

1,4-Phenylen-bis-diphenylderivate der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems*

Von

H. Zorn, H. Schindlbauer und D. Hammer

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

(Eingegangen am 8. März 1967)

Die Darstellung sämtlicher am mittleren Benzolkern p-substituierten Verbindungen $(C_6H_5)_2MC_6H_4M(C_6H_5)_2$ mit $M = N, P, As, Sb$ und Bi wird beschrieben. Für die bereits bekannte Stickstoff- bzw. Arsen-Verbindung konnte ein neuer Darstellungsweg mit guten Ausbeuten gefunden werden, während die Antimon- und Wismutverbindung erstmals beschrieben werden. Durch Dipolmomentmessungen, UV- und IR-Aufnahmen ist ein Vergleich mit den einfachen Triphenylderivaten der genannten Elemente möglich.

The compounds $p-(C_6H_5)_2MC_6H_4M(C_6H_5)_2$, $M = N, P, As, Sb,$ and Bi , were prepared. New methods for the preparation of the N and As compound with good yields were found. The Sb and Bi compound were synthesized for the first time. Dipole moments, IR- and UV-spectra of these compounds were compared with those of the triphenyl derivatives.

Im Rahmen der Arbeiten über Synthesemöglichkeiten und Eigenschaften ditertiärer Phosphorverbindungen mit aromatischen Brückengliedern¹⁻⁴ wurden nun die Studien auch auf die restlichen Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems ausgedehnt. An Hand eines bestimmten gleichbleibenden Verbindungstyps erschien es interessant, durch Variation der Heteroatome die verschiedenen Darstellungsmöglich-

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

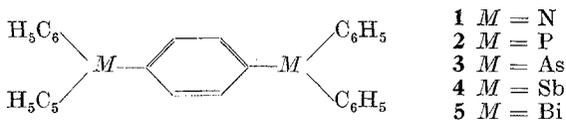
¹ *H. Zorn, H. Schindlbauer* und *H. Hagen*, Mh. Chem. **95**, 422 (1964).

² *H. Zorn, H. Schindlbauer* und *H. Hagen*, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

³ *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **96**, 2051 (1965).

⁴ *H. Schindlbauer* und *V. Hilzensauer*, Mh. Chem. **98**, im Druck.

keiten und Eigenschaftsunterschiede innerhalb der Verbindungsreihe festzustellen. Als Grundstruktur wurde folgender Molekülaufbau gewählt:



Darstellung und Eigenschaften

Die Stickstoffverbindung **1** war von *Häusermann* und *Bauer*⁵ in ganz geringer Ausbeute durch Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NK}$ mit p-Dichlorbenzol erhalten worden. Das Hauptprodukt dieses Versuches bestand dagegen aus m-Phenylen-bis-diphenylamin, so daß von *Huisgen*⁶ ein Arinmechanismus angenommen wird. Wesentlich bessere Ausbeuten an **1** (bis zu 30%) konnten wir durch die Umsetzung von Diphenylamin mit p-Dijodbenzol in Gegenwart von Kupfer und K_2CO_3 erzielen, wobei der Versuch ähnlich der Synthese von Triphenylamin⁷ am besten in Nitrobenzol als Reaktionsmedium durchgeführt wird. m-Phenylen-bis-diphenylamin konnte bei dieser Umsetzung nicht festgestellt werden, so daß hier kein Arinmechanismus anzunehmen ist.

Die Phosphorverbindung **2** erhält man zweckmäßig durch die Umsetzung des entsprechenden Alkalimetallphosphids mit p-Dibrombenzol¹ oder p-Chlorbenzolsulfonat³. Diese letzte Methode der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK}$ mit p-chlorbenzolsulfonsaurem Na gibt in β, β' -Diäthoxydiäthyläther über 90% Ausbeute. Das Verfahren von *Herring*⁸ zur Darstellung von **2** aus p-Dilithiumbenzol und Diphenylchlorphosphin bietet mit 19% Ausbeute keine Vorteile.

