

Reaktionen des Tris-(3-aminophenyl)-phosphinoxids:

Azofarbstoffe, die eine Phosphorylgruppe enthalten

Von

Hellmuth Schindlbauer* und Ingomar Loderer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. Juli 1970)

Am leicht zugänglichen Tris-(3-aminophenyl)-phosphinoxid (**1**) sind bisher nur wenige Reaktionen der Aminogruppen studiert worden. In direkter Umsetzung gelang uns die Formylierung zum Tris-(3-formamidophenyl)phosphinoxid und die Darstellung eines Sulfonamids, des Tris-(3-p-tosylamidophenyl)-phosphinoxids. Durch Diazotieren von **1** gelangt man ferner zu Diazoniumsalzen, von deren weiteren Umwandlungsmöglichkeiten die Darstellung von Tris-(3-jodphenyl)-, Tris-(3-hydroxyphenyl)- und Tris-(3-acetoxyphenyl)phosphinoxid beschrieben wurden. Die Diazoniumsalze koppeln zu Azofarbstoffen, die das Grundgerüst des Triphenylphosphinoxids enthalten. Als Kupplungskomponente für die Azofarbstoffe wurden α - und β -Naphthol, α -Naphthylamin, H-Säure und Naphthionsäure gewählt, um Vertreter der sauren, basischen und substantiven Farbstoffreihe zu studieren. Alle erhaltenen Farbstoffe sind in Substanz rot.

Reactions of Tris-(3-aminophenyl)-phosphine Oxide: Azo Dyes Containing a Phosphoryl Group

Tris-(3-aminophenyl)-phosphine oxide (**1**) is a readily prepared compound, of which reactions of the amino groups have hitherto been little studied. We were able to prepare tris-(3-formamidophenyl)phosphine oxide and a sulphonamide, tris-(3-p-tosylamidophenyl)phosphine oxide by direct reactions. Diazotisation of **1** yielded diazonium salts, which were converted into tris-(3-iodophenyl)-, tris(3-hydroxyphenyl)- and tris-(3-acetoxyphenyl)-phosphine oxide. Azo dyes based on triphenylphosphine oxide were obtained by coupling the diazonium salts. As coupling components for the azo dyes, α - and β -naphthol, α -naphthylamine, H-acid and naphthionic acid were chosen to study the series of dyes with acidic, basic and substantive representatives. All the dyes obtained are red.

Bei der Vitamin-A-Synthese und bei einigen anderen Prozessen geht das eingesetzte Triphenylphosphin in Triphenylphosphinoxid über, das

* Herrn Prof. Dr. Otto Hromatka in Dankbarkeit gewidmet.

durch weitere Umsetzungen in interessante Produkte übergeführt werden kann. Schon 1885 wurde gezeigt¹, daß die Nitrierung zum Trinitrophenylphosphinoxid führt. Während damals noch die Nitrogruppe in p-Stellung angenommen wurde, ist inzwischen die Struktur als Tris-(3-nitrophenyl)-phosphinoxid gesichert²; die Phosphorylgruppe mit ihrem starken *-I*-Effekt dirigiert bei der elektrophilen aromatischen Substitution in die m-Stellung. Wie im Versuchsteil ausgeführt, ergab eine geringe Variation der früheren Darstellungsweise eine praktisch quantitative Ausbeute. Die sich beim Auflösen des Triphenylphosphinoxids in der Nitriersäure bildende Anlagerungsverbindung³ muß vollkommen hydrolysiert werden, um die Bildung harzartiger Stoffe zu vermeiden. Durch Behandeln mit stärkerer Nitriersäure lassen sich in das Tris-(3-nitrophenyl)-phosphinoxid bei höherer Temperatur noch drei weitere Nitrogruppen einführen³. Nach 50stdg. Reaktion wurden so 43% Tris-(3,5-dinitrophenyl)-phosphinoxid erhalten. Die nachfolgende Reduktion des Tris-(3-nitrophenyl)-phosphinoxids mit Zinn und Salzsäure^{1, 2} führte in 77% Ausbeute glatt zum Tris-(3-aminophenyl)-phosphinoxid (**1**).

