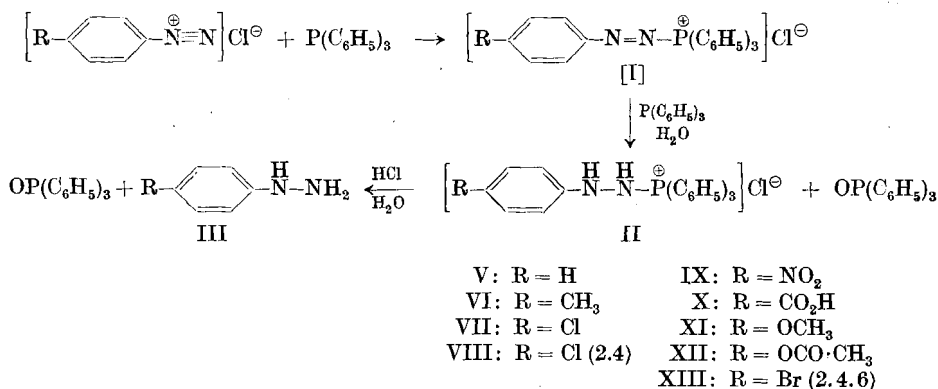


179. Leopold Horner und Helmut Stöhr: Die Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazonium-Salze*

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]
(Eingegangen am 7. Mai 1953)

Diazonium-Salze reagieren mit 2 Moll. Triphenylphosphin über die Stufe nicht faßbarer, rotgefärbter Zwischenverbindungen (I) in sehr guter Ausbeute zu Triphenyl-arylhydrazyl-phosphonium-Salzen (II), die bei der sauren Hydrolyse praktisch quantitativ in Arylhydrazine und Triphenylphosphin-oxyd zerfallen. Hinsichtlich Anwendungsbereich, Leichtigkeit der Durchführung und Ausbeute ist dieses Verfahren den bekannten Methoden zur Darstellung von Arylhydrazinen aus Diazonium-Salzen gleichwertig.

Setzt man Triphenylphosphin¹⁾ in Methanol mit Diazonium-Salzen um, so tritt eine intensive rote Färbung auf, die nach einigem Schütteln wieder verschwindet. Nach Verbrauch von 2 Moll. Triphenylphosphin erhält man bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien eine farblose Lösung, aus der sich bei geeigneter Aufarbeitung Triphenylphosphin-oxyd sowie Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, der Triphenyl-arylhydrazyl-phosphonium-Salze (II) isolieren lassen.



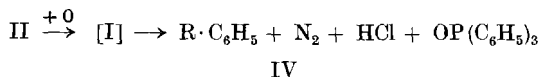
Die Eigenschaften der neuen Verbindungen entsprechen den nach der Formel II zu erwartenden.

Die Verbindungen sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Äther, leicht löslich in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen und Eisessig, weniger, aber für präparative Zwecke ausreichend in Chloroform; ihre Lösungen reduzieren sofort Silber-Ionen in neutraler Lösung, und mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat in schwach saurer Lösung, erhält man unter Entbindung von Stickstoff die Arylwasserstoff-Verbindung IV neben Triphenylphosphin-oxyd und Chlorwasserstoff. Bei vorsichtiger Zugabe des

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Herrn Dr. A. Wingler von den Bayerwerken Leverkusen danken wir für die freundliche Überlassung von Triphenylphosphin.

Oxydationsmittels in Eisessig zur vorher farblosen Lösung entsteht – erkenntlich an der Rotfärbung – zunächst I, welches dann unter Abspaltung von Stickstoff hydrolytisch zerfällt.



Bei der sauren Hydrolyse der neuen Verbindungen (II) erhält man Arylhydrazine (III) und Triphenylphosphin-oxyd.

Alkohol als Lösungsmittel ist an der Reaktion – etwa als Wasserstoffdonator für die rote Zwischenverbindung – nicht beteiligt. Diese labile Zwischenstufe (I) bedarf vielmehr zu ihrer Stabilisierung der Mitwirkung einer zweiten Molekel Triphenylphosphin. Verwendet man für die Umsetzung weniger als 2 Äquivalente Triphenylphosphin, so zerfällt die rote Zwischenverbindung im Sinne der oben angegebenen Gleichung ($[\text{I}] \rightarrow \text{IV}$)²⁾.

Eine Abhängigkeit von der Art der Substituenten besteht insoweit, als Substituenten mit Donatoreigenschaften (OCH_3) die Entfärbungszeit deutlich verlängern, während positivierende Substituenten (NO_2) die Entfärbung beschleunigen.

Die präparative Durchführung der Reaktion gestaltet sich sehr einfach. Als Lösungsmittel können Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol verwendet werden; Eisessig ist weniger geeignet. Die Diazonium-Salze, welche wir bei den ersten Versuchen zunächst in Substanz isoliert und erst dann verwendet hatten, können aus Arylamin, Chlorwasserstoff und Isoamylnitrit in alkoholischer Lösung dargestellt und unmittelbar mit quantitativer Ausbeute in die Arylhydrazyl-phosphonium-Salze umgewandelt werden. Die Ausbeuten sind jedoch ebenso gut, wenn man eine auf üblichem Wege dargestellte wäßrige Diazonium-Salz-Lösung zu einer alkoholischen Lösung des Phosphins zusetzt.

