

Reduktion der Chinole und -ester mit Zn/Eisessig

0.01 mMol der chinoliden Verbindung, gelöst in 1 ccm Eisessig, werden 15 Min. mit 20 mg Zinkstaub magnetisch gerührt. Danach entnimmt man der Reaktionslösung 0.02 ccm und chromatographiert zur Identifizierung des entstandenen Phenols in System A, B oder C. Bei den in Tab. 4 aufgeführten Substanzen tritt das erwartete Phenol als einziger Folin-aktiver Fleck auf; UV-absorbierende Flecke werden nicht beobachtet.

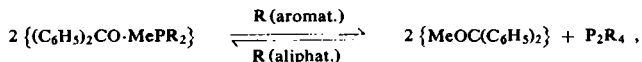
KURT ISSLEIB und ALFRED TZSCHACH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, II¹⁾**Über Reaktionen der Alkali-Phosphorverbindungen
mit aromatischen Ketonen**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 11. Februar 1959)

Aus Alkali-Phosphorverbindungen, Me_3P , Me_2PR oder MePR_2 und aromatischen Ketonen entstehen in Tetrahydrofuran, Dioxan bzw. Äther die entsprechenden Metallketylen. Die Ketylnatur wird einmal durch die Hydrolysenprodukte, zum anderen durch Vergleich der Absorptionsspektren der Reaktionslösungen mit denen reiner Metallketylösungen bewiesen. — Diäthylphosphin-lithium bildet mit Benzophenon in Äther ein unlösliches, farbloses Addukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} \cdot \text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Wechselwirkung der Alkali-Phosphorverbindungen mit Benzophenon führt zu einem Gleichgewicht



das bei den aliphatischen Vertretern nahezu auf der linken Seite liegt, während die Addukte der aromatischen Derivate in Lösung sofort in Metallketylen und Tetraaryl-diphosphin zerfallen.

Die Aryl- bzw. Alkyl-Element-Lithiumverbindungen der Hauptgruppenelemente unterscheiden sich in Aufbau und chemischem Verhalten wesentlich voneinander. Einmal beobachtet man die Bildung von Komplexverbindungen der allgemeinen Formel $\text{LiMe}^n\text{R}_{n+1}$, die als Addukte des LiR an Me^nR_n aufzufassen sind, zum anderen existieren von den Elementen der 4., 5. und 6. Hauptgruppe Aryl- bzw. Alkyl-Element-Lithiumverbindungen, die sich von den entsprechenden Hydriden Me^nH_n ableiten und z. T. als Salze der Formel $\text{LiR}_{n-1}\text{Me}^n$ zu betrachten sind. Während die ersteren in ätherischer Lösung mit ihren metallorganischen Komponenten Dissoziationsgleichgewichte ausbilden²⁾, was an ihrer Umsetzung mit Benzophenon er-

¹⁾ I. Mitteil.: K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959].

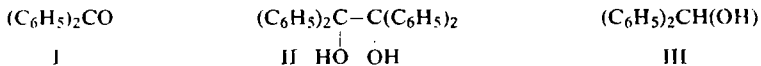
²⁾ G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 [1951].

kannt wurde, wird dies bei den letzteren mit Ausnahme des LiPbR_3 ³⁾ nicht beobachtet, und ihr Verhalten gegenüber Benzophenon (I) ist recht unterschiedlich. So reagiert $\text{LiSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁴⁾ nicht mit I, dagegen erfolgt bei entsprechender Umsetzung des $\text{LiGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ eine „normale“ Addition zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{C}(\text{OLi})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾. Bei der Wechselwirkung des $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit I konnte GILMAN⁶⁾ als „anomales“ Reaktionsprodukt das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ isolieren, wobei im Falle des $\text{LiSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ neben einer Addition die Bildung von Metallketylen diskutiert wird.

Auf Grund der Elektronegativität des Phosphors war auch bei den Aryl- bzw. Alkyl-Phosphin-Lithiumverbindungen mit Reaktionen der erwähnten Art zu rechnen. Es war somit von Interesse, das reaktive Verhalten der Alkali-Phosphorverbindungen gegenüber aromatischen Ketonen zu untersuchen.

