

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 94¹ UBER DEN EINFLUSS DES POTENTIALS AUF DIE PRODUKTZUSAMMEN-SETZUNG BEI DER KATHODISCHEN SPALTUNG VON DIMETHYLDIPHENYL-PHOSPHONIUMBROMID UND DIE KONSEQUENZEN FÜR DEN REAKTIONSMECHANISMUS

Elizabeth A. H. Hall^a, Leopold Horner^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Hall, Elizabeth A. H. and Horner, Leopold(1980) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 94¹ UBER DEN EINFLUSS DES POTENTIALS AUF DIE PRODUKTZUSAMMEN-SETZUNG BEI DER KATHODISCHEN SPALTUNG VON DIMETHYLDIPHENYL-PHOSPHONIUMBROMID UND DIE KONSEQUENZEN FÜR DEN REAKTIONSMECHANISMUS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 9: 2, 231 – 233

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078245

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078245>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 94¹ ÜBER DEN EINFLUSS DES POTENTIALS AUF DIE PRODUKTZUSAMMENSETZUNG BEI DER KATHODISCHEN SPALTUNG VON DIMETHYLDIPHENYL-PHOSPHONIUMBROMID UND DIE KONSEQUENZEN FÜR DEN REAKTIONSMECHANISMUS

ELIZABETH A. H. HALL und LEOPOLD HORNER†

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 18-20, D 6500 Mainz.

(Received April 14, 1980)

Anknüpfend an frühere Untersuchungen² haben wir am Beispiel der kathodischen Spaltung des Dimethyl-diphenylphosphoniumbromids den Einfluss des Potentials auf das Produktverhältnis: $\text{Ph}_2\text{PMe}/\text{PhPMe}_2$ studiert. Unter Einbeziehung einiger Energieparameter wird ein Reaktionsmechanismus vorgestellt, der mit den experimentellen Befunden in Übereinstimmung steht.

Following on from an earlier investigation,² we studied the influence of potential on the product ratio $\text{Ph}_2\text{PMe}/\text{PhPMe}_2$, in the cathodic reduction of dimethyl-diphenylphosphoniumbromide.

A reaction mechanism is proposed by consideration of energy parameters, which is in good agreement with the preparative results.

Die kathodische Spaltung quartärer Phosphoniumsalze, deren präparative Bedeutung 1961 in unserem Arbeitskreis erstmalig erkannt worden war,² ist in der Zwischenzeit wiederholt Gegenstand vielfältiger Untersuchungen gewesen.³

1977 haben wir am Beispiel des Methyl-triphenylphosphoniumsalzes folgende Zusammenhänge festgestellt:⁴

1) Mit zunehmend negativerem *Potential* nimmt bei konstanter Temperatur das Verhältnis: $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_2\text{PMe}$ ab (die Abspaltung von Phenyl wird begünstigt)

2) Mit steigender *Temperatur* (60°C) und konstantem Potential wird die bevorzugte Abspaltung der Methylgruppe beobachtet, d.h. das Verhältnis: $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_2\text{PMe}$ nimmt zu.

3) Zugabe von *Essigsäure* zum Katholyten macht Ph_2PMe zum Hauptprodukt ($\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_2\text{PMe}$ wird 1:50 bis 1:10) d.h. die Phenylgruppe wird bevorzugt abgespalten.

4) Die Natur des *Leitsalzes* beeinflusst das Verhältnis: $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_2\text{PMe}$ nur wenig.

5) In Wasser als *Lösungsmittel* wird unter gleichen Bedingungen (20°C, Hg als Kathode) die Phenylgruppe relativ leichter abgespalten (Faktor ca. 10) als in Methanol (Faktor ca. 3).

6) An *Blei als Kathode* ist der Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel ungleich geringer als an einer Quecksilberkathode.

7) Die Art des *Elektrodenmaterials* hat einen deutlichen Einfluß auf das Spaltungsverhältnis: $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_2\text{PMe}$. Es liegt für Quecksilber und Zinn bei ca. 1:3, bei Blei und Cadmium bei ca. 1:9.

8) Bei der *cyclischen Voltammetrie* von Phosphoniumsalzen (aber auch Sulfonium- und Arsoniumsalzen) an Quecksilber werden beim Rücklauf zu positiven Potentialen sogenannte "inverted peaks" beobachtet, deren Analyse wichtige Elektrodenprozesse vermittelt.⁵

(Tabelle).

