewonnen, der nicht umkristallisiert werden konnte. Im IR-Spektrum der Substanz waren die Banden für die SO<sub>3</sub>M-Gruppe (1210 und 1050 cm<sup>-1</sup>), für den 1,4-disubstituierten Benzolkern (830 cm<sup>-1</sup>) und alle charakteristischen Banden für die (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-Gruppe (1445, 747 und 699 cm<sup>-1</sup>) zu finden. Die Absorption für die P=O-Gruppe fehlte.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NaPO<sub>3</sub>S. Ber. P 8,52, S 8,80. Gef. P 8,71, S 8,86.

Die bei weiterer Konzentrierung anfallenden Fraktionen zeigten einen zunehmenden Schwefelgehalt durch zunehmende Verunreinigung mit Alkalisulfid. Ein Teil dieses Feststoffes wurde neuerlich mit Kaliumdiphenylphosphid umgesetzt, wobei in guten Ausbeuten 1,4-Phenylen-bis-diphenylphosphin erhalten wurde.

Alle Infrarotspektren wurden im NaCl-Bereich als Kaliumbromidpreßlinge mit einem Beckman IR-4-Gerät aufgenommen.