I. UMSETZUNG DES Li_3P , $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ UND DES $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ MIT $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ (I)

Bei der Umsetzung der Lithium-Phosphorverbindungen mit I resultierten unter N_2 in Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran (THF) bei exothermer Reaktion intensiv blaue, äußerst luftempfindliche Lösungen. Als Lösungsmittel wurde vorzugsweise THF verwendet, da in ihm die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Löslichkeit der Reaktionsprodukte am günstigsten waren.



Zur Strukturaufklärung der farbgebenden Komponente wurde zunächst das Lithium/Benzophenon-Verhältnis der Reaktionslösung ermittelt. Hierzu wurde eine bekannte Menge I zu überschüssigem Li_3P in THF gegeben. Nach Abfiltrieren des nicht umgesetzten Li_3P wurde die blaue Reaktionslösung mit ausgekochtem Wasser bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert und außerdem das gebildete LiOH acidimetrisch bestimmt. Es resultierte ein Wasser/ bzw. Lithium/Benzophenon-Verhältnis von 1:1. Bei gleicher Reaktion aller Li-Atome des Li_3P müßte die Umsetzung mit I im Mol.-Verh. 1:3 erfolgen. Weiterhin wurden die Hydrolysenprodukte der blauen Reaktionslösung nach Zersetzen mit Wasser und Zugabe von Äther bis zur Schichtenbildung näher untersucht. In der organischen Phase konnten Benzpinakol (II), Benzophenon (I) und Benzhydrol (III) nachgewiesen werden. II kristallisierte aus dem Ätherrückstand, der in wenig Äthanol aufgenommen worden war, I wurde aus dem alkoholischen Filtrat erhalten und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert. III konnte aus dem Alkoholrückstand nach Zugabe von Petroläther kristallin erhalten werden. I, II und III stellen die gleichen Reaktionsprodukte⁷⁾ dar, wie sie auch bei der Hydrolyse von Metallketylösungen, dargestellt aus I und Alkalimetall, entstehen. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß aus Li_3P und I Metallketylen gebildet werden, zumal auch die blaue Lösung hinsichtlich der Farbe der reinen Metallketylösung entspricht.

³⁾ H. GILMAN, L. SUMMERS und R. W. LEEPER, J. org. Chemistry **17**, 632 [1952].

⁴⁾ H. GILMAN und S. ROSENBERG, J. org. Chemistry **18**, 1554 [1953].

⁵⁾ H. GILMAN und C. W. GEROW, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5740 [1955].

⁶⁾ H. GILMAN und G. D. LICHTENWALDER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 607 [1958].

⁷⁾ E. BECKMANN und TH. PAUL, Liebigs Ann. Chem. **266**, 1 [1891]; W. SCHLENK und T. WEICKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1182 [1911].

Ein weiterer Beweis für die Ketylnatur der Farbkomponente konnte in Analogie zur Beobachtung von W. SCHLENK und A. THAL⁸⁾ durch Umketylierung mit Dimethyl- γ -pyron erbracht werden. Die aus Li_3P und I in THF erhaltene und filtrierte blaue Reaktionslösung lieferte mit Dimethyl- γ -pyron das kristalline rote Dimethyl- γ -pyron-lithium-1THF.

Schließlich wurde noch das Absorptionsspektrum einer Metallketyllösung in THF mit demjenigen einer aus Li_3P und I in THF erhaltenen Lösung verglichen. Die Übereinstimmung zeigt Abbild. 1.

Die Umsetzungen des $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ mit I in THF entsprechen vollkommen denen des Li_3P . Zum Vergleich ist in Abbild. 1 das Absorptionsspektrum der Reaktionslösung aus $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ und I in THF aufgenommen. Wir nehmen an,