Die Darstellung reiner Arylhydrazyl-phosphonium-Salze wird durch die Verwendung reiner Ausgangsstoffe wesentlich erleichtert. Zur weiteren Reinigung werden die Rohprodukte in Chloroform aufgenommen und mit Äther kristallisiert zur Abscheidung gebracht. Mit Ausnahme der *O*-Alkyl-Derivate, die nur langsam kristallisieren, ist die Kristallisationsneigung der übrigen Vertreter gut.

Die Hydrolyse der Phosphonium-Salze mit Salzsäure führt quantitativ zu den entsprechenden Arylhydrazinen. Damit eröffnet sich ein neuer Weg von den Diazonium-Salzen zu den entsprechenden Arylhydrazinen, der – von der Ausbeute, der Einfachheit der Durchführung und dem Anwendungsbereich her beurteilt – den Verfahren von E. Fischer und V. Meyer gleichwertig, wenn nicht überlegen ist. *p*-Amino-benzoessäure z. B. konnte von E. Fischer³⁾ nicht in das kristallisierte Hydrazin-Derivat übergeführt werden. Die Phosphin-Methode macht diesen Stoff in quantitativer Ausbeute zugänglich. *p*-Amino-phenol und seine *O*-Derivate liefern nach dem Sulfit-Verfahren nur

²⁾ Stickstoff, Chlorwasserstoff und IV werden in äquivalenter Menge gebildet. IV (Chlorbenzol) läßt sich allerdings aus alkoholisch-wäßr. Lösung nicht ganz quantitativ isolieren. Unter Berücksichtigung der isolierten Menge an II ist die Bilanz annähernd vollständig.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 890 [1876].

Harze. J. Altschul⁴⁾) konnte zeigen, daß nur eine sehr milde Hydrolyse der primär anfallenden phenylhydrazin-sulfonsauren Salze mit alkoholischer Salzsäure zum Hydrazin-Derivat führt. Nach der Phosphin-Methode sind die entsprechenden Arylhydrazyl-phosphonium-Salze in annähernd quantitativer Ausbeute zugänglich. Schonende Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure unter Ausschluß von Sauerstoff führt dann zu den gewünschten Arylhydrazinen. Schließlich sind auch Nitro-Verbindungen und wohl auch andere Molekeln mit gegen Natriumhydrogensulfid bzw. Zinn(II)-chlorid anfälligen Gruppierungen dank der Selektivität der durch das Phosphin bewirkten Reduktion einer Umwandlung in Arylhydrazine zugänglich.

Dem Fonds zur Förderung der Chemie und den Farbwerken Höchst danken wir für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Diazonium-Lösung: In eine Lösung von 5–10 g eines primären aromatischen Amins in Alkohol wird bis zur sauren Reaktion Chlorwasserstoff eingeleitet und mit Isoamylnitrit wie üblich diazotiert. Das Amin-hydrochlorid kann auch wie gewöhnlich in Wasser mit Natriumnitrit diazotiert werden. Die so erhaltenen Lösungen sind bei der Verwendung reiner Basen und Einhaltung einer Diazotierungs-Temperatur um 0° farblos und können unmittelbar mit Triphenylphosphin umgesetzt werden. Lediglich O-Derivate von *p*-Amino-benzol geben beim Diazotieren leicht dunkel gefärbte Lösungen, offenbar als Ergebnis einer Oxydationswirkung der Salpetrigen Säure.

Allgemeine Vorschrift. Darstellung der Phosphonium-Salze: Man löst bzw. suspendiert die berechnete Menge Triphenylphosphin (2.5 Äquiv.) in einem niederen Alkohol, z. B. Methanol, Äthanol oder auch Isopropanol; ein Zusatz von Äther wirkt günstig. Bei Zimmertemp. wird die wie oben beschrieben hergestellte Diazonium-Lösung in Anteilen zugesetzt und jeweils so lange kräftig geschüttelt, bis die Rotfärbung verschwunden ist oder sich zumindest stark aufgehellt hat. Nach beendeter Reaktion läßt man die klare, fast farblose Lösung 2 Stdn. stehen. Dann destilliert man 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, Phosphin-oxyd und überschüss. Triphenylphosphin. Nach dem Erkalten wird abdekantiert, der Rückstand mit Benzol digeriert, wobei Triphenylphosphin und Triphenylphosphin-oxyd gelöst werden und das Phosphonium-Salz ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird in wenig Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Äther und Reiben zur Kristallisation gebracht. Die Phosphonium-Salze lassen sich aus einem Gemisch aus Chloroform und Äther umkristallisieren. Die Chloroform-Äther-Mutterlauge enthält noch einige Prozent Triphenylphosphin-oxyd. Die Kristallisationsneigung der Triphenyl-arylhydrazyl-phosphonium-Salze ist mit Ausnahme der *p*-O-Alkyl-Derivate gut; sie sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Verwendet man einen Unterschuß an Triphenylphosphin, so entwickelt sich während der Reaktion Stickstoff. Das Reaktionsprodukt befindet sich im abdestillierten Lösungsmittel, die in Freiheit gesetzte Salzsäure im Rückstand der Wasserdampfdestillation. Mit genau 2 Äquiv. Triphenylphosphin findet man in der benzolischen Fraktion reines Triphenylphosphin-oxyd.

