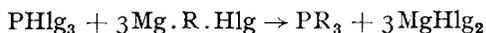


**139. Jakob Dodonow und Hermann Medox:  
Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion: Über die Darstellung  
von Tetraphenyl-phosphoniumsalzen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Instituts Saratow.]  
(Eingegangen am 17. März 1928.)

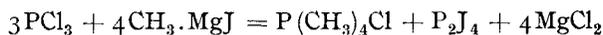
Nach der Vorschrift von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> erhält man das Triphenylphosphin (ebenso das entspr. Arsin und Stibin) — allerdings in ziemlich mäßiger Ausbeute — durch Einwirkung von Phosphortrichlorid (bzw. Arsen- oder Antimontrichlorid) auf ätherische Phenyl-magnesiumbromid-Lösungen. Bei Versuchen, die Ausbeute an dem von uns benötigten Triphenylphosphin durch einen Überschuß an Grignard-Reagens zu verbessern<sup>2)</sup>, haben wir — nach dem Zerlegen des Reaktionsproduktes mit verd. Bromwasserstoffsäure — in kleiner Menge als Nebenprodukt immer eine krystallinische Substanz erhalten, welche sich bei näherer Untersuchung als Tetraphenyl-phosphoniumbromid erwies.

Die allgemein gebräuchliche Formulierung der Reaktion, welche die Darstellung der tertiären Phosphine gut erläutert:



schien uns für die Bildung von Tetraphenyl-phosphoniumbromid nicht brauchbar, da sie den Reaktionsverlauf nicht ohne weiteres verständlich macht.

Bekanntlich wurden die Tetraalkyl-phosphoniumsalze unter gleichen Bedingungen von Auger und Billy<sup>3)</sup> dargestellt, doch sind wir der Meinung, daß die von ihnen vorgeschlagene Reaktions-Gleichung:



nicht ohne weiteres annehmbar ist. Ebenso schwer kann man sich die Valenz-Disproportionierung des Phosphors in dem Sinne vorstellen, wie Fr. Hein<sup>4)</sup> annimmt, um die Bildung von hochwertigen Phenyl-chromverbindungen aus Chrom (III)-chlorid unter gleichzeitiger Bildung von Chrom (II)- bzw. Chrom(I)-chlorid zu erklären — abgesehen davon, daß die Reaktions-Gleichung von Hein überhaupt nicht gesichert erscheint, solange die vermuteten Verbindungen des 1- und 2-wertigen Chroms nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen sind.

Unter diesen Umständen lag es nahe, die obige Reaktion eingehend zu studieren. Nach vielen vergeblichen Versuchen — durch Erwärmen des Reaktionsgemisches, durch Zusatz von überschüssigem Brom-benzol usw. —, die Ausbeute an Tetraphenyl-phosphoniumbromid wesentlich zu erhöhen, hat sich schließlich herausgestellt, daß die Bildung des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}.\text{Br}$  auf die Mitwirkung von Luft-Sauerstoff bei der Reaktion zwischen dem primär entstandenen Triphenylphosphin und ätherischer Phenyl-magnesiumbromid-Lösung zurückzuführen ist.

Während die Ausbeuten an Tetraphenyl-phosphoniumbromid, wie unsere Versuche gezeigt haben, bei Ausführung der Reaktion unter Luft-Zutritt

<sup>1)</sup> B. **37**, 4620 [1904].

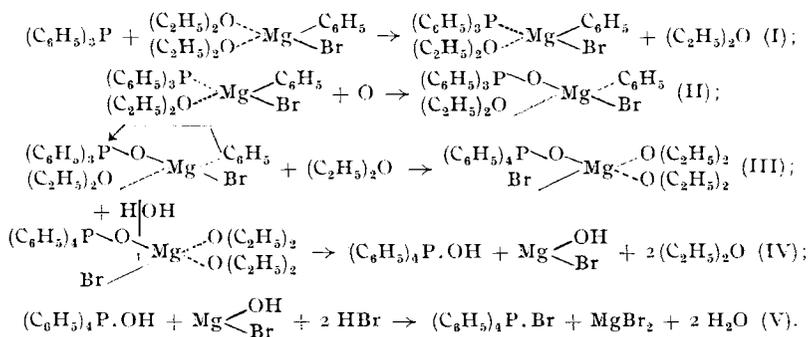
<sup>2)</sup> vergl. H. Hibbert, B. **39**, 160 [1906].

<sup>3)</sup> F. Ahrens, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **10**, 71 [1905].

<sup>4)</sup> Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus, B. **60**, 749 [1927].

nur etwa 13—14% betragen, erreichten sie unter sonst gleichen Bedingungen im Sauerstoff-Strom 72%. Dagegen erhält man in einer Wasserstoff-Atmosphäre stets weniger als 5%, was offenbar durch den im Äther aufgelösten Sauerstoff mitbedingt wird. Bemerkenswert ist hierbei, daß fertiges Triphenylphosphin-oxyd unter keinen Umständen mit ätherischer Phenyl-magnesiumbromid-Lösung in Reaktion gebracht werden kann.

