

Über die Spaltung von Diglykoläthern als Nebenreaktion der Umsetzung von Alkalimetallphosphiden

Von

H. Schindlbauer und V. Hilzensauer

Aus dem Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. März 1965)

Durch längere Einwirkung von Kaliumdiphenylphosphid auf Diglykoläther bei erhöhten Temperaturen werden die Äther unter Bildung von Äthylen-bis-diphenylphosphin, dessen Ausbeute etwa proportional der Reaktionsdauer ist, gespalten. Der Diäthylenglykoldibutyläther wird rascher gespalten als der entsprechende Diäthyläther. Aus dem thermisch nicht beständigen Dimethyläther des Diglykols entsteht durch Reaktion der Bruchstücke mit Kaliumdiphenylphosphid hauptsächlich Methyl-diphenylphosphin.

Prolonged action of potassium diphenylphosphide on diglycol ethers at higher temperature causes a cleavage of the ethers and formation of ethylene-bis-diphenyl-phosphine. The yield of the phosphine is proportional to the time of reaction. Cleavage of diethylene-glycoldibutylether is effected more quickly than that of the corresponding diethylether. The thermally unstable dimethylether of the diglycol yields chiefly methyl-diphenylphosphine by the reaction of the fission fragments with the potassium diphenylphosphide.

Die Einführung der Diphenylphosphingruppe mit Kaliumdiphenylphosphid wird mit Vorteil in Äthern des Diäthylenglykols durchgeführt, wie kürzlich von uns am Beispiel der Umsetzung mit Sulfonaten beschrieben wurde¹. Sind dabei längere Reaktionszeiten erforderlich, so tritt ein unerwünschtes Nebenprodukt auf, das als Äthylen-bis-diphenylphosphin charakterisiert werden konnte. Wir untersuchten daher die Einwirkung des Kaliumdiphenylphosphids auf obige Äther.

¹ H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Chem. Ber. **98**, (1965), im Druck.

Garner und *Tedeschi*² beschreiben eine Spaltung von *THF* während der Reduktion von Chlordiphenylphosphin mit Magnesium oder Lithium und diskutieren einen Reaktionsmechanismus über einen cyclischen Komplex, wobei die Spaltung während der Metallierung stattfindet. *Mallion* und *Mann*³ beobachteten ebenfalls eine Spaltung von *THF* bei der Reduktion von Diphenylphosphinsäure mit Lithiumalanat und erhielten wie *Garner* und *Tedeschi* 4-Hydroxybutyl-diphenylphosphin. Kürzlich haben wir⁴ die Spaltung von Dioxan bei der Triphenylphosphin-spaltung durch Kalium gefunden und näher untersucht.

Wegen der häufigen Verwendung wurde in erster Linie der Diäthylenglykol-diäthyläther untersucht. Zuerst war zu klären, ob der Diglykoläther während der Metallierung des Chlor-diphenyl-phosphins mit metallischem Kalium gespalten oder erst langsam durch das Kaliumdiphenylphosphid angegriffen wird. Es wurde daher einmal bei 60 und einmal bei 120° metalliert und das entstandene Kaliumdiphenylphosphid sofort abgekühlt und mit Wasser zersetzt. In beiden Fällen konnte nur Diphenylphosphin und kein Nebenprodukt isoliert werden. Die Spaltung des Äthers ist daher eine Zeitreaktion, was in den folgenden Versuchen bewiesen wurde. Gleichbleibende Ansätze wurden bei 60–70° metalliert und zwischen 6 und 43 Stunden auf 160° gehalten, wobei sich eine klare Abhängigkeit der Ausbeute an Äthylen-bis-diphenylphosphin von der Reaktionszeit ergab (s. Abb. 1 und Tab. 1).

Um den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Spaltungsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden zusätzlich zwei Versuche bei 120° durchgeführt. Die Ätherspaltung ist dabei deutlich geringer (Abb. 1).