Darstellung von Arylhydrazinen: Wird das Phosphonium-Salz in der 5fachen Menge Alkohol mit dem gleichen Vol. etwa $5n\text{HCl}$ versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, so scheidet sich nach Zugabe von Wasser Triphenylphosphin-oxyd bereits fest ab. Das Hydrazin-Derivat bleibt in der wäßr. Phase zurück und kann hieraus beim Eindampfen i. Vak. als Hydrochlorid in reiner Form gewonnen werden.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1842 [1892]; J. prakt. Chem. [2] 57, 202 [1898].

Die *p*-O-Alkyl- und O-Acyl-phenylhydrazine sind sehr empfindlich, und nur durch milde Hydrolyse läßt sich eine Harz-Bildung vermeiden. Man löst das Phosphonium-Salz in Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein und erwärmt anschließend unter Stickstoff auf dem Wasserbad. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben angegeben, nur möglichst unter Luftabschluß. Selbst unter diesen Bedingungen erfolgt noch eine geringe Zersetzung, und man isoliert lediglich ein verunreinigtes Arylhydrazin-hydrochlorid.

Beabsichtigt man von vornherein die Darstellung eines Arylhydrazins, so kann man auf die Isolierung des Phosphonium-Salzes verzichten. Man engt die Reaktionslösung des Diazonium-Salzes mit Phosphin etwas ein, versetzt mit Salzsäure und hydrolysiert wie oben angegeben; die Aufarbeitung erfolgt analog.

Beispiel: In eine Lösung von 20 g frisch dest. *p*-Chlor-anilin in 100 ccm Äthanol wird Chlorwasserstoff bis zur sauren Reaktion eingeleitet; anschließend werden bei 5 bis 10° unter Rühren 18.4 g Isoamylnitrit zugetropft. Nach kurzem Stehen (15 Min.) wird die Diazonium-Salz-Lösung bei Zimmertemperatur und unter kräftigem Schütteln zu einer Suspension von 100 g Triphenylphosphin in einem Gemisch aus 300 ccm Äthanol und 100 ccm Äther in einem solchen Tempo zugesetzt, daß die rote Farbe an der Eintropfstelle immer gleich verschwindet. Nach 2stdg. Stehenlassen werden Isoamylalkohol und Äthanol mit Wasserdampf abgeblasen und das nach dem Abdekantieren der überstehenden wäbr. Lösung zurückbleibende Öl mit Benzol durchgearbeitet. Das in Benzol schwer lösliche Phosphonium-Salz wird in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und durch Zugabe von Äther das Phosphonium-Salz kristallisiert zur Abscheidung gebracht. Aus Chloroform + Äther umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 222°; Ausb. 66 g (89% d.Th.).

10 g des Phosphonium-Salzes werden in einem Gemisch aus 50 ccm Äthanol und 50 ccm 5*n*HCl gelöst und 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt, gegebenenfalls filtriert und zur Entfernung des Phosphin-oxys mehrfach mit Benzol kräftig ausgeschüttelt. Durch Eindampfen der wäbr. Phase erhält man das Hydrochlorid des *p*-Chlor-phenylhydrazins; Ausb. 3.6 g (87% d.Th.).

In ähnlicher Weise und unter Berücksichtigung der in der allgemeinen Vorschrift angedeuteten Vorsichtsmaßnahmen wurden über die in der folgenden Tafel zusammengesetzten Triphenyl-arylhydrazyl-phosphonium-Salze durch Hydrolyse die entsprechenden Arylhydrazin-hydrochloride gewonnen.

Tafel. Schmelzpunkte und Stickstoffanalysen der dargestellten Triphenyl-arylhydrazyl-phosphonium-Salze

	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	N	
				ber.	gef.
V	224°	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ PCl	404.5	—	—
VI	214°	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ PCl	418.5	6.68	6.66
VII	222°	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ PCl ₂	438.9	6.38	6.36
VIII	216°	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ PCl ₃	473.7	—	—
IX	265°	C ₂₄ H ₂₁ O ₂ N ₃ PCl	449.5	9.36	9.02
X	265°	C ₂₅ H ₂₂ O ₂ N ₂ PCl	448.5	6.24	6.05
XI	192°	C ₂₅ H ₂₄ ON ₂ PCl	434.5	6.45	5.24
XII	167°	C ₂₆ H ₂₄ O ₂ N ₂ PCl	462.5	6.08	6.43
XIII*)	203°	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ PClBr ₃	641.2	4.35	4.45

*) Als Ausgangsmaterial dient das Diazoniumsulfat.