

Über die thermische Stabilität aromatischer tertiärer Phosphine

Von

F. Mitterhofer und **H. Schindlbauer**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1966)

Die bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin unter Stickstoff bei 400° auftretenden Spaltprodukte deuten auf einen Radikalmechanismus hin; die schwächste Bindung im Molekül ist die P—C-Bindung. Nach der Methode von *Blake* und Mitarbeitern wurde mit dem Isoteniskop der isotherme zeitliche Druckanstieg über 13 tertiären Phosphinen bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus die jeweilige Zersetzungstemperatur bestimmt. Die thermische Stabilität wird erhöht, wenn im Triphenylphosphin die Phenylkerne durch Naphthyl- oder Biphenylgruppen ersetzt werden. Von den untersuchten Phosphinen besitzt das Tris-[p-biphenyl]-phosphin die höchste Zersetzungstemperatur, 405°.

Der Wunsch nach immer temperaturbeständigeren organischen Substanzen hat zu einer Reihe von Untersuchungen über die thermische Stabilität als eine Funktion der chemischen Struktur geführt. Unter den untersuchten Vertretern verschiedener Verbindungsklassen befinden sich nur wenige phosphororganische Verbindungen. *Ipatiew* und *Rasuwajew*¹ fanden nach 24stdg. Erhitzen von Triphenylphosphin in Xylol unter einem Wasserstoffdruck von 60 Atm. bei 350° erstmals eine Phosphorabscheidung. Als thermische Spaltungsprodukte des Pentaphenylphosphors wurden Benzol, Biphenyl, Triphenylphosphin und Phenyl-biphenylenphosphin gefunden; in dieser Arbeit lag das Hauptinteresse auf den entstehenden Spaltprodukten. Wie sollte aber am besten ein Vergleich verschiedener Substanzen bezüglich ihrer thermischen Stabilität durchgeführt werden? Weil die bekannten Messungen des Gewichtsverlustes oder der Viskositäts-

¹ *W. Ipatiew* und *G. Rasuwajew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1110 (1930).

änderung kein genaues Bild der Zersetzung liefern, haben *Blake* und Mitarb.² versucht, den isothermen zeitlichen Druckanstieg über der Substanz für verschiedene Temperaturen zu messen, der durch die Aufspaltung in kleinere und daher leichter flüchtige Bestandteile hervorgerufen wird. Da der Logarithmus der zeitlichen Druckänderung gegen die reziproke absol. Temperatur eine Gerade ergibt und somit ein Zusammenhang mit dem *Arrheniusschen* Gesetz gegeben erscheint, hängt die isotherme Druckanstiegsänderung pro Zeiteinheit über eine Proportionalitätskonstante direkt von der Zersetzungsgeschwindigkeit ab. Die genannten Autoren definieren daraus die Zersetzungstemperatur als jene Temperatur, bei der die Druckänderung über der Substanz 50 Torr/Stde. erreicht. Sie geben die Zersetzungstemperatur von Triphenylphosphin mit 369° und von Triphenylphosphinoxid mit 407° an.

Die Zersetzung von Triphenylphosphin

Die Substanz wurde unter Stickstoff erhitzt. Erst bei 400° hatte das eingesetzte Produkt nach etwa 66 Stunden eine dunkel- bis schwarzbraune Farbe angenommen und war nach dem Abkühlen nicht mehr kristallin geworden; dabei wurde ein Kondensat erhalten, das bei — 60° fest war. Die Aufarbeitung und Identifizierung der Zersetzungsprodukte erfolgte hauptsächlich dünnschichtchromatographisch. Über diese rein analytischen Probleme wurde bereits berichtet³. In großer Menge hatten sich Phosphor, Benzol, Biphenyl und Diphenyl-[*p*-biphenyl]-phosphin gebildet, in geringeren Mengen *o*-, *m*- und *p*-Terphenyl, 4,4'-Bis-diphenylphosphinobenzol, Diphenyl-[*m*-biphenyl]-phosphin und Diphenylphosphin, in Spuren Phenyl-biphenylen-phosphin. Bei 375° konnten nach 117 Stunden von den oben angeführten Spaltprodukten weder Terphenyle noch Diphenylphosphin gefunden werden, Biphenyl nur in sehr geringer Menge, während nach 333 Stunden die gleichen Spaltprodukte wie bei 400° nachgewiesen werden konnten.

