

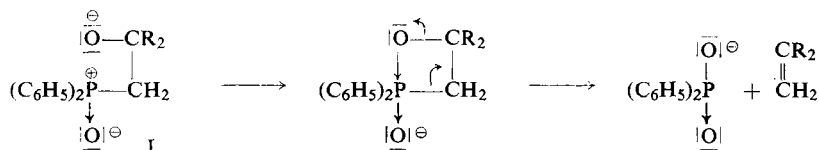
LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN und HANS G. WIPPEL<sup>1)</sup>Phosphororganische Verbindungen, XIII<sup>2)</sup>**Darstellung von Phosphinsäuren aus Phosphinoxyden**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. September 1957)

Phosphinoxyde werden in einer Ätzkalischmelze in Phosphinsäuren ( $R_2PO \cdot OH$ ) und Kohlenwasserstoffe (RH) gespalten. Hierbei löst sich immer der elektro-negativste Ligand als RH vom Phosphor ab. Die Ausbeuten an Phosphin-säuren liegen zwischen 80 und 100 %.

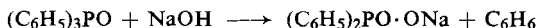
In der vorangehenden Mitteilung<sup>2)</sup> wurde die Spaltung von Produkten der Formel I in das Anion der Phosphinsäure und ein Olefin erwähnt.



Hierbei tritt anionischer Sauerstoff an den Phosphor, während sich gleichzeitig einer der drei Reste des Phosphinoxyds unter Mitnahme seines Elektronenpaares ablöst. Das treibende Moment hierbei ist die Bildung des energiearmen, mesomeren Anions einer Phosphinsäure. Es erhebt sich nun die Frage, ob für diese Reaktion das Vorhandensein eines 4-Ringes, in dem sich die Elektronen in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne verschieben können, notwendig ist, oder ob es sich um den Spezialfall einer wie folgt zu formulierenden allgemeineren Reaktion handelt:



Zur Prüfung wurde Triphenylphosphinoxyd mit Natriumhydroxyd ( $R' = H$ ) verschmolzen, und bei etwa 250° in überraschend glatter Reaktion das Natriumsalz der Diphenylphosphinsäure erhalten, während Benzol abdestillierte:



Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion für die verschiedenartigsten Phosphinoxyde Gültigkeit hat. Die Tab. 1 gibt einen Überblick. Bei ungleich substi-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. G. WIPPEL, Univ. Mainz 1957.

<sup>2)</sup> XII. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 61 [1958], vorstehend.

tuierten Phosphinoxyden löst sich, wie die Theorie erwarten läßt (und in Analogie zur Spaltung der Phosphoniumsalze<sup>3)</sup>), der jeweils elektronegativste Rest ab, also:

Benzyl > Phenyl > Alkyl oder Naphthyl > Phenyl > Toluyl.

Da die Reaktion sehr bequem durchzuführen ist und Ausbeuten zwischen 80% und 100% der Theorie liefert, ist sie den bisherigen Darstellungsweisen von Phosphinsäuren durchwegs überlegen. Phosphinsäuren können ihrerseits als Ausgangsmaterial zur Darstellung gemischt substituierter Phosphinoxyde sowie zahlreicher anderer phosphororganischer Verbindungen dienen. Hingewiesen sei ferner auf die Möglichkeit, Phosphinsäuren bzw. deren Derivate mit Lithiumaluminiumhydrid zu sekundären Phosphinen zu reduzieren<sup>4)</sup>.

Die beschriebene Spaltungsreaktion läßt sich schließlich auch auf Arsinoxyde übertragen, wie am Beispiel des Triphenylarsinoxyds, das durch Natriumhydroxyd-Schmelze in die Diphenylarsinsäure  $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ , übergeführt werden kann, gezeigt wurde<sup>5)</sup>.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST für die gewährte Unterstützung.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Phosphinsäuren aus Phosphinoxyden:* 1 Mol. des Phosphinoxyds wird mit etwa 2 Moll. gepulvertem Natriumhydroxyd vermischt und in einem Destillationskolben allmählich erhitzt. Die bei 200° bis maximal 300° einsetzende Reaktion ist durch das Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs zu verfolgen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, von etwa vorhandenem, unumgesetztem Oxyd abfiltriert und durch Zugabe von Salzsäure die Phosphinsäure ausgefällt. Phosphinsäuren, die niedrige aliphatische Reste enthalten, sind wasserlöslich; sie können mit Chloroform aus den wäßrigen Lösungen extrahiert werden. Die anfallenden Phosphinsäuren sind meist recht rein. Sie lassen sich durch Umkristallisieren aus Äthanol oder aus Äthanol/Wasser reinigen.

#### *Darstellung von Phosphinoxyden*

*Alkyl-diphenyl-phosphinoxyde* werden meist am einfachsten wie folgt hergestellt: Durch mehrstündiges Erhitzen von Triphenylphosphin mit dem entsprechenden Alkylhalogenid wird das Alkyl-triphenyl-phosphoniumsalz hergestellt. Dieses wird in Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei das gebildete Benzol abdestilliert. Nach dem Erkalten kann das Phosphinoxyd abfiltriert werden.

