

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
68. Jahrgang · Nr. 15 · Seite 473–504 · 7. August 1956
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

Präparative und analytische Bedeutung tertiärer Phosphine und verwandter Verbindungen

Phosphor-organische Verbindungen VI¹⁾

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 Elektronendubletts 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 vinylogen Dicarbonyl-Verbindungen
- e) Addukte mit Acetylen-1,2-Dicarbonyl-Verbindungen
- f) Die anionotrope Polymerisationsauslösung bei Olefinen
- g) Addukte mit Triphenylmethan-Farbstoffen
- h) Addukte mit Triphenylmethan-Farbstoffen

II. Phosphine als selektive Reduktionsmittel

- A. Direkte Addition von O, S, Se und Halogenen
- B. Spaltung der Phosphoniumhydroxyde und reduktive Enthalogenierung

- C. Reduktion organischer Peroxyde und Disulfide
 - a) Alkyl-, Alkenyl- und Oxy-alkyl-hydroperoxyde
 - b) Dialkylperoxyde und Endoperoxyde
 - c) Ozonide
 - d) Diaethylperoxyde
 - e) Der Reaktionsmechanismus
 - f) Disulfide

- D. Desoxydation von Systemen mit N—O-, J—O- und C—O-Bindungen
 - a) Stiekoxyde
 - b) Aminoxyde
 - c) Aldonitron

- d) Azoxy-Verbindungen
- e) Nitroso-Verbindungen
- f) Jodoso-Verbindungen
- g) Äthyleuoxyde
- h) Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd zu o,o'-Dinitrohydrobenzoin

E. Desoxydation von Systemen mit S—O-Bindungen

- a) aromatische Sulfohalogenide
 - b) Benzolsulfonsäure-thiophenoester
 - c) Diphenyldisulfon
 - d) Arylsulfinsäuren
 - e) Sulfoxide 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⁾.

¹⁾ Die bisherige Untersuchungsreihe: „Tertiäre Phosphine“ wird in „Phosphor-organische Verbindungen“ umbenannt.

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

$(C_6H_5)_3N$	0,26 D
$(C_6H_5)_3P$	1,45 D
$(C_6H_5)_3As$	1,07 D
$(C_6H_5)_3Sb$	0,57 D
$(C_6H_5)_3Bi$	0 D

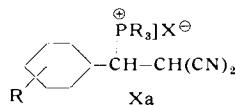
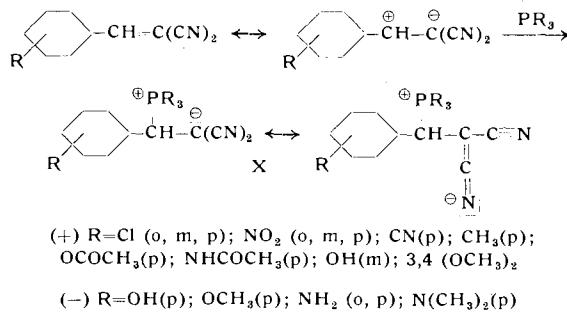
Tabelle 1

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⁾.

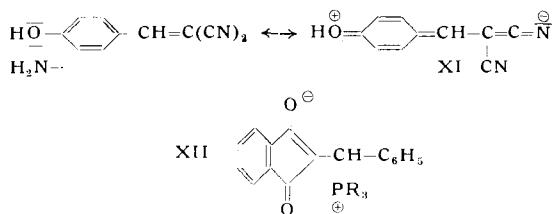
²⁾ W. C. Davies u. W. P. G. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1934, 1599.

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 Benzalmalondinitril, substituierte Benzalcyanoessigester und substituierte Benzalmalonester lagern mit abnehmender Tendenz Triäthylphosphin an¹⁶⁾.



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.