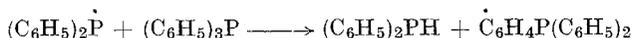
Die aufgefundenen Spaltprodukte zeigen, daß die P—C-Bindung im Triphenylphosphin die schwächste Bindung darstellt und damit findet der radikalische Zerfallsmechanismus, wie er von *Wittig*⁴ für Pentaphenylphosphor angenommen wird, eine allgemeinere Bestätigung. Der einleitende Schritt bei der Zersetzung von $(C_6H_5)_3P$ ist wahrscheinlich in der Spaltung einer Phosphor—Kohlenstoff-Bindung unter Ausbildung eines Phenyl- und eines Diphenylphosphin-Radikals zu suchen. Dieser Abbau kann bis zur Phosphorabscheidung gehen, wobei natürlich drei Phenyl-

² *E. S. Blake, W. C. Hammann, J. W. Edwards, T. E. Reichard* und *M. R. Ort*, *J. chem. Engng. Data* **6**, 87 (1961).

³ *H. Schindlbauer* und *F. Mitterhofer*, *Z. analyt. Chem.* **221**, 394 (1966).

⁴ *G. Wittig* und *M. Rieber*, *Ann. Chem.* **562**, 187 (1949).

Radikale pro Mol entstehen. Durch Reaktion eines Phenyl-Radikals mit einem Triphenylphosphin-Molekül entsteht Benzol und ein Triphenylphosphin-Radikal. Die Bildung von Biphenyl könnte man sich durch Kombination zweier Phenyl-Radikale denken, doch wird dieser Zusammenstoß relativ selten eintreten. Biphenyl kann auch durch Reaktion eines Phenyl-Radikals mit bereits gebildetem Benzol entstehen. Auch das Diphenylphosphor-Radikal kann ein Triphenylphosphin-Molekül angreifen, wobei Diphenylphosphin und ein Triphenylphosphin-Radikal entsteht:



Das bereits gebildete Biphenyl kann mit weiteren Phenyl-Radikalen zu den Terphenylen reagieren. Quaterphenyle konnten im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden³. Die Reaktion von Phenyl-Radikalen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ kann zu den isomeren Diphenyl-biphenylyl-phosphinen führen, von welchen das *m*- und *p*-Isomere gefunden wurde; wie sich später herausstellte, hat die *o*-Verbindung eine geringe thermische Stabilität, so daß es unter den Spaltprodukten nicht zu erwarten ist. Dagegen ist die Bildung von 4,4'-Bis-diphenylphosphino-benzol aus einem Diphenylphosphin-Radikal und Triphenylphosphin möglich, wobei der Wasserstoff mit Phenyl-Radikalen wieder Benzol ergibt. Sowohl die Bildung der Diphenyl-biphenylyl-phosphine als auch die des Bis-diphenyl-phosphino-benzols ist ebenso durch Kombination von Phenyl- und Diphenylphosphin-Radikalen mit Triphenylphosphin-Radikalen denkbar.

Die thermische Stabilität weiterer tertiärer Phosphine

Bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin entstehen zum Teil andere tertiäre Phosphine, deren Stabilität — neben einer hohen Bildungsgeschwindigkeit — größer sein muß als die von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$. Es wurden daher eine Reihe von Phosphinen hergestellt, die den in den Spaltungsprodukten gefundenen ähnlich sind, und ihre Zersetzungstemperaturen nach der von *Blake* und Mitarb.² angegebenen Methode mit Hilfe des Isoteniskopes bestimmt. Durch Auftragen des Logarithmus der Druckänderung pro Zeiteinheit gegen die reziproke absol. Temperatur konnte für jede Substanz eine Gerade ermittelt werden (Abb. 1), die im folgenden als Zersetzungsgerade bezeichnet wird und aus deren Interpolation die oben definierte Zersetzungstemperatur erhalten wurde (Tab. 1).