Auf diese Weise wurden die folgenden Phosphinoxyde hergestellt:

Alk $(C_6H_5)_2PO$	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse
Alk = $C_{12}H_{25}$	65–66	$C_{24}H_{35}OP$ (370.5)	Ber. C 77.80 H 9.52 P 8.36 Gef. C 77.82 H 9.52 P 8.26
$C_{18}H_{37}$	77–78	$C_{30}H_{47}OP$ (454.7)	Ber. P 6.81 Gef. P 6.87
$CH_3$	110 <sup>6)</sup>	$C_{13}H_{13}OP$ (216.3)	
$C_2H_5$	121 <sup>6)</sup>	$C_{14}H_{15}OP$ (230.3)	

<sup>3)</sup> X. Mitteil.: L. HORNER und Mitarbb., Chem. Ber. 91, 52 [1958].

<sup>4)</sup> Hierüber wird in Kürze berichtet.

<sup>5)</sup> E. JÜRGENS, Dissertat. Univ. Mainz 1957 (unveröffentlicht).

<sup>6)</sup> A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 921 [1884].

Tab. 1. Schmelzpunkte und Analysen der durch Alkalischmelze aus Phosphinoxyden dargestellten Phosphinsäuren

R <sub>2</sub> R'PO	RR'PO·OH	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse
R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	191 <sup>7)</sup>		
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	80	129–133 <sup>8)</sup>		
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94	78–80 <sup>9)</sup>		
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	98	66–67	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> P (305.4)	Ber. P 10.15 Gef. P 9.87
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	100	67–68	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> P (394.6)	Ber. P 7.85 Gef. P 7.86
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	191 <sup>7)</sup>		
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>	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>	83	134–136	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> P (232.2)	Ber. P 13.34 Gef. P 13.12
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	90	112–114	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P (224.2)	Ber. P 13.82 Gef. P 13.73
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86	fl. <sup>10)</sup>		
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	>370 <sup>*</sup>	NaC <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> P (283.3)	Ber. N 4.95 P 10.44 Gef. N 5.11 P 10.42
R = $\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = $\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	185–187	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> P (266.2)	Ber. P 11.54 Gef. P 10.94
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsO	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsO·OH <sup>11)</sup>	87	174		

\*) Wurde als Na-Salz isoliert.

7) A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 316 [1915].8) A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1273 [1884].9) A. E. ARBUZOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 395 [1910].10) A. W. V. HOPMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 100 [1872].11) A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1569 [1876].

Phosphinoxyde des Typs  $R(C_6H_5)_2PO$  ( $R = Ar, Alk$ ) können durch Umsetzung von Diphenylphosphinsäure-chlorid, hergestellt aus Diphenylphosphinsäure und  $PCl_5$ , mit einer Grignard-Verbindung gewonnen werden.

$R(C_6H_5)_2PO$	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse
$R = C_6H_5 \cdot CH_2$	191–193 <sup>11)</sup>	$C_{19}H_{17}OP$ (292.3)	
$R = p-CH_3 \cdot C_6H_4$	129–130 <sup>11)</sup>	$C_{19}H_{17}OP$ (292.3)	
$R = C_6H_{11}$	165–166	$C_{18}H_{21}OP$ (284.3)	Ber. P 10.89 Gef. P 11.00

Durch Oxydation der Phosphine mit  $H_2O_2$  wurden erhalten: Triphenylphosphinoxyd, Diäthylphenylphosphinoxyd, Diphenyl-*p*-dimethylaminophenyl-phosphinoxyd, Phenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-phosphinoxyd.

<sup>11)</sup> G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 116.

## LEOPOLD HORNER und BURKHARD NIPPE<sup>1)</sup>

### Phosphororganische Verbindungen, XIV<sup>2)</sup>

### Addukte aus tertiären Phosphinen und Carboniumsalzen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 1. Oktober 1957)

Eine Reihe resonanzstabilisierter Carboniumsalze addiert sich an tertiäre Phosphine unter Bildung von quartären Phosphoniumsalzen. Triäthoxycarbonium-tetrafluoroborat wirkt dagegen (unter Rückbildung von Diäthylcarbonat) als Alkylierungsmittel. Das aus Campher bereitete Phosphoniumsalz XI spaltet das tertiäre Phosphin als Salz unter Bildung von Äthyl-campher-enoläther ab.

Unter den Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems zeigen die tertiären Phosphine ein Maximum sowohl im Dipolmoment<sup>3)</sup> als auch in der Neigung, mit solchen Verbindungen zu reagieren, welche Elektronenlücken bereitstellen können. So reagiert z. B. Triphenylphosphin im Gegensatz zum Triphenyl-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat., Universität Mainz 1956.

<sup>2)</sup> XIII. Mittell.: L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 64 [1958], vorstehend.

<sup>3)</sup> E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 401 [1932].