

WILHELM KUCHEN und HANS BUCHWALD*)

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, III¹⁾

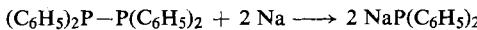
Umsetzungen mit Diphenylphosphin-natrium

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 10. Oktober 1958)

Metallisches Natrium spaltet die P—P-Bindung im Tetraphenyldiphosphin. Hierbei entsteht Diphenylphosphin-natrium ($C_6H_5)_2PNa$, das zu einer Reihe von Synthesen verwendet wurde.

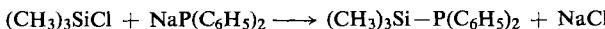
Erwärmst man eine Lösung von Tetraphenyldiphosphin in aliphatischem Äther oder Tetrahydrofuran mit metallischem Natrium, so beobachtet man nach kurzer Zeit das Auftreten einer hellgelben Färbung, gefolgt vom Ausfallen eines orangefarbenen, flockigen Niederschlages. Die gelben ätherischen Lösungen bzw. Suspensionen werden durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit momentan entfärbt. Sie reagieren weiterhin mit CO_2 und zahlreichen Organohalogeniden zu Produkten, die beweisen, daß es sich bei dem orangegelben Stoff um Diphenylphosphin-natrium handelt, das nach



entsteht. Diese Substanz ist ein ausgezeichnetes Reagenz zur Synthese einer Reihe von Organophosphorverbindungen sowie zur Verknüpfung des Phosphors mit anderen Elementen. Man erhält aus ihm z.B. mit Alkyl- und Arylhalogeniden in sehr guter Ausbeute tert. Phosphine der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2RP$ ($R =$ Alkyl bzw. Aryl), die mit weiterem Alkylhalogenid in quartäre Phosphoniumsalze der Formel $(C_6H_5)_2RR'P^{\oplus}X^{\ominus}$ und mit 3-proz. H_2O_2 glatt in die entsprechenden tert. Phosphinoxyde $(C_6H_5)_2RPO$ übergeführt werden können. Arylchloride bzw. -bromide reagieren mit $(C_6H_5)_2PNa$ nur träge, Jodbenzol hingegen ziemlich glatt. In der aromatischen Reihe bedient man sich daher zu diesen Umsetzungen am zweckmäßigsten der Jodide oder aber des Diphenylphosphin-kaliums, $(C_6H_5)_2PK$, das auf analoge Weise beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Tetraphenyldiphosphin mit Kalium entsteht und eine orangegelbe Suspension bildet.

Mit Benzylchlorid und Cetylborimid gab $(C_6H_5)_2PNa$ zunächst die tert. Phosphine, die jedoch bereits durch Luftsauerstoff schnell in die entsprechenden Phosphinoxyde übergeführt wurden.

Mit Trimethylchlorsilan bildete sich nach



das Trimethylsilyl-diphenyl-phosphin, ein farbloses, lauchartig riechendes Öl, das durch Feuchtigkeit schnell in Trimethylsilanol und Diphenylphosphin zersetzt wird.

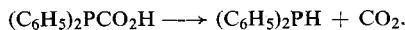
*) Dissertation. Techn. Hochschule Aachen 1958.

¹⁾ II. Mitteil.: W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958].

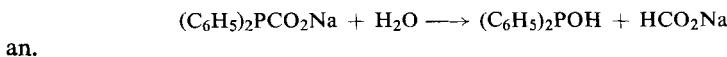
Analog entsteht mit $(C_2H_5)_3SnBr$ das Triäthylstannyldiphenylphosphin, $(C_2H_5)_3Sn-P(C_6H_5)_2$, ein ebenfalls farbloses, leicht hydrolysierbares Öl.

Durch Wasser oder Alkohole wird Diphenylphosphin-alkali unter Bildung von Diphenylphosphin momentan zersetzt.

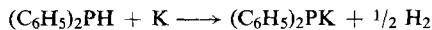
Mit Kohlendioxyd bildet sich das farblose Salz $(C_6H_5)_2PCO_2Na$. Die zugrundeliegende Säure ist nicht beständig, beim Ansäuern erfolgt Decarboxylierung nach



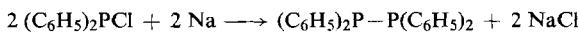
CO konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Durch Wasser wird das Salz $(C_6H_5)_2PCO_2Na$ leicht zersetzt. Hierbei scheidet sich ein farbloses Öl (vermutlich $(C_6H_5)_2POH$) ab. Außerdem entsteht Ameisensäure. Wir nehmen daher eine Hydrolyse der Verbindung nach



