

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 ¹¹⁾	$C_{19}H_{17}OP$ (292.3)	
$R = p-CH_3 \cdot C_6H_4$	129–130 ¹¹⁾	$C_{19}H_{17}OP$ (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- α -naphthyl-phosphinoxyd.

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

LEOPOLD HORNER und BURKHARD NIPPE¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XIV²⁾

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 Dipolmoment³⁾ als auch in der Neigung, mit solchen Verbindungen zu reagieren, welche Elektronenlücken bereitstellen können. So reagiert z. B. Triphenylphosphin im Gegensatz zum Triphenyl-

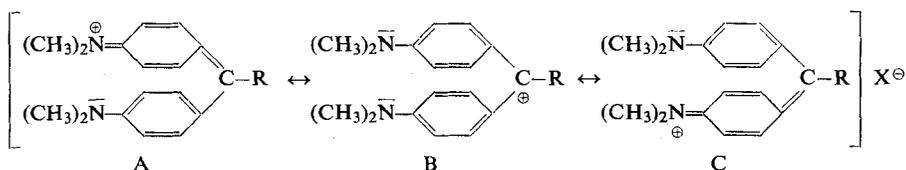
¹⁾ Auszug aus der Dissertat., Universität Mainz 1956.

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

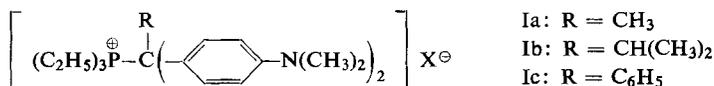
³⁾ E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 401 [1932].

amin glatt mit Alkylhalogeniden unter Quartärisierung, und aliphatische tertiäre Phosphine lagern sich bereitwillig an Verbindungen mit polarisierbarer Doppelbindung an unter Bildung isolierbarer Addukte⁴⁾. Mit anderen Worten: bei den tertiären Phosphinen ist der nucleophile Charakter maximal entwickelt.

Die Kenntnis dieser Sonderstellung war der Anlaß, die Umsetzung tertiärer Phosphine mit solchen Verbindungen zu studieren, welche bei Gültigkeit der Mesomerievorstellung aus der Carboniumstruktur heraus reagieren können. Klassische Vertreter dieser Art sind z. B. die Triphenylmethanfarbstoffe, welche ihre Farbigkeit in der Nomenklatur von E. WEITZ⁵⁾ der „verteilten Heteropolarität“ im Sinne der Formeln A, B und C verdanken.

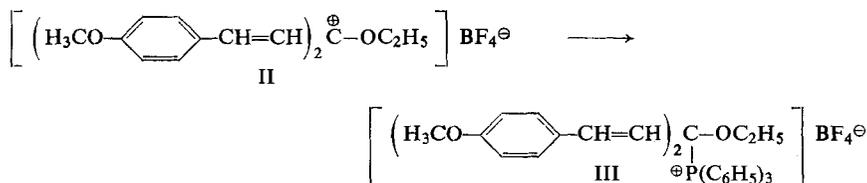


In Bestätigung unserer heutigen Auffassung lagert sich Triäthylphosphin bei $\text{R} = \text{CH}_3$ in die Elektronenlücke der Grenzformel B ein, wobei unter Verlust der Farbigkeit ein quartäres Phosphoniumsalz (Ia)^{6,7)} mit B als 4. Liganden entsteht.



Es ist vorauszusehen, daß sowohl der Ligand R als auch die am Phosphor gebundenen Gruppen auf die Adduktbildung einen entscheidenden Einfluß ausüben. Additionsverbindungen wurden vorläufig nur mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und C_6H_5 (Malachitgrün) und Triäthylphosphin erhalten (Ia–c). Größervolumige Liganden am Phosphor vermindern die Bildungstendenz und Beständigkeit von Addukten der Struktur I.