Da der Zersetzungspunkt von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ nur wenig unter seinem Siedepunkt von 378° liegt, steht nur ein verhältnismäßig kleiner Temperaturbereich zur Verfügung, in dem die Dampfdruckänderungen brauchbare Werte ergeben, d. h., den maximalen Fehler wesentlich überschreiten. Aus diesem

Grund zeigen die Meßpunkte bei den tieferen Temperaturen größere Ungenauigkeiten, weshalb für das $(C_6H_5)_3P$ keine Zersetzungsgerade eingezeichnet wurde. Man kann jedoch einwandfrei erkennen, daß gerade Triphenylphosphin unter allen gemessenen Phosphinen den steilsten Anstieg der Zersetzungsgerasen aufweist.

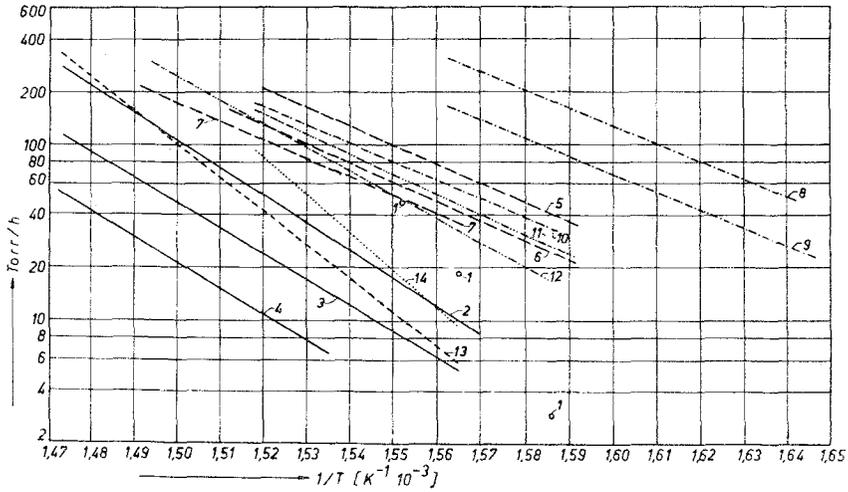
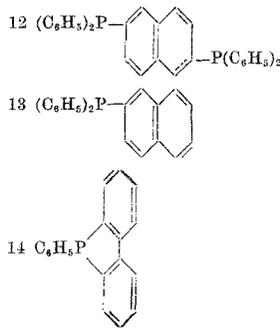


Abb. 1. Zersetzungsgerasen einiger tertiärer Phosphine

- 1 $(C_6H_5)_3P$
- 2 $p-C_6H_5-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$
- 3 $(p-C_6H_5-C_6H_4)_2PC_6H_5$
- 4 $(p-C_6H_5-C_6H_4)_3P$
- 5 $m-C_6H_5-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$
- 6 $(m-C_6H_5-C_6H_4)_2PC_6H_5$
- 7 $(m-C_6H_5-C_6H_4)_3P$
- 8 $o-C_6H_5-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$
- 9 $(o-C_6H_5-C_6H_4)_2PC_6H_5$
- 10 $(o-C_6H_5-C_6H_4)_3P$
- 11 $p-(C_6H_5)_2P-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$