Am Beispiel der kathodischen Spaltung des Dimethyl-diphenylphosphoniumbromids in Methanol und Acetonitril haben wir jetzt zeigen können, daß die unter 1 bis 6 und 8 beschriebenen Beobachtungen sich am einfachsten erklären lassen, wenn man für die nach Elektronenübergang

† Herrn Dr. Otto Isler-Stickelberger als Anerkennung seiner bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der Carotinoidchemie und deren Übertragung in die Technik zum 70. Geburtstag gewidmet.

TABELLE I

Abhängigkeit der Selektivität der kathodischen Spaltung von Dimethyl-diphenylphosphoniumbromid an einer Quecksilberkathode bei 20°C vom Potential

Potential (V gegen SCE)	Relative Ausbeuten % PhPMe ₂	Relative Ausbeuten % Ph ₂ PMe
-2.0	41	61
-2.1	54	46
-2.2	72	28
-2.3	63	37
-2.4	68	32
-2.5	65	35

austretenden radikalischen oder anionischen Fragmente folgende Energieparameter zu Grunde legt:

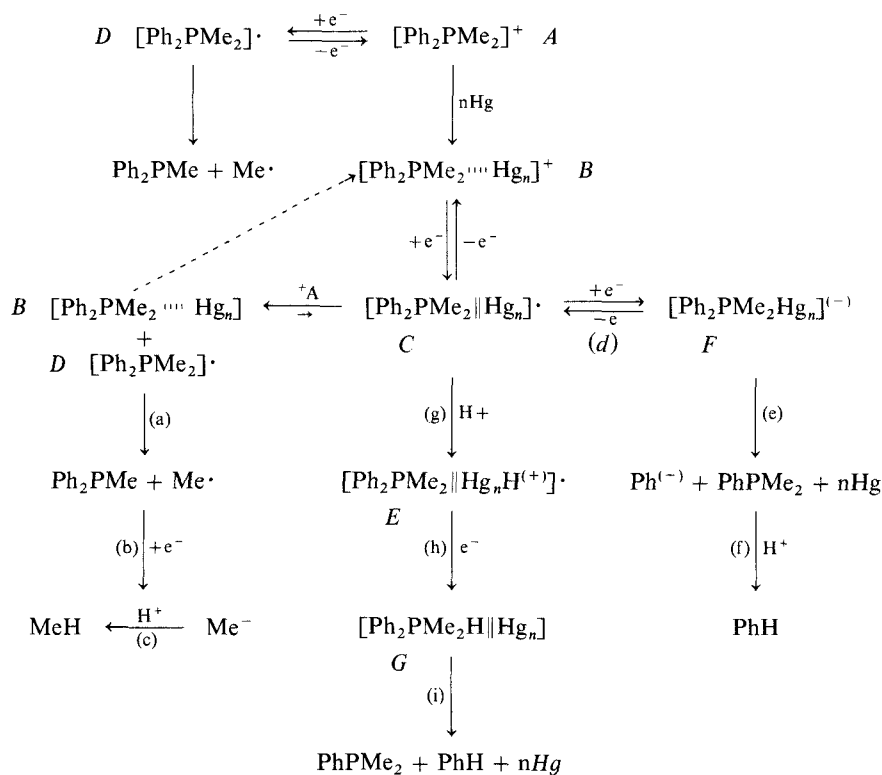
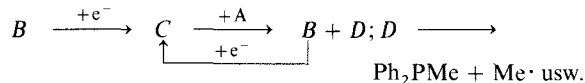
Die Überführung von Methan (Ethan) in das Methyl-(Ethyl)-radikal erfordert 104 (98) kcal/mol.⁶ Bei der Homolyse von Benzol werden 112 kcal/mol benötigt. *Aber:* Benzol hat einen pK_a -Wert von 37, Methan (und Ethan) einen solchen von 40 (bzw. 42).⁷

Für das entladene Dimethyl-diphenylphospho-

niumkation bedeutet dies, daß aus dem Phosphoranylradikal $[Me_2PPh_2]$ bevorzugt eine Methylgruppe als Radikal austritt; das nach Aufnahme von zwei Elektronen gebildete Phosphoranylanion $[Ph_2PMe_2]^{(-)}$ zerfällt dagegen aus energetischen Gründen bevorzugt in $PhPMe_2$ und das Phenylanion, welches ein Proton aufnimmt und Benzol ergibt.

Die genauere Analyse der Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ergibt jedoch ein wesentlich komplizierteres Bild des Elektronenübergangs, (Vgl. Reaktionsschema).

