

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)

$KP(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$  reagiert mit Epichlorhydrin im Mol.-Verh. 1 : 1 sowie 2 : 1 unter Bildung von [2,3-Oxido-propyl]-diphenyl-phosphin (I) bzw. [ $\beta$ -Hydroxy-trimethylen]-bis-diphenylphosphin (III), die adsorptionschromatographisch an  $Al_2O_3$  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  $MePR_2$  mit Äthylenoxyd, die nur im Falle von  $LiP(C_2H_5)_2$  bzw.  $LiP(C_6H_{11})_2$  eindeutig zur Bildung der entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyäthyl-phosphine  $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot PR_2$  führte, während bei Verwendung von  $KP(C_6H_5)_2$  im Reaktionsprodukt die alkoholische OH-Gruppierung weder nach ZEREWITTINOW<sup>3)</sup> noch im IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Eingehende Untersuchungen kennzeichneten das irrtümlich bezeichnete  $\beta$ -Hydroxyäthyl-diphenyl-phosphin als Vinyl-diphenyl-phosphin, offensichtlich bei der Destillation des primär gebildeten  $\beta$ -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  $LiP(C_2H_5)_2$  bzw.  $LiP(C_6H_{11})_2$  und Epichlorhydrin ließ sich noch nicht vollständig aufklären<sup>8)</sup>; bei Verwendung von  $KP(C_6H_5)_2$  ist uns dies jedoch gelungen.

1) XVII. Mitteil.: 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. ZEREWITTINOW, 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].

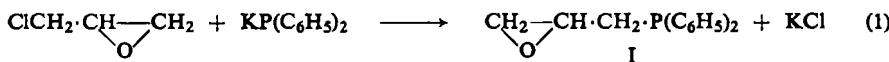
6) ST. J. CRISTOL, J. R. DOUGLASS und J. S. MEEK, J. Amer. chem. Soc. 73, 816 [1951].

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

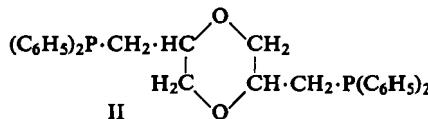
8) Die Ergebnisse werden später publiziert.

*Umsetzung von KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Epichlorhydrin (Mol.-Verh. 1: 1)*

Aus Epichlorhydrin und KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2Dioxan entstand in Äther bei einem Umsetzungsverhältnis von 1:1 nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches ein farbloses, luftempfindliches Öl, das sich während der destillativen Aufarbeitung i. Vak. zerstzte. Als Zersetzungsprodukte konnten einmal Allyl-diphenyl-phosphin<sup>9)</sup>, zum Vergleich aus Allylchlorid und KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2Dioxan dargestellt, zum anderen 2,5-Bis-diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan sowie Diphenylphosphin isoliert werden. Das so erhaltene Allyl-diphenyl-phosphin ist durch geringe Mengen anderer Substanzen verunreinigt, denn das IR-Spektrum zeigt nicht nur die für die Allylverbindung charakteristische CH=CH<sub>2</sub>-Bande bei 1645/cm, sondern auch die Valenzschwingungsbanden des Diphenylphosphins und hydroxylhaltiger Verbindungen. Sowohl das reine als auch verunreinigte Produkt reagierte mit Methyljodid unter Bildung des Methyl-allyl-diphenyl-phosphoniumjodids. Nach allem ist das Entstehen jener Zersetzungsprodukte auf eine Pyrolyse des nach Gl. (1)



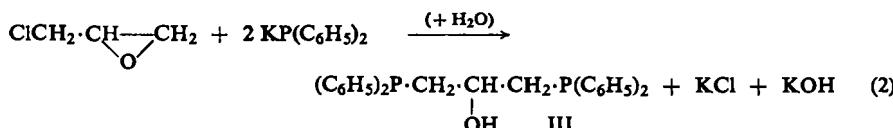
gebildeten [2,3-Oxido-propyl]-diphenyl-phosphins (I) zurückzuführen. Um I rein darzustellen, war es erforderlich, das Reaktionsgemisch adsorptionschromatographisch an Aluminiumoxyd zu trennen. Zur Elution von I eignete sich ein Gemisch von Petroläther und Äther. I löst sich in Benzol monomolekular und polymerisiert sich rasch unter Farbvertiefung. Daß schon während der Darstellung von I teilweise Polymerisation erfolgt, war am Auftreten einer luftempfindlichen festen Substanz zu erkennen. Sie ließ sich nach Behandeln der Adsorptionssäule mit Äthanol isolieren und besitzt bei gleicher analytischer Zusammensetzung wie I andere Löslichkeitseigenschaften sowie ein höheres Mol.-Gew. Die Umsetzung von I mit Methyljodid lieferte zunächst ein farbloses, kristallines Phosphoniumsalz, das sich aber nach kurzer Zeit ebenfalls unter Braunfärbung polymerisierte. Im IR-Spektrum von I ist die Epoxyd-Bande bei 1255/cm gut ausgeprägt. Während bei Raumtemperatur, sicher unter dem Einfluß des Diphenylphosphinrestes, die für Epoxyde charakteristische Polymerisation begünstigt wird, erfolgt in der Hitze, wie schon gesagt, neben Zersetzung teil-



weise Dimerisierung zu dem beständigen Dioxan-Abkömmling II, wie es das IR-Spektrum mit der Dioxan-Bande bei 1125/cm beweist.

*Umsetzung von KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Epichlorhydrin (Mol.-Verh. 2: 1)*

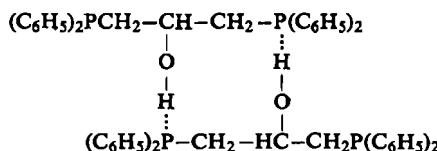
Aus den Reaktionskomponenten resultierte entsprechend Gl. (2)



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

nach Hydrolyse das  $[\beta\text{-Hydroxy-trimethylen}]\text{-bis-diphenylphosphin}$  (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 ZEREWITINOW, 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. 4 150°. 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.

$C_{16}H_{18}P\text{J}$  (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. eingeengt 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. 4 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. 4 210—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).



*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>11)</sup>. Zur Elution von *[2.3-Oxido-propyl]-diphenylphosphin* (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:  $-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$  7.97  $\mu$  (1255/cm).



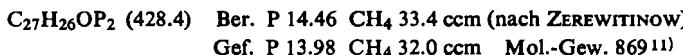
Wird die Säule danach mit Äthanol behandelt und die Lösung eingeengt, so verbleibt eine luftempfindliche, braune, feste Substanz. Sie löst sich in Äthanol, Acetophenon und Nitrobenzol, nicht aber in Äther, Benzol, Dioxan und Petroläther. Zers.-P. ab 60°. Mol.-Gew. 671 (kryoskop. in Nitrobenzol).

2. *Im Mol.-Verh. 2:1:* Zu einer Suspension von 65 g  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$  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 eingeengt. 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).



*[\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.



*[\beta-Hydroxy-trimethylen]-bis-diphenylphosphin (III):* 5 g I werden, in 200 ccm Äther gelöst, unter Rühren mit 10 g festem  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$  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.).