Das blutrote Carboniumsalz II, welches man nach H. MEERWEIN⁸⁾ aus Dianisalacetone und Triäthylphosphin erhält, tritt mit Triphenylphosphin zu einem farblosen Addukt der Struktur III zusammen:



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

5) Angew. Chem. **66**, 658 [1954].

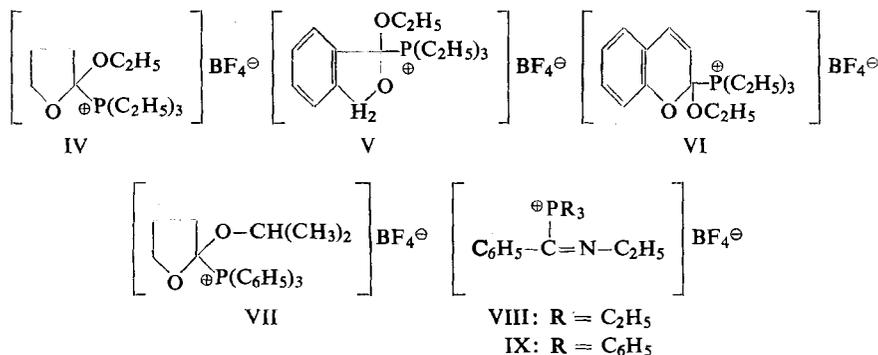
6) L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. **68**, 473 [1956].

7) O. NEUNHOEFFER und W. WEIGEL, Naturwissenschaften **43**, 447 [1956]. Es wurden dort keine definierten Addukte isoliert, sondern nur Farbänderungen beobachtet.

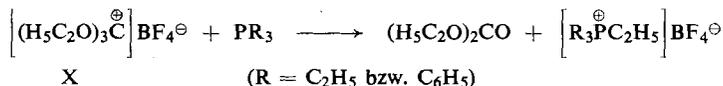
8) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRÖNING und E. PFEIL, J. prakt. Chem. **147**, 285 [1937].

Es überrascht nicht, daß auch eine Reihe anderer von MEERWEIN erstmalig dargestellter Carboniumsalze mit tertiären Phosphinen reagieren, da dieser⁹⁾ in einer kürzlich erschienenen Untersuchung deren Umsetzung mit Anilin, Semicarbazid, Alkoholen und Alkali-alkoholaten mitgeteilt hat. Die Addukte mit tertiären Phosphinen bieten jedoch den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu den Primäraddukten der oben genannten Verbindungen unverändert isolierbar sind und sich nicht durch Folgereaktionen (etwa Abspaltung von HBF_4) weiter umwandeln.

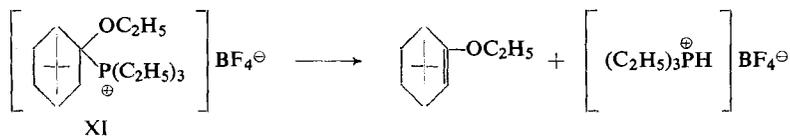
Addukte 1:1 mit Triäthylphosphin konnten mit *O*-Äthyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat (IV), *O*-Äthyl-phthalidium-tetrafluoroborat (V) und α -Äthoxy-benzopyrylium-tetrafluoroborat (VI) erhalten werden. *O*-Isopropyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat tritt auch mit Triphenylphosphin zu einem 1:1-Addukt zusammen (VII). Mit beiden Phosphinen reagiert das *N*-Äthyl-benzonitrilium-tetrafluoroborat zu VIII bzw. IX.



Anders verhält sich das aus Kohlensäure-diäthylester und Triäthylloxonium-tetrafluoroborat zugängliche Triäthoxy-carbonium-tetrafluoroborat (X); es überträgt eine Alkylgruppe auf die tertiären Phosphine unter Quartärisierung:



Analog verhalten sich die Carboniumsalze des Phthalids, Cumarins und Camphers gegenüber Triphenylphosphin. Dagegen vereinigt sich das Carboniumsalz des Camphers mit Triäthylphosphin zu einem sehr labilen, ätherunlöslichen Addukt 1:1 (XI), welches bereits beim Umkristallisieren aus Methanol in Triäthyl-phosphonium-



⁹⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956]. Wir danken Herrn Prof. MEERWEIN für die Zustimmung, die er uns zum Studium der Umsetzung seiner Oxoniumsalze mit tertiären Phosphinen erteilt hat.