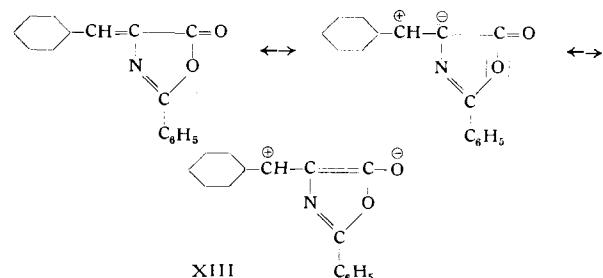
Keine Addukte gaben: α - β -ungesättigte Sulfone, z. B. β -Tolyl- ω -styrylsulfon, Zimtsäureester, Zimtsäurenitril, Chalkone, Benzalhydantoin und α -Benzal- γ -phenyl-erotonsäurelacton, Dibenzal-

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

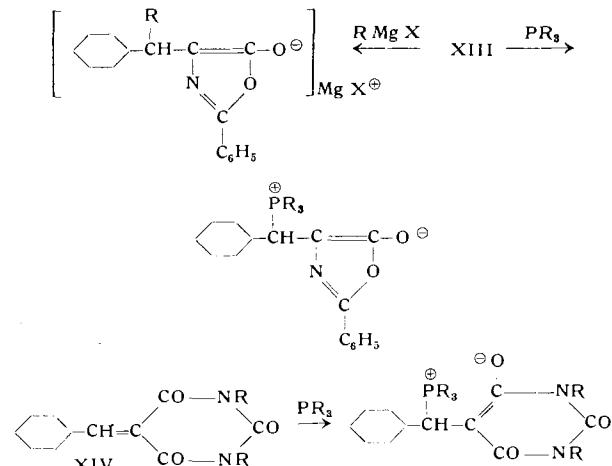
d) Adduktbildung unter „Aromatisierung“

a) Mit Azlactonen¹⁶⁾

C-C-Doppelbindungen in Azlactonen und Benzalbarbitursäuren verhalten sich „anomali“ 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 Carbenat-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 „ausleih“t. 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)}.

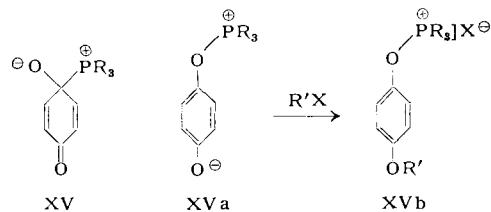
β) Addukte mit Chinonen und Chinon-Derivaten

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

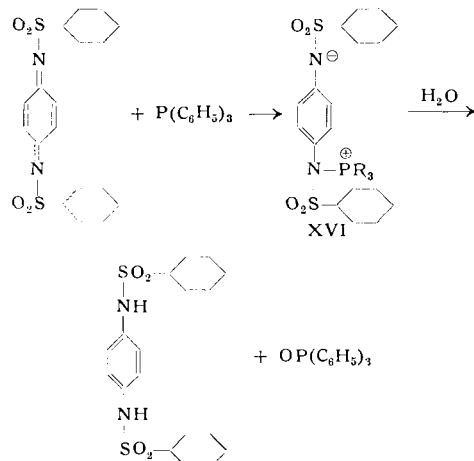
¹⁷⁾ L. Horner u. H. Schwahn, ebenda 591, 99 [1955]; vgl. a. H. Beck, Dissertation Mainz 1956.

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

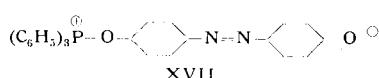
Daher überrascht es nicht, daß p-, aber auch o-Chinone und schließlich auch andere α - β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen als Additionspartner fungieren können. Wie *W. C. Davies* und *P. W. Walters*¹²⁾ fanden, erhält man aus p-Chinon und Triäthylphosphin ein unbeständiges 1:1-Addukt, dem sie die 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 Chinhidron-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

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

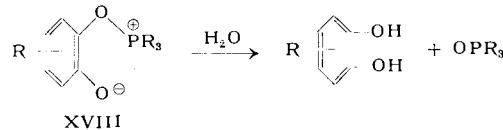
²⁰⁾ A. Schönberg u. A. F. A. Ismail, J. chem. Soc. [London] 1940, 1374.

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].