Wir sind deshalb geneigt, die sich hier abspielende Reaktion im Sinne der Ansicht zu deuten, die J. Meisenheimer und J. Casper<sup>5)</sup> über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion geäußert haben. Hiernach würde das Triphenylphosphin zunächst mit einer Komplexverbindung des Magnesiums reagieren, wobei ein durch Nebenvalenz mit dem Magnesium verbundenes Äther-Molekül durch Triphenylphosphin ersetzt wird (I). Da das Triphenylphosphin selbst ziemlich oxydabel ist, tritt das Sauerstoffatom unter Bindungs-Verschiebungen innerhalb des Komplexes zwischen dem Magnesium- und Phosphoratom ein (II). Die Nebenvalenz-Bindung zwischen Phosphor und Magnesium wird dann durch das Sauerstoffatom zu einer Hauptvalenz-Bindung, und dementsprechend wandert nunmehr das an Magnesium gebundene Phenylradikal zum Phosphoratom, und anstatt der Phenylgruppe bindet das Magnesiumatom jetzt — wiederum durch Nebenvalenz — ein neues Äther-Molekül (III). Hiernach wird nun die Bildung von Tetraphenyl-phosphoniumbromid durch Zersetzen der Komplexverbindung mit Wasser und Bromwasserstoffsäure ohne weiteres verständlich (IV und V):



Auf Grund der festgestellten Tatsachen wäre noch zu prüfen, ob nicht ebenfalls unter Sauerstoff-Vermittlung die Bildung von Tetraalkylphosphoniumsalzen vor sich geht. Ferner möchten wir uns Versuche vorbehalten, auf demselben Wege analoge Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen darzustellen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tetraphenyl-phosphoniumbromid.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben setzt man zu einer Lösung von 4 g Triphenylphosphin in 8 ccm absol. Äther die ätherische Phenyl-magnesiumbromid-Lösung (aus 1.48 g Magnesium, 9.56 g Brombenzol und 60 ccm absol. Äther in Wasserstoff-Atmosphäre gewonnen) zu.

<sup>5)</sup> B. 54, 1657 [1921].

Man leitet dann in das Reaktionsgemisch  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Umschütteln und Abkühlen mit Eiswasser in ziemlich schnellem Tempo trocknen Sauerstoff ein. Die anfangs homogene Flüssigkeit trübt sich dabei allmählich, bräunt sich etwas und läßt beim weiteren Sauerstoff-Einleiten eine butter-ähnliche, aus einem Öl und einem weißen Niederschlag bestehende Masse ausfallen. Das Produkt wird nach und nach mit Bromwasserstoffsäure (9.5 ccm 48-proz. Säure und 20.5 ccm Wasser), wiederum unter Schütteln und Abkühlen, zerlegt. Es bilden sich dabei zwei Schichten. Die untere — wäßrige — Schicht (1), welche eine reichliche Krystallabscheidung zeigt, wird von der oberen — ätherischen — Schicht (2) abgetrennt und 3-mal mit Äther extrahiert. Die Krystalle lösen sich beim Erwärmen in der wäßrigen Mutterlauge (1) auf und scheiden sich beim Abkühlen wieder in Form von schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Ausbeute 4.65 g (72.7% d. Th.).

Das rohe Tetraphenyl-phosphoniumbromid wird durch Umlösen aus Alkohol mit darauffolgendem Äther-Zusatz gereinigt. Die im Vakuum-Exsiccator scharf getrocknete Substanz schmilzt bei  $281-284^{\circ}$ . Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man lange, farblose, durchsichtige Nadeln, die im Vakuum unter Abgabe von Krystallwasser (s. u.) verwittern und zu einem weißen Pulver zerfallen. Die wasser-freie Substanz schmilzt bei  $287^{\circ}$ . Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

1.3965 g Subst. (wasser-haltig) verlieren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1096 g.

$(C_6H_5)_4PBr + 2 H_2O$  (455.2). Ber.  $H_2O$  7.92. Gef.  $H_2O$  7.85.

0.2404 g Subst. (wasser-frei) verbrauchen beim Titrieren 5.79 ccm Silbernitrat-Lösung (1 ccm = 0.01685 g  $AgNO_3$ ) (Indicator: Kaliumchromat).

$(C_6H_5)_4PBr$  (419.1). Ber. Br 19.07. Gef. Br 19.09.