Diphenylphosphinalkali-Verbindungen wurden von uns auch durch Umsetzung von Kalium bzw. Natrium mit Diphenylphosphin in Äther nach

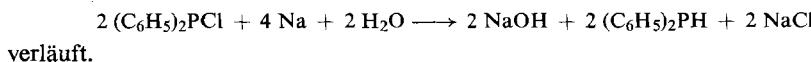


erhalten. Für größere präparative Ansätze erscheint uns jedoch das folgende Darstellungsverfahren besonders geeignet: Wie bereits mitgeteilt¹⁾, kann Tetraphenyldiphosphin auch durch eine Würtz-Synthese aus $(C_6H_5)_2PCl$ nach



erhalten werden. Sobald das gesamte Chlorphosphin umgesetzt ist, färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nunmehr bildet sich nämlich in einer 2. Reaktionsstufe $(C_6H_5)_2PNa$ infolge Einwirkung von überschüssigem Natrium auf das primär entstandene Tetraphenyldiphosphin. Auf diese Weise erhält man orangegelbe ätherische Suspensionen, die außer Diphenylphosphin-natrium NaCl enthalten. Mit ihnen sind die gleichen Umsetzungen möglich. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es vom leicht erhältlichen Diphenylchlorphosphin ausgeht und auf die Darstellung bzw. Isolierung von Diphenylphosphin bzw. Tetraphenyldiphosphin verzichtet.

Hydrolyse oder Alkoholyse dieser Suspension liefert in guter Ausbeute Diphenylphosphin. Es handelt sich hierbei also um eine Reduktion des Diphenylchlorphosphins, die über die (nicht isolierten) Zwischenstufen des Tetraphenyldiphosphins und Diphenylphosphin-natriums nach der Gesamtgleichung



Den Direktoren des Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. R. SCHWARZ und späterhin Herrn Prof. Dr. M. SCHMEISSER sowie dem FONDS DER CHEMIE, danken wir herzlich für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diphenylphosphin-natrium

a) Aus *Tetraphenyldiphosphin*: Eine Lösung von 3.1g Tetraphenyldiphosphin in 100ccm absol. Äther wurde unter Stickstoff mit einem Überschuß an Natriumdraht (ca. 2g) zum Sieden erwärmt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung hellgelb, um allmählich eine intensiv orangegelbe Färbung anzunehmen. Gleichzeitig schied sich ein flockiger gelber Niederschlag ab. (Das Auftreten der Färbung verzögert sich bisweilen hartnäckig. In diesem Falle legt man durch mehrfaches Einsticken eines Spatels in dem Natriumdraht eine frische Oberfläche frei, von der ausgehend sich alsbald die Färbung über die gesamte Lösung verbreitet.) Die schwach exotherme Reaktion ließ den Äther auch ohne äußere Wärmezufuhr einige Zeit sieden. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und die äther. Suspension sodann durch einen Stickstoffstrom zur weiteren Umsetzung in einen anderen Kolben gedrückt. Im Reaktionsgefäß, das mehrfach mit wenig Äther nachgespült wurde, blieb der Natriumdraht zurück.

b) Aus *Diphenylchlorphosphin*: 13g Diphenylchlorphosphin, 5g Natriumdraht und 100ccm Dibutyläther wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erwärmt. Als bald schied sich ein feinkrist. Niederschlag (NaCl) ab, und nach etwa 1 stdg. Kochen nahm die bis dahin farblose Lösung eine immer intensiver werdende gelbe Färbung an. Nach insgesamt 4 stdg. Sieden wurde die Suspension aus NaCl und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$ zur weiteren Umsetzung unter Stickstoff in einen anderen Kolben übergeführt, während das überschüss. Natrium in Form von glänzenden Kugeln im Reaktionskolben zurückblieb.

Zu den nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurden die nach a) bzw. b) erhaltenen Suspensionen verwendet. Hierbei wurde angenommen, daß sich sämtliches eingesetztes *Tetraphenyldiphosphin* bzw. *Diphenylchlorphosphin* zu *Diphenylphosphin-natrium* umgesetzt hatte.

Isopropyl-diphenyl-phosphin: Die aus 3.1g *Tetraphenyldiphosphin* erhaltene Suspension von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$ wurde unter Stickstoff tropfenweise mit 3g *Isopropylbromid* in 10ccm Äther versetzt. Unter Erwärmung und Abscheidung von NaBr entfärbte sich die gelbe Suspension. Nach kurzem Sieden wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die äther. Phase abgetrennt und nach dem Trocknen mit CaCl_2 und Abdestillieren des Äthers i. Vak. fraktioniert.

