

## KURT ISSLEIB und KRIEMHILD ROCKSTROH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XVIII<sup>1)</sup>

## Reaktionen des Kalium-diphenylphosphids mit Epichlorhydrin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2Dioxan reagiert mit Epichlorhydrin im Mol.-Verh. 1 : 1 sowie 2 : 1 unter Bildung von [2.3-Oxido-propyl]-diphenyl-phosphin (I) bzw. [β-Hydroxy-trimethylen]-bis-diphenylphosphin (III), die adsorptionschromatographisch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isoliert werden müssen, da anderenfalls (bei destillativer Aufarbeitung) Pyrolyse eintritt. Als Zersetzungsprodukte entstehen u. a. Allyl-diphenyl-phosphin, Diphenylphosphinsäure, Diphenylphosphin und 2.5-Bis-diphenylphosphinomethyl-1.4-dioxan (II). Die Konstitution der dargestellten Phosphine wird auf chemischem Wege und IR-spektroskopisch ermittelt.

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> berichteten wir über die Wechselwirkung der Alkaliphosphide MePR<sub>2</sub> mit Äthylenoxyd, die nur im Falle von LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> eindeutig zur Bildung der entsprechenden β-Hydroxyäthyl-phosphine HOCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·PR<sub>2</sub> führte, während bei Verwendung von KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> im Reaktionsprodukt die alkoholische OH-Gruppierung weder nach ZEREWITINOW<sup>3)</sup> noch im IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Eingehende Untersuchungen kennzeichneten das irrtümlich bezeichnete β-Hydroxyäthyl-diphenyl-phosphin als Vinyl-diphenyl-phosphin, offensichtlich bei der Destillation des primär gebildeten β-Hydroxyderivates durch Wasserabspaltung entstanden. Sowohl das IR-Spektrum als auch die Derivate des von uns beschriebenen Reaktionsproduktes treffen auf das von K. D. BERLIN und G. B. BUTLER<sup>4)</sup> dargestellte Vinyl-diphenyl-phosphin zu.

In Fortführung dieser Versuche interessierte uns nun das Reaktionsverhalten der Alkaliphosphide gegenüber Epichlorhydrin. Während mit Magnesium-organo-Derivaten<sup>5)</sup> bzw. Phenyllithium<sup>6)</sup> oder Organo-silyl-Verbindungen<sup>7)</sup> primär eine Öffnung des Epoxydringes erfolgt, fand mit Alkaliphosphiden zunächst Halogensubstitution statt. Der Reaktionsverlauf zwischen LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und Epichlorhydrin ließ sich noch nicht vollständig aufklären<sup>8)</sup>; bei Verwendung von KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ist uns dies jedoch gelungen.

1) XVII. Mitt.: K. ISSLEIB und K. L. STANDTKE, Chem. Ber. **96**, 279 [1963].

2) K. ISSLEIB und H. M. MÖBIUS, Chem. Ber. **94**, 102 [1961].

3) L. TSCHUGAEFF und Th. ZEREWITINOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2023 [1907].

4) J. org. Chemistry **26**, 2537 [1961].

5) F. E. EVANS und R. C. HUSTON, J. org. Chemistry **24**, 1178 [1959].

6) St. J. CRISTOL, J. R. DOUGLASS und J. S. MEEK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 816 [1951].

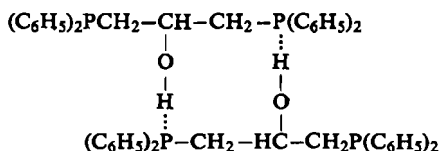
7) H. GILMAN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **74**, 1594 [1952]; J. org. Chemistry **18**, 1554 [1953]; Quart. Reviews, Vol. XIII, Nr. 2 [1959].

8) Die Ergebnisse werden später publiziert.

