

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

Präparative und analytische Bedeutung tertiärer Phosphine und verwandter Verbindungen

Phosphor-organische Verbindungen VI^{*)}

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dipl.-Chem. H. HOFFMANN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

Die Chemie des Phosphors unterscheidet sich von der des Stickstoffs im wesentlichen durch 1. die ausgeprägt nucleophile Reaktionsweise der Verbindungen des dreibindigen Phosphors allen Reaktionspartnern gegenüber, die zur Aufnahme von Elektronendoublets befähigt sind. — 2. die Möglichkeit des Phosphor-Atoms unter Erweiterung seiner Elektronenschale zum Decett fünf kovalente Bindungen einzugehen. — 3. die beim Phosphor günstigeren sterischen Voraussetzungen zur Aufnahme auch großräumiger Bindungspartner

- I. Bildung quartärer Verbindungen
 - A. Beziehung zwischen Polarität und Reaktivität
 - B. Addition tertiärer Phosphine an Systeme mit polarisierten oder polarisierbaren Doppelbindungen
 - a) Schema der Reaktion
 - b) Anlagerung an C—S- und C—O-Doppelbindungen
 - c) Anlagerung an Verbindungen mit polarisierten C—C-Doppelbindungen
 - d) Adduktbildung unter „Aromatisierung“
 - α) mit Azlactonen
 - β) Addukte mit Chinonen und Chinon-Derivaten
 - γ) Addukte mit vinylogenen Dicarboxyl-Verbindungen
 - f) Addukte mit Acetylen-1,2-Dicarboxyl-Verbindungen
 - g) Die anionotrope Polymerisationsauslösung bei Olefinen
 - h) Addukte mit Triphenylmethan-Farbstoffen
 - C. Reduktion organischer Peroxyde und Disulfide
 - a) Alkyl-, Alkenyl- und Oxy-alkyl-hydroperoxyde
 - b) Dialkylperoxyde und Endoperoxyde
 - c) Ozonide
 - d) Diaacylperoxyde
 - e) Der Reaktionsmechanismus
 - f) Disulfide
 - D. Desoxydation von Systemen mit N—O-, J—O- und C—O-Bindungen
 - a) Stickoxyde
 - b) Aminoxyde
 - c) Aldonitrone
 - d) Azoxy-Verbindungen
 - e) Nitroso-Verbindungen
 - f) Jodoso-Verbindungen
 - g) Äthyleoxyde
 - h) Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd zu o,o'-Dinitrohydrobenzoin
 - E. Desoxydation von Systemen mit S—O-Bindungen
 - a) aromatische Sulfohalogenide
 - b) Benzolsulfonsäure-thiophenolester
 - c) Diphenyldisulfon
 - d) Arylsulfinsäuren
 - e) Sulfoxyde und Sulfone
 - F) Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazonium-Salze
 - a) Reduktive Desaminierung
 - b) Reduktion zu Arylhydrazinen
 - c) Aryl-Phosphoniumsalze
 - d) Phosphazine
- III. Derivate tertiärer Phosphine „höherer Wertigkeit“
 - A. Phosphinimine
 - B. Phosphinomethylene
- IV. Zur Reaktivität tertiärer Arsine, (Stibine und Bismutine)
- V. Darstellung der Phosphine
 - A. Austausch von Phosphor-ständigem Halogen
 - B. Austausch von Wasserstoff und Metall
 - C. Anlagerungsreaktionen
- VI. Allgemeine Arbeitsvorschriften
 - a) Reduktion von Peroxyden
 - b) Reduktion von Ozoniden
 - c) Darstellung von Arylhydrazinen
 - d) Darstellung von Aryl-triphenyl-Phosphoniumsalzen
 - e) Herstellung aromatischer Phosphinimine
 - f) Einführung primärer Amino-Gruppen

I. Bildung quartärer Verbindungen

A. Beziehung zwischen Polarität und Reaktivität

Dem stark nukleophilen Charakter der Phosphine entspricht ihre hohe Polarität. Tabelle 1 gibt die Dipolmomente der Triaryl-Verbindungen der Elemente der 5. Gruppe wieder¹⁾.

^{*)} Die bisherige Untersuchungsreihe: „Tertiäre Phosphine“ wird in „Phosphor-organische Verbindungen“ umbenannt.

¹⁾ E. Bergmann u. W. Schütz, Z. physik. Chem. B. 19, 401 [1932].

Die Fähigkeit zur Methjodid-Bildung läuft dem Dipolmoment parallel: Während Triphenylamin, -stibin und -bismutin keine Methjodide bilden und Triphenylarsin sich erst bei erhöhter Temperatur umsetzt, reagiert Triphenylphosphin unter starker Selbsterwärmung²⁾.

(C ₆ H ₅) ₃ N	0,26 D
(C ₆ H ₅) ₃ P	1,45 D
(C ₆ H ₅) ₃ As	1,07 D
(C ₆ H ₅) ₃ Sb	0,57 D
(C ₆ H ₅) ₃ Bi	0 D

Tabelle 1

²⁾ W. C. Davies u. W. P. G. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1934, 1599.

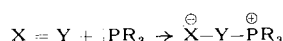
Die Geschwindigkeit der Quaternierung haben W. C. Davies und Lewis²⁾ an Aryl-dialkyl-phosphinen und Aminen untersucht. In allen Fällen waren die Phosphine reaktionsfähiger. Elektronenacceptoren in der p-Stellung des aromatischen Kernes verlangsamten, Donatoren beschleunigen die Reaktion. Jedoch ist der Substituenten-einfluß bei den Phosphinen deutlich geringer als bei den entsprechenden Aminen.

Der im Vergleich zu den Aminen größere Radius des Zentral-Atoms beim Phosphin bewirkt, daß ein vierter Ligand ohne sterische Behinderung hinzutreten kann. Wie die Existenz der Tetra-1-naphthyl-phosphonium-Salze zeigt³⁾, finden auch recht großvolumige Liganden Platz.

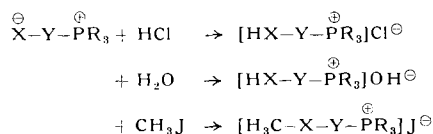
B. Addition tertiärer Phosphine an Systeme mit polarisierten oder polarisierbaren Doppelbindungen

a) Schema der Reaktion

Besonders eindrucksvoll zeigt sich das Quaternierungsbestreben der Phosphine darin, daß sie mit einer Reihe von Verbindungen, die polarisierte oder leicht polarisierbare Doppelbindungen besitzen, Addukte vom Charakter innerer Phosphonium-Salze bilden.



Die Reaktion ist meist von einer Farbvertiefung begleitet. Die Addukte besitzen ein salzartiges Löslichkeitsverhalten und lagern polare Reagentien an:

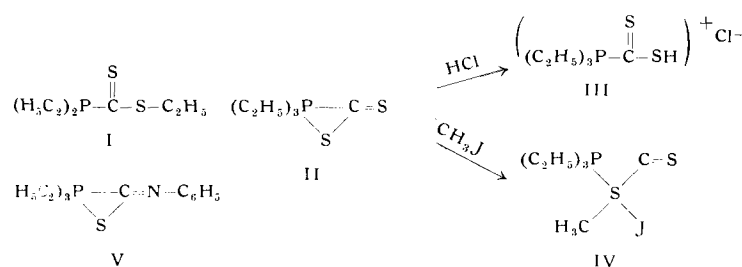


Mit HCl entstehen normale Phosphoniumchloride, mit H₂O oder Alkalien Phosphoniumhydroxyde, die in Phosphinoxyd und die hydrierte Ausgangskomponente zerfallen können. Auch Alkylhalogenide werden in verschiedenen Fällen angelagert.

b) Anlagerung an C-S- und C-O-Doppelbindungen

Am längsten bekannt sind die roten Addukte der aliphatischen Phosphine mit Schwefelkohlenstoff^{4, 5, 6, 7)}.

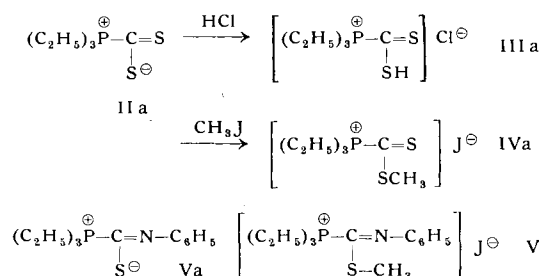
A. Cahours und A. W. Hofmann formulieren die Verbindungen zunächst als Thioester I. Armstrong⁸⁾ nimmt dimolekulare, ringförmige Verbindungen an. A. Hantzsch und H. Hibbert⁹⁾ erkennen durch Molekulargewichtsbestimmung den monomolekularen Aufbau und schlagen Formel II vor. Für die starke Lichtabsorption machen sie die Dreiringstruktur verantwortlich. Bei der Einwirkung von Säure soll der cyclische Chromophor durch Ringöffnung zerstört werden, wodurch die Farblosigkeit des Hydrochlorids III



verursacht wird. Bei der Anlagerung von Methyljodid soll dagegen unter Erhaltung des Dreiringsystems (Erhaltung der roten Farbe)¹⁰⁾ das Ringschwefelatom als Koordinationszentrum wirken (IV).

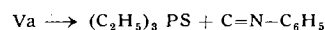
Für das gelbe Addukt aus Triäthylphosphin und Phenylsenfö, von dem A. W. Hofmann¹¹⁾ eine Harnstoff-ähnliche Struktur annimmt, schlägt A. Hantzsch⁹⁾ Formel V vor.

Nach unseren heutigen Kenntnissen wird das Verhalten wohl am besten durch die Formeln IIa–Va wiedergegeben¹²⁾.

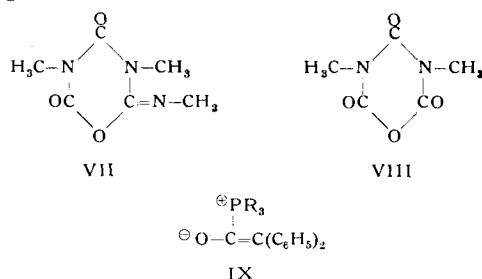


Dem noch gelben Anlagerungsprodukt von Methyljodid an V darf die Struktur VI zugeordnet werden.

Damit läßt sich auch der thermische Zerfall von Va in Phenylisocyanid und Triäthylphosphinsulfid zwanglos deuten¹³⁾.

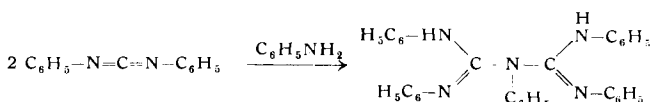
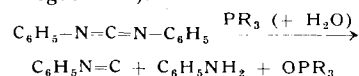


Anders als CS₂ und Senföle verhalten sich die struktur-analogen Sauerstoff-Verbindungen. Kohlenoxyd-sulfid und CO₂ zeigen keine Additionstendenz zu Triäthylphosphin. Isocyanate hingegen reagieren, wie bereits A. W. Hofmann¹³⁾ erkannte, schon mit Spuren Triäthylphosphin unter Trimerisierung zu Isomeren der Cyanursäureester, deren Struktur von K. H. Slotta und R. Tschesche¹⁴⁾ aufgeklärt werden konnte. Sie fanden, daß über nicht faßbare bei tiefer Temperatur rote Zwischenprodukte, das unsymmetrische Trimere VII entsteht, in Gegenwart von CO₂ durch Einbau hingegen VIII. VII läßt sich durch gasförmiges HCl in VIII umwandeln.



Um organische Derivate des 5wertigen Phosphors zu gewinnen, setzten H. Staudinger und J. Meyer¹⁵⁾ Ketene mit Triäthylphosphin um. Mit Diphenylketen erhielten sie ein sehr labiles Addukt der Zusammensetzung 1:1, welchem man heute Formel IX gibt.

R₃P reagiert mit Diphenylcarbodiimid zunächst unter Gelbfärbung, dann unter Bildung von Phenylisocyanid und Pentaphenyl-bisguanid¹⁶⁾.



³⁾ Medoks Zhur. Obshehei Khim 8, 289 [1938].

⁴⁾ Ann. Chem. Pharmacie 104, 1 [1857].

⁵⁾ Erste Beobachtungen gehen auf P. Thénard zurück, C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 21, 144; 25, 892.

⁶⁾ Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogenide reagieren spontan mit Triäthylphosphin, Tetrachlorkohlenstoff geradezu explosionsartig.

⁷⁾ A. W. Hofmann, Proc. Roy. Soc. [London] 10, 186, 616; 11, 291. A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1508 [1907].

⁸⁾ Chem. Soc. Memorial Lectures Nr. III.

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1508 [1907].

