

Das Verhalten von Oxalyl-bis(diphenylposphan) gegenüber Sauerstoff

The Behaviour of
Oxalyl-bis(diphenylphosphane) Towards
Oxygen

Ekkehard Lindner* und Herbert Kern
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **38b**, 790–792 (1983);
eingegangen am 28. Januar 1983

Oxidation of Oxalyl-bis(diphenylphosphane),
Mechanism

In dependence of the solvent, oxalyl-bis(diphenylphosphane) (**1**) is oxidized with molecular oxygen either in a radical or an ionic mechanism to give – via the radicals $\cdot\text{PPh}_2$ and the recombination products $[\text{PPh}_2]_2$ (**3**) – the oxide $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2$ (**4**) and $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$ (**6**), respectively. In both cases CO and CO_2 are eliminated in nearly equal amounts.

In den letzten Jahren ist über zahlreiche Untersuchungen zum Verhalten monofunktionaler Acyl- und Aroyldiorganylphosphane gegenüber molekularem Sauerstoff berichtet worden [1]. Die Einhaltung spezifischer Reaktionsbedingungen führte dabei zur Aufklärung von drei verschiedenen Mechanismen [2–4]. In Fortführung dieser Arbeiten wurden die Versuche nun auch auf bifunktionelle Acylphosphane ausgedehnt und zunächst das System Oxalyl-bis(diphenylphosphan) [5]/Sauerstoff geprüft.

Beim Einleiten von rigoros getrocknetem Sauerstoff in eine etherische Lösung von **1** entsteht nicht zunächst erwartetes Oxalyl-bis(diphenylphosphanoxid), sondern es bilden sich bei Anwesenheit von Spuren Wasser etherschwerlösliches **4**, sowie die in diesem Solvens löslichen Verbindungen **2** und **6** in Ausbeuten von 50, 30 und 20 Prozent. Die beiden Carbonylgruppen von **1** werden zu etwa gleichen Teilen als CO und CO_2 abgespalten. Die Art der Produkte kann nur durch zwei miteinander konkurrierende Reaktionsmechanismen erklärt werden. Unter Eliminierung von CO und CO_2 greift der Sauerstoff die geminalen Carbonylgruppen von **1** an. Dabei werden die Radikale $\cdot\text{PPh}_2$ freigesetzt, die bei Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff über **3** zu **4** rekombinieren [Gl. (1)]. Wasser wirkt als Radikalfänger [3], so daß die Radikale $\cdot\text{PPh}_2$ im wesentlichen unter Entstehung von **2** und geringer Mengen von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ abgefangen werden. Alternativ addiert sich der Sauerstoff im Rahmen eines ionischen

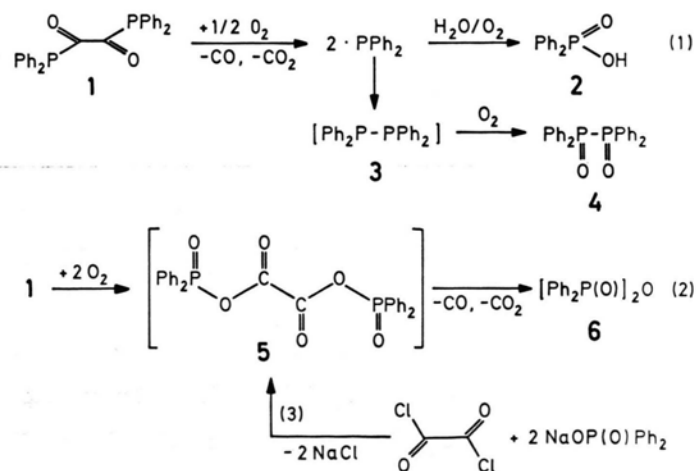
Mechanismus [2] an beide P-C_{Acyl}-Gruppen [Gl. (2)]. Über eine ionische Zwischenstufe [2] erfolgt Umlagerung in instabilem **5**, das in CO, CO_2 und **6** zerfällt. Dieser Reaktionsablauf wird durch die Tatsache gestützt, daß die Umsetzung von Oxalylchlorid mit $\text{NaOP}(\text{O})\text{Ph}_2$ das gleiche Ergebnis liefert [Gl. (3)].

Durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels läßt sich der radikalische oder ionische Mechanismus bevorzugen. Dies ergibt sich aus der lösungsmittelabhängigen Produktzusammensetzung. Leitet man O_2 in eine benzolische Lösung von **1**, so steigt der Anteil von **4** auf über 60 Prozent, während der von **6** zurückgeht. Die Mengenverhältnisse von CO und CO_2 bleiben dagegen unverändert. Als Nebenprodukt von **2** tritt auch $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ auf. Eine konzentrierte etherische Lösung von **1** zeigt ähnliches Verhalten.

Eine Oxidation von **1** ohne Lösungsmittel, entsprechend früheren Versuchen zur „schnellen Oxidation“ von Acyldiarylphosphanen [3] gelingt dagegen nicht. Überraschenderweise verhält sich **1** in rigoros getrockneter Sauerstoffatmosphäre inert und kann unzersetzt über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden.

Fast vollständig unterdrücken läßt sich die radikalische Reaktion in Tetrachlormethan, da letzteres als Radikalinhibitor fungiert, so daß fast nur **6** anfällt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum geben sich außerdem ClPPh_2 und $\text{ClP}(\text{O})\text{Ph}_2$ zu erkennen.

Am Beispiel von **1** konnte damit erstmals gezeigt werden, daß nicht nur die selektive Oxidation des Phosphors, sondern auch der gleichzeitige Angriff an Carbonylfunktion und Phosphor in Konkurrenz mit dem radikalischen Abbau des Moleküls treten können. Der Grund für dieses Verhalten dürfte in der besonderen Instabilität des noch unbekanntes Oxalyl-bis(diphenylphosphanoxids) zu suchen sein, das auch auf andere Weise bisher nicht zugänglich ist.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.
0340-5087/83/0600-0790/\$ 01.00/0

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb bzw. P₄O₁₀, Molekularsieb) und, soweit es sich nicht um Oxidationen mit (feuchtem) Sauerstoff handelt, unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. – Massenspektrum: Varian MAT 711 A. – ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenz 32,29 MHz; ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/D₂O). – Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2400; Detektor WLD.

1. Umsetzungen von Oxalyl-bis(diphenylphosphan) (1) mit Sauerstoff (vgl. Tab. I)

1,0 g (2,35 mmol) **1** werden in einem mit einer Siliconmembran verschlossenen Glasgefäß bekannten Volumens (300 ml) bei 0 °C in 100 ml des betreffenden Solvens gelöst und das Reaktionsgefäß vorsichtig bis zum Aufsieden des Lösungsmittels evakuiert. Anschließend leitet man langsam bis zum Druckausgleich Sauerstoff ein und rührt bis zur Entfärbung der Lösung. – Aufarbeitung in Ether: Ausgefallenes **4** wird abfiltriert (D 3) und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Den Rückstand löst man in 20 ml CHCl₃, bei Zugabe von 50 ml Petrolether (Sdb. 30–50 °C) fällt **2** aus. **6** erhält man aus der verbleibenden Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum. – In Benzol: Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Reaktionsgemisch in Ether aufgenommen, wobei **4** ungelöst zurückbleibt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum isoliert man **2**, das mit geringen Mengen HP(O)Ph₂ verunreinigt ist. – In Tetrachlormethan: Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Zurückbleibendes **6** wird in Ether aufgenommen, die Lösung dekantiert und der Ether im Vakuum wieder entfernt.