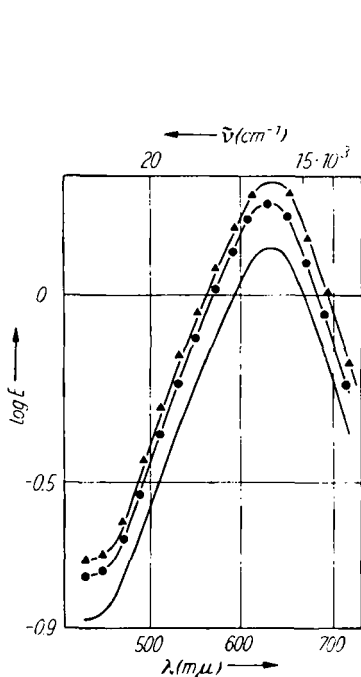


Abbildung 1. Absorptionsspektren der Reaktionslösungen in THF von Benzophenon mit Li_3P (\blacktriangle - \blacktriangle - \blacktriangle), mit $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ (\bullet - \bullet - \bullet) und einer reinen Ketyllösung aus Benzophenon, Li und THF (—)

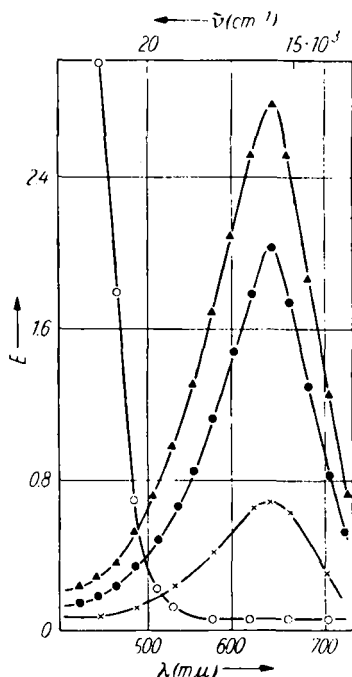


Abbildung 2. Zeitlicher Verlauf der Absorption in THF von reinem $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan (\circ - \circ - \circ) und von der Reaktionslösung aus $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Benzophenon nach 10 Min. (\times - \times - \times), nach 4 Stdn. (\bullet - \bullet - \bullet) und nach 19 Stdn. (\blacktriangle - \blacktriangle - \blacktriangle)

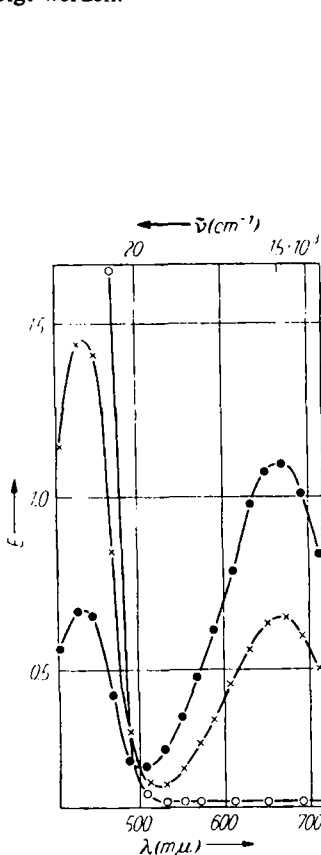
daß bei der Metallketylbildung aus $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ mit I Cyclohexylphosphor und Phenylphosphor entstehen. Es gelang uns jedoch nicht, diese Reaktionsprodukte zu isolieren, da sie sich bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen nach allem zersetzen und sich von I, II und III nicht unzerstört trennen lassen.

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2840 [1913].

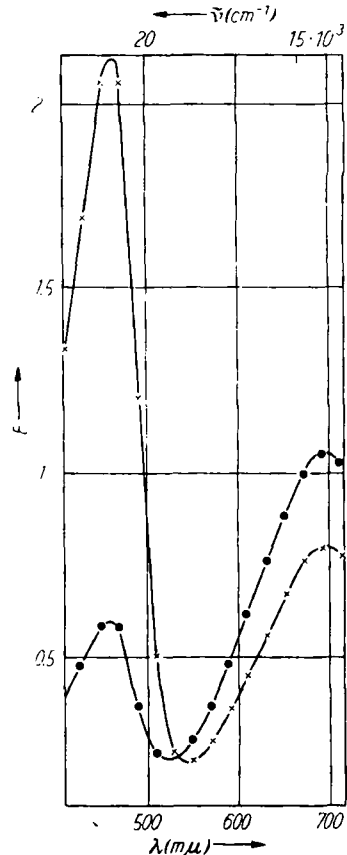
Insgesamt können wir feststellen, daß aus Li_3P , $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ mit I in THF Benzophenon-lithium⁹⁾ entsteht, das sowohl chemisch als auch physikalisch eindeutig charakterisiert werden konnte.