¹⁰⁾ Eigene Versuche zeigen, daß hierbei die Polarisierbarkeit des Anions eine Rolle spielt (unveröffentlicht).

¹¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Suppl. 1, 1 [1861].

¹²⁾ W. C. Davies u. W. P. Walters, J. chem. Soc. [London] 1935, 1786; W. C. Davies u. C. I. O. R. Morris, Bull. Soc. chim. 53, 980 [1933].

¹³⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 765 [1870].

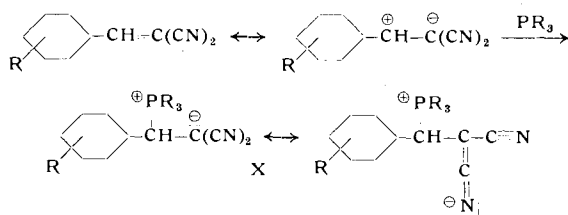
¹⁴⁾ Ebenda 60, 295 [1927].

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 2, 612 [1919].

¹⁶⁾ L. Horner u. K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. 591, 69 [1955].

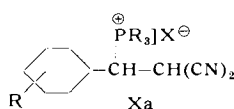
c) Anlagerung an Verbindungen mit polarisierten C—C-Doppelbindungen

Der Charakter olefinischer Doppelbindungen ist entscheidend durch die Natur der mit ihnen verknüpften Substituenten bestimmt. Wir fanden, daß Olefine mit elektrophilen Substituenten tertiäre Phosphine „nucleophil“ addieren können. Vinylidendinitril, substituierte Benzal-malondinitrile, substituierte Benzalcyanessigester und substituierte Benzal-malonester lagern mit abnehmender Tendenz Triäthylphosphin an¹⁶⁾.

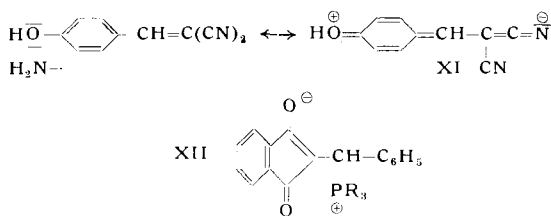


(+) R=Cl (o, m, p); NO₂ (o, m, p); CN(p); CH₃(p); OCOCH₃(p); NHCOCH₃(p); OH(m); 3,4 (OCH₃)₂

(-) R=OH(p); OCH₃(p); NH₂ (o, p); N(CH₃)₂(p)



Die inneren Phosphonium-Salze lösen sich unter Erhaltung der C—P-Bindung als Salz Xa in verdünnter, wäßriger Säure auf und lassen sich durch Na-acetat wieder unverändert abscheiden. Natur und Stellung der Substituenten R im aromatischen Kern haben auf die Adduktbildung selbst und auf die Beständigkeit der Addukte großen Einfluß. Elektrophile Substituenten (+) fördern die Adduktbildung, elektronenspendende Substituenten (–) blockieren sie. Als Ursache der inhibierenden Wirkung ist die Einbeziehung des einsamen Elektronendoublets am p-ständigen Schlüsselatom in die Resonanz des Gesamtsystems anzusehen. Auch UV-Absorptionsaufnahmen sprechen dafür, daß das Elektronensystem der Verbindungen mit R (–) sich weitgehend in Richtung auf die Grenzstruktur XI verlagert hat, die aber keine polarisierte Doppelbindung mehr besitzt.



Bietet man jedoch den einsamen Elektronenpaaren der p-ständigen Schlüsselatome einen stärkeren Resonanzpartner an, etwa durch Acylierung, so bleibt das Doppelbindungssystem intakt und additionsfähig für tertiäre Phosphine.

Das Addukt aus 2-Benzal-1,3-diketohydrinden und Triäthylphosphin fällt durch relativ große Stabilität auf, deren Ursache die für eine Resonanz optimal günstige, ebene Fixierung der beiden Carbonyl-Gruppen sein dürfte. XII hat Indikatoreigenschaften. Mit Triäthylphosphin bilden ferner Addukte: Furfural-malondinitril, Thiophenal-malondinitril, das niedrig schmelzende cis- α -Nitrostilben, Dibenzalfulgid (= Dibenzal-bernsteinsäureanhydrid), 3-Dicyan-methylen-oxindol (labil), N-Methyl-3-dicyanmethylen-oxindol.

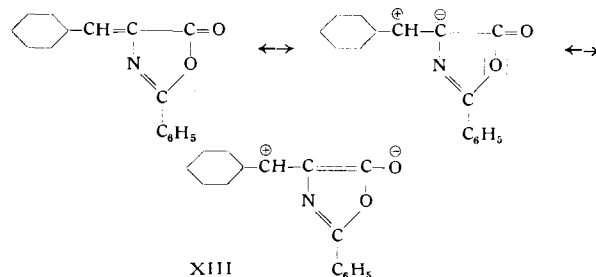
Keine Addukte gaben: α - β -ungesättigte Sulfone, z. B. β -Tolyl- ω -styrylsulfon, Zimtsäureester, Zimtsäurenitril, Chalkone, Benzalhydantoin und α -Benzal- γ -phenyl-crotonsäurelacton, Dibenzal-

cyclopentanon und Dibenzal-cyclopentanon, Monobenzal-bernsteinsäureanhydrid (Farbenspiel), Bernsteinsäureanhydrid, 2,3-Dimethyl-maleinsäureanhydrid.

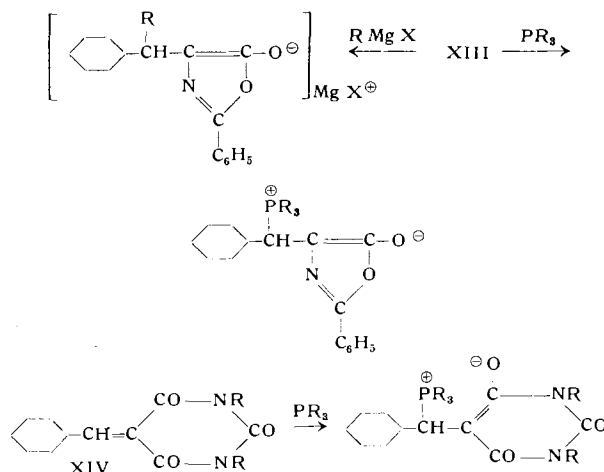
d) Adduktbildung unter „Aromatisierung“

α) Mit Azlactonen¹⁶⁾

C—C-Doppelbindungen in Azlactonen und Benzalbarbitursäuren verhalten sich „anomal“ und sind z. B. der katalytischen Hydrierung nicht zugänglich. Ursache ist die Polarität der „olefinischen“ Doppelbindung, die sich auch in der Adduktbildung mit Triäthylphosphin verrät.



Mit einem polaren Reaktionspartner, wie einem tertiären Phosphin oder einer aliphatischen Grignard-Verbindung¹⁷⁾ reagiert das Azlacton aus der Grenzstruktur XIII heraus und baut das tertiäre Phosphin bzw. das Carbeniat-Ion der Grignard-Verbindung an das kationische C an. Mit Triäthylphosphin läßt sich also die Polarität der C—C-Doppelbindung in Azlactonen zeigen und lokalisieren. Die Polarität der Doppelbindung selbst beruht auf dem Aromatisierungsbestreben des Oxazolidon-Ringes, der bereits über zwei Elektronendoublets verfügt und zum Aufbau eines quasiaromatischen Zustandes eines dritten Elektronenpaares bedarf, das er sich bei der olefinischen Doppelbindung „ausleiht“. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Doppelbindung in Benzal-barbitursäure-Derivaten (XIV) polarisiert und zur Addition von Triäthylphosphin fähig.



Der Befund bei tertiären Phosphinen war Anlaß zur Prüfung der Anlagerung von Grignard-Verbindungen, deren aliphatische Vertreter sich entsprechend verhielten. Aromatische Grignard-Verbindungen greifen dagegen am Carbonyl an^{17, 18)}.

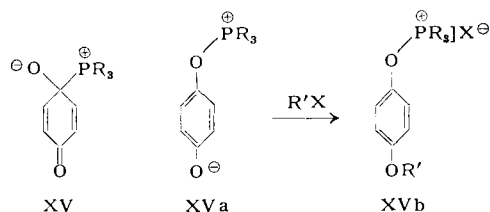
β) Addukte mit Chinonen und Chinon-Derivaten

Die Beispiele zeigten bereits, daß die tertiären Phosphine starke „Ansolvobasen“ sind und sich bei ausreichender Polarisierbarkeit an ein als „Säure“ fungierendes Doppelbindungssystem anlagern können.

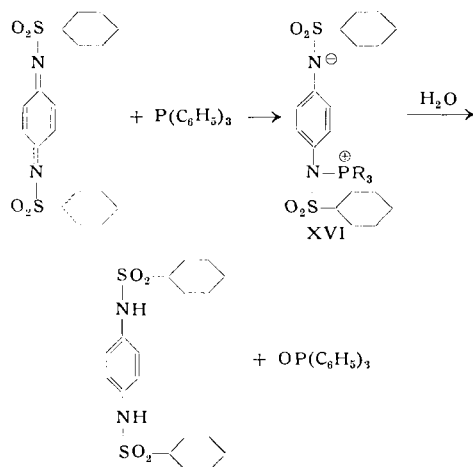
¹⁷⁾ L. Horner u. H. Schwahn, ebenda 591, 99 [1955]; vgl. a. H. Beck, Dissertation Mainz 1956.

¹⁸⁾ H. Schwahn, Diplomarbeit Frankfurt/M. 1954; R. Gompper u. J. Ruf, diese Ztschr. 67, 653 [1955].

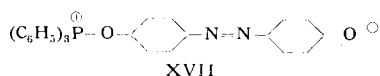
Daher überrascht es nicht, daß p-, aber auch o-Chinone und schließlich auch andere α - β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen als Additionspartner fungieren können. Wie W. C. Davies und P. W. Walters¹²⁾ fanden, erhält man aus p-Chinon und Triäthylphosphin ein unbeständiges 1:1-Addukt, dem sie die Struktur XV zuordneten. A. Schönberg und R. Michaelis^{19, 20)} beschrieben später das gelbe und beständige Addukt aus p-Chinon und Triphenylphosphin, das sie auf Grund a) des Verhaltens gegen Alkalien (Zerfall in Hydrochinon und Triphenylphosphinoxyd) sowie b) der Bildung von Hydrochinon-monoäthyläther nach Einwirkung von Äthyljodid und alkalischer Hydrolyse als Phosphonium-enolat XVa auffassen.



Eine Nacharbeitung der Reaktionsfolge b) lieferte auch nach Isolierung des Zwischenproduktes XVb zu etwa 60–70% den erwarteten Hydrochinon-monoalkyläther, aber gleichzeitig in etwa 20–25% Ausbeute den Hydrochinon-dialkyläther²¹⁾. Auch andere p-Chinon-Derivate mit ausreichendem Redoxpotential sind zur Adduktbildung befähigt: bis-(Benzolsulfonyl)-p-benzochinonimid vereinigt sich mit Triphenylphosphin in absolut benzolischer Lösung zu einem blauvioletten, außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Addukt XVI, welches bereits durch Wasser in Dibenzolsulfonyl-p-phenylen-diamin und Triphenylphosphinoxyd zerfällt¹⁶⁾.

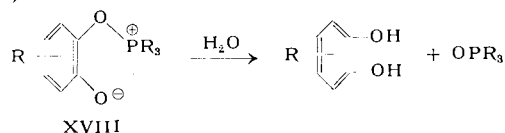


Chinonazin lagert ebenfalls schon bei Zimmertemperatur 1 Mol Triphenylphosphin zum gelbgefärbten Phosphonium-enolat XVII an, das sich mit Salzsäure tiefrot färbt²²⁾.



Da o-Chinone mit geeigneten tertiären Aminen so leicht Chinhydron-artige Addukte bilden²³⁾, war dies von tertiären Phosphinen um so mehr zu erwarten. o-Benzochinon und einige Substitutionsprodukte wie Tetrachlor-o-chinon und Dichlorbenzotriazol-o-chinon geben farblose

bis hellgelbe Addukte 1:1, XVIII, welche ebenfalls mit Wasser in Brenzcatechin-Derivate und Phosphinoxyd zerfallen¹⁶⁾.

