

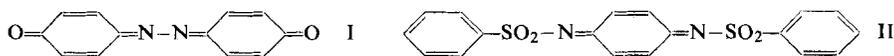
HELLMUT HOFFMANN, LEOPOLD HORNER und GÜNTHER HASSEL¹⁾Phosphororganische Verbindungen, XI²⁾Strukturbeweis des „Schönberg-Adduktes“³⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

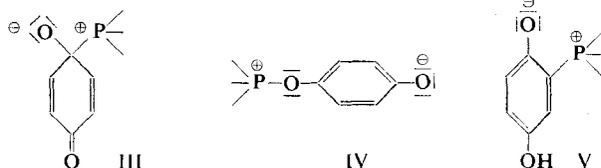
(Eingegangen am 2. September 1957)

2-Brom-hydrochinon-dimethyläther setzt sich nach der „Kobaltsalz-Methode“ mit Triphenylphosphin zum entsprechenden quartären Phosphoniumsalz um, das nach Ätherspaltung eine Verbindung liefert, deren Hydrojodid mit dem des „Schönberg-Adduktes“ identisch ist. — Triphenylphosphin-Chinon-Addukte lassen sich durch Brom bzw. Jod dehydrieren (z. B. zu VII).

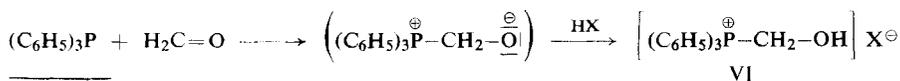
Addukte zwischen tertiären Phosphinen und *p*-Benzochinon wurden erstmalig 1935 von W. C. DAVIES und W. P. WALTERS³⁾ beschrieben. 1936 veröffentlichte A. SCHÖNBERG⁴⁾ seine Untersuchungen über das von uns nach ihm benannte Addukt aus *p*-Benzochinon und Triphenylphosphin. Neuerdings sind von F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ⁵⁾ Addukte zwischen Triphenylphosphin und Tetrachlor-*p*-chinon sowie 2,5-Dichlor-*p*-chinon dargestellt worden. Zur Adduktbildung ist außerdem auch *p*-Naphthochinon — nicht aber Anthrachinon — geeignet. Schließlich bilden auch Chinonderivate wie Chinonazin (I)⁶⁾ und Bis-benzolsulfonyl-*p*-benzochinon-imid (II)⁷⁾ mit Triphenylphosphin Verbindungen im Verhältnis 1:1.



Für die Konstitution dieser Addukte wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, die durch die Formeln III, IV, V ausgedrückt werden:



Die bei III notwendige direkte Anlagerung des Phosphins an eine Carbonylgruppe erscheint nicht grundsätzlich unmöglich; so bildet z. B. Triphenylphosphin mit Formaldehyd in Gegenwart von Mineralsäure ein Phosphoniumsalz der Formel VI:



¹⁾ Auszug aus der Diplomarb., Univ. Mainz 1957.

²⁾ X. Mitteil.: L. HORNER und Mitarbb., Chem. Ber. **91**, 52 [1958], vorstehend.

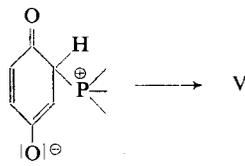
³⁾ J. chem. Soc. [London] **1935**, 1786.

⁴⁾ A. SCHÖNBERG und R. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1080 [1936]; A. SCHÖNBERG und A. F. A. ISMAIL, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1374.

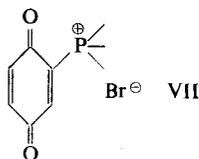
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 5614 [1956]. ⁶⁾ H. G. WIPPEL, Diplomarb., Univ. Mainz 1955.

⁷⁾ L. HORNER und K. KLÜPFEL, Liebigs Ann. Chem. **591**, 69 [1955].

Eine Bindung über den Sauerstoff entsprechend IV wird in den Addukten aus Triphenylphosphin und Dibenzoyläthylen sowie Tetrachlor-*o*-chinon angenommen⁷⁾. Formel V schließlich hat zahlreiche Analogiefälle in den Phosphin-Anlagerungsprodukten an Verbindungen vom Typ des Benzal-malodinitrils⁷⁾, wobei hier jedoch die primäre Adduktbildung unter dem Einfluß des Aromatisierungsbestrebens von einer Verschiebung eines Protons an den Sauerstoff begleitet wird:

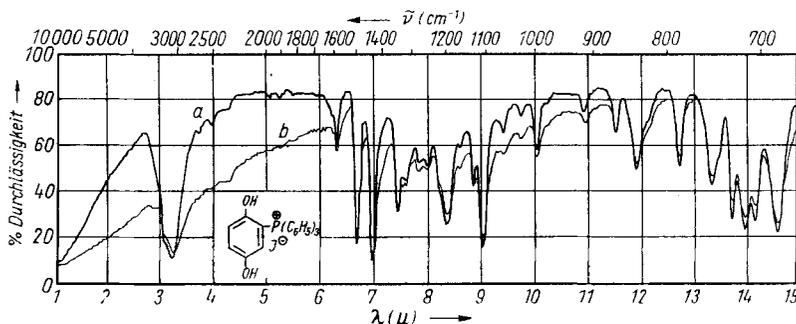
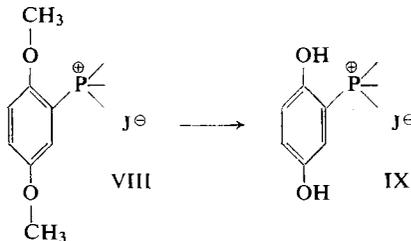


Eine Entscheidung zwischen den drei Formeln III, IV, V allein auf Grund des Ergebnisses der alkalischen Hydrolyse ist nicht möglich, da in jedem Falle Triphenylphosphinoxid und Hydrochinon zu erwarten sind. Auch die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäure sowie von einem Molekül Alkylhalogenid ist mit jedem der drei Strukturvorschläge verträglich. Hingegen spricht die Möglichkeit einer Dialkylierung für Formel V^{5, 8)}. Auch die Beobachtung, daß das Schönberg-Addukt gegenüber verschiedenen Reagenzien reduzierende Eigenschaften hat, ist nur mit V zwanglos zu erklären. Durch Behandlung mit Brom gelang es, ein kristallisiertes Oxydationsprodukt des Schönberg-Adduktes zu erhalten, dem wir Formel VII zuordnen.