Aus der oberen Schicht (2) und den Äther-Auszügen erhielt man nach dem Abdampfen des Äthers einen öligen Rückstand, welcher in Wasserstoff-Atmosphäre destilliert wurde. In den einzelnen Fraktionen lassen sich auf den üblichen Wegen Benzol, Brombenzol, Phenol und Diphenyl (etwa 0.07 g) nachweisen. Der hinterbleibende, nicht flüchtige Anteil erstarrte zu einem Krystallbrei. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol werden daraus 0.8 g reines Triphenylphosphin vom Schmp.  $79.5^{\circ}$  zurückgewonnen. Aus der alkoholischen Mutterlauge ließen sich etwa 0.1 g einer Substanz isolieren, welche nach dem Auswaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol bei  $149^{\circ}$  schmolz und sich als etwas verunreinigtes Triphenylphosphin-oxyd (durch Mischprobe mit einem Präparat dieser Verbindung vom Schmp.  $154.5-155^{\circ}$ ) erwies.

### Tetraphenyl-phosphoniumhydroxyd und seine Salze.

Durch stundenlanges Digerieren einer wäßrigen Lösung des Bromids mit frisch gefällttem Silberoxyd bei Zimmer-Temperatur erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung von Tetraphenyl-phosphoniumhydroxyd. Schon während der Reaktion ist infolge Zersetzung der Base ein deutlicher Benzol-Geruch wahrzunehmen<sup>6)</sup>. Durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt, doch ist diese auch beim Konzentrieren der Lösung im Vakuum-Exsiccator nicht zu vermeiden, und die nach dem Abdunsten des Wassers hinterbleibende Krystallmasse besteht, wie mehrere Versuche zeigten, vor-

<sup>6)</sup> vergl. Michaelis und Soden, A. **229**, 316; Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1658; Meisenheimer und Lichtenstadt, B. **44**, 357 [1911]; Meisenheimer und Mitarbeiter, A. **449**, 214 [1926].

wiegend aus Triphenylphosphin-oxyd (Schmp. 154.5—155<sup>0</sup>)<sup>7)</sup>, das sich durch Mischprobe mit reinem Oxyd identifizieren ließ.

Eine andere, aus dieser Krystallmasse in kleiner Menge isolierte, in Benzol unlösliche Substanz löste sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser und unter Kohlensäure-Entwicklung in Säuren auf. Es lag offenbar in diesem Körper das Carbonat der Base vor. Beim Schmelzen zersetzte sich das Carbonat unter Kohlensäure- und Benzol-Abspaltung und hinterließ ebenfalls Triphenylphosphin-oxyd.

Durch Umsetzen von verdünnten Lösungen des Hydroxyds mit Säuren gelangt man zu den entsprechenden Salzen. Das so dargestellte, aus Wasser umkrystallisierte Chlorid bildet seideglänzende, lange Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Benzol und Äther unlöslich sind. Das Chlorid enthält 5 Mol. Krystallwasser; wasser-frei schmilzt es bei 265<sup>0</sup>.

0.2359, 0.1935 g Sbst. (wasser-haltig) verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0460, 0.0375 g.

$(C_6H_5)_4P\text{Cl} + 5 H_2O$  (464.7). Ber.  $H_2O$  19.38. Gef.  $H_2O$  19.50, 19.38.

0.1515 g Sbst. (wasser-frei) verbrauchten beim Titrieren 4.10 ccm Silbernitrat-Lösung (1 ccm = 0.01662 g  $AgNO_3$ ) (Indicator: Kaliumchromat).

$(C_6H_5)_4P\text{Cl}$  (374.7). Ber. Cl 9.46. Gef. Cl 9.39.

Das neutrale Sulfat ist in Wasser sehr leicht löslich und stellt lange, farblose Prismen dar, welche an der Luft schnell verwittern. Es enthält 18 Mol. Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der wasser-freien Substanz ist nicht scharf.

0.4782, 0.4534 g Sbst. (wasser-haltig) verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1414, 0.1341 g.

$[(C_6H_5)_4P]_2SO_4 + 18 H_2O$  (1098.8). Ber.  $H_2O$  29.51. Gef.  $H_2O$  29.57, 29.58.

0.1847 g Sbst. (wasser-frei): 0.0560 g  $BaSO_4$ .

$[(C_6H_5)_4P]_2SO_4$  (774.5). Ber.  $SO_4$  12.40. Gef.  $SO_4$  12.48.

Das Nitrat, durch Umsetzen des Bromids mit Silbernitrat gewonnen, stellt lange Nadeln dar, die sich gut aus Wasser umkrystallisieren lassen. Das Salz enthält kein Krystallwasser; es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, aber unlöslich in Benzol, und schmilzt bei 284<sup>0</sup> unt. Zers.

Das durch Zusammenbringen von Tetraphenyl-phosphoniumbromid- und Kaliumjodid-Lösungen hergestellte Jodid bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kurze, schwach gelblich gefärbte Nadelchen, welche in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem Wasser wenig löslich sind; verhältnismäßig leicht löslich ist es in kochendem Alkohol und sehr leicht löslich in Chloroform; es schmilzt bei 333<sup>0</sup>.