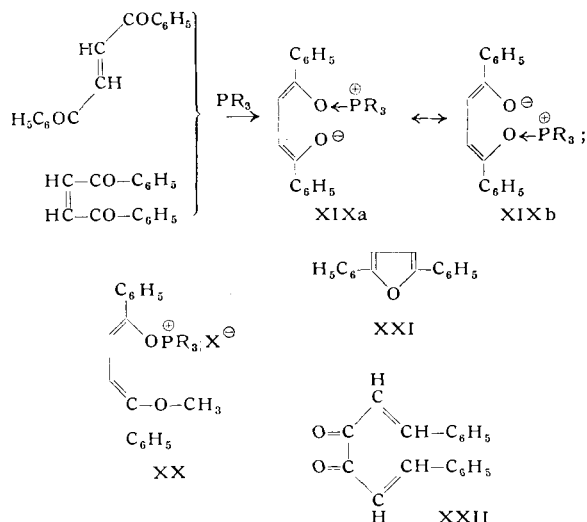


Die Halbalkylierung mit Alkylhalogenid nach Schönberg¹⁹⁾ zu Guajakol gelang beim Addukt mit Tetrachlor-o-chinon nicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß p- und o-Chinone mit tertiären Phosphinen Phosphonium-enolate bilden, wobei energetisch die Rückgewinnung des aromatischen Zustandes bestimmend sein dürfte.

γ) Addukte mit vinylogenen Dicarboxyl-Verbindungen¹⁶⁾

Die elektronische Veränderung des Gesamtsystems nach dem Einbau der tertiären Phosphine läßt sich einfach bestätigen: cis- und trans-Dibenzoyläthylen haben mit dem p-Chinon 2 Carbonyl-Gruppen gemeinsam, die über 1 bzw. 2 Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Man erhält mit Triäthylphosphin sowohl aus dem cis- wie auch aus dem trans-Dibenzoyläthylen, das gleiche Addukt XIX, dessen Bindungszustand durch die cyclische Mesomerie XIXa bzw. XIXb zum Ausdruck gebracht wird. Durch die Adduktbildung wird also der für die geometrische Isomerie verantwortliche Bezirk so verändert, daß er die freie Drehbarkeit zurückgewinnt.



In weiterer Analogie zu p-Chinon addiert XIX 1 Mol Methyljodid (XX) und zerfällt in Gegenwart von Feuchtigkeit über ein isolierbares Hydrat in Dibenzoyläthan und Triphenylphosphinoxyd. XX wandelt sich bei der alkalischen Hydrolyse in 2,5-Diphenyl-furan XXI um^{16, 21)}.

Auch für o-Chinone lassen sich entsprechende Modelle finden. Im Dibenzylidendiäcetyl XXII von W. Schlenk²⁴⁾ nehmen Carbonyl- und Doppelbindungsfunktion die zu o-Chinonen analoge Lage ein. Eine Wechselwirkung der Modellschubstanz XXII mit Triäthylphosphin gibt sich durch kräftige Rotfärbung zu erkennen, ohne daß sich ein definiertes Addukt hätte isolieren lassen¹⁶⁾.

A. Schönberg und A. F. A. Ismail²⁰⁾ machten an Maleinsäureanhydrid und p-Benzochinon (und Derivaten hiervon) die Feststellung, daß monosubstituierte — nicht aber disubstituierte — Maleinsäureanhydrid-Derivate auch bei

²⁴⁾ W. Schlenk, Chem. Ber. 85, 901 [1952].

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1080 [1936].

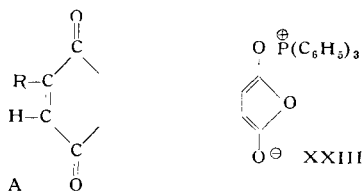
²⁰⁾ A. Schönberg u. A. F. A. Ismail, J. chem. Soc. [London] 1940, 1374.

²¹⁾ E. Veith, Diplomarbeit Mainz 1954 (unveröffentl.).

²²⁾ H. G. Wippel, Diplomarbeit Mainz 1956 (unveröffentl.).

²³⁾ L. Horner u. W. Spietschka, Liebigs Ann. Chem. 591, 1 [1955].

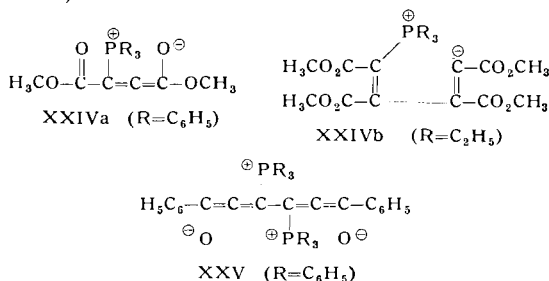
hoher Verdünnung unter Rotorange-Färbung reagieren. Die Farbreaktion dürfte für das Strukturelement A spezifisch sein:



Ein kristallines, schwach gelbgefärbtes Addukt 1:1 soll analog zum Addukt aus p-Benzochinon und Triphenylphosphin (XVa) Formel XXIII besitzen. Die für die Farbreaktion verantwortlichen Umsetzungsprodukte sind nicht aufgeklärt.

f) Addukte mit Acetylen-1,2-Dicarbonyl-Verbindungen^{21,22)}

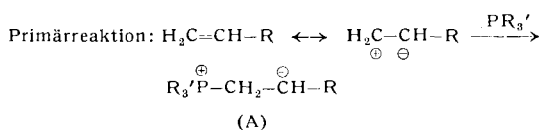
Grundsätzlich ähnlich wie mit olefinischen Komponenten, aber komplizierter reagieren tertiäre Phosphine mit geeignet substituierten Acetylen-Verbindungen. Acetylendicarbonsäure-dimethylester gibt mit Triphenylphosphin ein Addukt 1:1, für das wir Formel XXIVa, mit Triäthylphosphin ein Addukt 2:1, für das wir Formel XXIVb, vorschlagen. Dibenzoyldiacetylen gibt mit 2 Mol Triphenylphosphin ein gelbes Addukt, für das wir Formel XXV zur Diskussion stellen²²⁾:



Struktur XXIV stützt sich auf die Analyse sowie die Analogie der Anlagerung von Acetylendicarbonester an Pyridin nach O. Diels und K. Alder²⁵⁾. XXIII und XXIV zerfallen in Gegenwart von Wasser in Fumarsäuredimethylester und Phosphinoxid bei richtiger Arbeitsweise sogar zu 80%²¹⁾. Geeignet substituierte Doppel- bzw. Dreifachbindungen können also durch tertiäre Phosphine reduziert werden.

g) Die anionotrope Polymerisationsauslösung bei Olefinen²⁶⁾

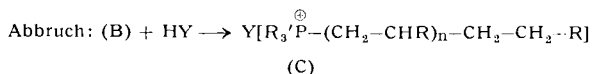
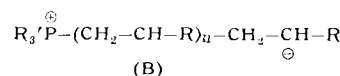
Bei einseitiger Verknüpfung des Äthylens mit elektrophilen Substituenten ($R = \text{CN}, \text{COCH}_3, \text{CHO}, \text{CO}_2\text{R}$) bildet sich wohl primär ein 1:1 Addukt, das jedoch nicht ausreichend innermolekular stabilisiert ist, sondern unter vorausgehender Polarisierung weitere Olefin-Molekeln anlagert. Ein Kettenabbruch findet durch Absättigen der polaren Enden durch polar aufspaltbare Stoffe wie Wasser, statt. Dies, sowie die Unempfindlichkeit der Polymerisation gegen O_2 und der noch lebhaft Umsatz bei -70°C schließen einen radikalischen Reaktionsverlauf aus. Poly-acrylnitril, schonend und unter Ausschluß von polaren Agentien hergestellt, enthält im Durchschnitt pro Kette ein Atom Phosphor. Damit stimmt nachstehendes Reaktionsschema gut überein:



²⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 498, 16 [1932].

²⁶⁾ L. Horner, W. Jurgelitt u. K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. 591, 108 [1955].

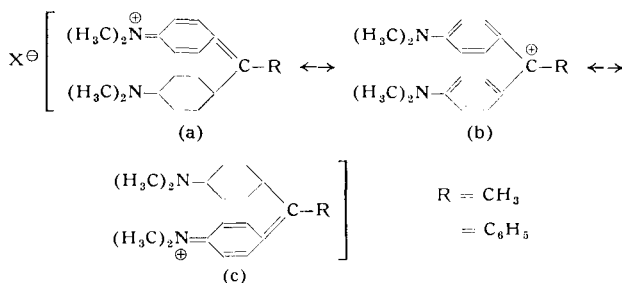
Wachstums-Reaktion: $A + n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R} \longrightarrow$



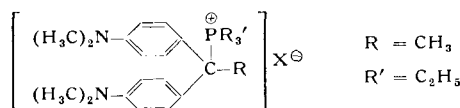
ω -Nitrostyrol und Derivate geben mit Triäthylphosphin ebenfalls kurzkettige Polymere.

h) Addukte mit Triphenylmethan-Farbstoffen²⁷⁾

Nach E. Weitz²⁸⁾ verdanken Triphenylmethan-Farbstoffe ihre starke Lichtabsorption der „verteilten Heteropolarität“.



Mit Grenzformel (b) sollten tertiäre Phosphine als starke nucleophile Partner Addukte bilden können. In der Tat läßt sich unter Verwendung von BF_3 -Ätherat als Anionbildner die kationische Stelle in (b) durch Triäthylphosphin unter Verlust der Farbe verschließen. Besonders gut gelingt dies mit dem sterisch weniger als Malachitgrün behinderten asymmetrischen bis-(p-Dimethylaminophenyl)-äthylen ($R = \text{CH}_3$):



II. Phosphine als selektive Reduktionsmittel

A. Direkte Addition von O, S, Se und Halogenen

Aliphatische Phosphine reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Luftsauerstoff, während rein aromatische Phosphine nicht autoxydabel sind. Innerhalb der aliphatischen Reihe setzen höhere Alkyl-Reste die Oxydierbarkeit herab, Methyl- und Benzyl-Reste steigern sie.

Schwefel und Selen werden wie Sauerstoff, jedoch auch leicht von den aromatischen Phosphinen, zu den entsprechenden Phosphinsulfiden und Seleniden addiert.

Besonders leicht bilden sich die Additionsprodukte der Halogene und Pseudohalogene²⁹⁾, die wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit neuerdings präparativ angewendet werden³⁰⁾.

B. Spaltung der Phosphoniumhydroxyde und reduktive Enthalogenisierung

Besonders deutlich zeigt sich die Tendenz zur Ausbildung einer PO-Doppelbindung als reaktionsbestimmendes Moment bei der sog. Michaelis-Arbusow-Reaktion³¹⁾, also der Umsetzung von Alkyl- oder Arylhalogeniden mit

²⁷⁾ Auch eine Reihe anderer tertiärer Oxonium-Salze bilden mit Triäthylphosphin beständige Addukte. B. Nippe, Dissertation Mainz 1956 (unveröffentl.).

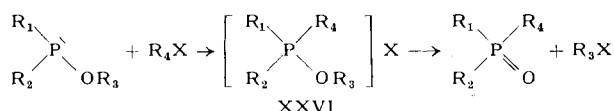
²⁸⁾ E. Weitz, diese Ztschr. 66, 658 [1954].

²⁹⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 [1901].

³⁰⁾ H. Oediger, Diplomarbeit Mainz 1956 (unveröffentl.).

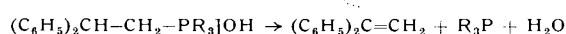
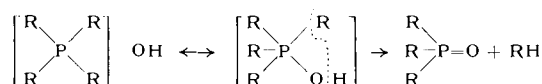
³¹⁾ G. M. Kosolapoff: Organophosphorous Compounds N. Y. 1950.

Verbindungen, die Alkoxy- oder Phenoxy-Gruppen direkt an dreiwertigem Phosphor gebunden enthalten:

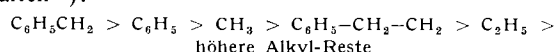


Aus dem Phosphoniumsalz-artigen Zwischenprodukt (XXVI) löst sich der an den Sauerstoff gebundene Rest R_3 kationoid ab und tritt mit dem Anion zusammen.

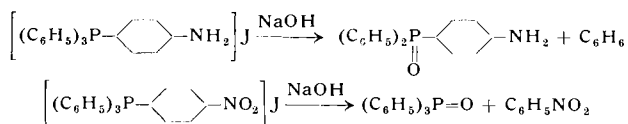
Der *Michaelis-Arbusow-Reaktion* steht die thermische Zersetzung der Phosphoniumhydroxyde nahe, die bezeichnenderweise völlig anders verläuft als die der entsprechenden Ammoniumhydroxyde³²⁾.



