

Kristallisierte Komplexe von tertiären Phosphinoxiden und Arsinoxiden mit Phenolen

Von

H. Schindlbauer und **H. Stenzenberger**

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

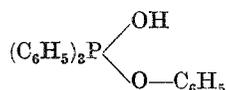
(Eingegangen am 4. Juli 1968)

Die Umsetzung von Triphenylphosphinoxid und Triphenylarsinoxid mit Phenolen führt zu kristallinen Addukten, nicht zu Verbindungen mit fünfbändigem Phosphor oder Arsen. Die Phenylgruppen des Phosphinoxids können mit Methylgruppen substituiert sein, nicht aber mit Cl, NH₂, NO₂ oder COOH. Statt des Phenylrestes kann außerdem Cyclohexyl vorhanden sein. Das Endprodukt bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Tetrachlororthoquinon wurde ebenfalls im Gegensatz zu früheren Formulierungen als Addukt von (C₆H₅)₃PO und Tetrachlorbrenzcatechin erkannt.

The reaction of triphenylphosphine oxide and triphenylarsine oxide with phenols leads to crystalline adducts and not to compounds with pentavalent phosphorus or arsenic. The phenyl groups of triphenylphosphine oxide can be substituted by methyl groups, though not by Cl, NH₂, NO₂, or COOH. Furthermore, the phenyl groups are exchangeable for cyclohexyl groups. Contrary to previous conclusions, the product of the reaction of triphenylphosphine with tetrachloro-o-quinone was identified as an adduct of (C₆H₅)₃PO and tetrachloropyrocatechol.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war ein älteres Patent¹, in dem die Umsetzung von Triphenylphosphinoxid mit Phenolen zu neuen kristallinen Verbindungen beschrieben wird, in denen der Phosphor fünf kovalente Bindungen bestätigen soll:

¹ *W. Lommel* und *H. Münzel*, Engl. Pat. 326 137 (1928); Chem. Zbl. 1930, II, 801, U.S. Pat. 1 844 015.



Diese in der Phosphorliteratur kaum bearbeitete Reaktion hatte unser Interesse erweckt und wir wollten die Struktur der dabei gebildeten Verbindungen mit Hilfe physikalischer Methoden aufklären.

Vor kurzem war durch infrarotspektroskopische Untersuchungen das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Triphenylphosphinoxid und Phenol in CCl_4 -Lösung aufgezeigt worden². *Hadzi*³ hatte 1962 über kristalline Addukte des Triphenylphosphinoxids und Triphenylarsinoxids mit Trichloressigsäure berichtet, wobei sich allerdings der letztere Komplex innerhalb weniger Tage zersetzt. Diese letzte Arbeit gibt hinsichtlich obiger Struktur zu denken, da auch im Triphenylphosphinoxid—Trichloressigsäure-komplex kein Übergang des Säureprotons auf den Sauerstoff des Phosphinoxids gefunden werden konnte.

Bei Annahme obiger Struktur sollte in der Verbindung im Infrarot eine P—OH- und eine P—O—C-Gruppierung nachweisbar sein. Beide Banden haben wir jedoch nicht finden können. Außerdem sollte die Hydroxylgruppe acetylierbar sein; bei dieser Umsetzung haben wir jedoch immer nur Triphenylphosphinoxid und Essigsäurephenylester erhalten. Beim Erhitzen des Triphenylphosphinoxid—Phenol-Adduktes bis zum Siedepunkt des Phenols trat wieder Zersetzung in die Ausgangskomponenten ein. Das Umsetzungsprodukt ist zwar gegen Wasser und verd. Säuren beständig, durch Alkalien wird es hingegen hydrolysiert. Auch durch org. Basen, wie Pyridin oder Triäthylamin, tritt Spaltung in die Ausgangsverbindungen ein. Das IR-Spektrum des Produktes in CCl_4 -Lösung war identisch mit dem eines 1 : 1-Gemisches von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ebenfalls in CCl_4 . All das war ein Beweis dafür, daß beim Erhitzen von Triphenylphosphinoxid mit Phenol keine Umsetzung zu einer Verbindung des fünfbindigen Phosphors erhalten wird, sondern feste Addukte mit einer Wasserstoffbrücke zwischen den Sauerstoffen des Phosphinoxids und des Phenols entstehen.

In dem oben angeführten Patent¹ sind Umsetzungen von Triphenyl-, Tritolyl- und Trinaphthylphosphinoxid mit den verschiedensten Phenolen angeführt. Wenn aber das Phenol in 1-Stellung zum Hydroxyl eine NO_2 - oder COOH -Gruppe trägt, sind — wegen der vorliegenden starken intramolekularen Wasserstoffbrücken — keine Umsetzungsprodukte isolierbar. Wir konnten noch einige weitere Addukte isolieren:

² *Th. Gramstad*, Spectrochim. Acta **20**, 729 (1964).

³ *D. Hadzi*, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 5128.