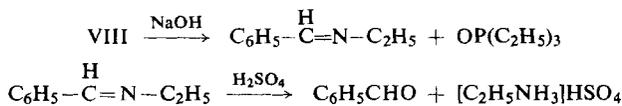
hydro-tetrafluorborat und den feuchtigkeitsempfindlichen Äthyl-campher-enoläther zerfällt¹⁰⁾:

Die Labilität von XI hat bis jetzt die Isolierung eines sauberen Adduktes verhindert. Der Gehalt an P lag um 1% zu hoch.

Eine naheliegende Reaktion ist die Einwirkung von Alkalien auf die aus den Carboniumsalzen und tertiären Phosphinen leicht zugänglichen Phosphoniumsalze vom Typ IV–IX, wobei, wie bekannt^{6, 11)}, unter Bildung von Phosphinoxyd ein an Phosphor gebundener Ligand durch Wasserstoff abgesättigt werden kann:



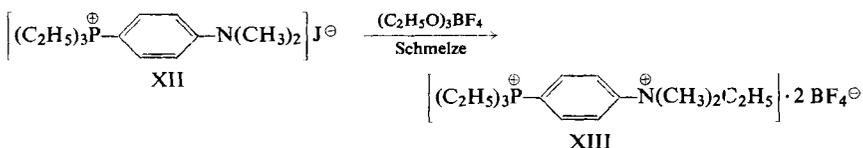
Wir haben diese Reaktion auf VIII übertragen und in einer Ausbeute von 45% Benzaldehyd erhalten¹²⁾.



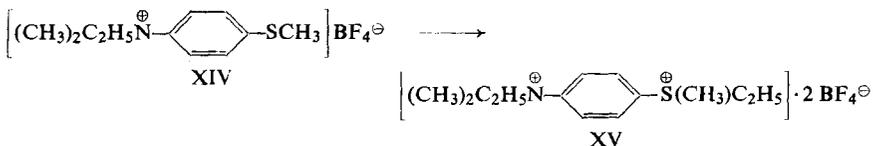
ANHANG

Darstellung von 1.4-Phenylen-ammonium-phosphonium-Salzen bzw. 1.4-Phenylen-ammonium-sulfonium-Salzen

Bei unseren Alkylierungsversuchen tertiärer Phosphine fiel uns auf, daß Diäthyl-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin mit den üblichen Alkylierungsmitteln nur in das einfach quartäre Phosphoniumsalz XII übergeführt werden kann. Eine Quartärisierung am Stickstoff wird offenbar durch die induktive Wirkung des geladenen Schlüsselatoms in 4-Stellung verhindert. Verschmilzt man jedoch XII mit Triäthyl-oxonium-tetrafluorborat, so entsteht das Bis-oniumsalz XIII



Analog läßt sich aus dem Dimethyl-äthyl-[*p*-methylmercapto-phenyl]-ammonium-tetrafluorborat (XIV) die Bis-onium-Verbindung XV isolieren.



¹⁰⁾ Mit tertiären Aminen entstehen sofort Enoläther. Privatmittel. von Herrn Prof. MEERWEIN.

¹¹⁾ Vgl. X. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. HASSEL, Chem. Ber. 91, 52 [1958].

¹²⁾ Mit dem Studium dieser und ähnlicher Umsetzungen sind wir z. Zt. beschäftigt.

