

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 ₆ H ₅ R'''' = <i>p</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄	207–209	C ₂₅ H ₂₃ 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 ₆ H ₅ R'''' = α -Pyridyl*)	253	C ₂₃ H ₁₉ 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 ₆ H ₅ R'''' = <i>p</i> -C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄ *)	241–243	C ₃₀ H ₂₄ PJ (542.4)	Ber. C 66.43 H 4.45 Gef. C 65.86 H 4.64	farblose Nadeln
R', R'', R''' = C ₆ H ₅ R'''' = <i>p</i> -CH ₃ O·C ₆ H ₄ *)	209	C ₂₅ H ₂₂ OPJ (496.3)	Ber. C 60.49 H 4.47 Gef. C 59.80 H 4.47	fast farblose Kristalle
R', R'' R''' = C ₆ H ₅ R'''' = <i>m</i> -CH ₃ O·C ₆ H ₄ **)	204–205	C ₂₅ H ₂₂ OPJ (496.3)	Ber. J 25.57 Gef. J 24.43	hellgelbe Kristalle
R', R'', R''' = C ₆ H ₅ R'''' = 2.5-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ **)	202–205	C ₂₆ H ₂₄ O ₂ PJ (526.4)	Ber. J 24.11 Gef. J 24.35	gelbliche Kristalle
R', R'' = C ₆ H ₅ R'''' = C ₂ H ₅	206 ⁶⁾			

*) 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 HOFFMANN¹⁾, HANS G. WIPPEL²⁾
und GÜNTHER HASSEL³⁾Phosphororganische Verbindungen, X⁴⁾**Zum Spaltungsverlauf gemischt substituierter
Tetraaryl-phosphonium-hydroxyde**Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz
(Eingegangen am 2. September 1957)

Aus Tetraaryl-phosphonium-hydroxyden [R₄P]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

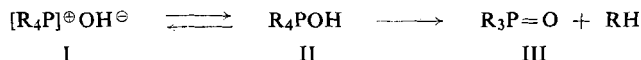
1) L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. 68, 473 [1956].

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].

niedrigen Temperaturen und in wäßriger Lösung quantitativ in Phosphinoxyde und Kohlenwasserstoffe⁵⁾.

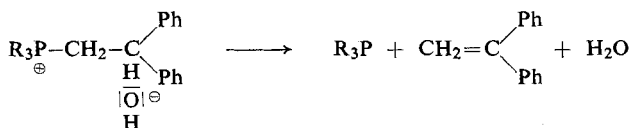


Ammonium-hydroxyde hingegen unterliegen in bekannter Weise dem Hofmannschen Abbau. Das abweichende Verhalten der Phosphoniumsalze beruht im wesentlichen auf zwei Faktoren⁶⁾.

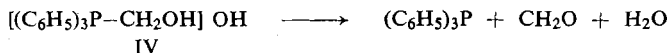
1. Der Phosphor kann als Element der zweiten Periode über das Oktett hinaus noch weitere Elektronen aufnehmen (Decett-, maximal Dodecett-Bildung). Die Phosphonium-hydroxyde (I) stehen daher im Gleichgewicht mit ihrer undissoziierten Form II, in welcher der Phosphor pentakovalent ist.

2. Infolge der Tendenz des Phosphors, PO-Bindungen auszubilden, zerfällt die pentakovalente Zwischenverbindung in Phosphinoxyd (III) und Kohlenwasserstoff.

Ein Angriff des Hydroxylions in der β -Stellung (analog dem Hofmannschen Abbau) erfolgt nur dann, wenn die dort gebundenen Wasserstoffatome durch Substituenteneinfluß besonders gelockert sind. Z. B.⁶⁾:



Hier ist auch das Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-hydroxyd (IV) zu nennen, das in Triphenylphosphin und Formaldehyd zerfällt:



Entsprechend diesen von CH. K. INGOLD⁶⁾ entwickelten Anschauungen über den Spaltungsmechanismus löst sich bei ungleich substituierten Phosphoniumsalzen bevorzugt der elektronegativste Rest ab. Es werden also mit abnehmender Leichtigkeit eliminiert: Benzyl > Phenyl > Methyl > Phenäthyl > Äthyl > höhere Alkylreste^{7,6)}.

Die in den vorangehenden Mitteilungen⁸⁾ beschriebenen Methoden zur Darstellung gemischt substituierter aromatischer Phosphoniumsalze eröffneten die Möglichkeit, die Abspaltbarkeit verschiedener, teils substituierter Arylreste zu untersuchen. Hierbei ergab sich, daß die folgenden Reste leichter als der Phenylrest abgespalten werden: *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenyl > *p*-Chlorphenyl > *p*-Carbäthoxyphenyl > *p*-Biphenyl > α - und β -Naphthyl.