Bei analoger Reduktion des Tris-(3,5-dinitrophenyl)-phosphinoxids mußte wegen der relativ großen Wasserlöslichkeit des Tris-(3,5-diaminophenyl)-phosphinoxids die Aufarbeitung variiert werden. In Dimethylformamid gelang mit Natriumhydrogensulfid (in geringer Ausbeute) auch die partielle Reduktion zum Tris-(3-amino-5-nitrophenyl)-phosphinoxid. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Nitro- und Aminogruppen könnte der Grund sein, daß diese Verbindung bis 500° C nicht schmilzt.

Die Acetylierung und die Benzoylierung der Aminogruppen von **1** waren schon von *Michaelis*¹ beschrieben worden. Als weitere Umsetzung an der Aminogruppe haben wir die Formylierung durch Erhitzen von **1** mit 100proz. Ameisensäure analog der Formylierung⁴ von Anilin ausgeführt. Das gebildete Tris-(3-formamidophenyl)phosphinoxid, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHO})_3$, stellt ein glasiges, nicht destillierbares Produkt dar. Umsetzung mit 4-Toluolsulfochlorid führte zum Tris-(3-p-tosylamidophenyl)-phosphinoxid, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$. Die Diazotierung von **1** wurde schon zum Beweis der m-Stellung der Aminogruppe in **1** [Überführung des Diazoniumsalzes mit CuCl_2 in das Tris-(3-chlorphenyl)-phosphinoxid] benützt². Ähnlich gelangten wir nun durch die Reaktion des Diazoniumchlorides mit KJ und J_2 zum Tris-(3-jodphenyl)-phosphin-

¹ *A. Michaelis* und *H. Soden*, Ann. Chem. **225**, 324 (1885).

² *F. Challenger* und *J. F. Wilkinson*, J. Chem. Soc. **125**, 2675 (1924).

³ *A. Stachlewska-Wroblowa* und *K. Okon*, Bull. Acad. polon. Sci. IX, 281 (1961).

⁴ *F. Ugi*, Angew. Chem. **77**, 492 (1965).

oxid, ferner konnten die Diazoniumgruppen gegen AcO und weiter gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Tris-(hydroxyphenyl)-phosphinoxide waren bisher nur auf dem Umweg über Methoxyphenylphosphinoxide (Entmethylierung mit HBr und unterphosphoriger Säure) dargestellt worden^{5, 6}. Während die Diazotierung sehr einfach gelingt, war es uns nicht möglich, die Diazoniumverbindung in Form eines schwer löslichen Salzes zu isolieren.

Es scheint, daß noch niemand versucht hat, durch Kuppeln dieser Diazoniumsalze Farbstoffe herzustellen, die die Phosphorylgruppe enthalten. Wie unsere Versuche zeigten, verläuft die Kupplungsreaktion rasch und glatt; wahrscheinlich übt die elektronenanziehende $P=O$ -Gruppe im Diazoniumsalz einen fördernden Einfluß aus. Als Kupplungskomponenten fanden α - und β -Naphthol, α -Naphthylamin, H -Säure und Naphthionsäure Verwendung, um basische, saure und substantive Vertreter zu erhalten bzw. die Abhängigkeit des Farbtons vom Einfluß der OH -, NH_2 - und SO_3H -Gruppe zu untersuchen. Ferner wurden auch Naphthol-AS-Farbstoffe dargestellt.

Tabelle 1. Dargestellte Azofarbstoffe

Amin für die Diazokomponente	Kupplungskomponente	Ausb., %	Schmp. (Zers.), °C*	Farbton in Substanz
(3-NH ₂ C ₆ H ₄) ₃ PO (1)	α -Naphthol	96	260	dunkelrot
	β -Naphthol	94	225	dunkelrot
	α -Naphthylamin	95	221	rot-schwarz
	H -Säure	65	220	dunkelrot
	Naphthionsäure	88	256	rot-schwarz
	Naphthol-AS	83	200	hellrot
(3-NH ₂ -5-NH ₂ C ₆ H ₃) ₃ PO	α -Naphthylamin	86	219	rot-schwarz
	Naphthionsäure	82	284	blau-rot
	Naphthol-AS	80	192	rot

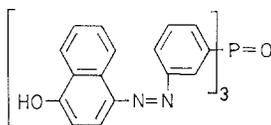
* Die Zersetzungspunkte wurden mit einem *DSC*-Gerät der Firma Perkin-Elmer bestimmt; Aufheizgeschwindigkeit 10° C/Min. Der angegebene Wert entspricht dem Beginn der Zersetzung.