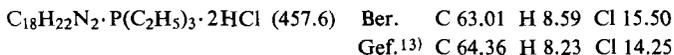
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBWERKEN HOECHST sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Triäthylphosphin mit Di- bzw. Triphenylmethan-Farbsalzen

Kontrolle: 1 mMol 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylen wird in den verschiedensten Lösungsmitteln mit 1 mMol Triäthylphosphin drei Wochen lang sich selbst überlassen. Beim Aufarbeiten konnten immer nur die unveränderten Komponenten isoliert werden.

*Umsetzung des Hydrochlorids des 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylens mit Triäthylphosphin (Ia):* Wenn man die farblose Lösung von 1 mMol des 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylens in 10 ccm Methylenchlorid mit einer Lösung von 1 mMol HCl in 10 ccm Methylenchlorid versetzt, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Gibt man zu dieser Farbsalzlösung 1 mMol Triäthylphosphin, dann löst sich die geringe Menge an Farbsalz, die sich abgeschieden hat, auf, und die Lösung wird farblos. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals mit absol. Äther durchgerieben, der farblose Rückstand in 2 ccm Methylenchlorid gelöst und mit Äther vorsichtig gefällt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 204–207° (Zers.).



Bei Anwendung der doppelten Menge an HCl steigt die Ausbeute an Phosphoniumsalz an. Das Addukt zerfällt in Wasser quantitativ in die Komponenten.

*Verhalten des 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylendihydrochlorids gegen Trimethylamin:* Versetzt man eine Lösung von 3 mMol des 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylens mit einer Lösung von 6 mMol HCl in 30 ccm Methylenchlorid, so scheidet sich zunächst das farblose Dihydrochlorid aus. Durch Zugabe einer Lösung von 3 mMol Trimethylamin in Methylenchlorid entsteht sofort die blaue Farbe des 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylenmonohydrochlorids.

*Umsetzung von Triäthylphosphin mit 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylen in Gegenwart von Bortrifluorid:* Die blaue Lösung von 1 g 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-äthylen und 0.54 g Bortrifluorid-ätherat hellt sich bei Zugabe von 0.45 g Triäthylphosphin nach Hellgrün auf. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Äther behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol schmelzen die blauen Nadeln bei 139° unter Grünfärbung. Zur Farbvertiefung beim Behandeln mit Alkoholen vgl. I. c.⁷⁾.



*Umsetzung von Triäthylphosphin mit 1.1-Bis-*p*-diäthylaminophenyl-äthylen in Gegenwart von Bortrifluorid:* Die Darstellung des Adduktes verläuft analog wie beim *N*-Methyl-Derivat. Das Addukt erscheint aus Äthanol in hellblauen Kristallen und schmilzt bei 120°.

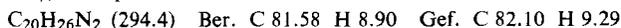


*Umsetzung von Triäthylphosphin mit 1.1-Bis-*p*-dimethylaminophenyl-2.2-dimethyl-äthylen-dihydrochlorid (Ib)*

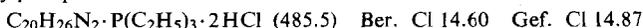
¹³⁾ Die gefundenen Analysenwerte sind durch teilweise HCl-Abspaltung zu erklären.

¹⁴⁾ Diese Zusammensetzung wird mit Vorbehalt angegeben. Eine C,H-Bestimmung war uns nicht möglich, da offenbar BF₃ zusammen mit CO₂ absorbiert wird.

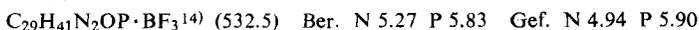
a) *Darstellung von 1.1-Bis-p-dimethylaminophenyl-2.2-dimethyl-äthylen*: Zu einer Grignard-Lösung aus 25 g *Isopropylbromid* und 4.9 g Magnesium in 100 ccm Äther wird eine Lösung von 11 g *Michlers Keton* in 300 ccm Benzol gegeben. Nach 24stdg. Aufbewahren wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Adsorption der benzolischen Lösung an einer Säule von saurem Aluminiumoxyd und anschließendem Umkristallisieren aus Methanol erhält man *1.1-Bis-p-dimethylaminophenyl-2.2-dimethyl-äthylen* in zentimeterlangen Kristallen. Ausb. 8.9 g (73 % d. Th.), Schmp. 105°.