Schwerer als Phenyl werden hingegen abgespalten: *p*- und *m*-Aminophenyl < *p*- und *m*-Tolyl < *p*- und *m*-Methoxyphenyl < *p*- und *m*-Hydroxyphenyl.

Nach der Ingold'schen Regel war zu erwarten, daß ein Substituent die Abspaltung des substituierten Restes dann erleichtert, wenn er die Elektronendichte an der Haft-

⁵⁾ Durch Spaltung in D₂O sollen deuterierte Kohlenwasserstoffe dargestellt werden.

⁶⁾ Vgl. L. HEY und CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1933, 531.

⁷⁾ J. MEISENHEIMER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 449, 213 [1926].

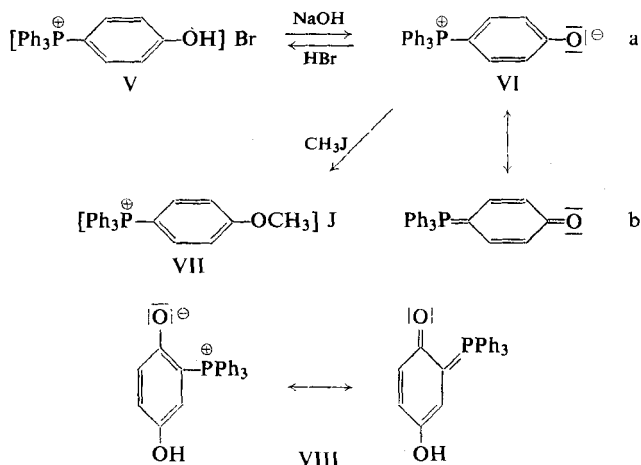
⁸⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 45, 50 [1958].

stelle des Phosphors, verglichen mit dem unsubstituierten Phenylrest, erniedrigt. Im umgekehrten Falle sollte erschwerte Abspaltung eintreten. Ein ungefähres Maß für die durch einen Substituenten in der *o*- oder *p*-Stellung erzeugte Veränderung der Elektronendichte ist dessen Hammett-Konstante.

In Übereinstimmung mit der Erwartung erleichtern Substituenten mit positiver Hammett-Konstante die Abspaltung, während Substituenten mit negativer Hammett-Konstante eine Verfestigung bewirken. Die Ingoldsche Regel hat demnach auch für aromatische Substituenten Gültigkeit.

Eine Abweichung zeigte lediglich der *m*-Methoxyphenyl-Rest, der zufolge seiner positiven Hammett-Konstante (+ 0.115) leichter als der Phenylrest abgespalten werden müßte. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, daß das Ergebnis durch die Spaltung von Triphenyl-*m*-methoxyphenyl-phosphonium-hydroxyd gewonnen wurde. Wie die folgenden Befunde zeigen, besteht aber auch ein geringer Einfluß der Zahl der Substituenten auf das Spaltungsergebnis: Triphenyl-*p*-tolyl-phosphonium-hydroxyd spaltet quantitativ in Diphenyl-*p*-tolyl-phosphinoxyd und Benzol. Auch aus Diphenyl-*di-p*-tolyl-phosphonium-hydroxyd tritt nur Benzol aus, hingegen entsteht aus Phenyl-*tri-p*-tolyl-phosphonium-hydroxyd ein Gemisch von Benzol und Toluol sowie zweier Phosphinoxyde. Andererseits aber spaltet das Triphenyl-*p*-biphenyl-phosphonium-hydroxyd trotz der sehr kleinen Hammett-Konstante des Biphenyl-Restes (+ 0.009) weitgehend eindeutig in Biphenyl und Triphenyl-phosphinoxyd. Eine Erklärung für das abweichende Verhalten des *m*-Methoxyphenyl-Restes steht noch aus.

Ein interessantes Ergebnis zeigte der Versuch zur Spaltung des Triphenyl-*p*-hydroxyphenyl-phosphonium-bromids (V). Bei Zugabe von Alkali zur wäßrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab, der kein Halogen mehr enthält (VI). Mit HBr läßt sich VI in V und mit Methyljodid in das *p*-Methoxyphenyl-Derivat VII überführen. Für die Beständigkeit von VI in alkalischer Lösung kann



die Stabilisierung durch innere Salzbildung sowie die Mesomerie $a \leftrightarrow b$ verantwortlich gemacht werden. Auch die relative Stabilität des Phosphoniumsalz-artigen

Schönberg-Adduktes VIII^{4,9)} gegenüber Alkali dürfte auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein.

Dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

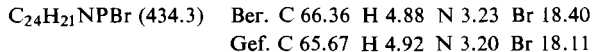
Darstellung der Phosphoniumsalze

Die zur Spaltung verwendeten Phosphoniumsalze wurden nach der Diazo- und Kobalt-salz-Methode hergestellt (siehe VIII. und IX. Mitteil.⁸⁾). Auf indirektem Wege wurden die im folgenden beschriebenen Phosphoniumsalze erhalten:

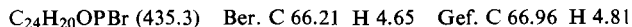
Triphenyl-p-aminophenyl-phosphoniumsalze: Eine Lösung von 1.02 g ($1/500$ Mol) des *Triphenyl-p-nitrophenyl-phosphonium-jodids* in 25 ccm Methanol läßt man zu einer vorhydrierten Aufschlämmung von ungefähr 1 g Raney-Nickel in 10 ccm Methanol fließen und schüttelt mit Wasserstoff.

Nach 30 Min. ist die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Jetzt wird vom Raney-Nickel abfiltriert und das Methanol abgezogen. Der Rückstand läßt sich aus wäßrigem Methanol umkristallisieren. 70% der gewünschten Aminoverbindung vom Zers.-P. 321–323° konnten so isoliert werden.

Das *Triphenyl-p-aminophenyl-phosphonium-bromid* läßt sich analog dem Jodid durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivates mit Wasserstoff und Raney-Nickel in methanolischer Lösung herstellen. Zers.-P. 316–322°.



Triphenyl-p-hydroxyphenyl-phosphonium-bromid: 1.08 g ($1/400$ Mol) *Triphenyl-p-aminophenyl-phosphoniumbromid* werden in 25 ccm Wasser und 10 ccm 2 *n* H₂SO₄ in der Hitze gelöst. Beim Erkalten scheidet sich wieder das Salz ab. Es wird bei ca. 0° mit einer Lösung von 0.175 g NaNO₂ in 10 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung wird filtriert und verkocht; dabei entwickeln sich 63 ccm N₂ (theoret. 63.4 ccm). Anschließend wird die wäßrige Lösung 4 Stdn. mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand wird mit 5 ccm Äthanol aufgenommen und bis zur Fällung mit Äther versetzt. 0.4 g (40% d. Th.) an *Triphenyl-p-hydroxyphenyl-phosphonium-bromid* konnten isoliert werden. Dieses Phenol läßt sich aus Wasser umkristallisieren, sintert bei 248°, läuft bei 254–257° zusammen ohne klar zu werden, und wird bei 262° klar.



Triphenyl-m-aminophenyl-phosphonium-jodid: Zur Darstellung wurde analog der *para*-Verbindung verfahren. Ausb. 93%. Farblose Kristalle vom Schmp. 315–316° (Zers.).



Triphenyl-m-hydroxyphenyl-phosphonium-jodid: Ein Gemisch aus 2.5 g *Triphenyl-m-methoxyphenyl-phosphonium-jodid*, 7.5 g Pyridin-hydrochlorid und 5–15% Eisessig (als Homogenisierungsmittel) wird 5 Stdn. bei 190–200° unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt unter Zugabe von NaJ mit der zehnfachen Menge Wasser be-

⁹⁾ Zur Strukturaufklärung vgl. unsere XI. Mitteil.: H. HOFFMANN, L. HORNER und G. HASSEL, Chem. Ber. 91, 58 [1958], nachstehend.