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

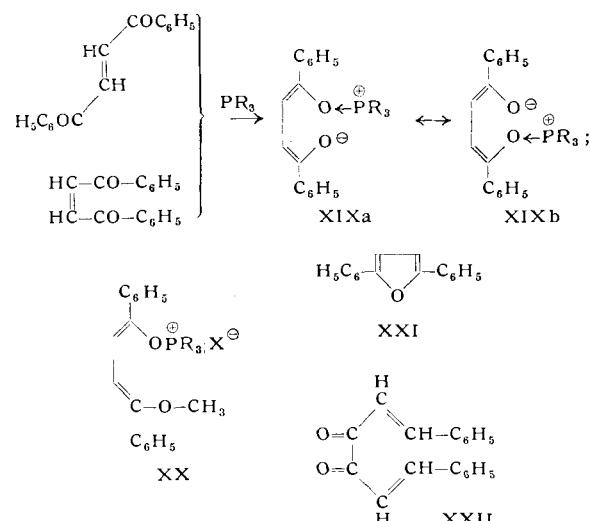


Die Halbalkylierung mit Alkylhalogenid nach Schönberg¹⁹⁾ zu Guajakol gelang beim Addukt mit Tetrachlor-o-chinon nicht.

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

γ) Addukte mit vinylogen Dicarbonyl-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.



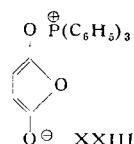
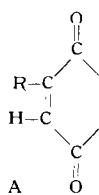
In weiterer Analogie zu p-Chinon addiert XIX 1 Mol Methyljodid (XX) und zerfällt in Gegenwart von Feuchtigkeit über ein isolierbares Hydrat in Dibenzoyläthan und Triphenylphosphinoxyd. XX wandelt sich bei der alkalischen Hydrolyse in 2,5-Diphenyl-furan XXI um^{16, 21)}.

Auch für o-Chinone lassen sich entsprechende Modelle finden. Im Dibenzylidendiacyl XXII von *W. Schlenk*²⁴⁾ nehmen Carbonyl- und Doppelbindungsfunktion die zu o-Chinonen analoge Lage ein. Eine Wechselwirkung der Modellsubstanz 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. Ismail*²⁰⁾ 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].

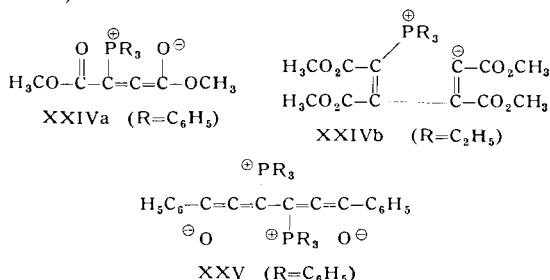
hoher Verdünnung unter Rotorange-Färbung reagieren. Die Farbreaktion dürfte für das Strukturelement A spezifisch sein:



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)}

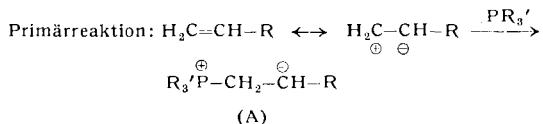
Grundsätzlich ähnlich wie mit olefinischen Komponenten, aber komplizierter reagieren tertiäre Phosphine mit geeignet substituierten Acetylen-Verbindungen. Acetylendicarbonäure-dimethylester gibt mit Triphenylphosphin ein Addukt 1:1, für das wir Formel XXIVa, mit Triäthylphosphin ein Addukt 2:1, für das 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 Phosphinoxyd 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⁾

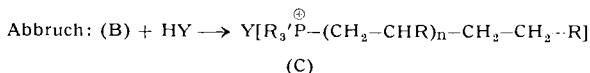
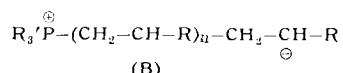
Bei einseitiger Verknüpfung des Äthylens mit elektrophilen Substituenten ($R = CN, COCH_3, CHO, CO_2R$) bildet sich wohl primär ein 1:1 Addukt, das jedoch nicht ausreichend innermolekular stabilisiert ist, sondern unter vorausgehender Polarisation weitere Olefin-Moleküle anlagert. Ein Kettenabbruch findet durch Absättigen der polaren Enden durch polar aufspaltbare Stoffe wie Wasser, statt. Dies, sowie die Unempfindlichkeit der Polymerisation gegen O_2 und der noch lebhafte Umsatz bei $-70^\circ C$ schließen einen radikalischen Reaktionsverlauf aus. Poly-acrylnitril, schoßend 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. Jurgelait u. K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. 591, 108 [1955].