Das *Isopropyl-diphenyl-phosphin* ging hierbei als farbloses Öl bei $165^\circ/11$ Torr über. Ausb. 65.5% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{P}$ (228.2) Ber. P 13.58 Gef. P 13.60

Analog wurde *Butyl-diphenyl-phosphin* als farbloses Öl vom Sdp. 4 $180 - 182^\circ$ erhalten. Ausb. 61% d. Th., n_D^{20} 1.5931.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{P}$ (242.3) Ber. P 12.79 Gef. P 12.79

Auf die gleiche Weise dargestelltes *Cetyl-diphenyl-phosphin* oxydierte sich bereits beim Ausäthern der wäßrigen Phase unter Luftzutritt zum *Cetyl-diphenyl-phosphinoxid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, das beim Eindunsten der Ätherphase in farblosen Nadeln erhalten wurde, die nach Kristallisation aus Ligroin (Sdp. 90 – 100°) bei 80° schmolzen.

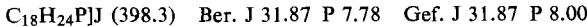
$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{OP}$ (426.6) Ber. P 7.26 Gef. P 7.24

Butyl-diphenyl-phosphin-oxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$: Ca. 1g *Butyl-diphenyl-phosphin* wurde in 15ccm Aceton gelöst und mit 1ccm 2n NaOH und 1ccm 3-proz. H_2O_2 kurz erwärmt. Beim Eindunsten blieb eine weiße Kristallmasse zurück, die nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 90 – 100°) farblose Nadeln vom Schmp. 95° gab. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{OP}$ (258.3) Ber. P 11.99 Gef. P 12.00

Äthyl-butyl-diphenyl-phosphoniumjodid, $(C_6H_5)_2(C_4H_9)(C_2H_5)P^\oplus J^\ominus$: 2.8 g *Butyl-diphenylphosphin* und 8 g *Äthyljodid* wurden unter Stickstoff ca. 1 Stde. erwärmt. Die abgeschiedenen schneeweissen Kristalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 153°. Ausb. 91% d. Th.

Die Verbindung ist löslich in Alkoholen, Chloroform und Dioxan, schwerlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

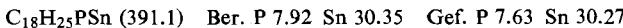


Trimethylsilyl-diphenyl-phosphin, $(CH_3)_3Si - P(C_6H_5)_2$: Eine Lösung von 2.6 g *Trimethylchlorsilan* (vor Gebrauch mit absol. Pyridin unter Rückfluß erwärmt und dann fraktioniert) in 40ccm Äther wurde tropfenweise einer Suspension von $(C_6H_5)_2PNa$ (aus 4.4 g Tetraphenyl-diphosphin) in 150ccm Äther zugesetzt. Nach kurzem Sieden wurde unter Luftausschluß vom NaCl abzentrifugiert, der Äther aus der klaren, farblosen Lösung abdestilliert und das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Hierbei wurde das *Trimethylsilyl-diphenylphosphin* als farbloses, lauchartig riechendes Öl vom Sdp.₁ 126–127° in 63.5-proz. Ausb. erhalten. n_D^{20} 1.6000.

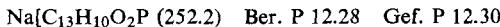
Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. An feuchter Luft wird sie schnell hydrolysiert zu Trimethylsilanol und Diphenylphosphin.



Triäthylstannyl-diphenyl-phosphin: Analog aus 7.4 g *Triäthylbromstannan* in 20ccm Äther und einer Suspension von $(C_6H_5)_2PNa$ (aus 4.8 g Tetraphenyldiphosphin) in 180ccm Äther. Die Verbindung wurde als farblose, dumpf riechende Flüssigkeit vom Sdp._{0.7} 170–172° in 44.5-proz. Ausb. erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkoholen, Benzol, Toluol usw. und ziemlich hydrolyseempfindlich.



$(C_6H_5)_2PCO_2Na$: Eine Suspension von $(C_6H_5)_2PNa$ (aus 3.2 g Tetraphenyldiphosphin) wurde portionsweise bis zur Entfärbung mit festem CO_2 versetzt. Es schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab, der unter Stickstoff über eine G 3-Fritte abgesaugt wurde. Ausb. 92% d. Th.



Das weiße, feinkrist. Produkt beginnt sich bei ca. 240° unter Blasenentwicklung und Verfärbung zu zersetzen. An feuchter Luft zerfließt es infolge Hydrolyse zu einer klebrigen Masse.

Eine Probe $(C_6H_5)_2PCO_2Na$ wurde in Wasser gelöst und mit wenig 3-proz. H_2O_2 und 2n NH_4OH erwärmt. Die geruchlose, klare Lösung wurde angesäuert. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach Umlösung aus Dioxan/Wasser durch Schmelz- und Mischschmelzpunktsbestimmung als Diphenylphosphonsäure identifiziert wurde. Das klare Filtrat enthielt *Ameisensäure*, die mit ammoniakalischer $AgNO_3$ -Lösung nachgewiesen wurde.