Das Arsin **3** wurde auf ähnliche Weise wie die Phosphorverbindung dargestellt. So ergab die Umsetzung von Diphenylarsinkalium mit p-Dibrombenzol in Tetrahydrofuran 75% **3**. Dieses Arsin kann nach *Hobin*⁹ auch aus p-Dilithiumbenzol und Diphenylchlorarsin hergestellt werden. Nach unserer Methode vermeidet man jedoch das Arbeiten mit dem extrem schleimhautreizenden Blaukreuzkampfstoff Diphenylchlorarsin, da $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsK}$ durch direkte Metallierung von Diphenylarsin zur Verfügung steht.

Versuche zur Darstellung des Stibins **4** nach analogen Verfahren wie für **2** oder **3** wurden aufgegeben, da das erforderliche Diphenylalkalimetallstibid durch Umsetzung von Diphenylchlorstibin mit Na oder K in

⁵ *C. Häusermann* und *E. Bauer*, Ber. dtseh. chem. Ges. **32**, 1912 (1899).

⁶ *R. Huisgen* und *A. Sauer*, Angew. Chem. **72**, 91 (1960).

⁷ *I. Goldberg* und *M. Nimerovsky*, Ber. dtseh. chem. Ges. **40**, 2448 (1907).

⁸ *D. Herring*, J. Org. Chem. **26**, 3998 (1961).

⁹ *T. P. Hobin*, Soc. Chem. Ind. (London), Monograph **13**, 303 (1961); Chem. Abstr. **56**, 4939 d (1962).

Tetrahydrofuran nicht erhalten werden konnte. Bei den Umsetzungen wurde immer nur feinverteiltes Antimon und Triphenylstibin erhalten. Zwar konnte das Stibid von *Issleib* und *Hamann*¹⁰ durch Einwirkung von Alkalimetall auf Diphenylstibin erhalten werden, doch ist letzteres nicht leicht zugänglich. Wir synthetisierten **4** durch die Reaktion von Diphenylchlorstibin mit p-Dilithiumbenzol in Benzol—Petroläther oder Äther—Petroläther. Die dabei isolierten Mengen von 17—28% **4** zeigen, daß dieses Verfahren mit der metallierten Brückengliedkomponente gegenüber der Methode mit den alkalimetallelementorganischen Verbindungen als Ausgangsmaterial zwar geringere Ausbeuten ergibt, aber gerade bei **4** sicherlich den einfacheren Syntheseweg darstellt. Die bei der Herstellung

Tabelle 1. Schmelzpunkte (°C) der p-Phenylen-bis-diphenyl- und der Triphenylderivate der Elemente der 5. Hauptgruppe sowie die Zersetzungspunkte der Tetrabromide von **2—5** in °C

Element <i>M</i>	p-Ph ₂ MC ₆ H ₄ MPh ₂	Ph ₃ M	p-Ph ₂ M(Br ₂)C ₆ H ₄ M(Br ₂)Ph ₂
N	200	126	—
P	170	79	120—130
As	150	60	275—280
Sb	143—145	50	265—270
Bi	160—162	78	135—137

von p-Dilithiumbenzol entstehenden Beiprodukte lassen sich nicht abtrennen¹¹ und führen zu ausbeutevermindernden Nebenreaktionen.