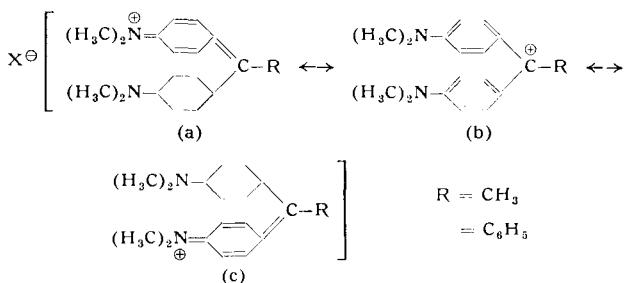
Wachstums-Reaktion: $A + nCH_2=CH-R \rightarrow$



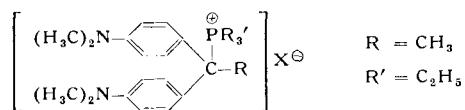
ω -Nitrostyrol und Derivate geben mit Triäthylphosphin ebenfalls kurzkettige Polymere.

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 Anionenbildner 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 ($R = CH_3$):



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 Pseudo-Halogene²⁹⁾, die wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit neuerdings präparativ angewendet werden³⁰⁾.

B. Spaltung der Phosphoniumhydroxyde und reduktive Enthalogenierung

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.).

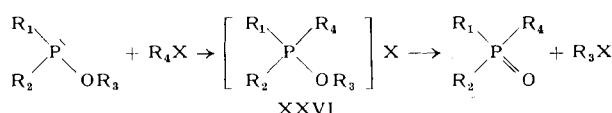
²⁸⁾ E. Weitz, diese Ztschr. 66, 658 [1954].

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

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

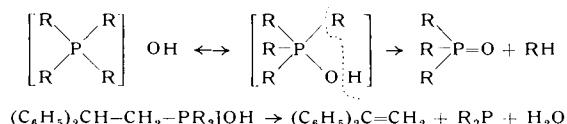
³¹⁾ G. M. Kosolapoff: Organophosphorous Compounds N. Y. 1950.

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

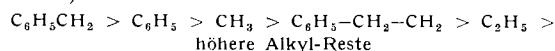


Aus dem Phosphoniumsalz-artigen Zwischenprodukt (XXVI) löst sich der an den Sauerstoff gebundene Rest R_3 kationoid ab und tritt mit dem Anion zusammen.

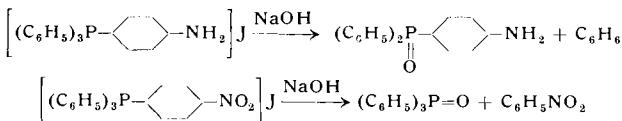
Der *Michaelis-Arbusow*-Reaktion steht die thermische Zersetzung der Phosphoniumhydroxyde nahe, die bezeichnenderweise völlig anders verläuft als die der entsprechenden Ammoniumhydroxyde³²⁾.



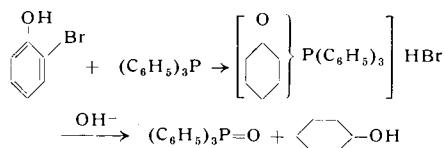
Zersetzung in Phosphin, Olefin und Wasser, analog dem *Hofmannschen* Abbau, findet nur bei starker Aktivierung der β -Stellung statt, sonst werden ausschließlich Phosphinoxid und Kohlenwasserstoff gebildet³²⁾. Nach *Ingold* wird eine Zwischenverbindung mit pentakovalentem Phosphor gebildet, aus welcher der am stärksten anionoide Rest zusammen mit dem aus der OH-Gruppe stammenden Proton austritt. Stehen verschiedene Reste am Phosphor, so werden diese in annähernd folgender Reihenfolge abgespalten³²⁾:



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



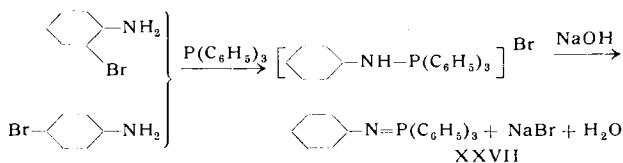
Praktisch lässt sich diese Reaktion zur Enthalogenierung von Phenolen anwenden. Während Arylhalogenide im allgemeinen erst durch *Friedel-Crafts*-Katalysatoren Phosphonium-Salze bilden, sind o- und p-Halogenphenole bemerkenswert reaktionsfähig. Zwischen 100 und 200 °C bilden z. B. o- und p-Bromphenol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



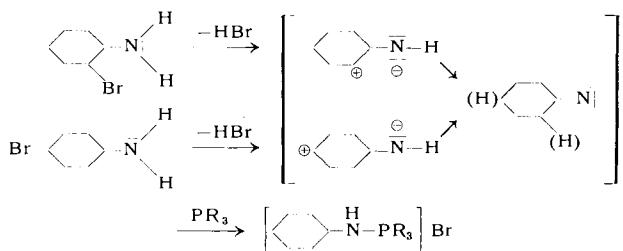
Theoretisch interessant ist die Umsetzung von o- bzw. p-Bromanilin mit Triphenylphosphin, bei der unabhängig von der ursprünglichen Stellung des Halogens Phenylphos-

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

phinimin XXVII entsteht, das sich leicht zum enthalogenierten Amin verseifen lässt²²⁾:



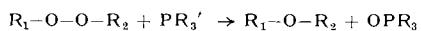
Vielleicht treten beide Verbindungen über ein gemeinsames Zwischenprodukt erst sekundär mit dem tertiären Phosphin in Beziehung. Dafür spricht das Verhalten von Triphenyl-p-aminophenyl-phosphoniumjodid, welches sich bei der Hydrolyse völlig anders verhält und nicht in XXVII umlagern lässt²²⁾.



Auch die Enthalogenierung 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)
Alkyl-hydroperoxyden	→ Alkohole
Ungesättigt. Hydroperoxyden	→ ungesättigte Alkohole
Dialkyl-peroxyden	→ Äther
Oxyalkyl-hydroperoxyden	→ Aldehyde
Di-oxyalkyl-hydroperoxyden	→ Ketone
Persäuren	→ Säuren
Persäureester	→ Ester
Diacyl-peroxyden	→ Säureanhydride
Endo-peroxyden	→ Oxo-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 Oxyalkyl-hydroperoxyde

Zu den entsprechenden Alkoholen reagieren bereits bei Zimmertemperatur: Cumol-hydroperoxyd (Ausbeute 88%), Butyl-hydroperoxyd (90%), Tetralin-hydroperoxyd (99%), Tetrahydrofuran-hydroperoxyd (90%), Diäthyläther-hydroperoxyd, Triphenylmethyl-hydroperoxyd (98%), Cyclohexen-hydroperoxyd (71%) und α -Oxyalkyl-hydroperoxyd (100%).

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-oxybenzoësäure	150	2-Jod-p-oxybenzoësäure	80
p-Bromphenol	200		90	o-Bromanilin	200	Tetraphenyl-	75
α -Brom- β -naphthol . . .	90	β -Naphthol	97	p-Bromanilin	200	phosphinimin	77
2,6-Dijod-p-kresol . . .	150	2-Jod-p-Kresol	80				

Tabelle 2

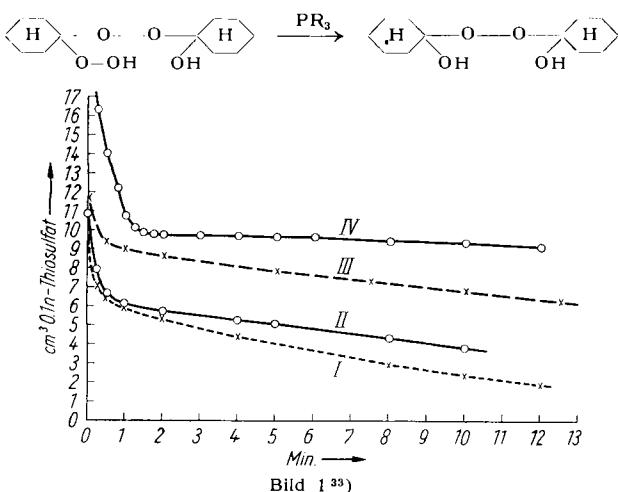
Lösungsmittel z. B. Äther können so durch einfaches Abdestillieren über einer ausreichend großen Menge Triphenylphosphin Peroxyd frei gemacht werden. Die olefinische Doppelbindung wird durch tertiäre Phosphine nicht angegriffen.