2. UMSETZUNG DER ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN MePR_2 MIT $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ (I)

Auch Diphenylphosphin-lithium, -natrium und -kalium reagierten mit I in THF oder Dioxan zu den entsprechenden Metallketylen⁹⁾ des Benzophenons. Diese Umsetzungen stellen im Gegensatz zur Ketylbildung aus Li_3P und Li_2PR typische Zeitreaktionen dar. Mittels Absorptionsmessungen konnte daher der Reaktionsablauf verfolgt werden.



Abbild. 3. Zeitlicher Verlauf der Absorption in THF von reinem $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan (o--o--o) und von der Reaktionslösung aus $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Benzophenon nach 2 Stdn. (x-x-x-x) und nach 19 Stdn. (●-●-●-●)



Abbild. 4. Zeitlicher Verlauf der Absorption in THF der Reaktionslösung aus $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Benzophenon nach 2 Stdn. (x-x-x-x) und nach 19 Stdn. (●-●-●-●)

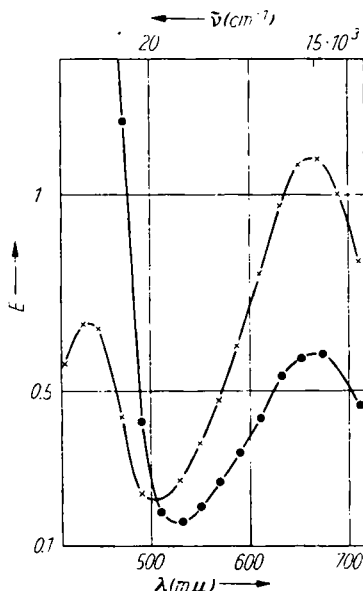
Wie aus Abbild. 2 zu erkennen ist, verlief die Umsetzung des $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit I in THF über eine farblose Zwischenverbindung, da die Absorptionsbande des

⁹⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Naturwissenschaften 44, 452 [1957].

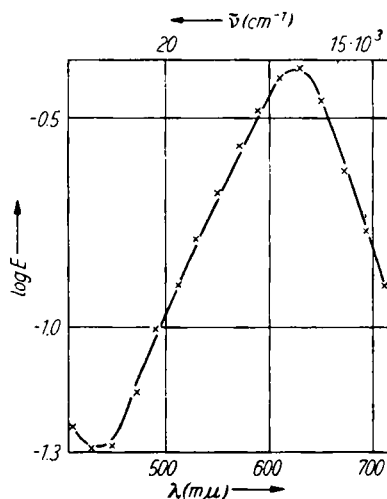
$\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nach 2 Min. verschwand und die des Benzophenon-lithiums¹⁰⁾ langsam auftrat und erst nach 19 Stdn. ihren maximalen Wert erreichte.

Auf entsprechende Weise wurden an Stelle des $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ das $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und das $\text{KP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ umgesetzt und der Reaktionsverlauf an Hand der Absorptionsspektren quantitativ verfolgt.

Wie aus Abbild. 3 und 4 hervorgeht, ist im Gegensatz zur Umsetzung der Lithiumverbindung die Bildung der vermutlich farblosen Zwischenverbindung eine noch deutlichere Zeit- oder Gleichgewichtsreaktion; die Absorptionsbande des $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. des $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ verschwindet erst im Laufe eines Tages. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten wird außerdem bei Variation des $\text{MeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{I}$ -Verhältnisses deutlich sichtbar. Während bei der Umsetzung des $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit I im Mol.-Verh. von 1:1 und 1:10 etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde, verlief die Reaktion des $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit I bei gleichen Mol.-Verhältnissen unterschiedlich (Abbild. 5).