Den letzten Vertreter der Reihe, p-Phenylen-bis-diphenylwismut (**5**), erhielten wir ähnlich wie **4** aus p-Dilithiumbenzol und Diphenylwismutchlorid in 20proz. Ausbeute. Versuche, **5** über Diphenylwismutnatrium [aus (C₆H₅)₂BiCl und Na in flüss. NH₃¹²] und p-Dijodbenzol zu erhalten, schlugen fehl. Neben nicht umgesetztem p-Dijodbenzol konnte bei der Aufarbeitung nur Triphenylwismut und Wismut gefunden werden.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen zeigen den gleichen Verlauf (s. Tab. 1) wie bei den Triphenylderivaten. Das Minimum liegt in beiden Fällen bei der Antimonverbindung. **1—5** sind gut kristallisierende, weiße Substanzen, leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Aceton und Äther, wenig löslich in Alkohol und Petroläther. Läßt man auf eine benzolische Lösung von **2—5** elementares Brom einwirken, so entstehen die Tetrabromide. Die Bromderivate von **2** und **3** sind sehr hydrolyseempfindlich, während sich die von **4** und **5** entweder durch Erhitzen mit H₂O oder durch Laugeeinwirkung zersetzen. Als Hydrolyseprodukt des Tetrabromids von **2** bildet sich das Dioxid (Schmp. 300°),

¹⁰ K. *Issleib* und B. *Hamann*, Z. anorg. allgem. Chem. **343**, 196 (1966).

¹¹ E. *Eveleth jr.*, L. *Freeman* und R. *Wagner*, J. Org. Chem. **27**, 2192 (1962).

¹² H. *Gilman* und H. L. *Yablunsky*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 212 (1941).

von **3** ein kristallwasserhaltiges Dioxid oder ein Tetrahydroxid, das sich bei ca. 110° in das Dioxid (Schmp. 330°) umwandelt, und von **4** das Tetrahydroxid (Zersetzungspunkt 240°). Die Hydrolyse des Tetrabromids von **5** liefert dagegen keine definierte Substanz. Die Dioxide bzw. Tetrahydroxide von **2—4** entstehen auch durch direkte Oxydation dieser Verbindungen in Aceton mit H₂O₂.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

Der Gang, den die Dipolmomente der Verbindungen vom Stickstoff bis zum Wismut aufweisen, ist der gleiche, wie bei den einfachen Verbindungen

Tabelle 2. Dipolmomente und UV-Absorptionsmaxima der Verbindungen **1—5** und UV-Absorptionsmaxima der (C₆H₅)₃M-Derivate

Element <i>M</i>	Dipolmoment in D (20° C, Benzol)	λ_{\max} m μ	<i>Ph</i> ₃ <i>M</i>			<i>p-Ph</i> ₂ <i>MC</i> ₆ <i>H</i> ₄ <i>MP</i> ₂			relative Verschiebung der UV-Absorptions- maxima	
			ν_{\max} cm ⁻¹	log ϵ_{\max}	λ_{\max} m μ	ν_{\max} cm ⁻¹	log ϵ_{\max}	$\Delta\nu_{\max}$ cm ⁻¹	$\Delta \log \epsilon_{\max}$	
N	1,12	297	33 650	4,43	311	32 150	4,53	1500	0,10	
P	2,55	263	38 050	4,03	273	36 650	4,22	1400	0,19	
As	1,51	248	40 400	4,13	255	39 200	4,35	1200	0,22	
Sb	1,14	255	39 250	4,13	261	38 300	4,37	950	0,24	
Bi	0	(248)* (279)	(40 400) (35 850)	4,14 3,61	(248) (279)	(40 400) (35 850)	4,60 4,32	0 0	0,36 0,71	

* Das Spektrum von **5** zeigt kein Absorptionsmaximum, sondern nur 2 Schultern, deren Wendepunkte in Klammern angegeben sind.

dungen (C₆H₅)₃M (Tab. 2). Wie das Triphenylwismut, ist auch **5** eben gebaut und besitzt daher kein Dipolmoment, die übrigen Moleküle sind gewinkelt. Das Dipolmoment von **2** in Benzol wurde bei 20° zu 2,55 und bei 50° zu 2,48 D bestimmt. Diese Temperaturabhängigkeit darf als Hinweis auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit im Molekül gewertet werden.