Ein Vergleich der verschiedenen Farbstoffe hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit zeigt (siehe Tab. 1), daß die mit α -Naphthol und Naphthionsäure als Kupplungskomponente erhaltenen die thermisch stabilsten sind. Die schwächste Stelle dieser Farbstoffmoleküle scheint die Azogruppe zu sein, da z. B. bei **2** (Farbstoff aus **1** und α -Naphthol) noch nach der Zersetzung freies α -Naphthol in größerer Menge nach-

⁵ O. Neunhoeffer und L. Lamza, Chem. Ber. **94**, 2514 (1961).

⁶ L. Lamza, J. prakt. Chemie [4], **25**, 294 (1964).

weisbar war. Die Färbeversuche, die nur informativen Charakter haben, wurden ohne Zusätze durchgeführt, und zwar so, daß die mit Marseiller Seife und Kristallsoda (je 3 g/1000 ml H₂O) heiß gewaschenen Fasern (Polyamide und Polyester bei 70°, alle anderen kochend) nach gründlichem Schwemmen luftgetrocknet wurden. Die Färbung selbst wurde ohne Zusätze in neutraler oder essigsaurer (1,5% Eisessig) wäßr. Lösung vorgenommen; das Verhältnis Farbstoff- zu Fasergewicht betrug 30 : 1, die angewendete Farbstoffmenge 5% des Fasergewichtes. In Tab. 2 sind als Beispiel die Ergebnisse des Anfärbevermögens mit dem Farbstoff aus **1** und der Naphthionsäure angeführt. Sie zeigen, daß Polyamide und Wolle mäßig, Acetatseide und Polyester jedoch überhaupt nicht angefärbt werden konnten.



2

Tabelle 2. Färbeversuche mit dem Farbstoff aus diazot. **1** und Naphthionsäure

Faser	Färbemilieu	
	neutral	1,5% Eisessig
Acetatseide		keine Anfärbung
Polyamid	mittel	mittel
Polyacrylnitril	sehr schwach	sehr schwach
Polyester		keine Anfärbung
Wollgarn	schwach	mittel
Baumwolle	sehr schwach	schwach

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat bestimmt. Es wurde nicht versucht, optimale Ausbeuten zu erzielen.

Tris-(3-nitrophenyl)-phosphinoxid

In die aus 480 g rauch. HNO₃ und 720 g konz. H₂SO₄ hergestellte Nitriersäure wurden portionenweise unter Rühren 278,3 g (1 Mol) Triphenylphosphinoxid im Verlaufe von 1,5 Stdn. eingetragen; die Temp. stieg dabei auf 35° C. Es wurde noch 30 Min. bei Raumtemp. weitergerührt und die Reaktionslösung dann langsam unter sehr gutem Rühren in 3 l Eiswasser eingetragen. Der ausfallende weiße, feinkörnige Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-NaHCO₃-Lösung gewaschen und getrocknet. Ausb. 408 g, d. i. 99% d. Th., Schmp. 248° C.

Wurde die Reaktionslösung zu rasch in das Eiswasser eingegossen, so war der anfallende Niederschlag gelb und mit Klumpen vermengt, die im Inneren zähviskos sind. In diesem Fall wird der Feststoff 3mal mit heißem Äthanol extrahiert: Es verbleibt weißes Tris(3-nitrophenyl)phosphinoxid. Die Äthanollösung wird eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol—Eisessig umkristallisiert.