Tabelle 1. Neue 1:1-Addukte des $(C_6H_5)_3PO$ mit Phenolen

Phenol	Schmp. des Phenols, °C	Schmp. des Adduktes, °C	P-Gehalt	
			ber.	gef.
1,2-(HO) ₂ C ₆ H ₄	105	64—65	7,98	7,87
1',2'-(HO) ₂ C ₆ Cl ₄	194—195	122	6,28	6,15
HO—C ₆ Cl ₅	190—191	117—118	6,02	6,14
1-HO-2,3,4,6-Cl ₄ C ₆ H	67—68	62	6,46	6,20
4-OH-C ₆ H ₄ F	48	58—59	7,86	7,70

Die Schmelzpunkte der Addukte sind gegenüber den reinen Phenolen zum Teil erhöht, zum Teil herabgesetzt. Werden nun im Triphenylphosphinoxid Substituenten eingeführt, so zeigt sich, daß zwar die methylsubstituierten Triphenylphosphinoxide feste Addukte liefern — das Addukt aus 3-Tritolylphosphinoxid ist ein schwach gelbes Öl — bei allen anderen substituierten (4-Cl, 3-NH₂, 3-NO₂, 3-COOH, 4-COOH) Phenylphosphinoxiden tritt jedoch kein in Substanz isolierbares Addukt auf. Da zur Erklärung keine elektromeren Effekte herangezogen werden können, wäre vielleicht das Kristallgitter dafür verantwortlich zu machen. In diesem Zusammenhange interessant ist die Umsetzung von Phenolen mit aliphatischen Phosphinoxiden. Ersetzt man im Triphenylphosphinoxid die Phenylgruppen durch Cyclohexylreste, so tritt Adduktbildung auf, jedoch bewirkt der Austausch nur einer einzigen Phenylgruppe gegen

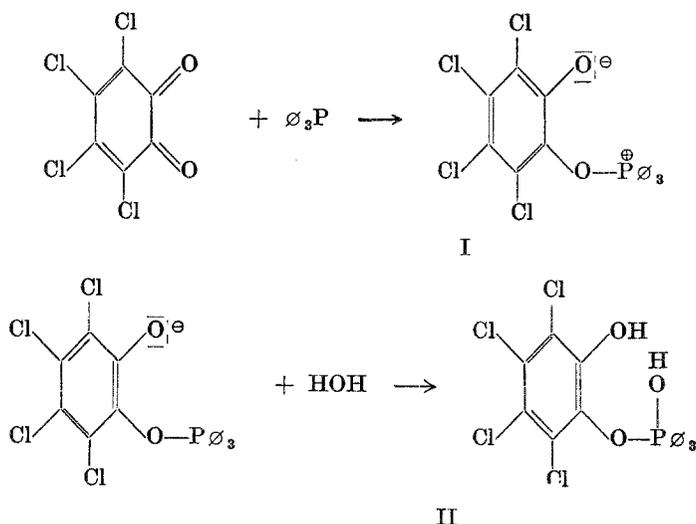
Tabelle 2. 1:1-Addukte von Phenol mit substit. Phosphinoxiden (R¹R²R³PO)

Phosphinoxid	Schmp. des Phosphinoxids, °C	Schmp. des 1:1-Adduktes, °C	P-Gehalt	
			ber.	gef.
R ¹ =R ² =R ³ =Phenyl*	156	106	8,32	8,25
R ¹ =R ² =R ³ =o-Tolyl	153	149—150	7,47	7,28
R ¹ =R ² =R ³ =m-Tolyl	111	öliges Produkt	7,47	7,56
R ¹ =R ² =R ³ =p-Tolyl	145	81—82	7,47	7,22
R ¹ =R ² =Phenyl, R ³ =o-Tolyl	122	61—62	8,02	7,92
R ¹ =R ² =o-Tolyl, R ³ =Phenyl	140	89—90	7,73	7,58
R ¹ =R ² =Phenyl, R ³ =p-Tolyl	129—130	55	8,02	7,86
R ¹ =R ² =R ³ = Cyclohexyl	155—157,5	60—61	7,83	7,78
R ¹ =R ² =Phenyl, R ³ =Cyclohexyl	165—166	82—83	8,18	8,02

* Zum Vergleich angeführt.

eine n-Hexylgruppe das Ausbleiben eines in Substanz isolierbaren Adduktes. In Lösung läßt sich auch beim Diphenyl-n-hexylphosphinoxid eine Wasserstoffbrückenbindung von derselben Stärke wie beim Triphenylderivat mit Phenol nachweisen.