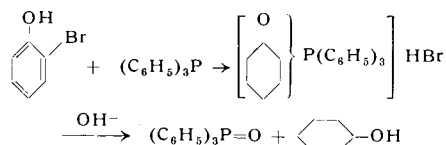
Zersetzung in Phosphin, Olefin und Wasser, analog dem *Hofmannschen* Abbau, findet nur bei starker Aktivierung der β -Stellung statt, sonst werden ausschließlich Phosphinoxid und Kohlenwasserstoff gebildet³²⁾. Nach *Ingold* wird eine Zwischenverbindung mit pentakovalentem Phosphor gebildet, aus welcher der am stärksten anionische Rest zusammen mit dem aus der OH-Gruppe stammenden Proton austritt. Stehen verschiedene Reste am Phosphor, so werden diese in annähernd folgender Reihenfolge abgepalten³²⁾:



Damit stimmt das Hydrolysenergebnis von Triphenyl-p-aminophenyl-phosphoniumjodid und Triphenyl-p-nitrophenyl-phosphoniumjodid überein²²⁾:

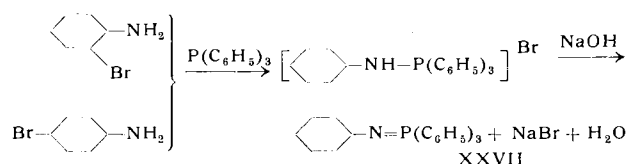


Praktisch läßt sich diese Reaktion zur Enthalogenerierung von Phenolen anwenden. Während Arylhalogenide im allgemeinen erst durch *Friedel-Crafts-Katalysatoren* Phosphonium-Salze bilden, sind o- und p-Halogenphenole bemerkenswert reaktionsfähig. Zwischen 100 und 200 °C bilden z. B. o- und p-Bromphenol Phosphoniumsalze, die mit Wasser oder Alkalien in Phenol und Phosphinoxid zerfallen²²⁾:

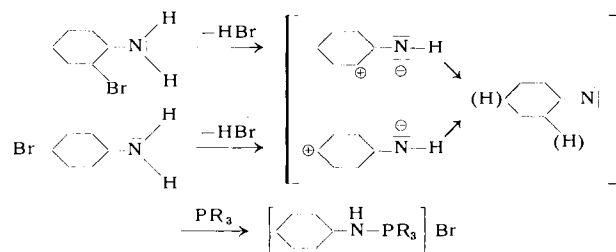


Theoretisch interessant ist die Umsetzung von o- bzw. p-Bromanilin mit Triphenylphosphin, bei der unabhängig von der ursprünglichen Stellung des Halogens Phenylphos-

phinimin XXVII entsteht, das sich leicht zum enthalogenierten Amin verseifen läßt²²⁾:



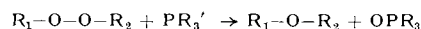
Vielleicht treten beide Verbindungen über ein gemeinsames Zwischenprodukt erst sekundär mit dem tertiären Phosphin in Beziehung. Dafür spricht das Verhalten von Triphenyl-p-aminophenyl-phosphoniumjodid, welches sich bei der Hydrolyse völlig anders verhält und nicht in XXVII umlagern läßt²²⁾.



Auch die Enthalogenerierung von o- bzw. p-Halogenphenolen verläuft wahrscheinlich über gemeinsame Zwischenstufen (s. Tabelle 2).

C. Reduktion organischer Peroxyde und Disulfide

Derivate des Wasserstoffperoxyds können durch tertiäre Phosphine nach



reduziert werden³³⁾. So entstehen aus:

Wasserstoffperoxyd	→ Wasser (in Äther)
Alkylhydroperoxyden	→ Alkohole
Ungesättigt. Hydroperoxyden	→ ungesättigte Alkohole
Dialkylperoxyden	→ Äther
Oxyalkylhydroperoxyden	→ Aldehyde
Di-oxyalkylhydroperoxyden	→ Ketone
Persäuren	→ Säuren
Persäureester	→ Ester
Diacylperoxyden	→ Säureanhydride
Endo-peroxyden	→ Oxido-Verbindungen
Ozoniden	→ Ketone (bzw. Aldehyde)

Fast alle Peroxyd-Vertreter reagieren bereits bei Zimmertemperatur. Lediglich die offenen und cyclischen Dialkylperoxyde reagieren in Abhängigkeit der räumlichen Wirkungsradien R_1 und R_2 langsamer und bedürfen der Zufuhr von Wärme.

a) Alkyl-, Alkenyl- und Oxyalkylhydroperoxyde

Zu den entsprechenden Alkoholen reagieren bereits bei Zimmertemperatur: Cumolhydroperoxyd (Ausbeute 88%), Butylhydroperoxyd (90%), Tetralinhydroperoxyd (99%), Tetrahydrofuranhydroperoxyd (90%), Diäthylätherhydroperoxyd, Triphenylmethylhydroperoxyd (98%), Cyclohexenhydroperoxyd (71%) und α -Oxyalkylhydroperoxyd (100%).

³²⁾ J. Meisenheimer u. Mitarb., *Liebigs Ann. Chem.* 449, 213 [1926].
G. W. Fenton u. Ch. K. Ingold, *J. chem. Soc. [London]* 1929, 2342.

³³⁾ L. Horner u. W. Jurgeleit, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 138 [1955].

Ausgangsprodukt	Temp. °C	Reaktionsprodukt	Ausbeute %	Ausgangsprodukt	Temp. °C	Reaktionsprodukt	Ausbeute %
o-Bromphenol	200	Phenol	90	2,6-Dijod-p-oxybenzoesäure	150	2-Jod-p-oxybenzoesäure	80
p-Bromphenol	200		90	o-Bromanilin	200	Tetraphenylphosphinimin	75
α -Brom- β -naphthol .	90	β -Naphthol	97	p-Bromanilin	200		77
2,6-Dijod-p-kresol . .	150	2-Jod-p-Kresol	80				

Tabelle 2

Lösungsmittel z. B. Äther können so durch einfaches Abdestillieren über einer ausreichend großen Menge Triphenylphosphin Peroxyd-frei gemacht werden. Die olefinische Doppelbindung wird durch tertiäre Phosphine nicht angegriffen.

b) Dialkyl-peroxyde und Endo-peroxyde

Diäthyl-peroxyd gibt mit Triäthylphosphin bei 80 °C Diäthyläther, ditertiäres Butyl-peroxyd bei 110–120 °C mit Triphenylphosphin den ditertiären Butyläther; hingegen sind Triphenylmethyl-peroxyd, sowie 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclopentan und 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclohexan sowohl gegen Triäthylphosphin als auch gegen Triphenylphosphin resistent*).

Dadurch, daß Dialkyl-peroxyde mit tertiären Phosphinen um Größenordnungen langsamer reagieren als Alkylhydroperoxyde, können sie qualitativ unterschieden, u. U. auch quantitativ nebeneinander bestimmt werden.

Wie Bild 1 zeigt, können zwei funktionell verschieden gebundene Peroxyd-Gruppierungen durch Titration quantitativ bestimmt werden:

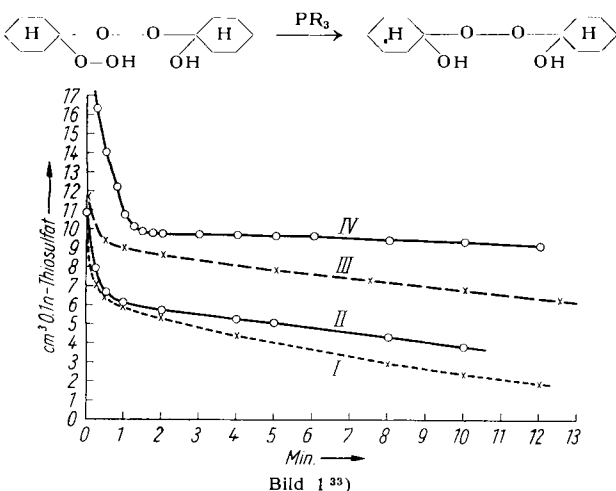
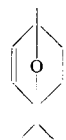


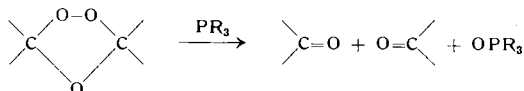
Bild 1³³⁾
I Cumol-hydroperoxyd + Triphenylphosphin; II Tetrahydrofuran-peroxyd + Triphenylphosphin; III Benzoyl-peroxyd + Triphenylphosphin; IV „Anon“-peroxyd + Triphenylphosphin. Alle Komponenten jeweils 0,01 Mol in Äther



Autoxydationsvorgänge sollten sich mit Hilfe tertiärer Phosphine präparativ aufklären lassen. Auch Ascaridol als Vertreter der Endo-peroxyde verhält sich wie ein Dialkyl-peroxyd und wird bei 100 °C in das Endoxyd XXVIII umgewandelt.

c) Ozonide

Auch Ozonide werden entsprechend der Strukturauffassung von H. Staudinger und R. Criegee und Mitarbeitern³⁴⁾ durch tertiäre Phosphine³⁵⁾ glatt zum Dicarboxyl-System reduziert:



Die Ozonide folgender Verbindungen werden streng spezifisch an der Ozonid-Gruppe reduziert³⁶⁾: Dimethylbutadien-sulfon (Ausbeute 89%), Cyclohexen (70%), 4,5-Dimethyl-cis-tetrahydrophthalsäureanhydrid (65%), 1,2-Dimethylcyclopenten (1) (92%) und 1,4-Dibenzoyl-butan (2) (45%) u. a.

*) Private Mitteilung von Herrn Prof. R. Criegee.

³⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

³⁵⁾ Auch Phosphorigsäureester, tert. Arsine und Thioäther können verwendet werden³⁶⁾.

³⁶⁾ H. Schaefer, Diplomarbeit Mainz 1955 (unveröffentl.).

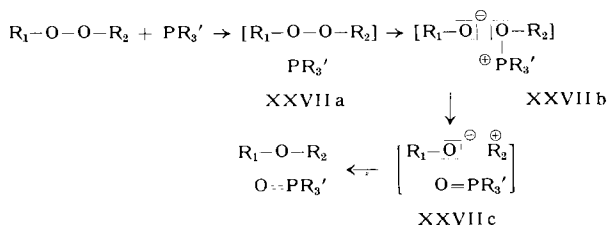
d) Diacyl-peroxyde

Gut gereinigte Diacyl-peroxyde^{37, 34)} reagieren mit tertiären Phosphinen schnell, in guter Ausbeute und hoher Reinheit, zum Säureanhydrid und Phosphinoxid. Folgende Diacyl-peroxyde wurden in die zugehörigen Säureanhydride umgewandelt: Dibenzoyl-peroxyd (Ausbeute 80%), Di-p-chlorbenzoyl-peroxyd (80–90%), Benzoyl-anisoyl-peroxyd (60%), Benzoyl-hydrocinnamoyl-peroxyd (70%), Benzoyl-p-nitrobenzoyl-peroxyd (90%), Benzoylphenacetyl-peroxyd (98%), Terephthalsäure-monomethylester-peroxyd (54%), N-Benzoyl-ε-amino-caproyl-peroxyd (40%) und Phthalsäure-peroxyd.

e) Der Reaktionsmechanismus

Diacyl-peroxyde zerfallen thermisch, photolytisch oder unter Mitwirkung geeigneter Elektronenspender im allgemeinen nach einem radikalischen Mechanismus. Nach J. L. Leffler³⁸⁾ wird jedoch durch Einbau von H₃CO bzw. NO₂ in die 4,4'-Stellung des Dibenzoyl-peroxyds die Peroxyd-Brücke so stark polar induziert, daß in Thionylchlorid eine Umlagerung über Krypto-Ionen verläuft. Noch ausgeprägter ist die Peroxyd-Brücke in den von R. Criegee und R. Kaspar untersuchten Persäureestern je nach der Polarität des Reaktionsmediums polarisiert³⁹⁾.

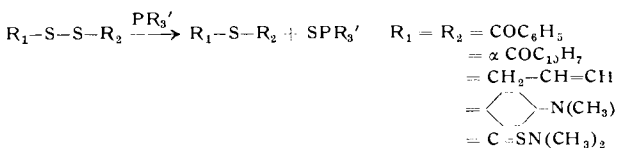
Für die Deutung der Reaktion ist a) die stark polarisierende Wirkung tertiärer Phosphine und b) deren besondere Affinität zum Sauerstoff wesentlich.



Innerhalb des Primärverbandes XXVIIa bewirken diese beiden Faktoren schließlich die polare Aufspaltung über XXVIIb⁴⁰⁾ und XXVIIc zum Phosphinoxid und der sauerstoffärmeren Verbindung R₁-O-R₂. Für einen radikalischen Reaktionsablauf konnten keinerlei experimentelle Hinweise (Polymerisationsauslösung und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff) gefunden werden.

f) Disulfide

Die den Peroxyden analogen Disulfide verhalten sich formal völlig gleichartig^{42, 43)}. Auch hier setzt sich die Affinität der tertiären Phosphine zum Schwefel reaktionsbestimmend durch.