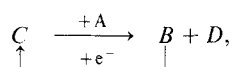
In Übereinstimmung mit unseren früheren Vorstellungen² bestätigt die Analyse der Cyclovoltammogramme, daß α) Phosphoniumamalgam C gebildet wird und β) daß dieses überraschenderweise die Elektronenübertragung auf nicht adsorbierte Phosphoniumkationen im Sinne folgenden Reaktionscyclus zu katalysieren vermag.⁵



Dieser Reaktionsverlauf steht auch mit der bevorzugten Abspaltung der Methylgruppe aus D bei Erhöhung der Temperatur in Übereinstimmung (Beobachtung 2).

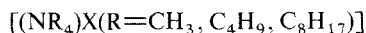
Das "freie" Phosphoranylradikal D wird über die Reaktionstufe (a) → (b) → (c) in Ph₂PMe und Methan übergeführt. Bei negativeren Potentialen (Beobachtung 1) führt der Weg bevorzugt über (d) → (e) → (f) zu PhPMe₂ und Benzol.

In Gegenwart von Essigsäure entstehen die gleichen Reaktionsprodukte auf dem Wege (g) → (h) → (i) (Beobachtungen 3 und 5). Der katalytische Prozess



der die Amalgambildung C voraussetzt, hat naturgemäß an Blei als Elektrodenmaterial eine geringere Bedeutung. (Beobachtung 6).

Punkt 4: Die Natur des Leitsalzes



beeinflusst das Produktverhältnis Ph₃P/Ph₂PMe deshalb nicht, weil sich die Ammoniumamalgame im Potentialbereich -2.0 bis -2.5 (gegen SCE) noch nicht bilden.

Über unsere Beobachtungen mit anderen Amalgamen werden wir später und in anderem Zusammenhang berichten.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die kathodischen Spaltungen wurden in einer thermostatisierten, geteilten Zelle durchgeführt.

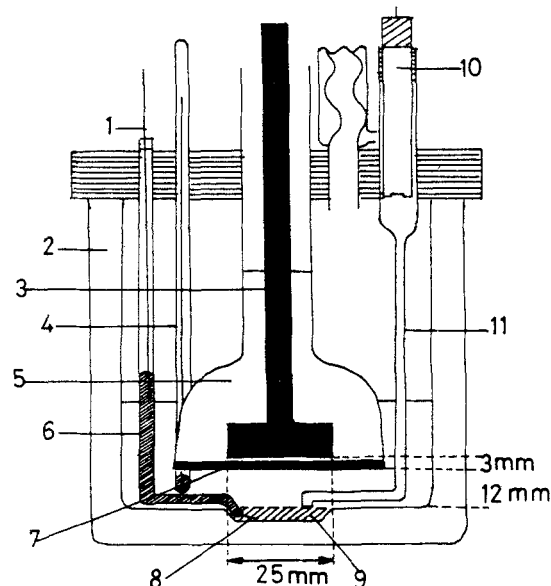
Apparatur:

Katholyt: 2.5 mmol Dimethyl-diphenylphosphoniumbromid ($E_{1/2} = -2,30$ V (gegen SCE)) und 7,5 mmol Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) werden in 75 ml Methanol oder Acetonitril gelöst und unter Rühren an einer Quecksilberkathode bei jeweils konstantem Potential elektroreduziert.

Anolyt: 50 ml einer 0,1 mol TBABr-Lösung.

Aufarbeitung: Nach der Elektrolyse wird der Katholyt mit 10 ml Toluol versetzt und soviel Wasser zugegeben, daß sich zwei Phasen bilden. Die wäßrige Phase wird mit weiterem Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten Toluolauszüge erneut mit Wasser extrahiert. Der Toluolextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und die Menge an PhPMe₂ und Ph₂PMe an einer mit 25% PEG 20,000 belegten Chromosorb P-Säule gaschromatographisch bestimmt.

Die bei der kathodischen Spaltung von Dimethyl-diphenylphosphoniumbromid erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle.



1 Kupferkontakt, 2 Doppelmantelgefäß, 3 Kohleanode, 4 Thermometer, 5 Glaszylinder zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum, 6 Quecksilber, 7 Nafion-X69-Membran, 8 Platinkontakt, 9 Quecksilberkathode, 10 Bezugselektrode (ges. HgCl), 11 Luggin-Kapillare.

LITERATUR

93. Mitteilung: L. Horner und M. Jordan, *Phos. and Sul.*, z.Z. im Druck.
- L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **646**, 65 (1961).
- Vgl. z.B. *Organic-Electrochemistry an Introduction and a Guide* edited by M. M. Baizer, Marcel Dekker, JNC New York, 1973, 729 (zweite überarbeitete Auflage in Vorbereitung).
- L. Horner und J. Röder, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, 2067.
- Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.
- S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1968, p. 215.
- D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 19.