Tris-(3,5-diaminophenyl)-phosphinoxid

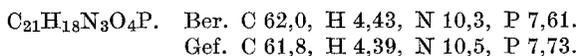
54,8 g (0,1 Mol) Tris-(3,5-dinitrophenyl)-phosphinoxid wurden langsam unter Rühren bei Raumtemp. in eine Mischung aus 220 g (1,85 g-Atom) Zinngranalien, 600 ml konz. HCl und 150 ml H₂O eingetragen. Dann wurde auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Nitroverbindung aufgelöst war und eine Probe nach Verdünnen mit H₂O keine Trübung mehr zeigte. Die beste Ausb. wurde bei folgender Aufarbeitung erhalten: Die saure Reduktionslösung wurde heiß mit festem NaHCO₃ bis pH 3 versetzt. Der dabei erhaltene Niederschlag war frei von Aminoverbindung. Nun wurde die Lösung bis pH 6 mit festem NaHCO₃ versetzt. Durch Extraktion des hierbei gefällten Niederschlages mit heißem H₂O konnten 5,5 g Aminoverbindung isoliert werden; durch vorsichtiges Eindampfen am Rotationsverdampfer erhielten wir weitere 8,4 g Tris-(3,5-diaminophenyl)-phosphinoxid, das aus H₂O umkristallisiert wurde. Ausb. 35% d. Th., Schmp. 391—395° C.

Tris-(3-amino-5-nitrophenyl)-phosphinoxid

Zu einer klaren Lösung von 21,2 g Na₂S und 28,8 g NaHCO₃ in 60 ml H₂O wurden 100 ml Dimethylformamid (*DMF*) zugefügt, das ausgefallene Na₂CO₃ abfiltriert und die Lösung mit 16,4 g (0,03 Mol) Tris-(3,5-dinitrophenyl)-phosphinoxid in 150 ml *DMF* vereinigt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, dann zwei Drittel des Lösungsmittels abdestilliert, mit 10proz. HCl auf das doppelte Volumen aufgefüllt, der Niederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat das Amin mit Alkali gefällt. Ausb. 1,37 g (= 10% d. Th.). Die Verbindung schmilzt bis 500° C nicht.

Tris-(3-formamidophenyl)-phosphinoxid

16,1 g (0,05 Mol) **1** wurden in 100 g 100proz. HCOOH unter Rühren 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren der Ameisensäure verbliebene Rückstand ist leicht gelblich, in der Kälte glasig hart, nicht destillierbar und konnte auch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Ausbeute an Tris-(3-N-phenylformamid)-phosphinoxid ist praktisch quantitativ; das Produkt ist in Alkohol löslich. Das IR-Spektrum (als KBr-Preßling) steht im Einklang mit der erwarteten Struktur, die wichtigsten Banden sind: 3280, 3100 (beide ν NH), 2900 und 2820 (ν CH von CHO), 1694 (Amid I), 1600, 1553 (Amid II?), 1481, 1424, 1403, 1308, 1284, 1260, 1177 und 1156 (P=O), 1113, 994, 903 breit, 847 (1 H des Aromaten), 790 (3 H des Aromaten) und 694 cm⁻¹ (m-Subst.).



Tris-(3-p-tosylamidophenyl)-phosphinoxid

Eine Lösung von 57,2 g (0,15 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 175 ml trockenem Pyridin wurde in eine Suspension von 16,1 g (0,05 Mol) **1** in

weiteren 175 ml Pyridin bei Raumtemp. unter starkem Rühren eingetroppt. Dabei findet eine exotherme Reaktion statt. Nach weiterem 3stdg. Rühren wurde in Wasser gegossen, die anfallende Masse in Na_2CO_3 gelöst und mit HCl ausgefällt. Der nunmehr weiße Feststoff wurde anschließend aus 2-Butanol/Petroläther umkristallisiert: 18 g (= 47,8% d. Th.) Phosphoryl-tris-(3-N-phenyl-4-toluolsulfonamid), Schmp. 153—155° C.

Falls das Produkt bei der Reaktion dunkel anfällt, kann es auch durch Kochen der butanolischen Lösung mit Bleicherde gereinigt werden. Die Substanz ist in Alkohol und Aceton löslich, in heißem Benzol schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) weist folgende wichtige Banden auf: 3260 (NH), 3070 (CH v. Aromaten), 2960 und 2880 (CH von Aliphaten), 1600 (Phenylring), 1473, 1402, 1334 (SO_2), 1235, 1166 (breit, P=O und SO_2), 1122, 1094, 946, 814 (p-Substitution), 796 (m-Substitution), 726, 693 (m-Substitution), 661, 567, 546 und 508 cm^{-1} .