Dibenzyl-disulfid, p,p'-Dinitrodiphenyl-disulfid, Dibenzhydriyl-disulfid und Diäthyl-disulfid sind gegen Triphenylphosphin in siedendem Benzol beständig⁴²⁾. Dagegen entziehen tertiäre Phosphine dem Äthylensulfid und Derivaten den Schwefel⁴⁴⁾. Cystin ließ sich durch tertiäre Phosphine

³⁷⁾ F. Challenger u. V. K. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1927, 213.

³⁸⁾ J. L. Leffler, J. Amer. chem. Soc. 72, 67 [1950].

³⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1948].

⁴⁰⁾ Dibenzoyl-peroxyd vereinigt sich mit Triphenylstibin und -Bismutin zum isolierbaren Dibenzozat³⁷⁾, analog XXVIIb.

⁴¹⁾ Chem. Ber. 88, 1659 [1956].

⁴²⁾ A. Schönberg u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 163 [1935]; J. chem. Soc. [London] 1949, 892.

⁴³⁾ F. Challenger u. D. Greenwood, J. chem. Soc. [London] 1950, 26.

⁴⁴⁾ C. C. J. Culvenor, W. Davies u. N. S. Heath, ebenda 1949, 282.

in Lanthionin umwandeln, allerdings erst nach Überführung in Dibenzoylecystin, das in Decalin ausreichend löslich ist⁴⁵⁾.

Auch wenn Disulfide thermisch oder photolytisch in Radikale zerfallen können, bevorzugen wir doch im Gegensatz zu A. Schönberg⁴²⁾ den polaren Chemismus (vgl. das Schema der Umsetzung mit Peroxyden). Gegen einen Primärzerfall in Radikale spricht z. B. die Halbwertszeit des radikalischen Zerfalls von Dibenzoyledisulfid, von ca. 3000 Jahren⁴⁶⁾.

D. Desoxydation von Systemen mit N—O-, J—O- und C—O-Bindungen

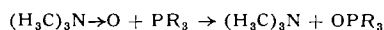
Die Tendenz der tertiären Phosphine in den 5wertigen Phosphinoxyd-Zustand überzugehen, läßt sich zur Ablösung locker gebundener O-Atome in anderen Substrat-Molekeln ausnutzen.

a) Stickoxyde

Distickstoffoxyd läßt sich nach H. Staudinger und E. Hauser⁴⁷⁾ bei 127 °C mit Triäthylphosphin zu Stickstoff reduzieren. Stickstoffdioxid wird bei Zimmertemperatur quantitativ in Stickoxyd und Triphenylphosphinoxyd umgewandelt⁴⁸⁾.

b) Aminoxyde³⁶⁾

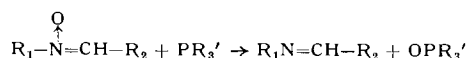
Trimethylaminoxyd gibt in siedendem Eisessig seinen Sauerstoff praktisch quantitativ an Triphenylphosphin ab.



Dagegen erwiesen sich die N-Oxyde der aromatischen, tertiären Amine wie Pyridin-N-oxyd und Chinolin-N-oxyd als recht beständig gegen Triäthyl- oder Triphenylphosphin. Die Neigung, den semipolar gebundenen Sauerstoff auf tertiäre Phosphine zu übertragen, nimmt offenbar mit dem Dipolmoment der Aminoxyde ab (Trimethylaminoxyd 5,04 D, Pyridin-N-oxyd 4,24 D).

c) Aldonitrone

Aldonitrone³⁶⁾, die semipolar gebundenen Sauerstoff enthalten, sind ebenfalls der Reduktion mit tertiärem Phosphin zugänglich. Es entstehen die entsprechenden Schiff-Basen in etwa 90 % Ausbeute.



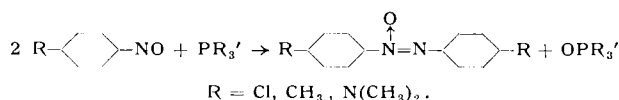
d) Azoxy-Verbindungen

Bei den Azoxy-Verbindungen³⁶⁾ wirkt sich der Reaktivitätsunterschied zwischen Triphenylphosphin und Triäthylphosphin voll aus. Erst mit Triäthylphosphin läßt sich Azoxybenzol bei 150 °C praktisch quantitativ in Azobenzol überführen.

Aromatische Nitro-Verbindungen, die ebenfalls polar gebundenen Sauerstoff enthalten und deshalb mit tertiären Phosphinen reagieren sollten, zeigen mit tertiären Phosphinen nur kräftige Farbvertiefung. Nitrobenzol bildet jedoch weder ein isolierbares Addukt, noch wird es reduziert. 2,4,6-Trinitroanisol bildet mit Triphenylphosphin lediglich Methyl-triphenyl-phosphoniumpikrat³⁶⁾, m-Dinitrobenzol dagegen wird in Benzol durch Triphenylphosphin schon bei 70 °C in ein Harz unbekannter Struktur umgewandelt.

e) Nitroso-Verbindungen

Aromatische Nitroso-Verbindungen³⁶⁾ werden bei besetzter p-Stellung durch Triphenylphosphin mit ca. 50 % Ausbeute in Azoxy-Derivate überführt.



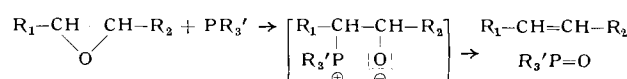
Aus Nitrosobenzol entsteht unter -10 °C eine amorphe, phosphorhaltige, braune Verbindung. N-Nitroso-Verbindungen sind auch gegen Triäthylphosphin indifferent.

f) Jodoso-Verbindungen^{48, 36)}

Jodosobenzol gibt an Triphenylphosphin spontan und quantitativ seinen Sauerstoff ab.

g) Äthylenoxyde

Äthylenoxyd-Derivate sind gegen tertiäre Phosphine überraschend stabil und bilden nach G. Wittig und W. Haag⁴¹⁾ bei 150 °C unter Desoxydation Olefine zurück. Für den Reaktionsablauf wird folgende Deutung vorgeschlagen:



Bisher wurden Styroloxyd und Phenylglycidester umgesetzt.

h) Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd zu o,o'-Dinitrohydrobenzoin^{16, 21)}

o-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich in wäßrigem Äther mit Triäthylphosphin zu einem farblos kristallisierenden Addukt 1:1, das beim Erwärmen in Methanol unter Zugabe von wenig Eisessig in das bisher vergeblich gesuchte o,o'-Dinitrohydrobenzoin übergeht. Die Struktur ergibt sich durch Rückspaltung mit Bleitetraacetat zu o-Nitrobenzaldehyd. Auch o-Dinitrobenzol gibt ein Addukt 1:1, o-Phthaldialdehyd und o-Nitrobenzonitril dagegen nicht.

E. Desoxydation von Systemen mit S—O-Bindungen⁴⁹⁾

a) Aromatische Sulfohalogenide⁴⁹⁾

Benzolsulfochlorid wird mit Triphenyl- bzw. Triäthylphosphin schon bei ca. 0 °C recht schnell zu Thiophenol (ca. 50 %) und Diphenyldisulfid (ca. 35 %) reduziert.

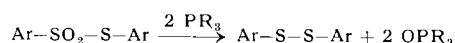


Auch hier entsteht ein labiles, sehr hygroskopisches Addukt, welches sich in Petroläther als Lösungsmittel isolieren läßt.

Bei vorsichtiger Arbeitsweise läßt sich die als Zwischenprodukt entstehende Sulfinsäure in Substanz abfangen.

b) Benzolsulfonsäure-thiophenolester

Dieser ist mit Triphenyl- bzw. Triäthylphosphin leicht der Reduktion zu Diphenyldisulfid zugänglich³⁶⁾.



c) Diphenyldisulfon

Diphenyldisulfon ist gegen Triphenylphosphin recht beständig. Mit Triäthylphosphin hingegen erhält man in siedendem Äther 80–90 % Diphenyldisulfid³⁶⁾.

⁴⁵⁾ W. Jurgeleit, Dissertation Frankfurt/M. 1954 (unveröffentl.).

⁴⁶⁾ J. W. Breitenbach, Mh. Chem. 84, 820 [1953].

⁴⁷⁾ Helv. chim. Acta 4, 861 [1921].

⁴⁸⁾ K. Klüpfel, Dissertation Mainz 1954 (unveröffentl.).

d) *Arylsulfinsäuren*

Benzolsulfinsäure wird durch Triphenylphosphin bereits bei Zimmertemperatur fast quantitativ in Thiophenol umgewandelt⁴⁹⁾.

e) Sulfoxyde und Sulfone

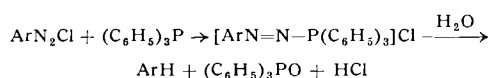
Die Diphenyl-Derivate sind gegen Triphenyl- und Triäthylphosphin beständig³⁶⁾).

F. Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazonium-Salze^{50, 51)}

Je nach den Reaktionsbedingungen laufen zwischen Triphenylphosphin und Diazonium-Salzen drei Umsetzungen ab:

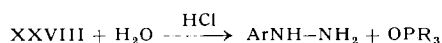
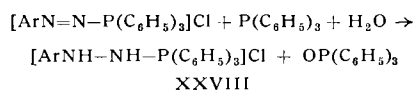
a) Reduktiver Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Wasserstoff beim Verhältnis der Reaktionspartner 1:1.

Triphenylphosphin reagiert mit Diazonium-Salz in Methanol im Verhältnis 1:1 unter intensiver Rotfärbung und Entbindung des Diazostickstoffs. Es entsteht Phosphin-oxyd, Kohlenwasserstoff (Ausbeute bis 50%) und Säure.



b) Reduktion zum Arylhydrazin beim Verhältnis der Reaktionspartner 2:1.

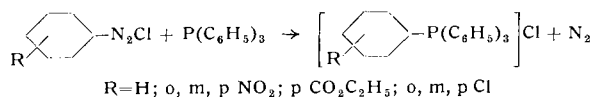
Mit überschüssigem Triphenylphosphin werden alkoholische Diazoniumsalz-Lösungen unter vorübergehender Rotfärbung weitgehend reduziert. Neben Triphenylphosphinoxid entstehen Triphenylarylhydrazyl-phosphonium-Salze (XXVIII), die durch Säure leicht quantitativ zu Arylhydrazinen gespalten werden:



Die roten, außergewöhnlich unbeständigen Azophosphonium-Salze ließen sich nicht in Substanz, sondern nur als tiefrote Quecksilberchlorid-Doppelsalze nicht ganz rein isolieren. Ihre Existenz als Zwischenprodukt erscheint auch dadurch belegt, daß man von der „roten Zwischenstufe“ aus mit Zinn-II-chlorid ebenfalls zum Arylhydrazylphosphonium-Salz gelangt.

c) Arylphosphoniumsalz-Bildung im abgepufferten Zweiphasensystem.

Wird eine Acetat-gepufferte wäßrige Diazoniumsalz-Lösung kräftig mit einer Lösung von Triphenylphosphin in Essigester verrührt, so wird rasch der gesamte Diazostickstoff entbunden und Aryl-triphenylphosphonium-Salz (Ausbeuten 40 bis 80 %) gebildet.



Daneben läuft in geringem Umfange eine reduktive Desaminierung ab. Vermutlich setzt die Phosphoniumsalz-Bildung den Übergang der Diazonium-Salze in kovalente Verbindungen – Diazoacetat oder -hydroxyd – voraus. Dafür spricht, daß die Phosphonium-Salze – wenn auch in schlechterer Ausbeute – auch aus Triphenylphosphin und N-Nitroso-arylacylaminen, entstehen⁵¹⁾.

⁴⁹⁾ L. Horner u. H. Nickel, Liebigs Ann. Chem. 597, 20 [1955].

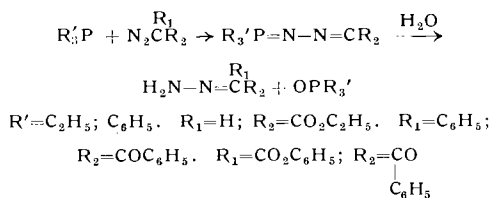
⁵⁰⁾ L. Horner u. H. Stöhr, Chem. Ber. 86, 1066 [1953].

⁵¹⁾ H. Hoffmann, Diplomarbeit Frankfurt/M. 1955.