#### Anhang: Über die Darstellung von Triphenylphosphin.

Um bessere Ausbeuten an diesem Körper zu erzielen, wurde die von Pfeiffer<sup>8)</sup> angegebene Darstellungs-Vorschrift wie folgt abgeändert: Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid (aus 5.2 g Magnesium, 34.1 g Brom-benzol und 108 ccm absol. Äther in Wasserstoff-Atmosphäre dargestellt) wird unter Umschütteln und Kühlen mit einer Kältemischung ebenfalls im Wasserstoffstrom allmählich im Laufe von 15—20 Min. eine Lösung von 6 g Phosphortrichlorid in 35 ccm absol. Äther zugesetzt. In dieser Zeit ist die Reaktion vollständig beendet; das Reaktionsprodukt

<sup>7)</sup> Nach Michaelis und La Coste (Beilstein, Bd. IV, S. 1659): Schmp. 153.5<sup>0</sup>.

<sup>8)</sup> B. 37, 4620 [1904].

wird mit 80 ccm Wasser und 11 ccm konz. Salzsäure zerlegt. Von den beiden sich hierbei bildenden Schichten wird die ätherische abgehoben und die wäßrige 2-mal mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung (samt den Auszügen), welche alles Triphenylphosphin enthält, werden zuerst der Äther, dann in kleiner Menge gebildete, flüchtige, unangenehm riechende Nebenprodukte und schließlich etwa 0.7 g Diphenyl im Wasserstoff-Strom abdestilliert. Der zurückgebliebene, bis 285° nicht übergehende, ölige Rückstand krystallisiert nach dem Erkalten restlos beim Impfen mit Triphenylphosphin. Ausbeute an Rohprodukt 10.3 g (90% d. Th.); 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, wog die schneeweiße Substanz 8.7 g (76% d. Th.) und besaß den Schmp. 79.5<sup>9)</sup>.

#### 140. Karl Josephson: Monoacyl-Derivate der Chinasäure. (II. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 19. März 1928.)

In einer vorausgegangenen Mitteilung über Monoacyl-Derivate der Chinasäure<sup>1)</sup> habe ich hervorgehoben, daß in dem Aceton-Chinid (Aceton-Chinasäure-lacton) von H. O. L. Fischer<sup>2)</sup> ein ausgezeichnetes Material vorliegt, um Verbindungen der Chinasäure zu erhalten, welche durch Kupplung des in 4-Stellung zur Carboxylgruppe der Chinasäure stehenden Hydroxyls mit anderen Gruppen und besonders mit Acylgruppen entstanden sind. So hatte z. B. die Kupplung des Aceton-Chinids mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin zu einem Aceton-4-Benzoyl-chinid geführt, und durch Erwärmen dieser Verbindung mit verd. Säuren konnte, wie an anderer Stelle beschrieben wurde<sup>3)</sup>, der Aceton-Rest leicht abgespalten werden, wodurch das 4-Benzoyl-chinasäure-lacton (Benzoyl-chinid) erhalten wurde.

Die ersten Versuche zur weiteren Bearbeitung dieses Lactons zwecks Gewinnung der 4-Benzoyl-chinasäure waren insofern weniger erfolgreich, als bei den Versuchen, den Lacton-Ring durch verd. Alkali aufzuspalten, ohne gleichzeitige Verseifung der Benzoylbindung, die Ausbeuten an Benzoyl-chinasäure gerade wegen dieser störenden Nebenreaktion sehr schlecht waren. Auch P. Karrer und K. P. Link<sup>4)</sup> haben in einer inzwischen erschienenen Arbeit mitgeteilt, daß bei der alkalischen Verseifung des von ihnen in ganz entsprechender Weise wie das von mir dargestellte Benzoyl-chinasäure-lacton gewonnenen 4-Anisoyl-chinids die Ausbeute an reiner Anisoyl-chinasäure gering ist; sie betrug bei einem Versuch ca. 17% d. Th. und hielt sich bei drei anderen unter 10%.

Außerordentlich viel zweckmäßiger ist es, wie ich gefunden habe, den Lacton-Ring des Benzoyl-chinids durch saure Verseifung aufzuspalten. Durch

<sup>9)</sup> Nach Michaelis und Soden (Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1658): Schmp. 79°

<sup>1)</sup> K. Josephson, B. **60**, 2270 [1927].

<sup>2)</sup> B. **54**, 75 [1921], **60**, 485 [1927].

<sup>3)</sup> K. Josephson, Ark. Kemi, Mineral Geol. **9**, Nr. 39 [1927]; Ref. C. **1927**, II 925.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **10**, 794 [1927].