Auch die UV-Spektren der tertiären und ditertiären Verbindungen sind in ihrem Aufbau ähnlich. Bei den Spektren der ditertiären Verbindungen treten im Vergleich zu denen der tertiären Derivate bathochrome Verschiebungen und Intensitätserhöhungen der Absorptionsmaxima auf*. Beide Phänomene sind entgegengesetzt wirksam; die Intensitätserhöhung nimmt von **1** bis **5** zu, während die bathochrome

* Die UV-Spektren der ditertiären Verbindungen sind zum Teil in *L. Lang*, Absorptionsspectra in the ultraviolet and visible region (Hungarian Academy of Sciences, Budapest), erschienen.

Verschiebung von **1** bis **4** abnimmt und bei **5** überhaupt fehlt (Tab. 2). Dies deutet ebenso wie bei den Oligophenylen-bis-diphenylphosphinen⁴ auf eine Erweiterung des Konjugationssystems gegenüber den einfachen Triphenyl-derivaten. Die Infrarot-Spektren, die in Form einer Bandentabelle

Tabelle 3. IR-Banden der Verbindungen **1** bis **5** (in cm^{-1})

N	P	As	Sb	Bi	Zuordnung
3030 m	C—H-Valenz				
1587 st	1584 m	1578 m	1570 m	1565 st	C=C-Valenz
1495 st	1480 st	1480 st	1476 st	1472 st	C=C-Valenz
1450 st	1436 st	1434 st	1428 st	1427 st	C=C-Valenz?
—	1387 st	1384 st	1368 st	1368 st	
1310 st	—	—	—	—	N—C-Schwingung
1270 st					
1178 m	1180 s	1183 s	1178 s	1173 s	C—H-Deformation
1168 m					
1155 m	1155 s	1155 s	1155 s	1155 s	C—H-Deformation
	1093 st	1073 st	1063 st		C—H-Deformation
1074 m	1065 m	1063 st	1058 st	1053 st	in der Ebene
1026 m	1023 m	1017 st	1015 st	1009 st	
1010 S	1011 m	1009 st	1004 st	998 st	C—H-Deformation
996 s	996 m	996 st	995 st	993 st	in der Ebene
832 st	820 st	814 st	797 st	790 st	1,4-Disubstitution
752 st	745 st	735 st	728 st	723 st	C—H-Deformation aus
	740 st				der Ebene Monosubstit.
696 st	693 st	693 st	693 st	693 st	C=C-Deformation
624 st	551 st	—	—	—	
525 st	512 st	504 st	480 st	468 st	C=C-Deformation
512 st	483 st	742 st	454 st	447 st	od. M—C-Schwingungen?
427 s	424 s	392 st	333 st	292 st	
410 m	405 s	383 st			
		310 st			

Bandenintensität: s = schwach st = stark
m = mittel S = Schulter

(Tab. 3) wiedergegeben sind, weisen hauptsächlich aus den Benzolkernen stammende Banden auf. Aus dieser Zusammenstellung sind die X-sensitiven Banden von denen zu unterscheiden, die durch die Substitution am Benzolkern nicht beeinflusst werden. Auch die Bande um 1440 cm^{-1} , die auch in den Triphenylderivaten auftritt und früher einer P—C-Schwingung zugeordnet wurde¹³, wurde kürzlich als X-sensitive Aromatenschwingung definiert¹⁴. Auf Grund der Lage dieser Bande in **1**—**5** muß ebenfalls eine P—C-Zuordnung ausgeschlossen werden. Die einzig sichere Zuordnung einer Kohlenstoff—Heteroatom-Schwingung kann für C—N gegeben

¹³ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York, 1958, 2. Aufl., S. 320.