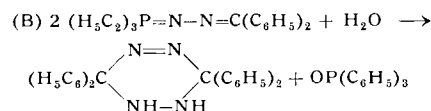
Die klassische Methode zur Herstellung von Tetraarylphosphonium-Salzen ist die sog. *Dodonow-Reaktion*⁸¹⁾, bei der man in Gegenwart einer Grignard-Verbindung Sauerstoff auf Triphenylphosphin einwirken läßt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ungeklärt. Neuerdings konnten wir auch Tetraarylphosphonium-Salze aus Grignard-Verbindungen, Triphenylphosphin und Arylhalogeniden in Gegenwart katalytischer Mengen Kobaltchlorid gewinnen^{51a)}. Wir vermuten, daß sowohl bei der letztgenannten Reaktion wie auch bei der Entstehung von Phosphonium-Salzen aus kovalenten Diazo-Verbindungen Radikale eine Rolle spielen. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

d) *Phosphazine*

Eng verwandt mit dem Reaktionstyp a ist die Umsetzung von Diazoalkanen mit Triphenyl- bzw. Triäthylphosphin⁵²). Auch hier bildet sich zunächst ein isolierbares Addukt, ein Phosphazin, das in Gegenwart von viel H₂O zu einem Hydrazon und Phosphinoxid hydrolysiert wird.

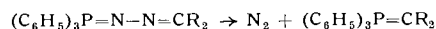


Mit wenig Wasser entstehen in ungeklärter Weise Tetrazin-Derivate:



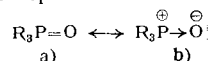
Die stark polaren Phosphazine können 2 Mol HCl und 1 Mol Methyljodid fixieren.

Interessant ist, daß sich Phosphazine thermisch in Phosphinmethylen-Derivate umwandeln lassen^{53, 54, 55}):



III. Derivate tertiärer Phosphine „höherer Wertigkeit“

Nach ramanspektroskopischen Untersuchungen sowie Elektronenbeugungsaufnahmen ist die elektronische Struktur der P—O-Doppelbindung als Mischbindung, d. h. als Überlagerung einer semipolaren Valenz mit einer echten Doppelbindung anzusprechen:



Dies setzt voraus, daß Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff fähig ist, ein Elektronendezett auszubilden, was durch den von *G. Wittig* und *M. Rieber*⁵⁶⁾ dargestellten Pentaphenylphosphor bewiesen wird. Dieser bildet sich bei Einwirkung von Phenyllithium auf Tetraphenylphosphoniumjodid und ist erwartungsgemäß sehr reaktionsfähig.

Das Zusammenwirken polarer und unpolarer Grenzformeln bestimmt nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Phosphinoxyde, sondern auch deren Reaktionsverhalten: Entsprechend der unpolaren Grenzformel (a) lagern

^{51a)} M. S. Kharasch u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 63, 2305 [1941]; 65, 491 [1943].

⁵²⁾ H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 619 [1919];
5, 75 [1921].

⁵⁴) L. A. Pinck, J. Amer. chem. Soc. 69, 723 [1947].

⁵⁵⁾ L. Horner u. E. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. 591, 135 [1955].

⁵⁶⁾ Vgl. G. Wittig, diese Ztschr. im Druck; G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 [1949].

sie nach F. Hein⁵⁷⁾ Alkali-Metalle zu farbigen Metallketylartigen Verbindungen an, entsprechend der semipolaren Grenzstruktur (b) polare Reagentien wie Wasser und Halogenwasserstoffsäuren.

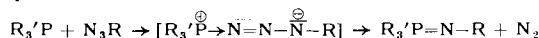
Ausgeprägt ist die Fähigkeit zur polaren Addition bei den Phosphin-iminen und den Phosphino-methylenen, deren einfachste Vertreter den Phosphinoxyden isoster sind:



Additionsvermögen und Tendenz zur Phosphinoxyd-Bildung befähigt die Phosphin-imine und Phosphino-methylene zu einer Anzahl wichtiger Umsetzungen.

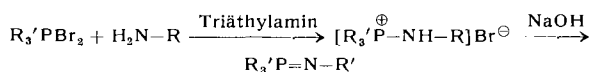
A. Phosphinimine

Diese Stoffklasse wurde 1919 von H. Staudinger und J. Meyer⁵⁸⁾ entdeckt und eingehend studiert⁵⁹⁾. Man erhält sie in ausgezeichneter Ausbeute aus Aziden und tertiären Phosphinen. Besonders gut kristallisieren die Triphenylphosphin-imine.



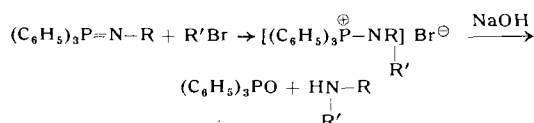
Das Primäraddukt zerfällt im allgemeinen bei Zimmertemperatur in N₂ und Phosphinimin. Als Ausnahme bildet die o-Azidobenzoessäure ein kristallisiertes Primäraddukt, welches bei Zimmertemperatur beständig ist und sich erst beim Erwärmen zersetzt⁵⁹⁾.

Auch Phosphin-dibromide liefern mit primären Aminen in glatter Reaktion Phosphinimine³⁰⁾:



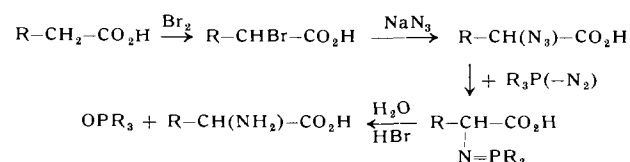
Dieser 2. Weg ist bei den primären aromatischen Aminen einfacher und schneller als das Azid-Verfahren. Es lassen sich auf diese Weise auch zwei Phosphinimin-Gruppen in den aromatischen Kern einbauen; stark positivierende Gruppierungen wie NO₂ stören nicht.

Die stark polare P=N-Bindung lagert leicht Alkylhalogenide an. Anschließend Hydrolyse führt in z.T. guten Ausbeuten über die isolierbaren disubstituierten Amino-Phosphoniumsalze zu sekundären Aminen und Phosphinoxyd⁶⁰⁾:



So lassen sich primäre Amine in sekundäre Amine umwandeln.

Schon H. Staudinger und E. Hauser⁵⁸⁾ haben beobachtet, daß Phosphinimine bei der Hydrolyse in primäre Amine und Phosphinoxyde zerfallen. Dies stellt, bezogen auf die Azide, ebenfalls einen Reduktionsprozeß dar, der aber schneller und selektiver ist als alle anderen Verfahren zur Umwandlung von Azido-Gruppen in primäre Amino-Gruppen. Diese Methode läßt sich z. B. mit gutem Erfolg zur Darstellung von α-Aminosäuren anwenden⁵⁹⁾:



Folgende Aminosäuren wurden auf diese Weise (als Bromhydrate) dargestellt: Glykokoll (Ausbeute 92%), α-

Aminoisobuttersäure (88%), β-Alanin (88%), α-Benzoyl-lysin (68%), p-Nitrophenylalanin (77%), Phenylalanin (75%) und Glutaminsäure (65%).

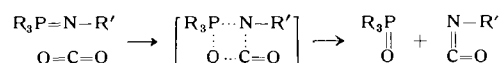
Oxy-Gruppen lassen sich nach Tosylierung mit guter Ausbeute gegen die Azido-Gruppe austauschen, die dann wieder über die Stufe der Phosphinimine zur primären Amino-Gruppe umgewandelt wird. Der letztgenannte Vorgang läßt sich zu einem „Eintopfverfahren“ ausgestalten⁵⁹⁾.

Auch Säureazide liefern mit tertiären Phosphinen definierte acylierte Phosphinimide, die, wie H. Staudinger und E. Hauser⁵⁸⁾ fanden, thermisch in Benzonitril und Phosphinoxyd gespalten werden.

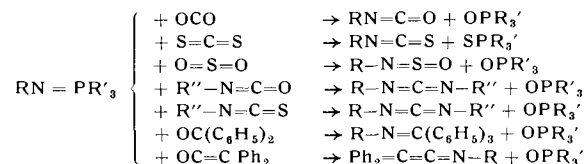


Thiobenzoessäureazid unterliegt — ohne daß Thiobenzoylphosphin-imid zu fassen wäre — der gleichen Umwandlung, nicht aber Triphenylphosphin-benzolsulfonimid⁶¹⁾.

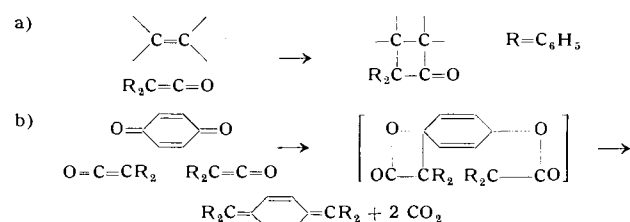
Ungewöhnlich verhalten sich Phosphinimine gegen Verbindungen mit Zwillingsdoppelbindungen wie CO₂, CS₂, SO₂, Isocyansäureester, Senföle, Ketene und auch Ketone. Über nicht isolierbare Zwischenverbindungen — wahrscheinlich mit Vierringstruktur — spaltet sich als reaktionsbestimmender Schritt Phosphinoxyd bzw. Phosphinsulfid ab, wobei sich die übrigen Rumpfmolekeln zwangsläufig verknüpfen⁵²⁾.



Mit Kohlendioxyd entstehen Isocyanester, mit Schwefelkohlenstoff Senföle, mit Schwefeldioxyd Thionylamine. Mit Isocyanester und Senfölen Carbodiimide und mit Ben-zophenon Anile.



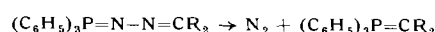
Diese Umsetzungen erinnern außerordentlich stark an das Verhalten von Diphenylketen gegen Doppelbindungs-Systeme, wobei Vierringstrukturen entstehen (a) oder wie bei p-Chinon durchlaufen werden (b)⁶²⁾.



Auch Tetrafluoräthylen zeigt eine unerwartet große Tendenz zur Vierringbildung wie die Dimerisierung zum Oktafluorocyclobutan⁶³⁾ und die Anlagerung an Styrol beweist⁶⁴⁾.

B. Phosphinomethylene (Phospho-ylide-ylene)

Die älteste Darstellungsweise ist die thermische Zersetzung der Phosphazine⁵³⁾:



Relativ gut zugänglich wurden die Phosphoylide jedoch erst durch die Methode von Wittig und Mitarb.⁶⁵⁾, bei der

⁵⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

⁵⁸⁾ Helv. chim. Acta 4, 861 [1921].

⁵⁹⁾ L. Horner u. A. Groß, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 [1955].

⁶⁰⁾ Gemeinsam mit D. Schlüter (unveröffentl.).

⁶¹⁾ A. Groß, Dissertation Frankfurt/M. 1953 (unveröffentl.).

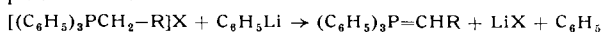
⁶²⁾ H. Staudinger: Die Ketene. Chemie in Einzeldarstellungen, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1912.

⁶³⁾ Zusammenfassung E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch. 3, 456 [1955].

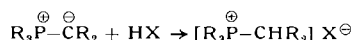
⁶⁴⁾ E. J. Smutny u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 77, 3420 [1955].

⁶⁵⁾ Zusammenfass. Darst. von G. Wittig, Experientia 12, 41 [1956].

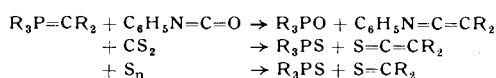
HX aus Phosphonium-Salzen mittels Phenyllithium abspalten wird:



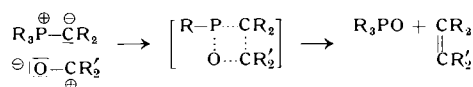
Die polare Ylid-Formel macht es verständlich, daß die Phosphinomethylene in Umkehr dieser Bildungsweise durch polare Addenden leicht in Phosphonium-Salze übergehen:



Die für die Phosphinimine charakteristische Reaktionsfähigkeit mit polaren Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen findet sich auch hier wieder. Bereits *Staudinger* beschrieb die Reaktionen mit Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff und Schwefel⁵³⁾:



Diesem Reaktionsschema entspricht die wichtige *Wittig*-sche Olefinierungsreaktion, bei welcher ein Carbonyl-Sauerstoff gegen einen Methylen-Rest ausgetauscht wird⁶⁵⁾:



IV. Zur Reaktivität tertiärer Arsine*) (Stibine und Bismutine)

Es liegt nahe, tertiäre Arsine, Stibine und Bismutine auf alle jene Substrate einwirken zu lassen, die mit tertiären Phosphinen reagieren. Schon *H. Staudinger* und Mitarbeiter haben diese Fragestellung gelegentlich experimentell geprüft. Andere systematische Versuche hierüber sind uns nicht bekannt.