Abbild. 5. Absorptionsspektren der Reaktionslösungen aus $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Benzophenon in THF nach 19 Stdn. beim Mol.-Verh. 1:1 (●-●-●) und 1:10 (x-x-x)



Abbild. 6. Absorptionsspektren der Lösung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Benzophenon in THF

Analog den Monoalkaliverbindungen aromatischer Phosphine wurden auch $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ in THF mit I umgesetzt. In beiden Fällen entstanden

¹⁰⁾ Die gemessenen Extinktionen der Ketylbande können zu niedrig sein, da beobachtet wurde, daß sich reine Metallketylen in THF langsam zersetzen. Sie können in abgeschmolzenen Küvetten mehrere Tage im Dunkeln ohne nennenswerte Abnahme der Farbintensität aufbewahrt werden, während sie sich bei Tageslicht im Verlauf einiger Stunden unter Gelbfärbung zersetzen.

Ketylen, wenn auch die Farbintensität der Reaktionslösungen wesentlich geringer war als beim $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. So verhalten sich bei gleicher molarer Konzentration die Extinktionen der Ketylösungen aus $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wie 1:29.

Abbild. 6 zeigt das Absorptionsspektrum des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit I. Die sonst beobachtete allmähliche Zersetzung des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in THF unter Gelbfärbung der Lösung ließ sich bei dieser Messung nicht feststellen. Es ist daher anzunehmen, daß in der Lösung kein freies $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorliegt, sondern schon das Reaktionsprodukt mit I.

3. IDENTIFIZIERUNG DER PHOSPHORHALTIGEN REAKTIONSPRODUKTE

Für eine Charakterisierung der phosphorhaltigen Reaktionsprodukte bei der Ketylbildung aus Alkali-Phosphorverbindungen und aromatischen Ketonen schieden, wie schon erwähnt, Li_3P , $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ und $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_{11}$ aus. Hierfür schienen die Monoalkaliphosphine MePR_2 geeigneter zu sein, zumal bei der Umsetzung mit I die Existenz von Zwischenverbindungen beobachtet wurde.

Die Ketylbildung läßt sich formal durch einen radikalischen Zerfall der Alkaliphosphine gemäß der Gleichung



erklären. Aus $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und I sollte danach in THF das Tetraphenyldiphosphin entstehen. Um dies zu beweisen, wurde zunächst die intensiv blaue Reaktionslösung mit Methyljodid (IV) versetzt; die Lösung entfärbte sich, und nach kurzer Zeit entstand ein farbloser Niederschlag, der als Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid identifiziert wurde. Danach müßte IV die P—P-Bindung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}—\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (V) spalten, was sich auch bestätigte, da aus V und IV in THF das erwähnte Phosphoniumjodid ebenfalls entstand.

Ein Reaktionsgemisch aus Diphenylphosphin-natrium, überschüssigem I und THF wurde nach längerem Stehenlassen zur Trockne eingeeengt und nicht umgesetztes I i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zugabe von Benzol/Äther mit sauerstofffreiem Wasser zersetzt. In der organischen Phase konnte nach Abdestillieren des Lösungsmittels in einem Teil des Rückstandes Diphenylphosphinsäure nachgewiesen werden. Der restliche Rückstand lieferte, in Schwefelkohlenstoff mit Schwefel behandelt, Tetraphenyldiphosphindisulfid.

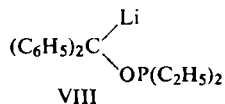
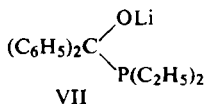
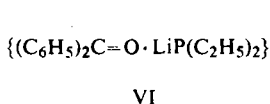
Versuche, V in dem Reaktionsgemisch papierchromatographisch zu identifizieren, verliefen unbefriedigend, da beim Nachweis mit Schwermetallsalzen die organischen Hydrolysenprodukte der Ketylen störten. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß V mit NiBr_2 , PdCl_2 , CoBr_2 und CuBr_2 Komplexverbindungen bildet¹¹⁾, die im Falle des NiBr_2 als fast schwarze Kristalle der Zusammensetzung $[\text{NiBr}_2((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}—\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ anfielen. Wie die magnetischen Messungen sowie der Nichtelektrolytcharakter bewiesen, handelt es sich um einen Durchdringungskomplex mit planquadratischer Konfiguration.

Die Reaktionen des Diphenylphosphin-lithiums und -kaliums mit I entsprechen völlig denen des Diphenylphosphin-natriums. Als phosphorhaltiges Reaktionsprodukt entsteht nach Gleichung (1) eindeutig V. Man kann somit allgemein feststellen, daß

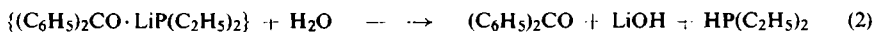
¹¹⁾ Hierüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

bei der Ketylbildung aus Alkaliphosphinen des Typs MePR_2 gleichzeitig als Endprodukte Diphosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ entstehen.