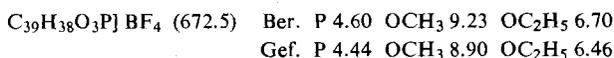
b) *Addukt mit Triäthylphosphin*: Die blaue Lösung von 2 mMol *1.1-Bis-p-dimethylaminophenyl-2.2-dimethyl-äthylen* und 4 mMol HCl in 40 ccm Methylenchlorid wird nach Zugabe von 2 mMol *Triäthylphosphin* farblos. Nach kurzem Erwärmen der Lösung wird das Addukt mit Äther abgeschieden und mehrmals mit absol. Äther durchgearbeitet. Das sehr hygroskopische kristalline Addukt schmilzt bei 196° und gibt beim Stehenlassen an der Luft leicht *Triäthylphosphin* ab.



Umsetzung von Triäthylphosphin mit der Malachitgrün-carbinol-Base in Gegenwart von Bortrifluorid (Ic): Zu einer Lösung von 200 mg *Malachitgrün-carbinol-Base* in 20 ccm Methylenchlorid werden 142 g des *Bortrifluorid-ätherats* gegeben. Nach Einengen der Lösung und Anreiben mit Äther erhält man ein Farbsalz in dunkelroten Kristallen vom Schmp. 160°. Gibt man zu der Lösung des Farbsalzes in Methylenchlorid 68 mg *Triäthylphosphin* hinzu, so entfärbt sich die Lösung nicht. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende grüne, kristalline Rückstand läßt sich aus Methylacetat umkristallisieren und schmilzt dann bei 130°.

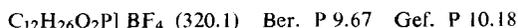


Phosphoniumsalz III aus Äthoxy-bis-[p-methoxy-styryl]-carbonium-tetrafluoroborat (II) und Triphenylphosphin: Eine Lösung von 5 mMol (2.05 g) des nach H. MEERWEIN⁸⁾ dargestellten blutroten Äthoxy-bis-[p-methoxy-styryl]-carbonium-tetrafluoroborats in 100 ccm Methylenchlorid wird durch Zugabe von 5 mMol (1.31 g) *Triphenylphosphin* entfärbt. Nach dem Abdistillieren des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, welches im Laufe eines Tages zu violett gefärbten Kristallen erstarrt. Die in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung wird mehrmals mit Aceton in einer Reibschale durchgearbeitet. Man erhält ein farbloses Pulver vom Schmp. 185° in einer Ausb. von 90 % d. Th.



Eine Lösung von II wird auch durch *Triäthylphosphin* entfärbt. Für das zunächst ölige, später glasartige Addukt konnten jedoch keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden.

Phosphoniumsalz aus O-Äthyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat und Triäthylphosphin (IV): Das nach H. MEERWEIN⁹⁾ dargestellte *O-Äthyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat* wird in Methylenchlorid mit der berechneten Menge *Triäthylphosphin* umgesetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mehrmals mit absol. Äther verrieben, die kristalline Masse unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Das Phosphoniumsalz schmilzt unscharf zwischen 60–100°.



Phosphoniumsalz aus O-Isopropyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat und Triphenylphosphin (VII): Zu einer Lösung von 4.96 g (23 mMol) *O-Isopropyl-butyrolactonium-tetrafluoroborat* in 20 ccm Methylenchlorid wird eine Lösung von 6.05 g *Triphenylphosphin* in 20 ccm Methylenchlorid gegeben. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt, die zurück-

bleibenden Kristalle werden mit Äther ausgekocht und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Die sehr beständige Verbindung schmilzt bei 160°. Ausb. 80 % d. Th.