¹⁴ C. N. R. Rao, J. Ramachandran und A. Balasubramanian, *Canad. J. Chem.* **39**, 171 (1961).

werden, die bei 1310 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} auftritt. Im Spektrum des Triphenylphosphins wurden auch Banden bei 498 und 245 cm^{-1} als P—C-Schwingungen — wenn auch mit Vorbehalt — charakterisiert¹⁵. Auf Grund des hier möglichen Vergleiches der Spektren müßte dies eher verneint werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen, an welchen alkalimetallorganische bzw. alkalimetallelementorganische Verbindungen beteiligt waren, wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff ausgeführt.

p-Phenylen-bis-diphenylamin (1)

16,5 g *p*-Dijodbenzol, 17 g Diphenylamin, 13,8 g wasserfr. K_2CO_3 und 0,5 g Cu-Pulver wurden in 100 ml frischdestill. Nitrobenzol unter Rühren gekocht. Nach etwa 30 Stdn. war die Bildung von Reaktionswasser, das über einen Luftkühler zusammen mit etwas Nitrobenzol abdestillierte, beendet. Der Kolbeninhalt wurde wasserdampfdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen, filtriert und getrocknet. Durch Zugabe von Methanol fiel aus der eingeeengten Lösung rohes **1**. Nach Umkristallisieren aus Diisopropylketon wurde eine etwa 3proz. Lösung des Produkts in CCl_4 hergestellt und über Aluminiumoxid (basisch, Merck) filtriert, bis das Filtrat farblos war. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnte reines **1** in 25–30% Ausb. erhalten werden.

p-Phenylen-bis-diphenylarsin (3)

Zu 3,1 g K, dispergiert in 50 ml siedendem absol. Tetrahydrofuran (*THF*), wurden langsam unter Rühren 18,4 g Diphenylarsin¹⁶ zugetropft und 15 Min. nacherhitzt. Das gekühlte Reaktionsgemisch wurde sofort mit 9,4 g *p*-Dibrombenzol in 30 ml absol. *THF* umgesetzt, 1 Stde. gekocht und nach Zugabe von 50 ml Benzol mit 15 ml H_2O zersetzt. Der aus der org. Phase wie üblich isolierte Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Propanol eine 75proz. Ausb. an **3**.

p-Phenylen-bis-diphenylstibin (4)

Zu einer gerührten Suspension von 1,1 g *p*-Dilithiumbenzol¹⁷ in 100 ml absol. Petroläther (*PÄ*) wurde eine Lösung von 7,5 g Diphenylchlorstibin¹⁸ in 150 ml absol. Äther zugetropft und das Reaktionsgemisch 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 30 ml H_2O ließ sich durch Aufarbeitung der org. Phase ein Rohprodukt isolieren, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Propanol eine 28proz. Ausb. an **4** lieferte. Die Verwendung von 100 ml absol. Benzol als Lösungsmittel für das Diphenylchlorstibin verringerte die Ausb. auf 17% d. Th.

¹⁵ W. R. McWhinnie und R. C. Poller, Spectrochim. Acta **22**, 501 (1966).

¹⁶ K. Issleib und A. Tzschach, Angew. Chem. **73**, 26 (1961).

¹⁷ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

¹⁸ A. B. Brucker, J. allgem. Chem. (russ.) **31** (93), 974 (1961); Chem. Zbl. **1962**, 18 094.

p-Phenylen-bis-diphenylwismut (5)

Der Versuch wurde analog der Darstellung von 4 ausgeführt. Einsatzmengen: 1,7 g *p*-Dilithiumbenzol in 150 ml absol. *P*Ä und 15,2 g Diphenylwismutchlorid¹⁹, suspendiert in 100 ml absol. Äther oder absol. Benzol. 14—20% Ausb. an 5.

Die Bestimmung der Dipolmomente in Benzol bei 20° erfolgte mit Hilfe des Dipolmeters DM 01 der wissenschaftl. technischen Werkstätten G. m. b. H., Weilheim. Zur Messung der UV-Spektren diente ein Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiss. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der KBr-Preßtechnik mit einem Beckman IR 12 Spektrometer aufgenommen.

¹⁹ F. Challenger und C. F. Alpress, J. Chem. Soc. [London] 107, 19 (1915).