Als bei Untersuchungen über die Ketylbildung in Äther Diäthylphosphin-lithium mit I umgesetzt wurde, bildete sich sofort unter leichtem Erwärmen eine grüne Lösung, aus der nach einigen Minuten ein kristalliner, farbloser Niederschlag entstand, während die darüberstehende ätherische Lösung die schwachblaue Ketylfarbe annahm. Die so erhaltene Substanz war äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und entsprach in ihrer analytischen Zusammensetzung dem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PLi}\cdot\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (VI). Das Addukt löst sich in THF zunächst farblos, während im Verlauf einiger Stunden die intensiv blaue Ketylfarbe auftritt. VI stellt somit die bei der Ketylbildung vermutete Zwischenverbindung dar. An Hand der analytischen Zusammensetzung können für VI folgende Strukturen angenommen werden:

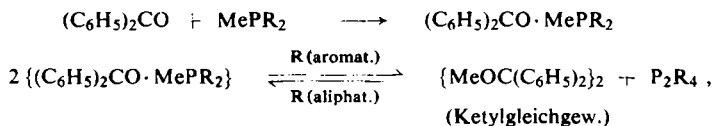


Um den strukturellen Aufbau von VI aufzuklären, wurden die Hydrolysenprodukte untersucht. Hierzu wurde VI in Äther suspendiert, mit sauerstofffreiem Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Nach Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 100° verblieb ein öliger Rückstand, der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in nahezu quantitativer Ausb. gemäß der Formel VI das Benzophenondinitrophenylhydrazon vom Schmp. 236° erbrachte. Aus dem ätherischen Destillat konnte mit 66-proz. Jodwasserstoffsäure das $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2\text{J}\}$ isoliert werden. In der wäßrigen Phase war nur LiOH enthalten. Die Hydrolyse von VI verlief somit nach der Gleichung



Eine Verbindung der Formel VII sollte bei der Hydrolyse $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ liefern, da bekanntlich die P—C-Bindung hydrolysenbeständig ist¹²⁾. Die Struktur VIII schied gleichfalls aus, denn bei der Hydrolyse dieser Verbindung hätte u. a. Benzhydrol entstehen müssen. Demnach kommt für die Zwischenverbindung nur die Struktur VI in Frage. Die Molekülverbindung VI ist mit den Addukten aus Grignard-Verbindungen und Ketonen¹³⁾ vergleichbar. Es besteht also eine beachtenswerte Parallelität zwischen den Alkaliphosphinen des Typs LiPR_2 und metallorganischen Verbindungen.

Vergleicht man die Wechselwirkung der Alkali-Phosphorverbindungen mit I gemäß den Gleichungen



¹²⁾ Untersuchungen hierüber werden z. Z. durchgeführt.

¹³⁾ J. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1655 [1921]; **61**, 708 [1928]; Liebigs Ann. Chem. **442**, 180 [1925]; **446**, 76 [1925]; P. PFEIFFER und H. BLANK, J. prakt. Chem. [2] **153**, 242 [1939].

so zeigen die Untersuchungen, daß bei den Alkaliderivaten sekundärer aliphatischer Phosphine das Gleichgewicht vorwiegend auf der Seite der Molekülverbindung liegt, während diejenige der aromatischen Phosphine in Lösung sofort zu Metallketyl und Tetraaryldiphosphin zerfällt. Außerdem wird in der Reihe der Lösungsmittel Äthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran eine zunehmende Tendenz zur Ketylbildung beobachtet.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß auch Phenyl-*p*-biphenyl-keton und andere zur Ketylbildung befähigte Ketone mit Alkali-Phosphorverbindungen Metallketylen liefern. Die Reaktionen entsprechen völlig denen mit Benzophenon.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. FR. HEIN danken wir für sein reges Interesse an diesen Arbeiten sowie für die Bereitstellung der Institutsmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Li₃P mit (C₆H₅)₂CO: In einem Schlenk-Gefäß werden unter N₂ 1 g Li₃P und 3.344 g (C₆H₅)₂CO in 80 ccm Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Die Ketylösung filtriert man quantitativ über eine G4-Fritte und läßt aus einer Mikrobürette bis zur Entfärbung sauerstofffreies Wasser zutropfen. Verbrauch an Wasser 0.31 ccm. Nach weiterer Zugabe von Wasser wird das LiOH acidimetrisch bestimmt. Verbrauch an *n*/₁₀ HCl 182.2 ccm.