$C_{22}H_{28}O_2P]BF_4$ (478.3) Ber. P 6.48 $OCH(CH_3)_2$ 12.35 Gef. P 6.41 $OCH(CH_3)_2$ 12.33

Phosphoniumsalz aus α -Äthoxy-benzopyrylium-tetrafluorborat und Triäthylphosphin (VI): Eine Lösung von 2.62 g (10 mMol) α -Äthoxy-benzopyrylium-tetrafluorborat⁸⁾ in 15 ccm Methylenchlorid wird zu einer Lösung von 10 mMol Triäthylphosphin in 5 ccm Methylenchlorid gegeben. Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther mehrmals gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 151°. Ausb. 60 % d. Th.

$C_{17}H_{26}O_2P]BF_4$ (380.2) Ber. P 8.15 OC_2H_5 11.85 Gef. P 8.02 OC_2H_5 10.51

Umsetzung von α -Äthoxy-benzopyrylium-tetrafluorborat mit Triphenylphosphin: Zu einer Suspension von 10 mMol (2.62 g) des Oxoniumsalzes in 20 ccm Methylenchlorid werden 10 mMol (2.62 g) Triphenylphosphin zugegeben; nach einiger Zeit wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und das klare Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der zunächst ölige Rückstand kristallisiert unter Äther erst nach einigen Tagen durch. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die Verbindung bei 127° und erweist sich als Äthyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluorborat (Ausb. 95 % d. Th.). In der Ätherlösung befindet sich ein Gemisch aus Cumarin und wenig Triphenylphosphin.

Addukt aus O-Äthyl-phthalidium-tetrafluorborat und Triäthylphosphin (V): 10 mMol des nach H. MEERWEIN⁹⁾ dargestellten Oxoniumsalzes werden in 20 ccm Methylenchlorid bei -70° mit 10 mMol (1.18 g) Triäthylphosphin versetzt. Nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel entfernt. Beim wiederholten Verreiben mit Äther wandelt sich das zunächst ölige Produkt in farblose Kristalle um. Schmp. 85°, Ausb. 90 % d. Th.

$C_{16}H_{26}O_2P]BF_4$ (368.2) Ber. P 8.41 OC_2H_5 12.24 Gef. P 8.57 OC_2H_5 11.60

Umsetzung von O-Äthyl-phthalidium-tetrafluorborat mit Triphenylphosphin: Zu einer Lösung von 10 mMol des Oxoniumsalzes werden wie bei der Umsetzung mit Triäthylphosphin 10 mMol Triphenylphosphin gegeben. Der über Nacht unter Äther kristallisierende ölige Rückstand erweist sich als Äthyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluorborat (Ausb. 100 % d. Th.). Aus der Ätherlösung kann Phthalid zurückgewonnen werden.

Addukt aus N-Äthyl-benzonitrilium-tetrafluorborat und Triäthylphosphin (VIII): Das nach H. MEERWEIN dargestellte, noch nicht ganz reine Nitriliumsalz wird in Methylenchlorid mit einer geschätzten Menge an Triäthylphosphin versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, welches, mehrfach mit absol. Äther durchgearbeitet, schließlich kristallisiert. Der immer noch schmierige Kristallbrei wird nach dem Abpressen auf Ton in Äthanol gelöst und mit Äther gefällt. Das *Phosphoniumsalz VIII* schmilzt unscharf bei 50–60°.

$C_{15}H_{25}NP]BF_4$ (337.2) Ber. N 4.15 P 9.19 $N-C_2H_5$ 12.77
Gef. N 3.83 P 9.31 $N-C_2H_5$ 13.21

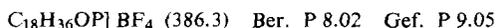
Addukt aus N-Äthyl-benzonitrilium-tetrafluorborat und Triphenylphosphin (IX): In eine Lösung von 5.7 g des in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen, reinen Nitriliumsalzes in 20 ccm Methylenchlorid werden bei -40° 5.7 g Triphenylphosphin eingetragen. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand mit 30 ccm Benzol ausgekocht. Die in Benzol unlösliche Kristallmasse wird nach mehrmaligem Waschen mit Äther mehrmals aus Methylenchlorid und Äther umgefällt. Der Schmp. von IX liegt dann bei 205°.