Ein analoges Oxydationsprodukt entsteht aus dem Triphenylphosphin-Naphthochinon-Addukt bereits mit Jod. — Schließlich sprechen auch spektroskopische Befunde von RAMIREZ und DERSHOWITZ für Formel V.

Der endgültige Beweis der Konstitution V für das „Schönberg-Addukt“ konnte nunmehr durch eine übersichtliche Synthese geliefert werden. Nach der in Mitteil. IX⁹⁾ beschriebenen Kobaltsalz-Methode konnte aus 2-Brom-hydrochinon-dimethyläther und Triphenylphosphin das Phosphoniumsalz VIII erhalten werden. Dieses läßt sich



IR-Spektren des Hydrojodids des „Schönberg-Adduktes“: a) aus den Komponenten, b) synthetisch

⁸⁾ E. VEITH, Diplomarb., Univ. Mainz 1954 (unveröffentlicht).

⁹⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 50 [1958].

mit Pyridin-hydrochlorid nach V. PREY¹⁰⁾ entalkylieren. Die erhaltene Verbindung IX war nach ihren Eigenschaften mit dem Hydrojodid des „Schönberg-Adduktes“ identisch. Insbesondere zeigten die IR-Spektren (Abbild.) vollständige Übereinstimmung.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dankenswerter Weise vom FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST unterstützt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Addukt aus p-Naphthochinon und Triphenylphosphin: 1.6 g (0.01 Mol) *p*-Naphthochinon werden in der Hitze in 25 ccm Methanol gelöst und mit 2.6 g (0.01 Mol) Triphenylphosphin versetzt. Es tritt sofort eine tiefrote Färbung auf, und nach wenigen Augenblicken scheiden sich gelbe Kristalle ab. Nach einiger Zeit wird abfiltriert und mit Äther solange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Ausb. 3.7 g (88% d. Th.). Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 161–162° (Zers.).

$C_{28}H_{21}O_2P$ (420.4) Ber. C 80.00 H 5.03 P 7.37 Gef. C 79.70 H 5.19 P 7.12

*Addukt aus Chinonazin und Triphenylphosphin*⁶⁾: Äquimolare Mengen der Komponenten werden in absol. Benzol gelöst und unter Rühren vereinigt. Nach 12stdg. Aufbewahren wird der gelbe, kristalline Niederschlag abfiltriert, mit etwas Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 79% d. Th., Schmp. ab 208° (unter Zers.).

$C_{30}H_{23}N_2O_2P$ (474.5) Ber. C 75.93 H 4.89 N 5.87 Gef. C 76.18 H 5.16 N 5.82

Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumjodid: 2.6 g Triphenylphosphin werden mit 2 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm 3-proz. Formaldehydlösung auf dem Wasserbad erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Dann werden etwa 3 g Natriumjodid zugesetzt und auskristallisieren gelassen. Ausb. 3.65 (78% d. Th.). Farblose Kristalle, die aus Alkohol/Äther umgefällt werden können. Schmp. 170–177° (Zers.).

$C_{19}H_{18}OPJ$ (420.2) Ber. P 7.37 J 30.20 Gef. P 7.18 J 30.15

Oxydation des „Schönberg-Adduktes“ mit Brom: 3.7 g (0.01 Mol) „Schönberg-Addukt“ werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 1.6 g (0.02 Mol) Brom in 5 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Es scheiden sich 1.6 g eines kristallinen Niederschlags ab, der, aus Alkohol/Äther umgefällt, bei 305–308° (Zers.) schmilzt.

$C_{29}H_{28}O_2PBr$ (449.3) Ber. P 6.55 Br 17.79 Gef. P 6.89 Br 18.07

Oxydation des Triphenylphosphin-Naphthochinon-Adduktes mit Jod: 0.84 g (2 mMol) Addukt werden in der Hitze in der gerade ausreichenden Menge Methanol gelöst und mit 0.5 g (4 mMol) Jod versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren 0.8 g rote Kristalle aus, die sich ab 171° zersetzen.

$C_{28}H_{20}O_2PJ_3$ (800.2) Ber. P 3.85 J 47.57 Gef. P 3.90 J 47.93

Triphenyl-2,4-dihydroxyphenyl-phosphoniumjodid: 0.4 g Triphenyl-2,4-dimethoxyphenyl-phosphoniumjodid⁹⁾ (Schmp. 202–205°) werden mit 1.2 g Pyridin-hydrochlorid und etwas Eisessig (vgl. l. c.¹⁰⁾) 5 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Danach werden die 10fache Menge Wasser und 2 g Natriumjodid zugesetzt. Nach einiger Zeit wird abfiltriert und das Phosphoniumsalz aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von etwas Natriumjodid umkristallisiert. Schmp. ca. 270–274° (Zers.).

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1219 [1941].