Daraus errechnet sich ein Mol.-Verhältnis von (C₆H₅)₂CO:H₂O:Li = 1:0.94:0.97.

Die aus 6 g (C₆H₅)₂CO, 2 g Li₃P und 100 ccm THF bereitete und filtrierte Ketylösung wird mit Wasser zersetzt. Nach Zugabe von Äther wird die organische von der wäbr. Schicht getrennt und Äther sowie THF abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 20–30 ccm Äthanol gelöst. Nach einiger Zeit entstehen 3.6 g (60% d. Th.) *Benzpinakol* vom Schmp. und Mischschmp. 184°. Etwa die Hälfte des alkoholischen Filtrats wird mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin¹⁴⁾ versetzt. Es werden 1.1 g (18.5% d. Th.) (C₆H₅)₂C=N-NHC₆H₃(NO₃)₂ vom Schmp. 236° (Lit. 239°) erhalten. Zur restlichen alkoholischen Lösung werden nach Einengen 10–20 ccm Petroläther (30–50°) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren 0.5 g (16.6% d. Th.) *Benzhydrol*, Schmp. 66–67°, aus.

2.6-Dimethyl-γ-pyron-lithium: Eine filtrierte Ketylösung, bereitet aus 1.5 g Li₃P, 3 g (C₆H₅)₂CO und 80 ccm THF, wird mit 4 g *Dimethyl-γ-pyron* versetzt. Die blaue Lösung färbt sich im Verlauf einiger Stunden intensiv rot, und nach Tagen ist das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche *2.6-Dimethyl-γ-pyron-lithium·1 THF* auskristallisiert. Die Substanz ist in THF schwer, in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Ausb. 2.3 g (69% d. Th.).

C₇H₈O₂Li·C₄H₈O (203.2) Ber. Li 3.41 Gef. Li 3.45, 3.41¹⁵⁾

Absorptionsspektren der Reaktionslösungen: Die Messungen werden mit Hilfe des Zeiss-Universalspektrophotometers in 1-mm-Küvetten¹⁶⁾ und in dem Wellenlängenbereich von 410–720 mμ ausgeführt. Die Ketylösungen werden in einem Schlenk-Gefäß (Abbild. 7) bereitet.

Benzophenon und die entsprechende Alkali-Phosphorverbindung, die in einem dünnwandigen Stielkugeln eingeschmolzen ist, werden in das Gefäß gegeben und dieses mehrfach

¹⁴⁾ R. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc. New York 1956, S. 219.

¹⁵⁾ Lithium wird nach Aufschluß der Substanz mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure flammenphotometrisch bestimmt.

¹⁶⁾ Küvetten aus Rasotherm-Glas, Herst. VEB JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Jena.

bei 110° evakuiert und jeweils mit N₂ neu gefüllt. Das Schlenk-Gefäß wird sodann im N₂-Gegenstrom mit einer Meßbürette verbunden, in der sich über Benzophenon-natrium frisch dest. THF befindet. Nach Zugabe von THF wird unter kräftigem Schütteln das Stielkugelchen zerstört. Die Reaktionslösung wird in die Küvette gegeben und diese i. Vak. abgeschmolzen. Die Reaktionslösungen wurden für die Absorptionsmessungen in den folgenden Mengenverhältnissen bereitet:

Zu Abbild. 1. a) 10 mg Li₃P, 390 mg (C₆H₅)₂CO und 39 ccm THF
b) 27.0 mg Li₂PC₆H₅, 402 mg (C₆H₅)₂CO und 40 ccm THF