Ein Vergleich der Zersetzungsgerasen bzw. -temperaturen der angeführten Phosphine zeigt allgemein einen Anstieg der thermischen Stabilität vom *o*- über die *m*- zu den *p*-Isomeren, ebenso wie der Ersatz einer Phenylgruppe durch eine Biphenylgruppe die thermische Stabilität der Phosphine erhöht. So erreicht das Tris-*[p*-biphenyl]-phosphin unter den hier gemessenen Phosphinen die höchste Zersetzungstemperatur von 405° . Ein Ersatz der *p*-Wasserstoffe in den Phenylkernen des Triphenylphosphins durch weitere Phenylgruppen erhöht also die Beständigkeit um 34° . Eine größere Stabilität wird auch durch Austausch der Phenylgruppe durch

die β -Naphthylgruppe erreicht. Bis 398° ist Diphenyl-naphthyl-(2)-phosphin sogar etwas stabiler als Diphenyl-[*p*-biphenylyl]-phosphin. Bei dieser Temperatur schneiden sich die Zersetzungsgeraden beider Verbindungen, und über 398° zerfällt dann die Naphthylverbindung rascher. 4,4'-Bis-diphenylphosphino-benzol und 2,6-Bis-diphenylphosphino-

Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen ($^\circ\text{C}$) der gemessenen tertiären Phosphine

(Ermittelt aus dem Verhältnis $\log d p/d t$ gegen $1/T$)

Triphenylphosphin	371° (Lit. ² : 369°)
Diphenyl-[<i>p</i> -biphenylyl]-phosphin	384°
Phenylbis-[<i>p</i> -biphenylyl]-phosphin	395°
Tris-[<i>p</i> -biphenylyl]-phosphin	405°
Diphenyl-[<i>m</i> -biphenylyl]-phosphin	360°
Phenyl-bis-[<i>m</i> -biphenylyl]-phosphin	369°
Tris-[<i>m</i> -biphenylyl]-phosphin	372°
Diphenyl-[<i>o</i> -biphenylyl]-phosphin	337°
Phenyl-bis-[<i>o</i> -biphenylyl]-phosphin	347°
Tris-[<i>o</i> -biphenylyl]-phosphin	364°
4,4'-Bis-diphenylphosphino-benzol	367°
2,6-Bis-diphenylphosphino-naphthalin	371°
Diphenyl-naphthyl-(2)-phosphin	387°
Phenyl-biphenylen-phosphin	380°

Tabelle 2. Kennzahlen der mit der Grignard-Reaktion dargestellten Phosphine

-phosphin	Schmp. $^\circ\text{C}$	Ausb., %	Summen- formel	P-Analyse Ber.	Gef.
Phenyl-bis-[<i>p</i> -biphenylyl]-	112	62	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{P}$	7,49	7,34
Tris-[<i>p</i> -biphenylyl]-	173	59	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}$	6,33	6,19
Diphenyl-[<i>m</i> -biphenylyl]-	—	77	$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{P}$	9,17	8,98
Phenyl-bis-[<i>m</i> -biphenylyl]-	—	78	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{P}$	7,49	7,28
Tris-[<i>m</i> -biphenylyl]-	—	70	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}$	6,33	6,12
Diphenyl-[<i>o</i> -biphenylyl]-	61	27	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{P}$	9,17	9,00
Phenyl-bis-[<i>o</i> -biphenylyl]-	147	20	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{P}$	7,49	7,45
Tris-[<i>o</i> -biphenylyl]-	245	36	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}$	6,33	6,11

naphthalin erleiden eine stärkere Zersetzung als Diphenyl-[*p*-bisphenylyl]-phosphin oder Diphenyl-naphthyl-(2)-phosphin. Dies dürfte auf die doppelte Anzahl von P—C-Bindungen pro Molekül zurückzuführen sein, da ja an diesen Bindungen der Zersetzungsprozeß einsetzt.

Herrn Prof. Dr. H. Zorn, dem Vorstand des Institutes für chemische Technologie organischer Stoffe, der uns diese Arbeit ermöglichte, sei

dafür herzlichst gedankt. Dem Vorstand des Institutes für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Herrn Prof. Dr. R. Kieffer, danken wir bestens für die Erlaubnis zur Benützung des Isoteniskops. Die Firma Technochemie, Heidelberg, hat uns freundlicherweise das Triphenylphosphin überlassen.