Der Vergleich der Dipolmomente tertiärer Organo-Verbindungen der Elemente der 5. Gruppe (vgl. Tabelle 1) zeigt, daß Arsen dem Phosphor am nächsten steht. Doch zeichnet sich deutlich — parallel dem absinkenden Dipolmoment — die verminderte Reaktionsfähigkeit der tertiären Arsine ab.

Nach *H. Staudinger* und *J. Meyer*⁵³⁾ reagieren Triphenylarsin und Triphenylstibin weder mit Diazo-Verbindungen noch mit Aziden⁵³⁾. Wir können dies bestätigen, fanden aber, daß aliphatische tertiäre Arsine wie Triäthylarsin in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium mit Aziden zu reagieren vermögen. Dagegen lagern sie sich nicht an Schwefelkohlenstoff bzw. Phenylsenföl und an Verbindungen vom Typ des Benzalmalondinitrils an; lediglich das extrem reaktive Vinylidendinitril zeigt eine Umsetzung. Schwächer als bei den tertiären Phosphinen, aber noch voll wirksam ist die desoxydierende Wirkung der tertiären Arsine.

So wird Dibenzoylperoxyd über ein isolierbares Addukt 1:1 in Arsinoxid und Benzoesäure überführt. Tetralinhydroperoxyd wird quantitativ in Tetralol umgewandelt. Analog werden Ozonide durch tertiäre Arsine selektiv zu Carbonyl-Funktionen desoxydiert.

Benzolsulfochlorid wird nur noch durch das reaktionsfähigere Triäthylarsin — nicht mehr durch Triphenylarsin — zu Diphenylsulfid desoxydiert. Auch die desulfierende Wirkung des Triäthylarsins ist noch erhalten. So wird Diphenyldisulfid zu Diphenylsulfid entschwefelt.

Über die Reaktionsweise tertiärer Stibine und Bismutine liegen bis jetzt außer einer kurzen Bemerkung von *H. Staudinger* und *E. Hauser*⁵⁸⁾ keine Erfahrungen vor.

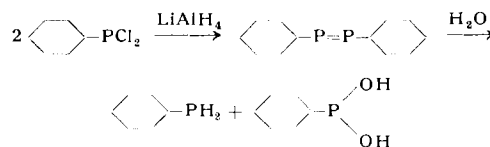
*) Gemeinsam mit *E. Jürgens*, *H. Schaefer* u. *H. G. Wippel*. Hierüber wird ausführlich an anderer Stelle berichtet.

V. Darstellung der Phosphine

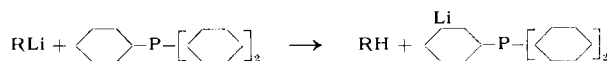
Die Sonderstellung der Phosphine erfordert ganz andere Verfahren zur Darstellung als bei den entsprechenden Aminen. Reduktive Methoden — analog der Reduktion der Nitro-Verbindungen — sind meist nicht gangbar. Neuerdings erwies sich Lithium-Aluminiumhydrid, wie eigene, bisher unveröffentlichte Arbeiten zeigen, zur Reduktion von Phosphor-Sauerstoff-Bindungen geeignet⁶⁶⁾. So gelang z. B. die bisher nicht verwirklichte Reduktion von Phosphinoxiden zu Phosphinen, sowie die Reduktion von Phosphonigsäureestern, die in guter Ausbeute zu anderweitig nur sehr schwer zugänglichen gemischt-substituierten sekundären Phosphinen führt:



Auch Phosphinhalogenide sind der Reduktion mit Lithium-Aluminiumhydrid zugänglich⁶⁶⁾, z. B.:



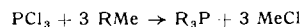
Die Oxydierbarkeit der Phosphine macht bei aromatischen Derivaten die üblichen Substitutionsreaktionen wie Halogenierung, Nitrierung und Sulfurierung unmöglich. So liefert etwa Triphenylphosphin bei der Nitrierung Trinitrotriphenyl-phosphinoxid⁶⁷⁾, bei der Halogenierung Phosphindihalogenide²⁹⁾, die sich nicht in kernhalogenierte Phosphine umlagern lassen. Für Substitutionen sind daher nur nichtoxydierende Reagentien brauchbar. Das einzige verwirklichte Beispiel dieser Art ist die Metallierung, die (wie bei den tertiären Aminen) in m-Stellung stattfindet⁶⁸⁾.



Zur präparativen Herstellung von tertiären Phosphinen dienen vorwiegend Austauschreaktionen. Gegen Alkyl- bzw. Aryl-Reste lassen sich an Phosphor gebundenes Halogen, Wasserstoff und Alkalimetall austauschen.

A. Austausch von phosphorständigem Halogen

Phosphorständiges Halogen wird mit Hilfe metallorganischer Verbindungen gegen Aryl oder Alkyl-Reste ausgetauscht.



Die Standardmethode zur Darstellung tertiärer Phosphine mit drei gleichen Liganden ist die Umsetzung von Phosphor-trichlorid bzw. -bromid mit Grignard-Verbindungen im Überschuß⁶⁹⁾. Während die Ausbeuten in der aromatischen Reihe meist sehr gut sind, lassen sie in der aliphatischen, insbes. bei verzweigten Seitenketten, häufig zu wünschen übrig. Die Anwendung von Organozink-Verbindungen bietet keinen Vorteil; hingegen haben sich Organolithium-Verbindungen verschiedentlich bewährt⁷⁰⁾.

Die der *Wurtz*-schen Reaktion analoge Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Halogen-Kohlenwasserstoffen und

⁶⁶⁾ Hierzu wurden wir durch eine Diskussionsbemerkung von *H. Stetter* angeregt.

⁶⁷⁾ *Th. Weil*, *B. Brijis* u. *H. Erlenmeyer*, *Helv. chim. Acta* 35, 616 [1951]. *P. Beck*, Diplomarbeit Mainz 1956 (unveröffentl.).

⁶⁸⁾ *A. Michaelis* u. *H. v. Soden*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 17, 921 [1884].

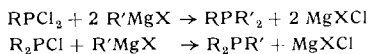
⁶⁹⁾ *H. Gilman* u. *G. E. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 824 [1945].

⁷⁰⁾ *H. Hibbert*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 31, 160 [1906]. *W. C. Davies* u. Mitarb., *J. chem. Soc. [London]* 1929, 33, 1262.

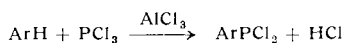
⁷¹⁾ *H. Gilman* u. *C. G. Stückwisch*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2844 [1941]. *B. N. Mikahailow* u. *N. F. Kucherowa*, *C. A.* 1951, 3343c; 1953, 5388g.

Natrium liefert in der aromatischen Reihe gute Ergebnisse⁷¹⁾: $3 \text{ ArCl} + 6 \text{ Na} + \text{PCl}_3 \rightarrow \text{Ar}_3\text{P} + 6 \text{ NaCl}$

Bei den genannten Methoden werden stets sämtliche an P gebundene Halogenatome ersetzt. Es ist also so nicht möglich, ausgehend von Phosphortrihalogeniden zu Phosphinen mit verschiedenen Liganden zu gelangen. Man erhält diese jedoch, wenn man Di- oder Monohalogenphosphine auf Grignard-Verbindungen einwirken läßt⁷²⁾:

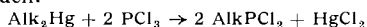


Die benötigten Dihalogenphosphine werden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phosphortrihalogeniden durch *Friedel-Crafts*-Reaktion erhalten⁷³⁾.

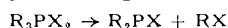


Bei verlängerter Einwirkungsdauer entstehen auch Monohalogenphosphine.

Die aliphatischen Halogenphosphine erhält man mit Hilfe von Dialkyl-Hg-Verbindungen⁷³⁾, welche im Gegensatz zu den Grignard-Verbindungen eine stufenweise Substitution erlauben. Mitunter können auch vorteilhaft Organo-Cadmium-Verbindungen⁷⁴⁾ oder Bleitetraäthyl verwendet werden.

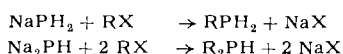


Monohalogenphosphine sind ferner durch thermische Spaltung der Phosphindihalogenide zu erhalten⁷⁵⁾.

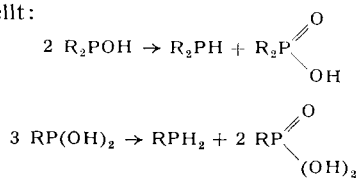


B. Austausch von Wasserstoff und Metall

Ein Austausch von Wasserstoff gegen Alkyl gelingt, wenn man Phosphoniumjodid mit Alkylhalogeniden und Zinkoxyd erhitzt. Man erhält hierbei ein Gemisch primärer, sekundärer und tertiärer Phosphine neben etwas Tetraalkylphosphoniumsalz⁷⁵⁾. Eindeutig verläuft die Reaktion mit Metallphosphiden, insbes. mit Na-Phosphiden. Der Substitutionsgrad ist hier durch die Zahl der P–Na-Bindungen bestimmt⁷⁶⁾.

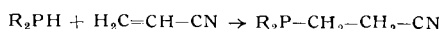


Mit Hilfe dieser Reaktion sind auch primäre und sekundäre Phosphine in leidlicher Ausbeute zugänglich. Meist wurden diese jedoch durch eine Disproportionierungsreaktion dargestellt:



C. Anlagerungsreaktionen

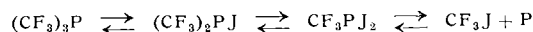
In neuester Zeit sind auch einige Anlagerungsreaktionen zur Darstellung von Phosphinen beschrieben worden. Nach *F. G. Mann* und *J. T. Millar* sind primäre und sekundäre Phosphine der Cyanoäthylierung zugänglich⁷⁷⁾.



Dieser Reaktionstyp ist auch auf andere Verbindungen mit aktivierter Doppelbindung, z. B. Acrylester, übertragbar⁷⁸⁾. Eine Anlagerung von Phosphorwasserstoff an nicht polarisierte olefinische Doppelbindungen findet unter Ein-

wirkung von UV-Licht statt und führt zu primären, sekundären und tertiären Phosphinen⁷⁹⁾.

Mit keiner der bisher erwähnten Reaktionen verwandt ist die bemerkenswerte Darstellung des Tristrifluormethylphosphins von *Bennet*, *Emmeleus* und *Haszledine*⁸⁰⁾. Beim Erhitzen von Trifluorjodmethan mit elementarem Phosphor stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



VI. Arbeitsvorschriften

a) Reduktion von Peroxyden³³⁾

Das organische Peroxyd wird in Äther, Petroläther oder Benzol gelöst und mit der Lösung des Phosphins versetzt. Schwer lösliche Peroxyd-Verbindungen können als Suspension umgesetzt werden. Bei Anwendung von Triäthylphosphin muß unter Luftausschluß gearbeitet werden. Die Umsetzung erfolgt in der Regel rasch und unter Wärmeentwicklung, nur Dialkylperoxyde erfordern energiereichere Bedingungen (20–30 h bei 80–100 °C). Das entstandene Triäthylphosphinoxid wird mit Wasser ausgeschüttelt. Triphenylphosphinoxid ist in Äther und Petroläther in der Kälte ziemlich schwer löslich und wird durch Abfiltrieren weitgehend entfernt. Nicht umgesetztes Triäthylphosphin kann durch Einleiten von trockener Luft leicht in Triäthylphosphinoxid überführt werden. Überschüssiges Triphenylphosphin wird vorteilhaft als schwer lösliches Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz abgetrennt. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der erwarteten Reaktionsprodukte.

1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthol³³⁾. 675 mg = 4 mMol kristallines Tetralinhydroperoxyd (Fp 56 °C) wurden mit 472 mg = 4 mMol Triäthylphosphin in Äther wie beschrieben umgesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleiben 585 mg 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthol zurück = 99 % Ausbeute, welches durch Destillation (Kp 138 °C/16 mm Hg) gereinigt wurde. $n_D = 1,5689$.

b) Reduktion von Ozoniden^{33, 36)}

Ozonide können nach den üblichen Verfahren hergestellt werden. Als Lösungsmittel hat sich besonders Äthylchlorid bewährt³⁶⁾. Es ist nicht erforderlich die Ozonide zu isolieren. Überschüssiges Ozon wird durch Durchleiten von Sauerstoff bei –70 °C entfernt. Danach läßt man die noch kalte Lösung des Ozonids zu einer Lösung der berechneten Menge Triphenylphosphin in Äther zufließen⁸¹⁾.

Die Reaktion geht sofort und unter Wärmeentwicklung vor sich. Dann destilliert man das Äthylchlorid ab. Die hinterbleibende ätherische Lösung wird abgekühlt und nach einigem Stehen vom ausgeschiedenen Phosphinoxid abfiltriert. Die Abscheidung kann durch Zusatz von Petroläther beschleunigt werden. Das Reduktionsprodukt befindet sich im Filtrat.