2. Headspace-GC-Nachweis von CO und CO₂

Nach Beendigung der jeweiligen Reaktion werden mit einer gasdichten Spritze Proben aus dem Gasraum über der Lösung entnommen und gaschromato-

graphisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Zur quantitativen Bestimmung wird eine Probe von je 1 ml Gas aufgegeben und der CO- bzw. CO₂-Anteil durch Vergleich mit einem Standard von jeweils 0,1 ml aus der Peakfläche ermittelt. Die gelöste Gasmenge wird aus der Ostwaldschen Löslichkeit [6] berechnet. – Säulen: 1,8 m Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh) für CO₂ und 6 m Kupfer (3 mm) mit Silicagel (30/60 mesh) für CO. – Trägergas He (25 ml/min). – Temperaturen: Säulen 25 °C; Injektor 50 °C; Detektor 100 °C. – Retentionszeiten: CO₂ 1,75 min; CO 3,30 min.

3. Nachweis der Nebenprodukte

Diphenylphosphanoxid: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 21,64 (s) (Lit. [7]: 21,6). – Chlordiphenylphosphan: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 81,92 (s) (Lit. [8]: 81,5). – MS (70 eV): m/e = 220 (92%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl). – Chlordiphenylphosphanoxid: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 44,31 (s) (Lit. [9]: DMSO 43,2).

4. Umsetzung von NaOP(O)Ph₂ mit Oxalylchlorid

In einer mit einer Siliconmembran verschlossenen Apparatur werden 0,72 g (5,7 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml Ether innerhalb von 20 min zu einer Suspension von 2,74 g (11,4 mmol) NaOP(O)Ph₂ in 30 ml Ether getropft. Nach der gaschromatographischen Bestimmung der entsprechenden Gase wird ausgefallenes NaCl abgetrennt (D 4) und die Lösung im Vakuum eingeengt. **6** bleibt analysenrein zurück, Ausbeute 2,35 g (98,5%). – Schmp.: 144 °C (CHCl₃) (Lit. [2]: 145). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 28,22 (s) (Lit. [11]: 28,41). – Kohlenmonoxid: 0,97 mmol CO/mmol (COCl)₂. – Kohlendioxid: 0,96 mmol CO₂/mmol (COCl)₂.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung, außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Tab. I. Ausbeuten, Schmelzpunkte und ³¹P{¹H}-NMR-Daten (in CHCl₃) der Oxidationsprodukte von **1** in Abhängigkeit vom Solvens.

Solvens	Ausbeuten [% bzw. mmol/mmol 1]	Schmp. [°C] ^a	δ ³¹ P [ppm] ^b
Ether	2 : 29; 4 : 51;	2 : 190 (aus CHCl ₃)	2 : 32,81 (s)
	6 : 20; CO: 0,71; CO ₂ : 0,84	4 : 164 (aus Toluol)	4 : 23,55 (s)
		6 : 144 (aus CHCl ₃)	6 : 28,31 (s)
Benzol	2 : 37; 4 : 61;	2 : 189 (aus CHCl ₃)	2 : 31,74 (s)
	6 : 0; CO: 0,76; CO ₂ : 0,85	4 : 165 (aus Toluol)	4 : 23,78 (s)
Tetrachlormethan	2 : < 1; 4 : 0;	6 : 143 (aus CHCl ₃)	2 : 33,09 (s)
	6 : 86; CO: 0,92; CO ₂ : 0,87		6 : 28,26 (s)

^a Lit. [2, 3]: **2**: 190 °C, **4**: 166 °C, **6**: 145 °C; ^b Lit. [10, 11]: **2**: 32,74, **3**: 23,6, **6**: 28,41.

- [1] E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber., im Erscheinen und die dort zit. Lit.
- [2] E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- [3] H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- [4] H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- [5] H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- [6] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 14, Tl. C1, S. 280 und S. 551, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [7] E. Lindner und M. Steinwand, Z. Naturforsch. **37b**, 401 (1981).
- [8] E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).
- [9] R. Appel und R. Milker, Chem. Ber. **108**, 1783 (1975).
- [10] G. Vordermaier, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.
- [11] E. Lindner und H. Lesiecki, unveröffentlichte Ergebnisse.