Experimenteller Teil

Thermische Zersetzung von Triphenylphosphin: Ein Schliffglas C (Abb. 2) wurde mit Triphenylphosphin beschickt und mit dem Aufsatz D verschlossen (Schliff mit einer Teflonmanschette gedichtet). Zur Kondensation der sich bei der Zersetzung bildenden, leicht flüchtigen Substanzen wurde das U-Rohr mit dem Kondensatsack auf -60° gekühlt. Die Apparatur wurde über Hahn A mit gereinigtem N_2 gefüllt und nach Schließen dieses Hahnes das Rohrende B mit einem stickstoffgefüllten Ballon abgesperrt. Die Apparatur wurde nunmehr in einen beheizten Aluminiumblock gesetzt und der Zwischenraum mit einer geeigneten Salzschnmelze ausgefüllt. Die Temp. konnte in dieser Apparatur auf $\pm 3^{\circ}$ konstant gehalten werden.

Bestimmung der thermischen Stabilität der Phosphine mit dem Isoteniskop: Der isotherme zeitliche Druckanstieg für verschiedene Temperaturen wurde mit Hilfe des schon 1910 beschriebenen Isoteniskops⁵ verfolgt. Abb. 3 zeigt ein U-Rohrmanometer U, welches auf der freien Seite S mit dem äußeren Druckmeßsystem verbunden wird und auf der anderen Seite an das Probekölbchen P angeschmolzen ist. Letzteres wird über den Einfüllstutzen F mit dem zu messenden Phosphin unter Stickstoff befüllt und der Stutzen nachher abgeschmolzen. Das äußere Druckmeßsystem war ähnlich dem früher beschriebenen⁵. Die Temp. der Salzschnmelze im Heizsystem schwankte maximal um $\pm 0,3^{\circ}$.

Das mit 2,0 g Substanz gefüllte Isoteniskop wird mit dem äußeren Meßsystem verbunden, evakuiert und die Probe beim größtmöglichen Vakuum durch Erhitzen des Probekölbchens mit einem Bunsenbrenner entgast, wobei sie entlang des freien Rohres heftig unter Rückfluß kochen darf. Nun wird das Isoteniskop in die auf Meßtemperatur gebrachte Salzschnmelze eingehängt und die in das U-Rohrmanometer destillierte Probe durch vorsichtiges Einleiten von Stickstoff in das Probekölbchen zurückgedrängt. Nach nochmaligem Evakuieren läßt man wenig Substanz in das U-Rohrmanometer destillieren und bringt unter vorsichtigem Einleiten von N_2 die U-Rohrfüllung auf gleiches Niveau. Der Druck im Gasraum des Probekölbchens ist nun gleich dem im äußeren Meßsystem und wird abgelesen. Bei den weiteren Messungen wird durch vorsichtigen Stickstoffzusatz die U-Rohrfüllung immer auf gleichem Niveau gehalten. Die erste Messung wurde nach 10 Min. vorgenommen, die weiteren Ablesungen erfolgten in 5-Min.-Intervallen. Bei Ermittlung des isothermen Druckanstiegs über einen Zeitraum von 1 Stde. konnte bei den meisten Meßserien eine zufriedenstellende Konstanz festgestellt werden. Bei Temperaturen, die weit (etwa 30°) über der Zersetzungstemp. lagen, war die Konstanz nicht mehr so gut, die Druckänderung in der Zeiteinheit wurde mit längerer Versuchsdauer größer. Es dürften sich bei diesen hohen Temperaturen größere Mengen kleinerer Bruchstücke gebildet

⁵ A. Smith und A. W. C. Menzies, J. Amer. chem. Soc. **32**, 1413 (1910).

haben, die eine höhere Zersetzungsgeschwindigkeit aufweisen als der zu messende Stoff. Aus diesem Grunde wurde bei höheren Temperaturen nur die Änderung des Druckes in den ersten 30 Min. zur Auswertung herangezogen.

