

LEOPOLD HORNER und HELLMUT HOFFMANN<sup>1)</sup>Phosphororganische Verbindungen, IX<sup>2)</sup>

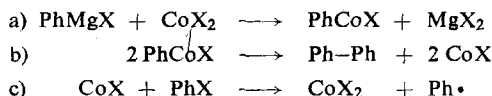
## Quartäre Arylphosphoniumsalze nach der „Kobaltsalz-Methode“

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. September 1957)

Bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Kobaltchlorid in Gegenwart von Arylbromiden entstehen Aryl-Radikale, welche von Triarylphosphinen unter Bildung von quartären Arylphosphoniumsalzen abgefangen werden.

Zur Untersuchung der in der vorangehenden Arbeit<sup>2)</sup> angeschnittenen Frage nach dem Verhalten von Phosphinen gegenüber radikalbildenden Reagenzien wurde eine weitere Reaktion, bei der mit dem Auftreten von Aryl-Radikalen zu rechnen ist, in Gegenwart von Triphenylphosphin vorgenommen. Nach M. S. KHARASCH reagiert Phenylmagnesiumbromid mit Kobalt(II)-chlorid im Sinne der Gleichungen a) und b) zu Kobalt(I)-chlorid und geht dabei selbst in Biphenyl über. Kobalt(I)-chlorid reagiert nach c) mit anwesendem Brombenzol unter Rückbildung von Kobalt(II)-halogenid und Entstehung eines Phenylradikals<sup>3)</sup>:



Das Phenylradikal nimmt an der Biarylbildung nicht teil, sondern findet sich in Form von Polyphenylen wieder. Läßt man diese Umsetzung in Gegenwart von Triphenylphosphin ablaufen, so findet die Biarylbildung nach b) ungestört statt. Das Phenylradikal hingegen tritt mit dem Phosphin zu Tetraphenyl-phosphoniumsalz zusammen. Daß der in das Phosphoniumsalz eingetretene Rest dem Arylhalogenid und nicht der Grignard-Verbindung entstammt, zeigt sich deutlich, wenn diese aus einem anderen Halogenid dargestellt wird. Zum Beispiel erhält man mit Äthylmagnesiumbromid und Brombenzol Tetraphenyl-phosphoniumsalz, mit Phenylmagnesiumbromid und *p*-Bromtoluol *p*-Tolyl-triphenyl-phosphoniumsalz. In Gegenwart von Grignard-Verbindungen und Kobaltchlorid findet also die direkt nicht zu verwirklichende Bildung von Phosphoniumsalzen aus Arylhalogeniden und Phosphinen statt. Die Rolle der Grignard-Verbindungen ist hierbei lediglich die eines Reduktionsmittels, welches das zur Radikalbildung notwendige Kobalt(I)-chlorid liefert. Sie kann im Prinzip auch durch andere Reduktionsmittel ersetzt werden. So erhält man

1) Auszug aus der Dissertat. H. HOFFMANN, Universität Mainz 1956.

2) VIII. Mitteil.: L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 45 [1958].

3) Übersicht siehe M. S. KHARASCH und O. REINMUTH „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances“, Prentice Hall., New York 1954, Kap. V.

ebenfalls Phosphoniumsalz, wenn man Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung auf Kobaltchlorid, Brombenzol und Triphenylphosphin einwirken läßt.

Zu einer genaueren Erklärung des Mechanismus der beschriebenen Reaktion muß berücksichtigt werden, daß Triphenylphosphin mit Kobalt(II)-chlorid und wahrscheinlich auch Kobalt(I)-chlorid Komplexe bildet, deren Untersuchung noch aussteht.

Die beschriebene Möglichkeit einer radikalischen Arylierung von Phosphinen wirkt auch ein neues Licht auf die bereits seit längerer Zeit bekannte Reaktion von J. DODONOW und H. MEDOX<sup>4)</sup>, bei welcher Tetraphenyl-phosphoniumsalz durch Einleiten von Sauerstoff in eine mit Triphenylphosphin versetzte Phenylmagnesiumbromid-Lösung gebildet wird.

Auch hier dürften Phenylradikale für die Arylierung maßgeblich sein.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährten Mittel. H. HOFFMANN dankt dem FONDS DER CHEMIE für eine Studienbeihilfe. Ferner sind wir Fräulein ANNELORE MEISSNER für ihre verständnisvolle und fleißige Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Phosphoniumsalzen nach der Kobaltsalz-Methode:* In einer Lösung von 0.05 Mol tert. Phosphin und 0.1 Mol Arylhalogenid in 75 ccm Äther suspendiert man 5 mMol wasserfreies Kobaltchlorid (hergestellt nach H. HECHT<sup>5)</sup>) und läßt unter Stickstoff 0.05 Mol einer 2*n* äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Unter intensivem Rühren läßt man 1/2 Stde. reagieren und erhitzt anschließend 3 Stdn. zum Sieden. Zur Aufarbeitung setzt man etwa 100 ccm 2*n* HCl zu, filtriert und zieht den meist geringen Filtrerrückstand mit heißem Wasser aus. Im Filtrat trennt man die wäßrige Schicht ab und fällt durch Zugabe von Natriumjodid das Phosphoniumsalz aus. Dieses wird aus Alkohol/Wasser oder Wasser allein umkristallisiert. Ausbeuten um 50 %, bezogen auf das Phosphin.