Dimethyleyclopentenoazonid³⁶⁾: 3,7 g (25,5 mMol) Dimethyleyclopenten-ozonid wurden in 10 cm³ Äther gelöst und in der Kälte eine Lösung von 6,7 g Triphenylphosphin in 20 cm³ Äther zugetropft. Dabei trat eine geringe Erwärmung ein. Das entstandene Phosphinoxid wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert. Die Fraktion 98–100 °C/14 mm Hg (3,0 g = 23,5 mMol) erstarrt beim Abkühlen (Fp 32–34 °C). Ausbeute an Heptandion 91 % d.Th.

c) Darstellung von Arylhydrazinen⁵⁰⁾

Man löst bzw. suspendiert die berechnete Menge Triphenylphosphin (2,5 Äquivalente) in Methanol oder Äthanol unter Zusatz von etwas Äther. Bei Zimmertemperatur wird die nach den üblichen Verfahren hergestellte alkoholische Diazoniumsalz-Lösung in Anteilen zugesetzt und jeweils solange kräftig geschüttelt, bis die Rotfärbung verschwunden ist oder sich zumindest stark aufgehellt hat. Dann läßt man die klare, fast farblose Lösung 2 h stehen, destilliert den Alkohol möglichst vollständig ab und entfernt letzte Spuren davon durch Wasserdampfdestillation. Im Kolben scheidet sich ein Öl ab, das bisweilen sofort kristallisiert. Es besteht aus Phosphonium-Salz, Phosphinoxid und überschüssigem Triphenylphosphin. Nach dem Erkalten wird abdekantiert und der Rückstand mit Benzol digeriert, wobei Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid gelöst werden und das Phosphonium-Salz ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird in wenig Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Äther zur Kristallisation gebracht. Die Phosphonium-Salze lassen sich aus einem

⁷¹⁾ A. Michaelis u. A. Reese, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 1610 [1882].

A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 [1901].

⁷²⁾ Z. B. J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 [1906].

⁷³⁾ G. M. Kosolapoff, Org. Reactions Bd. VI, S. 297. B. Buchner u. L. B. Lockhart, J. Amer. chem. Soc. 73, 755 [1951].

⁷⁴⁾ R. B. Fox, ebenda 72, 4147 [1950].

⁷⁵⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 430, 605 [1871]. N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 718 [1942].

⁷⁶⁾ H. Albers u. W. Schuler, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 23 [1943].

⁷⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4453.

⁷⁸⁾ H. Hoffmann, Diss. Mainz 1956, (unveröffentl.).

⁷⁹⁾ A. R. Stilles, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 74, 3282 [1952].

⁸⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 1565.

⁸¹⁾ Statt Triphenylphosphin resp. Triäthylphosphin können auch die billigeren Phosphorigsäureester verwendet werden.

Gemisch Chloroform-Äther umkristallisieren. Die Kristallisationsneigung der Triphenylaryldiazyl-phosphoniumsalze ist mit Ausnahme der p-Alkoxy-Derivate gut; sie sind im kalten Wasser schwer löslich. Zur Überführung in Aryldiazine wird das Phosphonium-Salz in der 5-fachen Menge Alkohol mit dem gleichen Volumen etwa 5 n HCl versetzt und 5 h auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Zugabe von Wasser scheidet sich das Triphenylphosphinoxid ab. Das Hydrazin-Derivat bleibt in der wäßrigen Phase zurück und kann hieraus beim Eindampfen i.V. als Hydrochlorid in reiner Form gewonnen werden.

d) Darstellung von Aryltriphenyl-phosphoniumsalzen⁵¹⁾

Man arbeitet zweckmäßig in einem Dreihalskolben, den man mit KPG-Rührer oder Vibromischer, Gasableitungsrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich ausrüstet und in ein Eisbad stellt. Um den Verlauf der Umsetzung verfolgen zu können, mißt man den entstandenen Stickstoff. Die wäßrige Diazoniumsalz-Lösung wird nach den üblichen Methoden hergestellt und in den Dreihalskolben filtriert; eine Konzentration von etwa 0,2 Mol/l hat sich als günstig erwiesen. Der Diazo-Lösung setzt man pro l 30–50 g Natriumacetat (bezogen auf wasserfreies Salz) zu; falls die Lösung stark sauer war, wird vorher mit NaOH etwas abgestumpft. Sodann wird der Kolben verschlossen und durch den Tropftrichter anteilweise, nach Maßgabe der Gasentwicklung, eine dem Diazonium-Salz äquivalente Menge Triphenylphosphin in Essigester (Konzentration 1 Mol/l) zugesetzt. Die Umsetzung ist beendet, wenn nach Zusatz der erforderlichen Menge Triphenylphosphin keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die aufgefangene Gasmenge beträgt in der Regel 80–100 % des eingesetzten Diazo-Stickstoffs. Man trennt die wäßrige Schicht vom Essigester und schüttelt sie mehrmals mit Äther aus, wodurch ein Teil der färbenden Verunreinigungen entfernt wird. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung gestaltet sich je nach Anion verschieden.

Chloride: Zur Isolierung der Chloride wird die wäßrige Phase mit überschüssiger Salzsäure versetzt, etwas eingeeengt und mit Chloroform im Flüssigkeitsextraktor ausgezogen. Nach Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt das Phosphoniumchlorid.

Bromide: Triphenylphosphoniumbromid ist in kaltem Wasser nur mäßig löslich und scheidet sich daher bereits bei der Bildung ab.

Jodide: Die Phosphoniumjodide sind in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser mäßig löslich. Auf Zusatz von Natriumjodid zur wäßrigen Phase fallen sie weitgehend aus. Umkristallisiert werden sie aus Wasser oder wäßrigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle.

Perchlorate: Auch die Perchlorate sind in Wasser schwer löslich und fallen bei Zusatz von Perchlorsäure zu den wäßrigen Endlösungen nahezu quantitativ aus. Sie werden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Da sie beim Erhitzen detonieren, Vorsicht!

Die Ausbeuten an Phosphonium-Salzen liegen unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen bei 40–80 % d.Th.

Herstellung von Tetraaryl-phosphonium-Salzen nach der Sauerstoff-Methode⁵²⁾:

In einem Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitung vereinigt man eine etwa 1 n-Lösung von Triphenylphosphin mit einem vierfachen Überschuß 2 n ätherischer Arylmagnesiumbromid-Lösung und leitet unter Eiskühlung und kräftigem Rühren trockenen Sauerstoff über das Gemisch. Hierbei tritt sehr bald eine Abscheidung ein. Nach 2 h Einwirkungszeit ist die Reaktion beendet. Man gibt allmählich 2 n Salzsäure hinzu, bis sich 2 klare Schichten gebildet haben. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und durch Zugabe von überschüssigem Natriumjodid das Tetraarylphosphoniumjodid gefällt. Will man die allgemein leichter löslichen Bromide isolieren, so zersetzt man mit nur wenig 15proz. Bromwasserstoffsäure, läßt einige Zeit einwirken und filtriert dann von der kristallinen Abscheidung ab. Im Filtrat trennt man die wäßrige von der ätherischen Schicht und löst in der ersteren den Filtrerrückstand unter Erwärmen. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Tetraaryl-phosphoniumbromid ab.

Herstellung von Phosphonium-Salzen nach der Kobaltchlorid-Methode:

In einer Lösung von 0,05 Mol tert. Phosphin (auch aromatisch-aliphatische Phosphine können verwendet werden) und 0,1 Mol Arylhalogenid in 75 cm³ Äther suspendiert man 5 mMol wasserfreies Kobaltchlorid (hergestellt nach H. Hecht)⁵³⁾ und läßt unter Stickstoff 0,05 Mol einer 2 n ätherischen Phenylmagnesium-

bromidlösung⁵⁴⁾ zutropfen. Unter intensivem Rühren läßt man $\frac{1}{2}$ h reagieren und erhitzt anschließend 3 h zum Sieden. Zur Aufarbeitung setzt man etwa 100 cm³ 2 n HCl zu, filtriert und zieht den meist geringen Filtrerrückstand mit heißem Wasser aus. Im Filtrat trennt man die wäßrige Schicht ab und fällt durch Zugabe von Natriumjodid das Phosphonium-Salz aus. Dieses wird aus Alkohol-Wasser oder Wasser allein umkristallisiert. Ausbeuten um 50 % bezogen auf das Phosphin.

e) Herstellung aromatischer Phosphinimine⁵⁰⁾

Man löst 2,62 g Triphenylphosphin in 20 cm³ wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol und läßt 1,59 g Brom in 15 cm³ des gleichen Lösungsmittels unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eintropfen. Unter geringer Erwärmung fällt das schwach gelb gefärbte Triphenylphosphin-Brom-Addukt aus. Zu seiner Suspension gibt man 0,03 Mol wasserfreies Triäthylamin in 10 cm³ Lösungsmittel und läßt dann eine Lösung von 0,01 Mol des aromatischenamins zutropfen. Nötigenfalls kann auch das feingepulverte Amin nach und nach zugesetzt werden. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 10–15 min zum Sieden, läßt abkühlen und saugt vom Niederschlag ab. Dieser besteht in der Regel nur aus Aminhydrochlorid. Einige Phosphinimine (2,4-Dinitroanilin, Pikramid), die in den benutzten Lösungsmitteln schwer löslich sind, fallen auch hier an und können durch Auswaschen mit wenig Methanol vom Aminhydrochlorid befreit werden. Normalerweise befindet sich das Phosphininimin in der abfiltrierten Lösung und hinterbleibt beim Abdampfen des Lösungsmittels. Gereinigt wird es am besten durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd.

f) Einführung primärer Amino-Gruppen⁵⁵⁾

Die Azide können durch längeres Kochen der Halogen-Verbindung, die in absolutem Methanol gelöst wird, mit aktiviertem Natriumazid hergestellt werden. Ist das aliphatisch gebundene Halogen nicht beweglich genug, so geht man vorteilhaft von den Toluolsulfoestern der Alkohole aus, die in einem Aceton-Wassergemisch meist glatt mit Natriumazid reagieren. Zur Herstellung der Phosphinimine wird das Azid mit Triphenylphosphin in Benzol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung umgesetzt. Das nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibende Phosphininimin wird mit einer Mischung Eisessig/HBr (40 %) (1:1) zur Amino-Verbindung und Triphenylphosphinoxid verseift.

Phenylalanin: 44 g Benzyl-brom-malonsäurediäthylester werden in 100 cm³ absolutem Äthanol mit 15 g aktiviertem Natriumazid 15 h erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Ester ausgeäthert. Nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat erhält man den Benzylazidomalonester als orangefarbenes Öl, das nur noch Spuren von Halogen enthält. Ausbeute 38,2 g = 100 % der Theorie. 29,1 g desselben wurden in benzolischer Lösung mit 30 g Triphenylphosphin umgesetzt. Dabei scheiden sich die noch vorhandenen Reste an Bromester als quartäres Phosphonium-Salz ab und können entfernt werden (ca. 0,25 g). Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther bis zur Kristallisation versetzt. Nach einigem Stehen saugt man scharf ab und wäscht mit Äther nach. Der so erhaltene Triphenylphosphin-imino-benzyl-malonester wird 2 mal aus Benzol/Ligroin umkristallisiert (Fp 118 °C). Die Ausbeute an farbloser Substanz beträgt 31 g = 59 % d.Th.

Verseift wurde in einer Mischung von Eisessig/HBr (40 %) (1:1). Es wird solange erhitzt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit Benzol sich klar in beiden Phasen löst, was nach 3–5 h erreicht ist. Es werden 95 % d.Th. Phenylalaninhydrobromid erhalten.

Meinen Mitarbeitern an den — teilweise noch nicht publizierten — Experimentalarbeiten P. Beck, A. Groß, Hellmut Hoffmann, K. Klüpfel, W. Jurgeleit, E. Lingnau, H. Nickel, B. Nippe, H. Oediger, H. Schaefer, D. Schlüter, W. Spietschka, H. Stöhr, E. Veith und H. G. Wippel sowie Fräulein A. Meißner und Fräulein H. Meißner (Schreibarbeit) danke ich herzlich.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem „Fonds der Chemie“ unterstützt. Wir danken auch den Farbwerken Hoechst A.G., der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Farbenfabriken Bayer A.G. und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt für wirksame Förderung.

Eingegangen am 14. Mai 1956 [A 736]

⁵²⁾ J. Dodonow u. H. Medox, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 907 [1928].
⁵³⁾ H. Hecht, Z. anorg. Chemie 259, 51 [1947].

⁵⁴⁾ In das Phosphonium-Salz tritt nicht der Aryl-Rest der Grignard-Verbindung, sondern der des Arylhalogenids ein.