Darstellung der Phosphine: Phenyl-biphenylen-phosphin wurde nach Wittig und Geißler⁶ hergestellt. Die Darstellung von 4,4-Bis-diphenylphosphino-benzol, 2,6-Bis-diphenylphosphino-naphthalin und Diphenyl-naphthyl-(2)-phosphin wurde bereits früher⁷ beschrieben. Tris[*p*-biphenylyl]-phosphin konnte in Übereinstimmung mit den Angaben von Worrall⁸ erhalten werden, ebenso die entsprechende *o*-Verbindung; nur haben wir für diese Verbindung

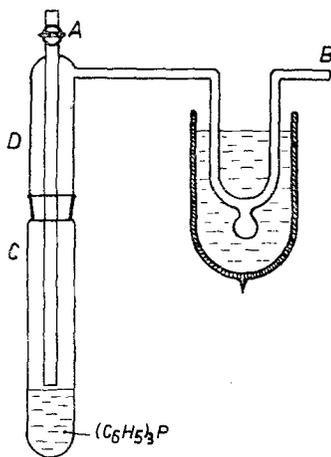


Abb. 2.

Abb. 2. Apparatur für die Zersetzung von Triphenylphosphin

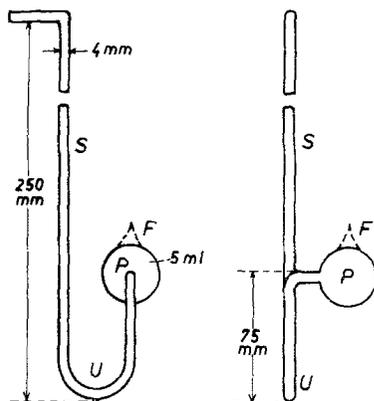


Abb. 3.

Abb. 3. Isoteniske, rechts um 90° gedreht, im Schnitt

den scharfen Schmp. 245° gegenüber 151—152° erhalten. Diese Substanz war mit dem gleichen Schmp. von 245° auch über eine Grignard-Synthese mit 36% Ausb. zugänglich.

Diphenyl-[p-biphenylyl]-phosphin: 9,4 g (0,24 g-Atom) Kalium wurden in 125 ml absol. THF beim Sdp. des Lösungsmittels dispergiert und Kaliumdiphenylphosphid durch Zutropfen von 26,5 g (0,12 Mol) $(C_6H_5)_2PCl$ in 50 ml THF erhalten. Dazu gab man unter weiterem Kochen 55,9 g (0,24 Mol) *p*-Brombiphenyl in 200 ml absol. THF. Nach weiteren 15 Stdn. bei dieser Temp. wurden nach dem Abkühlen 100 ml Wasser zugefügt, die THF-Phase abgetrennt, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von etwas *p*-Brom-biphenyl wurden bei 202—206°/0,05—0,06 Torr 11 g Diphenyl-[*p*-biphenylyl]-phosphin (19%) erhalten. Farbl. Nadeln, Schmp. 84°.

⁶ G. Wittig und G. Geißler, Ann. Chem. **580**, 44 (1953).

⁷ H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Mh. Chem. **95**, 422 (1964); Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

⁸ D. E. Worrall, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2933 (1930).

⁹ D. E. Worrall, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2514 (1940).

Die übrigen Phosphine wurden über eine Grignardreaktion dargestellt: Als Lösungsmittel diente absol. *THF*, nur das *o*-Biphenyl-magnesiumchlorid wurde in Dibutyläther bereitet, da in *THF* keine Reaktion zu erzielen war. Zur Umsetzung mit PCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ betrug der Überschuß an Grignard-Reagens jeweils 25%. Die Phosphorhalogenverbindung wurde unter Kühlung zur Grignard-Lösung getropft, das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, die überschüss. Grignard-Verbindung mit NH_4Cl -Lösung zerstört, die org. Phase wie üblich aufgearbeitet und durch einstdg. Erhitzen des Rückstandes auf $260^\circ/12$ Torr das Biphenyl entfernt. Nur die Diphenyl-biphenyl-phosphine waren im Hochvak. destillierbar. Alle *o*- und *p*-Verbindungen konnten aus Äthanol umkristallisiert werden, die *m*-Verbindungen waren nur in einem glasig spröden Zustand zu erhalten.