Eine Probe $(C_6H_5)_2PCO_2Na$ wurde im N_2 -Strom tropfenweise mit verd. Schwefelsäure versetzt. Das freiwerdende Gas wurde durch ein mit $Ba(OH)_2$ beschicktes Kugelrohr geleitet. Hierbei schied sich reichlich $BaCO_3$ ab. Wurde das entwickelte Gas zunächst durch 50-proz. Kalilauge, sodann durch $PdCl_2$ -Lösung geleitet, so wurde keine Veränderung der letzteren beobachtet. CO entsteht demnach nicht. Es findet also nur Decarboxylierung statt.

Diphenylphosphin durch Alkoholyse des Diphenylphosphin-natriums: Die nach b) erhaltene Suspension von Diphenylphosphin-natrium wurde langsam unter Eiskühlung mit 30ccm Äthanol zerstellt. Unter Erwärmung trat Entfärbung ein. Nach $1/2$ stdg. Sieden wurde Wasser zugegeben, die äther. Phase abgetrennt, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Hierbei wurden 7.8 g *Diphenylphosphin* vom Sdp.₂₅ 165° erhalten. Ausb. 72% d. Th.

Diphenylphosphin-kalium: 5.3 g *Diphenylphosphin* in 100 ccm Äther wurden mit einem Überschuß (2 g) *Kalium* in 100 ccm Äther unter Stickstoff erwärmt. Bereits bei Raumtemperatur entwickelte sich Wasserstoff. Nach insgesamt 2 stdg. Kochen hatte sich eine orangegelbe Suspension gebildet, die bei der Umsetzung mit Brombenzol quantitativ *Triphenylphosphin* lieferte.

DRAGO GRDENIĆ

Über die Molekülstruktur des *o*-Phenylen-quecksilbers. Eine röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Aus dem Laboratorium für Allgemeine und Anorganische Chemie der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät, Universität Zagreb, Jugoslawien
(Eingegangen am 11. Oktober 1958)

Die hexamere Struktur des *o*-Phenylen-quecksilbers, die unlängst von G. WITTIG und F. BICKELHAUPT vorgeschlagen wurde, wurde durch röntgenographische Untersuchungen der Kristalle bestätigt. Durch die Patterson-Synthese wurden die Lagen der Quecksilberatome im Sechseck direkt erhalten. Die Seitenlänge dieses Sechseckes beträgt 3.55 Å und der C—Hg-Abstand 2.15 Å. Die Kristalle sind monoklin holoeedrisch, die Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P2_1/n$, die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 19.28 \text{ \AA}$, $b = 8.16 \text{ \AA}$, $c = 10.40 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ$, enthält zwei Moleküle.

Unlängst haben G. WITTIG und F. BICKELHAUPT¹⁾ bewiesen, daß *o*-Phenylen-quecksilber das sechsfache Molekulargewicht besitzt und daß es demnach nicht die früher angenommene²⁾ Struktur des Dimercura-dihydroanthracens hat. Die Autoren haben auf Grund der linearen C—Hg—C-Bindung eine Strukturformel dieser Molekel vorgeschlagen und mit Hilfe von Kalottenmodellen gezeigt, wie solch eine Molekel, mit sechs Quecksilber- und zwölf Kohlenstoffatomen im Ringe, ohne innere Spannungen bestehen kann.

Im hiesigen Laboratorium wurde zu dieser Zeit schon die röntgenographische Untersuchung von *o*-Phenylen-quecksilber begonnen, als Fortsetzung der Untersuchungen cyclischer Organoquecksilber-Verbindungen³⁾. So wurde zur Zeit, als die Veröffentlichung von Wittig und Bickelhaupt erschien, die Patterson-Projektion durchgerechnet. Wie man aus Abbild. 3 klar er sieht, hat diese Projektion die Strukturformel von Wittig und Bickelhaupt bestätigt, weil die sechseckig gelagerten Maxima des Hg—Hg-Vektors unzweideutig die Molekülgröße sowie die Lage der Quecksilberatome bestimmt haben.

Zu Beginn dieser Untersuchungen war geplant, alle Parameter der Kristallstruktur zu bestimmen, um so die genauen Atomabstände sowie die Größe der Valenzwinkel zu ermitteln. Im Laufe der Arbeit hat es sich indessen gezeigt, daß dieses Ziel nicht vollständig hätte er-

¹⁾ Chem. Ber. **91**, 883 [1958].

²⁾ L. VECCHIOTTI, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2275 [1930].

³⁾ D. GRDENIĆ, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 367 [1952].