$C_{27}H_{25}NP]BF_4$ (481.3) Ber. N 2.91 P 6.43 Gef. N 3.16 P 6.37

Alkalisplaltung von VIII: Ein Ansatz aus 0.1 Mol (19 g) *Triäthylloxonium-tetrafluoroborat* und 0.1 Mol (10 g) *Benzonitril* wird 3 Tage lang auf 40° erwärmt und täglich der gebildete Äther über einen mit P₂O₅ gefüllten Trockenturm mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Am 4. Tag wird das ölige Reaktionsgut unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit zweimal mit absol. Äther durchgeschüttelt und der Äther abgegossen. Das zurückbleibende Öl wird dann in 20 ccm absol. Methylenchlorid unter Kühlung mit einer Lösung von 0.1 Mol (11.8 g) *Triäthylphosphin* in 10 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird kurz aufgekocht und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man wäscht das zurückbleibende, hellgelbe Öl mit Äther und läßt es, in der doppelten Menge Methanol gelöst, in eine heiße, kräftig gerührte Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser langsam eintropfen. Hierbei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Der Rückstand des Ätherauszuges wird mit 50 ccm 2*n* H₂SO₄ 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt und anschließend der organische Anteil in Methylenchlorid aufgenommen. Das nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids zurückbleibende Öl destilliert bei 178° und ist mit *Benzaldehyd* identisch. Ausb. 4.6 g (45 % d. Th.). Aus der schwefelsauren Lösung läßt sich nach Zusatz von Alkalilauge *Äthylamin* übertreiben, das mit 2.4-Dinitrochlorbenzol als 2.4-Dinitroäthylanilin identifiziert wird.

Umsetzung von Triäthoxy-carbonium-tetrafluoroborat mit Triäthyl- bzw. Triphenylphosphin: Lösungen des Triäthoxy-carbonium-tetrafluoroborats in Methylenchlorid reagieren nach Zugabe der berechneten Menge an Triäthyl- bzw. Triphenylphosphin unter Erwärmung. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die festen Rückstände mit Äther ausgekocht und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält in quantitativer Ausbeute *Tetraäthyl-phosphonium-tetrafluoroborat* (Schmp. 291°) bzw. *Äthyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat* (Schmp. 127°). Im Ätherauszug befindet sich die erwartete Menge an *Diäthylcarbonat*.

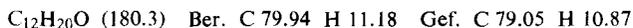
Umsetzung von Campher-äthyl-oxonium-tetrafluoroborat mit Triäthylphosphin: 16.5 mMol (4.42 g) des nach H. MEERWEIN⁸⁾ dargestellten Oxoniumsalzes werden in 30 ccm Methylenchlorid gelöst und bei -70° mit einer Lösung von 1.95 g Triäthylphosphin in 20 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der kristalline Rückstand mehrmals unter absol. Äther unter Feuchtigkeitsausschluß zerrieben. Ausb. 4.85 g einer farblosen Verbindung vom Schmp. 105–110°.



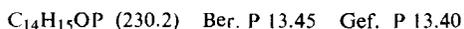
Kristallisiert man die Verbindung aus Alkohol um, so erhält man eine Substanz vom Schmp. 128°, die sich in Wasser leicht löst, mit Alkalihydroxyd Triäthylphosphin abgibt und mit *Triäthyl-phosphonium-hydro-tetrafluoroborat* identisch ist.



Im Ätherauszug befindet sich ein farbloses Öl vom Sdp.₅₀ 106°, welches Bromwasser sofort entfärbt und beim Stehenlassen an der Luft Campher bildet. Die Eigenschaften sprechen für noch nicht völlig reinen *Äthyl-campher-enoläther*.