<sup>9)</sup> L. HORNER, P. BECK und H. HOFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

nach Hydrolyse das [ $\beta$ -Hydroxy-trimethylen]-bis-diphenylphosphin (III). Versuche, III durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, scheiterten, da auch hier Pyrolyse eintrat. Als Zersetzungsprodukte entstanden Allyl-diphenyl-phosphin sowie Diphenylphosphinsäure und ein farbloses, luftempfindliches Öl uneinheitlicher Zusammensetzung. War auch letzteres nicht eindeutig zu identifizieren, so muß doch angenommen werden, daß es auch  $(C_6H_5)_2P \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot P(C_6H_5)_2$  enthält, gebildet durch intramolekulare Wasserabspaltung aus III.

Erst bei schonender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Aluminiumoxyd konnte III rein isoliert werden. Zur Konstitutionsaufklärung von III ließen sich einmal der bewegliche Wasserstoff der Alkoholgruppe quantitativ nach ZEREWITTNOW, zum anderen die OH-Bande IR-spektroskopisch nachweisen. III löst sich in Benzol



dimolekular, was eine Wasserstoffbrückenbindung gemäß obenstehender Formel wahrscheinlich macht. Der dreibindige Phosphor in III reagierte erwartungsgemäß mit Methyljodid unter Quartärsalzbildung. III ließ sich ferner aus I und  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan darstellen.

Über die Komplexbildungstendenz von Allyl-diphenyl-phosphin, I und III mit Schwermetallsalzen wird an anderer Stelle berichtet werden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>10)</sup>

**Allyl-diphenyl-phosphin:** Zu einer Suspension von 48 g  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in 400 ccm Äther gibt man unter Rühren 9 g *Allylchlorid* in 50 ccm Äther. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte wird zunächst Äther und anschließend das Phosphin i. Vak. abdestilliert. Ausb. 15 g (66% d. Th.); Sdp.<sub>4</sub> 150°. IR:  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  6.08  $\mu$  (1645/cm).

$C_{15}H_{15}P$  (226.2) Ber. P 13.70 Gef. P 14.00 Mol.-Gew. 228<sup>11)</sup>

**Methyl-allyl-diphenyl-phosphoniumjodid:** Aus 2 g *Allyl-diphenyl-phosphin* und 2 g  $CH_3J$  in 30 ccm Äther entstehen farblose Kristalle, die nach Filtrieren aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. Ausb. 2 g (61.5% d. Th.); Zers.-P. 145°. Löslich in Äthanol, Aceton und Wasser, nicht aber in Äther, Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran.

$C_{16}H_{18}PJ$  (368.2) Ber. P 8.85 J 34.70 Gef. P 8.75 J 35.50

#### Umsetzung von $KP(C_6H_5)_2$ mit Epichlorhydrin

1. *Im Mol.-Verh. 1:1:* Zu einer Lösung von 20 g *Epichlorhydrin* in 400 ccm Äther werden unter Rühren und Eiskühlung aus einem Schlenk-Gefäß 55 g festes  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte filtriert, die Lösung i. Vak. eingeeengt und der ölige Rückstand einmal durch Destillation nach a) und zum anderen adsorptionschromatographisch nach b) getrennt.

a) Bei der Destillation des Öles i. Vak. erhält man 2 Fraktionen und einen Rückstand.

<sup>10)</sup> Vgl. frühere Mitteil.

<sup>11)</sup> Kryoskop. nach BECKMANN in Benzol.

*Frakt. 1:* Sdp.<sub>4</sub> bis 150°; die farblose Substanz besteht aus *Allyl-diphenyl-phosphin*, enthält aber noch geringe Mengen ( $(C_6H_5)_2PH$  (IR:  $P-H$  4.36  $\mu$  (2294/cm)) und andere Zersetzungsprodukte (IR: assoziierte OH-Bande 3.02  $\mu$  (3311/cm)). Ausb. 10 g (30% d. Th.). Weitere Identifizierung mittels  $CH_3J$  als Phosphoniumsalz.

*Frakt. 2:* Sdp.<sub>4</sub> 210–220°; zähes Öl, das dem *2.5-Bis-diphenylphosphinomethyl-1.4-dioxan* (II) entspricht. Ausb. 7.5 g (11% d. Th.). IR: Dioxan 8.90  $\mu$  (1125/cm).