Tab. 1. Spaltung der Phosphoniumsalze $[R(C_6H_5)_3P]X$

$IR(C_6H_5)_3PX$ $R =$	Hammett-Konstante von R	Benzol bzw. RH	$R(C_6H_5)_2PO$ $R =$	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse
$m-CH_3O \cdot C_6H_4$	+0.115	C_6H_6	$m-CH_3O \cdot C_6H_4$	90	112–113	$C_{19}H_{17}O_2P$ (308.3)	Ber. P 10.05 Gef. P 9.98
$p-CH_3O \cdot C_6H_4$	-0.268	C_6H_6	$p-CH_3O \cdot C_6H_4$	87 roh	112–113	$C_{19}H_{17}O_2P$ (308.3)	Ber. P 10.05 Gef. P 9.78
$m-OH \cdot C_6H_4$	-0.71	C_6H_6	$m-OH \cdot C_6H_4$	80	158–160 ¹⁰⁾		
$m-CH_3 \cdot C_6H_4$	-0.069	C_6H_6	$m-CH_3 \cdot C_6H_4$	90	123–124	$C_{19}H_{17}OP$ (292.3)	Ber. P 10.6 Gef. P 10.1
$p-CH_3 \cdot C_6H_4$	-0.170	C_6H_6	$p-CH_3 \cdot C_6H_4$	90	129–130	$C_{19}H_{17}OP$ (292.3)	Ber. C 78.06 H 5.86 Gef. C 77.93 H 5.82
$p-Br \cdot C_6H_4$	+0.232	C_6H_5Br	C_6H_5	90	156		
$p-Cl \cdot C_6H_4$	+0.226	C_6H_5Cl	C_6H_5	93	156		
$p-NH_2 \cdot C_6H_4$	-0.660	C_6H_6	$p-NH_2 \cdot C_6H_4$	95 roh	235	$C_{19}H_{16}NOP$ (294.3)	Ber. C 73.72 H 5.46 N 4.77 Gef. C 73.18 H 5.29 N 4.71
$m-NH_2 \cdot C_6H_4$	-0.161	C_6H_6	$m-NH_2 \cdot C_6H_4$	98 roh	160–161	$C_{19}H_{16}NOP$ (294.3)	Ber. N 4.77 P 10.56 Gef. N 4.66 P 9.81
$p-NO_2 \cdot C_6H_4$	+0.778	$C_6H_5 \cdot NO_2$	C_6H_5	70	156		
$m-NO_2 \cdot C_6H_4$	+0.71	$C_6H_5 \cdot NO_2$	C_6H_5	100	156		
$o-NO_2 \cdot C_6H_4$		$C_6H_5 \cdot NO_2$	C_6H_5	97	156		
$p-C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4$		$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	C_6H_5	100	156		
α -Pyridyl		$C_5H_5N, 100\%$	C_6H_5	82	156		
α -C ₁₀ H ₇		$C_{10}H_8, 100\%$	C_6H_5	75	156		
β -C ₁₀ H ₇		$C_{10}H_8, 100\%$	C_6H_5	70	156		
p -Biphenyl	+0.009	$C_{12}H_{10}, 78\%$	C_6H_5	84	156		
$(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2C_6H_5$		$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_3$	Gemisch				
$(p-CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2$		C_6H_6	$(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2C_6H_5PO$	85	81–83	$C_{20}H_{18}OP$ (306.3)	Ber. C 78.41 H 6.25 Gef. C 78.47 H 6.46
$[(p-NO_2 \cdot C_6H_4)_2PC_6H_5]X$ $[(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2C_6H_5]X$		$C_6H_5 \cdot NO_2$	$(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2C_6H_5PO$				

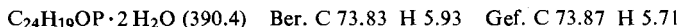
¹⁰⁾ Die Konstitution ist durch die Synthese des Phosphoniumsalzes und die Alkalilöslichkeit des Phosphinoxids gesichert.

handelt und das ungelöst bleibende Phosphoniumsalz mit Wasser ausgewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser werden 0.73 g des farblosen, feinkristallinen Phosphoniumsalzes erhalten. Nach Trocknen über P_2O_5 sinterte die Substanz ab 260° und schmolz bei 270° .



Spaltung der Phosphoniumsalze: Zur Spaltung wurden jeweils einige Gramm des Phosphoniumsalzes kurze Zeit mit überschüssiger 20-proz. Natronlauge erhitzt und sodann der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Auf seine Charakterisierung wurde im allgemeinen wegen der geringen Menge verzichtet. Die hinterbleibenden Phosphinoxyde wurden aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Die Ergebnisse der Spaltungen sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Betain aus Triphenyl-p-hydroxyphenyl-phosphoniumsalz: 0.1 g Triphenyl-p-hydroxyphenyl-phosphonium-bromid werden in 2.5 ccm Wasser in der Hitze gelöst und 2.5 ccm 2 n NaOH zugefügt. Es bildet sich augenblicklich ein kristalliner Niederschlag, der sich in der Hitze löst und beim Abkühlen wieder auftritt. Abgesaugt und getrocknet schmilzt die zwei Kristallwasser enthaltende Verbindung (0.07 g) roh bei ca. 310° . Das Filtrat enthält Bromionen, die Substanz ist bromfrei.



Eine geringe Substanzmenge wird in Wasser heiß gelöst und mit etwas HBr versetzt. Beim Abkühlen fällt kein Niederschlag aus. Um evtl. gebildetes Phenol zu entfernen, wird mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat zeigt keine Enolreaktion und ergibt mit Brom keine Fällung. Der wäßrige Rückstand, eine klare, fast farblose Lösung, wird mit Chloroform im Perforator extrahiert und das getrocknete Chloroform anschließend abgezogen. Es bleibt eine farblose Kristallmasse zurück, die bei $260-263^\circ$ schmilzt. Ein Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

Anlagerung von Methyljodid: 0.02 g des Triphenyl-p-hydroxyphenyl-phosphonium-betains werden mit 20 ccm Methyljodid versetzt und über Nacht stehengelassen. Von geringen Verunreinigungen wird abfiltriert, das Methyljodid i. Vak. abgezogen und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Mit Äther läßt sich das Phosphoniumsalz ausfällen, das mit dem auf anderem Wege dargestellten Triphenyl-p-methoxyphenyl-phosphonium-jodid keine Schmelzpunktsdepression zeigt. Schmp. $216-218^\circ$.