Der Dibutyläther des Diäthylenglykols wurde rascher gespalten als der entsprechende Diäthyläther. Der Diäthylenglykol-dimethyläther beginnt bereits ab 60° sich thermisch zu zersetzen⁵. Bei einem Versuch, ihn mit Kaliumdiphenylphosphid zu spalten, wurde nach der Hydrolyse mit Wasser hauptsächlich Methyl-diphenyl-phosphin erhalten, während Äthylen-bis-diphenylphosphin nur in untergeordneter Menge gefunden wurde. Das Methyl-diphenyl-phosphin entsteht wahrscheinlich durch Reaktion thermischer Spaltungsprodukte des Äthers mit Kaliumdiphenylphosphid. Zur Erhärtung dieser Ansicht wurde Kaliumdiphenylphosphid (in Diäthylenglykol-diäthyläther als Lösungsmittel) mit Methanol solvolysiert, wobei nach anschließender wäßriger Aufarbeitung neben Diphenylphosphin ebenfalls eine größere Menge Methyl-diphenyl-phosphin erhalten wurde.

² A. Y. Garner und A. A. Tedeschi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4734 (1962).

³ K. B. Mallion und F. G. Mann, Chem. and Ind. **1964**, 654.

⁴ H. Schindlbauer, L. Golser und V. Hilzensauer, Chem. Ber. **97**, 1150 (1964).

⁵ A. F. Gallagher und H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2524 (1937).

Der Angriff des Kaliumphosphids muß an der C—O—C-Bindung des Äthers erfolgen, da in dem abdestillierten Lösungsmittel gaschromatographisch Äthanol bzw. Butanol und Glykolmonoäthyläther bzw. -mono-

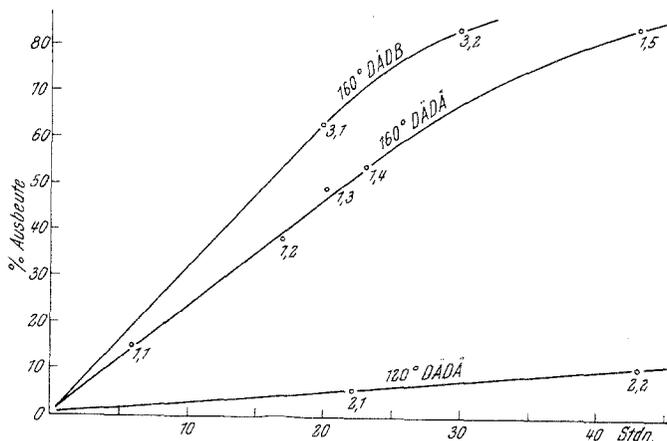


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Äthylen-bis-diphenylphosphin von Reaktionsdauer, Temperatur und Art des Diglykoläthers

Tabelle 1. Metallierung von Chlor-diphenyl-phosphin mit Kalium in verschiedenen Diglykoläthern

Nr.	Lösungsmittel	Mol $Ph_2PCl/1$	Temp.	Reaktionszeit, Stdn.	% Ausb. $(Ph_2P)_2C_2H_4$
1.1	$D\ddot{A}D\ddot{A}^a$	0,8	160°	6	15
1.2	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,8	160°	17	38
1.3	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,8	160°	20	49
1.4	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,4	160°	23	54
1.5	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,8	160°	43	84
2.1	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,8	120°	22	5,6
2.2	$D\ddot{A}D\ddot{A}$	0,8	120°	43	10
3.1	$D\ddot{A}DB^b$	0,8	160°	20	63
3.2	$D\ddot{A}DB$	0,8	160°	30	81
4.1	$D\ddot{A}DM^c$	0,8	160°	30	2,5 ^d

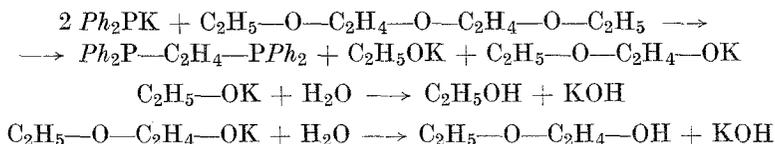
^a $D\ddot{A}D\ddot{A}$ = Diäthylenglykol-diäthyläther.