$C_{30}H_{30}O_2P_2$  (484.6) Ber. P 12.79 Gef. P 13.15

*Rückstand:* 3 g *Diphenylphosphinsäure*; Schmp. 190° (aus Wasser).

b) Der ölige Rückstand wird in 100 ccm Benzol gelöst und auf eine mit  $Al_2O_3$  (nach BROCKMANN) und Benzol gefüllte Säule gegeben<sup>1)</sup>. Zur Elution von *[2.3-Oxido-propyl]-diphenyl-phosphin* (I) dient ein Gemisch von Petroläther (40–45°) und Äther (7 : 3). Nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man 20 g I (61% d. Th.) als hellgelbes, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl, das sich in Äther, Benzol, Dioxan, Petroläther oder Äthanol löst und rasch unter Farbvertiefung polymerisiert. IR:  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2$  7.97  $\mu$  (1255/cm).

$C_{15}H_{15}OP$  (242.3) Ber. P 12.79 Gef. P 12.49 Mol.-Gew. 256<sup>11)</sup>

Wird die Säule danach mit Äthanol behandelt und die Lösung eingengt, so verbleibt eine luftempfindliche, braune, feste Substanz. Sie löst sich in Äthanol, Acetophenon und Nitrobenzol, nicht aber in Äther, Benzol, Dioxan und Petroläther. Zers.-P. ab 60°. Mol.-Gew. 671 (kryoskop. in Nitrobenzol).

2. *Im Mol.-Verh. 2:1:* Zu einer Suspension von 65 g  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in 400 ccm Äther läßt man unter Rühren 6.5 g *Epichlorhydrin* in 50 ccm Äther tropfen. Die anfangs rotbraune, zuletzt farblose Lösung filtriert man tags darauf vom KCl wie üblich ab.

Nach Abdestillieren des Äthers wird der feste Rückstand mit Wasser zersetzt und das Reaktionsprodukt analog 1.a) und b) aufgearbeitet.

a) Das Hydrolysat wird mit 150 ccm Äther geschüttelt und die Ätherlösung eingengt. Der Rückstand liefert bei der Destillation i. Vak. 8 g *Allyl-diphenyl-phosphin* (50% d. Th.) und ein zwischen 160–230°/4 Torr übergehendes Öl uneinheitlicher Zusammensetzung. Der Rückstand besteht aus  $(C_6H_5)_2P(O)OH$ , Schmp. 190°.

b) Das Hydrolysat wird mit 100 ccm Benzol geschüttelt, die Benzollösung analog 1. b) auf eine Adsorptionssäule gegeben und III mit Petroläther/Äther (7 : 3) eluiert. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man 16 g III (23.3% d. Th.) als farbloses Öl, das sich in Äther, Benzol, Dioxan und Äthanol löst. IR: OH 3.07  $\mu$  (3357/cm).

$C_{27}H_{26}OP_2$  (428.4) Ber. P 14.46  $CH_4$  33.4 ccm (nach ZEREWITINOW)  
Gef. P 13.98  $CH_4$  32.0 ccm Mol.-Gew. 869<sup>11)</sup>

*[ $\beta$ -Hydroxy-trimethylen]-bis-[methyl-diphenyl-phosphoniumjodid]:* Aus 2 g III in 30 ccm Äther und 2 g  $CH_3J$  entstehen farblose Kristalle, die aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (78.2% d. Th.); Zers.-P. 135–137°. Das Salz besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie Methyl-allyl-diphenyl-phosphoniumjodid.

$C_{29}H_{32}OP_2J_2$  (712.3) Ber. J 35.60 Gef. J 34.80

*[ $\beta$ -Hydroxy-trimethylen]-bis-diphenylphosphin (III):* 5 g I werden, in 200 ccm Äther gelöst, unter Rühren mit 10 g festem  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan umgesetzt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser versetzt. III wird analog 2. b) isoliert. Ausb. 4 g (46% d. Th.).