b) Dialkyl-peroxyde und Endo-peroxyde

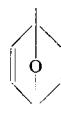
Diäthyl-peroxyd gibt mit Triäthylphosphin bei 80 °C Diäthyläther, diteriares Butyl-peroxyd bei 110–120 °C mit Triphenylphosphin den diteriaren Butyläther; hingegen sind Triphenylmethyl-peroxyd, sowie 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclopentan und 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclohexan sowohl gegen Triäthylphosphin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

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

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



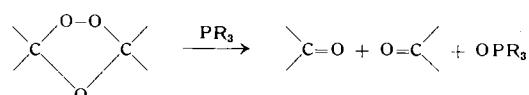
I Cumol-hydroperoxyd + Triphenylphosphin; II Tetrahydrofuran-peroxyd + Triphenylphosphin; III Benzoyl-peroxyd + Triphenylphosphin; IV „Anon“-peroxyd + Triphenylphosphin. Alle Komponenten jeweils 0,01 Mol in Äther



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 Dicarbonyl-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-butin (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.).

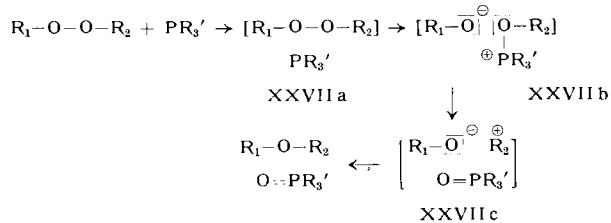
d) Diacyl-peroxyde

Gut gereinigte Diacyl-peroxyde^{37, 38)} reagieren mit tertiären Phosphinen schnell, in guter Ausbeute und hoher Reinheit, zum Säureanhydrid und Phosphinoxyd. 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%), Benzoyl-phenacetyl-peroxyd (98%), Terephthalsäure-monomethyl-ester-peroxyd (54%), N-Benzoyl- α -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 Chemismus. Nach J. L. Leffler³⁸⁾ wird jedoch durch Einbau von H_3CO bzw. NO_2 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⁾.

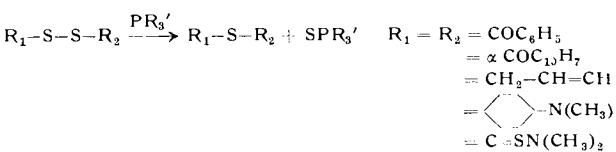
Für die Deutung der Reaktion ist a) die stark polarisierende Wirkung tertiärer Phosphine und b) deren besondere Affinität zum Sauerstoff wesentlich.



Innerhalb des Primärverbandes XXVIIa bewirken diese beiden Faktoren schließlich die polare Aufspaltung über XXVIIb⁴⁰⁾ und XXVIIc zum Phosphinoxyd und der sauerstoffärmeren Verbindung $\text{R}_1\text{O}-\text{R}_2$. 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, Dibenzhydryl-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 Triphenyl-stibin und -Bismutin zum isolierbaren Dibenzot³⁷⁾, analog XXVIIb.

⁴¹⁾ Chem. Ber. 88, 1659 [1956].

⁴²⁾ A. Schöniger 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 Dibenzoylcystin, 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 Dibenzoyldisulfid, von ca. 3000 Jahren⁴⁶⁾.