Ganz analog gibt auch die Reaktion von Triphenylphosphinoxid mit N-Methyl-4-toluolsulfonamid ein kristallisiertes Produkt, für das erst kürzlich bewiesen wurde⁴, daß ein Komplex mit einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff des Triphenylphosphinoxids und der NH-Gruppe des Sulfonamids vorliegt und nicht eine Verbindung mit einem fünfbindigen Phosphoratom ausgebildet wird. In diesem Zusammenhang konnten wir auch einen Beitrag zum Reaktionsablauf bei der Umsetzung von o-Chinonen mit Triphenylphosphin leisten. Der Mechanismus der Reaktion von Triphenylphosphin mit Tetrachlororthoquinon war folgendermaßen formuliert worden⁵:



Die Verbindung I ist als äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit beschrieben worden (Schmp. 217°C), während das Hydrat (II) bei 122°C schmilzt. Seine Hydrolyse mit alkoholischer NaOH liefert Triphenylphosphinoxid und das Natriumsalz des Tetrachlorbrenzcatechins. Nach unseren Untersuchungen über die Adduktbildung von Phosphinoxiden mit Phenolen tauchte der Gedanke auf, daß es sich bei II ebenfalls um ein solches festes Addukt handelt. Tatsächlich wurde aus Triphenylphosphinoxid und Tetrachlorbrenzcatechin ein Addukt erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem für II angegebenen identisch war — ein Misch-

⁴ V. A. Shokol, L. I. Maliakov und G. J. Derkach, J. obschtsch. Khim. **36**, 930 (1966); Chem. Abstr. **65**, 12 229 (1966).

⁵ L. Horner und K. Klüpfel, Ann. Chem. **591**, 76 (1955).

schmelzpunkt ergab keine Depression — und dessen Hydrolyseverhalten sowie IR-Spektrum mit dem von II voll übereinstimmten. Damit muß nun die Reaktion von Triphenylphosphin mit Tetrachlororthoquinon so formuliert werden, daß das entstehende I sehr leicht zu einem Addukt $(C_6H_5)_3PO \dots (HO)_2C_6Cl_4$ hydrolysiert wird. Die Struktur mit einer P—OH- und P—O—C-Gruppierung im Endprodukt ist auf Grund der spektroskopischen Befunde wieder abzulehnen.

Auch Triphenylarsinnoxid läßt sich mit Phenolen analog dem Phosphorderivat zu kristallinen Addukten umsetzen (Tab. 3).

Tabelle 3. 1:1-Addukte von Triphenylarsinnoxid mit Phenolen

Phenol	Schmp. des Phenols, °C	Schmp. des Addukts, °C	As-Gehalt ber. gef.	
Phenol	40—41	125—126	17,94	17,78
Brenzcatechin	105	127—128	17,31	17,26
Resorcin	110	173—176 (Zers.)	17,31	17,26
o-Kresol	30,4	96—97	17,37	17,42
m-Kresol	11,9	88	17,37	17,21
p-Kresol	34,8	70	17,37	17,35
p-Nitrophenol	114	109	16,22	16,09
2-Naphthol	123	87	16,62	16,53
Pentachlorphenol	190—191	178—179	13,41	13,28
4-Fluorphenol	48	79	17,26	17,38

Im Gegensatz dazu ist Triphenylstibinoxid nicht zur Adduktbildung mit Phenol befähigt. Das Triphenylstibinoxid bildet mit Wasser ja ein außerordentlich stabiles Hydrat; dieses Hydratwasser ist nur sehr schwer zu entfernen und es ist daher anzunehmen, daß das Sauerstoffatom der Sb=O-Gruppe durch das Hydratwasser blockiert ist und daher nicht mehr zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit Phenol herangezogen werden kann.

Über die infrarotspektroskopische Untersuchung der in den Addukten auftretenden Wasserstoffbrückenbindung wird in der anschließenden Abhandlung berichtet.

Experimenteller Teil

Darstellung der Addukte

a) 1 Mol Phosphinnoxid bzw. Arsinnoxid, gelöst in Methanol oder Benzol, wird mit einer benzol. oder methanol. Lösung von 1 Mol Phenol unter gutem Rühren bei Raumtemp. vereinigt. Ein kleiner Teil des Addukts kristallisiert direkt aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Addukt in 100% Ausb. erhalten. Umkristallisiert wird aus Benzol—Petroläther (*PÄ*).

b) 1 Mol Phosphinnoxid und 1 Mol Phenol werden gut homogenisiert und in einem Rundkolben auf 100—110° erhitzt. Die Schmelze wird gut gerührt,

sie kristallisiert beim Erkalten vollständig durch. Umkristallisiert wird wieder aus Benzol—*P* \dot{A} .

Addukt aus Triphenylphosphinoxid und Tetrachlorbrenzcatechin

2,21 g Triphenylphosphinoxid werden in 4 ml Benzol gelöst, mit einer Lösung von 2 g Tetrachlorbrenzcatechin in 10 ml Benzol vereinigt und gut homogenisiert. Nach einiger Zeit scheiden sich schwach gelbe Kristalle ab. Es wird abfiltriert und aus Benzol/*P* \dot{A} umkristallisiert. Ausb. 2,5 g (61% d. Th.), Schmp. 122° C.

*Addukt aus Tetrachlororthoquinon und Triphenylphosphin*⁵

5 g Tetrachlororthoquinon werden in 25 cm³ Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5,5 g Triphenylphosphin in 10 cm³ Benzol vereinigt. Die anfänglich tiefrote Lösung hellt sich unter gleichzeitiger Wärmeentwicklung auf. Nach einigen Stunden stehen scheiden sich schwach gelbe derbe Kristalle ab, die aus nicht absol. Benzol—*P* \dot{A} umkristallisiert wurden. Ausb. 6,2 g (60% d. Th.), Schmp. 122° C.