Z. B. wurden aus 0.05 Mol Phenylmagnesiumbromid, 0.1 Mol Brombenzol und 0.05 Mol Triphenylphosphin 0.0275 Mol = 55 % Tetraphenyl-phosphoniumbromid erhalten. 0.018 Mol = 36 % Triphenylphosphin konnten aus der ätherischen Schicht – nach Entfernung von 0.0213 Mol = 85 % Biphenyl durch Wasserdampfdestillation – zurückgewonnen werden. Ein analoger Versuch mit Äthylmagnesiumbromid lieferte 43 % Tetraphenyl-phosphoniumsalz. Insgesamt wurden die in der Tab. aufgeführten Phosphoniumsalze hergestellt.

*Umsetzung von Triphenylphosphin, Brombenzol und Kobaltchlorid mit Lithiumaluminiumhydrid:* 7.8 g Brombenzol (0.05 Mol), 6.2 g (0.025 Mol) Triphenylphosphin und 1.3 g (0.01 Mol) Kobaltchlorid werden in 50 ccm Äther unter Luftausschluß tropfenweise mit 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 20 ccm Äther versetzt und anschließend 2 Stdn. gekocht. Danach werden vorsichtig 30 ccm 2*n* HCl zugesetzt und nach Schichtentrennung in der wäßrigen Phase das Phosphoniumsalz mit überschüssigem Natriumjodid gefällt. Ausb. 0.5 g = 4 % Tetraphenyl-phosphoniumjodid. Schmp. 320°.

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 907 [1928].

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **259**, 51 [1947].

## Schmelzpunkte und Analysendaten einiger nach der Kobaltsalz-Methode dargestellter quartärer Phosphoniumsalze

Phosphoniumjodid [R'R''R'''R''''P] J	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse	Charakteristik
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	207–209	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> PJ (480.3)	Ber. C 62.51 H 4.62 J 26.42 Gef. C 62.16 H 4.86 J 26.22	fast farblose Kristalle
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = $\alpha$ -Pyridyl*)	253	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NPJ (467.3)	Ber. C 59.11 H 4.12 N 2.99 Gef. C 58.52 H 4.39 N 3.14	hellgelbe Nadeln
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> *)	241–243	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> PJ (542.4)	Ber. C 66.43 H 4.45 Gef. C 65.86 H 4.64	farblose Nadeln
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> *)	209	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> OPJ (496.3)	Ber. C 60.49 H 4.47 Gef. C 59.80 H 4.47	fast farblose Kristalle
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = <i>m</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> **)	204–205	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> OPJ (496.3)	Ber. J 25.57 Gef. J 24.43	hellgelbe Kristalle
R', R'', R''' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'''' = 2.5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> **)	202–205	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> PJ (526.4)	Ber. J 24.11 Gef. J 24.35	gelbliche Kristalle
R', R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R''', R'''' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	206 <sup>6)</sup>			

\*) Dargestellt von Herrn Dr. H. G. WIPPEL, Dissertat. Univ. Mainz 1957.

\*\*) Dargestellt von Herrn G. HASSEL, Diplomarb. Univ. Mainz 1957.

6) A. MICHAELIS und A. LINK, Liebigs Ann. Chem. 207, 193 [1881].

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN<sup>1)</sup>, HANS G. WIPPEL<sup>2)</sup>  
und GÜNTHER HASSEL<sup>3)</sup>Phosphororganische Verbindungen, X<sup>4)</sup>Zum Spaltungsverlauf gemischt substituierter  
Tetraaryl-phosphonium-hydroxydeAus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz  
(Eingegangen am 2. September 1957)

Aus Tetraaryl-phosphonium-hydroxyden [R<sub>4</sub>P]OH löst sich in der Wärme bevorzugt der elektronegativste Ligand R ab. Die Triphenyl-*o*- bzw. *p*-hydroxyphenyl-phosphonium-hydroxyde VI bzw. VIII sind auf Grund ihrer Zwitterionenstruktur unter den üblichen Spaltungsbedingungen stabiler.

Das unterschiedliche Verhalten analoger Phosphor- und Stickstoffverbindungen zeigt sich sehr deutlich bei der thermischen Spaltung der quartären Phosphonium- und Ammonium-hydroxyde. Phosphonium-hydroxyde spalten in der Regel schon bei

1) L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. 68, 473 [1956].

2) Auszug aus der Dissertat. H. G. WIPPEL, Univ. Mainz 1957.

3) Auszug aus der Diplomarb. G. HASSEL, Univ. Mainz 1957.

4) IX. Mittel.: L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 50 [1958], vorstehend; gleichzeitig IX. Mittel. unserer Reihe: Über den Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktivität. VIII. Mittel.: L. HORNER und H. SCHWAHN, Liebigs Ann. Chem. 591, 99 [1954].