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

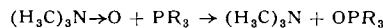
Die Tendenz der tertiären Phosphine in den 5wertigen Phosphinoxyd-Zustand überzugehen, lässt sich zur Ablösung locker gebundener O-Atome in anderen Substrat-Molekülen ausnutzen.

a) Stickoxyde

Distickstoffoxyd lässt sich nach H. Staudinger und E. Hauser⁴⁷⁾ bei 127 °C mit Triäthylphosphin zu Stickstoff reduzieren. Stickstoffdioxyd wird bei Zimmertemperatur quantitativ in Stickoxyd und Triphenylphosphinoxyd umgewandelt³³⁾.

b) Aminoxyde³⁶⁾

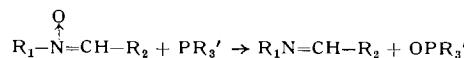
Trimethylaminoxyd gibt in siedendem Eisessig seinen Sauerstoff praktisch quantitativ an Triphenylphosphin ab.



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) Aldonitronne

Aldonitronne³⁶⁾, die semipolar gebundenen Sauerstoff enthalten, sind ebenfalls der Reduktion mit tertiärem Phosphin zugänglich. Es entstehen die entsprechenden Schiffschen 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 Azo-benzol überführen.

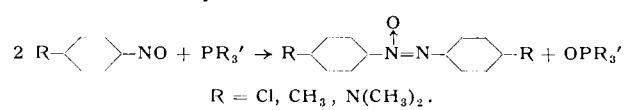
Aromatische Nitro-Verbindungen, die ebenfalls polar gebundenen Sauerstoff enthalten und deshalb mit tertiären Phosphinen reagieren sollten, zeigen mit tertiären Phosphinen nur kräftige Farbvertiefung. Nitrobenzol bildet jedoch weder ein isolierbares Addukt, noch wird es reduziert. 2,4,6-Trinitroanisol 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.

⁴⁵⁾ W. Jurgeleit, Dissertation Frankfurt/M. 1954 (unveröffentl.).
⁴⁶⁾ J. W. Breitenbach, Mh. Chem. 84, 820 [1953].

⁴⁷⁾ Helv. chim. Acta 4, 861 [1921].

e) Nitroso-Verbindungen

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



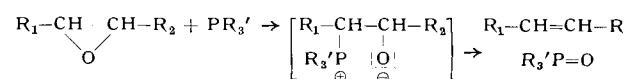
Aus Nitrosobenzol entsteht unter -10 °C eine amorphe, phosphorhaltige, braune Verbindung. N-Nitroso-Verbindungen sind auch gegen Triäthylphosphin indifferent.

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

Jodosobenzol gibt an Triphenylphosphin spontan und quantitativ seinen Sauerstoff ab.

g) Äthyleneoxyde

Äthyleneoxyd-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.

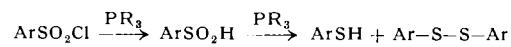
h) Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd zu o,o'-Dinitrohydrobenzoin^{16, 21)}

o-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich in wäßrigem Äther mit Triäthylphosphin zu einem farblos kristallisierenden Addukt 1:1, das beim Erwärmen in Methanol unter Zufügung 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-Phthalodialdehyd und o-Nitrobenzonitril dagegen nicht.

E. Desoxydation von Systemen mit S—O-Bindungen¹⁹⁾

a) Aromatische Sulfohalogenide¹⁹⁾

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

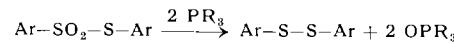


Auch hier entsteht ein labiles, sehr hygrokopisches Addukt, welches sich in Petroläther als Lösungsmittel isolieren lässt.

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

b) Benzolsulfonsäure-thiophenoester

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



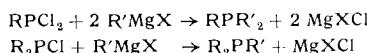
c) Diphenyldisulfon

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

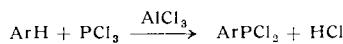
⁴⁸⁾ K. Klüpfel, Dissertation Mainz 1954 (unveröffentl.).

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:

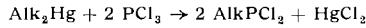


Die benötigten Dihalogenphosphine werden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phosphortrihalogeniden durch Friedel-Crafts-Reaktion erhalten⁷³).



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.

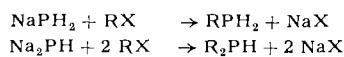


Monohalogenphosphine sind ferner durch thermische Spaltung der Phosphindihalogenide zu erhalten⁷³.