Umsetzung von Campher-äthyl-oxonium-tetrafluoroborat mit Triphenylphosphin: Eine Lösung von 16 mMol (4.29 g) des Oxoniumsalzes in 20 ccm Methylenchlorid wird mit einer Lösung von 4.2 g Triphenylphosphin in 20 ccm Methylenchlorid vereinigt. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel abdestilliert und dem Rückstand mit Äther 2.5 g Campher entzogen. Der in Äther unlösliche Anteil schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 127° und ist mit *Äthyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat* identisch. Durch Kochen seiner alkohol. Lösung mit Natronlauge erhält man *Äthyl-diphenyl-phosphinovyd*, welches bei 122° schmilzt.



Tetraäthyl-phosphonium-tetrafluoroborat: Zu einer Lösung von 0.38 g (2 mMol) *Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat* in 5 ccm Methylenchlorid läßt man unter Kühlung 0.24 g (2 mMol) *Triäthylphosphin* zutropfen. Das Phosphoniumsalz kristallisiert quantitativ aus und schmilzt nach mehrfachem Umlösen aus Methylenchlorid/Äther bei 291°.

$C_8H_{20}P]BF_4$ (234.0) Ber. P 13.24 Gef. P 13.10

Äthyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat wird analog dargestellt und schmilzt bei 127°.

$C_{20}H_{20}P]BF_4$ (378.1) Ber. P 8.23 Gef. P 8.46

Triäthyl-[p-(dimethyl-äthyl-ammonio)-phenyl]-phosphonium-bis-tetrafluoroborat (XIII): 1.32 g *Triäthyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphonium-jodid* werden mit 0.7 g *Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat* 3 Min. auf 90° erhitzt, abgekühlt und mit Alkohol der Überschuß an Oxoniumsalz zerstört. Der in Alkohol unlösliche kristalline Anteil kann aus Alkohol und wenig Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 70–80 % d. Th., Schmp. 265°.

$C_{16}H_{30}NP]_2BF_4$ (431.0) Ber. N 3.25 P 7.18 Gef. N 3.15 P 6.93

Methyl-äthyl-[p-(dimethyl-äthyl-ammonio)-phenyl]-sulfonium-bis-tetrafluoroborat (XV): Je 10 mMol *Dimethyl-äthyl-[p-methylmercapto-phenyl]-ammonium-tetrafluoroborat* und *Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat* werden in 10 ccm Methylenchlorid in einem 250-ccm-Erlenmeyerkolben unter Umrühren auf dem Wasserbad eingedampft. Der Beginn der Reaktion kündigt sich durch „Spratzen“ an. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 20 ccm Chloroform auf und dampft erneut zur Trockne ein. Mit absol. Alkohol läßt sich nicht umgesetztes Ausgangsmaterial entfernen. Der unlösliche Anteil, das „*Bis-oniums*salz“ XV, kann aus Methanol mit 1–3 Tropfen Wasser umkristallisiert werden. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 248°.

$C_{13}H_{23}NS]_2BF_4$ (399.0) Ber. N 3.51 S 8.04 Gef. N 3.63 S 8.65

LEOPOLD HORNER, HEINZ SCHAEFER¹⁾ und WERNER LUDWIG²⁾

Ozonisierung von tertiären Aminen (Phosphinen und Arsenen) sowie Thioäthern und Disulfiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 1. Oktober 1957)

Aliphatische tertiäre Amine werden durch Ozon in z. T. vorzüglichen Ausbeuten in Aminoxyde übergeführt. Aus Thioäthern entstehen mit 1 Mol. Ozon Sulfoxyde, mit zwei Moll. Ozon Sulfone. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 100 %. Aus Disulfiden entstehen Thiosulfonate.

W. STRECKER und H. THIENEMANN³⁾ haben wohl erstmalig die Umsetzung von Ozon mit Hydrazin, Ammoniak, Hydroxylamin, Mono-, Di- und Trimethyl (bzw. Triäthyl)-

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. Universität Mainz 1957.

²⁾ Auszug aus der Diplomarb. Universität Mainz 1957.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2096 [1920]; **54**, 2693 [1921].