$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_7\text{PS}_3$. Ber. C 59,6, H 4,62, N 5,34, P 3,94, S 12,2.
Gef. C 59,5, H 4,58, N 5,28, P 3,91, S 12,2.

Tris-(3-jodphenyl)-phosphinoxid

8 g **1** wurden in 250 ml H_2O durch Zugabe von 150 g konz. H_2SO_4 klar in Lösung gebracht, auf 5° abgekühlt und mit 5,2 g NaNO_2 in 10 ml H_2O diazotiert. Diese Diazoniumsulfatlösung wurde portionweise in eine Lösung von 25 g KJ und 25 g J_2 in 50 ml H_2O eingetragen. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wurde die Lösung noch auf dem Wasserbad erwärmt und noch warm mit Sulfitleuge entfärbt. Das Tris-(3-jodphenyl)-phosphinoxid fällt als dunkle, schleimige Masse aus, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol 7,3 g (= 45% d. Th.) kristallines Produkt ergab. Schmp. 211 bis 212° C.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) weist folgende wichtige Banden auf: 3070, 1560, 1484, 1396, 1197, 1129, 1112 Sch, 1063, 994, 793 Sch, 782, 763 und 684 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{J}_3\text{OP}$. Ber. C 32,9, H 1,83, J 58,1, P 4,72.
Gef. C 32,9, H 2,09, J 57,9, P 4,68.

Tris-(3-acetoxyphenyl)-phosphinoxid

Die wie oben dargestellte Diazoniumsulfatlösung wurde zu einer erhitzten Lösung von 100 ml konz. H_2SO_4 und 75 ml H_2O derart zugegeben, daß lebhaft Gasentwicklung eintrat. Nach 10 Min. Sieden wurde abgekühlt, die abgeschiedene klebrige Masse in 25 cm^3 Ac_2O und 25 cm^3 Acetylchlorid 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, auf Eis zersetzt, nach 2 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wurde 2mal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. So konnten 4 g (= 36% d. Th.) Tris-(3-acetoxyphenyl)-phosphinoxid gewonnen werden, Schmp. 208—211° C.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) weist folgende wichtige Banden auf: 3080 m (arom. CH), 2980 m und 2870 s (aliph. CH), 1775 sst (C=O), 1580 st, 1480 st, 1412 st, 1370 st, 1205 sst (P=O), 1163 Sch, 1107 st, 1072 m, 1046 m, 1013 st, 998 m, 937 st, 913 m, 898 m, 854 st, 795 st, 723 st und 693 st.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{P}$. Ber. C 63,8, H 4,66, P 6,87.
Gef. C 63,6, H 4,72, P 6,80.

Tris-(3-hydroxyphenyl)-phosphinoxid

Tris-(3-acetoxyphenyl)-phosphinoxid wurde in verd. NaOH gekocht und die klare Lösung anschließend mit HCl angesäuert. Der Niederschlag (Ausb. etwa 75% d. Th.) wurde aus viel H₂O umkristallisiert und über P₂O₅ scharf getrocknet. Schmp. 270—272° C (wie in ⁶).

Farbstoffe:

Die Kupplung erfolgte nach den bei *Fierz-David*⁷ angeführten klassischen Methoden; bei α -Naphthol z. B. in carbonat-alkalischem Medium, bei β -Naphthol in Natronlaugelösung, bei α -Naphthylamin wurde die Kupplungskomponente in Äthanol gelöst und in der schwach sauren Lösung des Diazoniumsalzes gekuppelt, bei H-Säure in Sodalösung, bei Naphthionsäure in Sodalösung oder in natriumacetatgepufferten Lösung und bei Naphthol-AS in stark alkalischem Bereich. Die Reaktionslösungen wurden so aufgearbeitet, daß stets die freie Form des Farbstoffes vorlag. Dies gelang leicht, da alle dargestellten Azofarbstoffe in dieser Form schlecht wasserlöslich sind; nach Entfernen der im Überschuß angewendeten Kupplungskomponente mit organischen Lösungsmitteln konnten, so die Azofarbstoffe in reiner Form gewonnen werden.

⁷ H. E. *Fierz-David* und L. *Blangey*, *Farbenchemie*, Verlag Springer Wien, 1952.