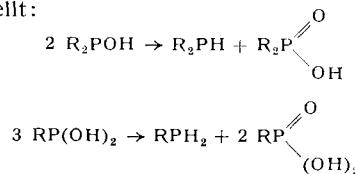


B. Austausch von Wasserstoff und Metall

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).

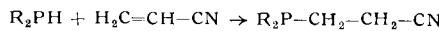


Mit Hilfe dieser Reaktion sind auch primäre und sekundäre Phosphine in leidlicher Ausbeute zugänglich. Meist wurden diese jedoch durch eine Disproportionierungsreaktion dargestellt:



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-

⁷¹) A. Michaelis u. A. Reese, Ber. dtsch. 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. Hoffmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 430, 605 [1871]. N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 718 [1942].

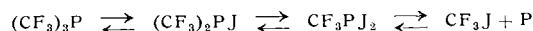
⁷⁶) H. Albers u. W. Schuler, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 [1943].

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

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

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 Trifluoromethylphosphins von Bennet, Emmeleus und Haszledine⁸⁰). Beim Erhitzen von Trifluorjodmethan mit elementarem Phosphor stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



VI. Arbeitsvorschriften

a) Reduktion von Peroxyden⁸³

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 Luftauschluß gearbeitet werden. Die Umsetzung erfolgt in der Regel rasch und unter Wärmeentwicklung, nur Dialkylperoxyde erfordern energischere Bedingungen (20–30 h bei 80–100 °C). Das entstandene Triäthylphosphinoxid wird mit Wasser ausgesehüttet. 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-naphthol⁸³). 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^{83, 86}

Ozonide können nach den üblichen Verfahren hergestellt werden. Als Lösungsmittel hat sich besonders Äthylchlorid bewährt⁸⁶) 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 zufießen⁸¹).

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.

Dimethyleyclopentenozonid⁸⁶): 3,7 g (25,5 mMol) Dimethyleyclopentenozonid 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 Arylhydrazinen⁸⁰)

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 schleidet 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

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 umkristallisiert. Die Kristallisationsneigung der Triphenylarylhydrazyl-phosphoniumsalze ist mit Ausnahme der p-Alkoxy-Derivate gut; sie sind im kalten Wasser schwer löslich. Zur Überführung in Arylhydrazine wird das Phosphonium-Salz in der 5-fachen Menge Alkohol mit dem gleichen Volumen etwa 5n 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 130–50 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 eingeengt und mit Chloroform im Flüssigkeitsextraktor ausgezogen. Nach Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Phosphoniumchlorid.

Bromide: Tetraphenylphosphoniumbromid 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, Rückflußkübler und Gaseinleitung vereinigt man eine etwa 1 n-Lösung von Triphenylphosphin mit einem vierfachen Überschuß 2n ätherischer Arylmagnesiumbromid-Lösung und leitet unter Eiskühlung und kräftigem Rühren trockenem 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 versetzt man mit nur wenig 15 proz. 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 Filterrückstand unter Erwärmen. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Tetraaryl-phosphoniumbromid ab.

Herstellung von Phosphonium-Salzen nach der Kobalchlorid-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 Kobalchlorid (hergestellt nach H. Hecht)⁵³⁾ und läßt unter Stickstoff 0,05 Mol einer 2 n ätherischen Phenylmagnesium-

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

bromidlösung⁵⁴⁾ zutropfen. Unter intensivem Rühren läßt man 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 Filterrückstand 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 Phosphinimine⁵⁵⁾

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 Röhren und Feuchtigkeitsauschluß 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 aromatischen Amins 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 Phosphinimin in der abfiltrierten Lösung und hinterbleibt beim Abdampfen des Lösungsmittels. Gereinigt wird es am besten durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd.

f) Einführung primärer Amino-Gruppen⁵⁶⁾

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 Natrium-azid 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 Phosphinimin wird mit einer Mischung Eisessig/HBr (40 %) (1:1) zur Amino-Verbindung und Triphenylphosphinoxid versetzt.

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 Halogenen 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 einem 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 (Schrebarbeit) 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 Soda-fabrik, den Farbenfabriken Bayer A.G. und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt für wirksame Förderung.

Eingegangen am 14. Mai 1956 [A 736]

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