^b $D\ddot{A}DB$ = Diäthylenglykol-dibutyläther.

^c $D\ddot{A}DM$ = Diäthylenglykol-dimethyläther.

^d Daneben 44 % Ph_2CH_3P .

butyläther gefunden wurden. Eine Bruttoreaktionsgleichung könnte folgendermaßen formuliert werden:



Das Äthylen-bis-diphenylphosphin dürfte eine energetisch sehr begünstigte Verbindung sein. Das folgt einerseits aus der geringen Oxydationsanfälligkeit und zum anderen aus der Tatsache, daß es aus so verschiedenen Reaktionen wie der Dioxanspaltung bei Reaktion des Triphenylphosphins mit Kalium und der hier beschriebenen Spaltung der Diglykoläther durch Kaliumdiphenylphosphid entsteht, wobei der Reaktionsmechanismus sicher verschieden ist. Es ist auch erstaunlich, daß keine Verbindungen des Typs $Ph_2PC_2H_4-O-C_2H_4-PPh_2$ oder $Ph_2P-C_2H_4-O-C_2H_5$ gefunden werden konnten, obwohl die statistische Wahrscheinlichkeit für deren Bildung etwa gleich groß sein müßte.

Als Lösungsmittel für Umsetzungen von Kaliumdiphenylphosphid mit aromatischen Sulfonaten und reaktionsträgen Halogeniden wird daher am besten der Diäthyläther des Diglykols verwendet, weil er sowohl thermisch stabil ist als auch gegenüber dem Angriff des Kaliumphosphids die größte Resistenz besitzt. Ist bei der Darstellung rein aromatischer Phosphine etwas Äthylen-bis-diphenylphosphin entstanden, so läßt sich dieses durch aliphatische Lösungsmittel, wie n-Pentan oder n-Hexan, entfernen.

Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Zorn, danken wir aufrichtig für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt.

Spaltungsreaktion

7,82 g K wurden in 125 ml Diäthylenglykol-diäthyläther bei 65° mit einem Vibrator dispergiert und 22,0 g Chlor-diphenyl-phosphin so zugetropft, daß die Temp. nicht über 70° stieg. Anschließend wurde auf die Reaktionstemp. erhitzt (meist 160°, verschiedene Zeiten). Nach dem Abkühlen wurde mit 60 ml Wasser hydrolysiert, unter N_2 filtriert, die organische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Nach dem Lösungsmittel (Sdp.₁₀ 72°) wurde Diphenylphosphin (Sdp.₁₀ 145—148°) und ein Destillationsrückstand erhalten. Der Filter- und Destillationsrückstand ergab aus Methanol reines Äthylen-bis-diphenylphosphin (Schmp. 139—141°). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Spektroskopie und Mischschmp.

Spaltung von Diäthylenglykol-dimethyläther (DÄDM)

Der Versuch wurde wie vorstehend durchgeführt. Nach 20 Stdn. wurde mit Wasser hydrolysiert, die Schichten wieder getrennt und wegen der guten Wasserlöslichkeit von DÄDM die wäßr. Phase mehrmals mit Äther ausgezogen. Die Auszüge wurden mit der organischen Phase vereinigt, getrocknet und destilliert. Nach dem Äther ging DÄDM über (Sdp.₁₁ 58°) und dann ein Phosphin (8,8 g) bei Sdp.₁₁ 154—160°. Das IR-Spektrum zeigte keine PH-Bande, sondern stimmte mit dem von Methyl-diphenyl-phosphin überein. Schmp. des Phosphoniumsalzes mit Methyljodid 250—251°; Mischschmp. ohne Depression. Aus dem Destillationsrückstand konnten durch Umkristallisieren aus Methanol 0,5 g Äthylen-bis-diphenylphosphin isoliert werden (2,5%).