Zu Abbild. 2. 104.2 mg LiP(C₆H₅)₂·1 Dioxan, 680 mg (C₆H₅)₂CO und 31 ccm THF

Zu Abbild. 3. 39 mg NaP(C₆H₅)₂·1 Dioxan, 240 mg (C₆H₅)₂CO und 45 ccm THF

Zu Abbild. 4. 19.4 mg KP(C₆H₅)₂·2 Dioxan, 87.5 mg (C₆H₅)₂CO und 9.7 ccm THF

Zu Abbild. 5. 41 mg NaP(C₆H₅)₂·1 Dioxan, 25.2 mg (C₆H₅)₂CO und 47 ccm THF

Zu Abbild. 6. 112.7 mg LiP(C₂H₅)₂, 214 mg (C₆H₅)₂CO und 19 ccm THF

Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid: a) Zu einer aus 2 g NaP(C₆H₅)₂·1 Dioxan, 10 g (C₆H₅)₂CO und 100 ccm THF bereiteten Reaktionslösung wird unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz *Methyljodid* gegeben. Im Verlauf einiger Minuten entfärbt sich die blaue Lösung, und kurz darauf kristallisiert das *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* aus. Schmp. 240 bis 241°, Ausb. 1 g (41% d. Th.).

b) 3 g *Tetraphenyldiphosphin* löst man unter N₂ in 50 ccm THF und setzt 4 g *Methyljodid* zu. Nach mehreren Stunden kristallisiert das *Dimethyl-diphenyl-phosphoniumjodid* aus. Schmp. 241°, Ausb. 2 g (34% d. Th.).

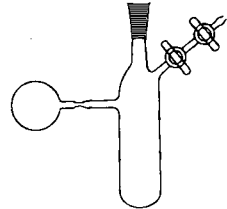
C₁₄H₁₆PJ (342.1) Ber. J 37.1 Gef J 36.7

Tetraphenyl-diphosphindisulfid: Eine aus 4 g NaP(C₆H₅)₂·1 Dioxan, 18 g (C₆H₅)₂CO und 150 ccm THF bereitete Ketyllösung wird nach 10 tägigem Stehenlassen unter N₂-Vakuum eingeeengt und das überschüssige I bei 1–2 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird nach Zugabe von je 20 ccm Benzol und Äther mit Wasser zersetzt, die organische Schicht abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 g Schwefel versetzt. Bei langsamem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs bilden sich farblose Kristalle vom Schmp. 168–169° (aus Aceton). Sie erweisen sich als *Tetraphenyl-diphosphindisulfid* (Lit.¹⁷⁾: 168.5°, Ausb. 1.2 g (41% d. Th.).

C₂₄H₄₀P₂S₂ (434.5) Ber. P 14.26 S 14.76 Gef. P 14.10 S 14.87

Dibromo-bis-[tetraphenyldiphosphin]-nickel(II): In einem Schlenk-Gefäß werden unter N₂ 3 g (C₆H₅)₂P–P(C₆H₅)₂, 2 g NiBr₂ und 50 ccm Xylol zusammengegeben und das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird in N₂-Atmosphäre über eine G4-Fritte filtriert. Während des Abkühlens kristallisiert aus der roten Lösung der schwarze Komplex. [{(C₆H₅)₂P–P(C₆H₅)₂ }₂NiBr₂] ist wenig luftempfindlich, löst sich mit roter Farbe in Xylol, Benzol und Dioxan und zersetzt sich im Verlauf einiger Stunden in Aceton, Alkohol und Nitrobenzol.

C₄₈H₄₀Br₂NiP₄ (954.2) Ber. Br 16.66 Ni 6.12 P 12.91
Gef. Br 17.05, 16.85 Ni 6.47, 6.17 P 12.73



Abbild. 7. Schlenk-Gefäß zur Herstellung der Ketyllösungen

¹⁷⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 68, 791 [1956].

Leitfähigkeitsmessung an einer 0.001 mol. Lösung in Nitrobenzol bei 25°: $\Lambda = 4.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$.

Magnetische Messung: $\chi_g = -(.46 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁸⁾

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PLi} \cdot \text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: In einem Schlenk-Gefäß löst man unter N_2 2.2 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 60 ccm absol. Äther und gibt 10 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ zu. Unter Erwärmung bildet sich sofort eine intensiv grüne Lösung, aus der sich nach einigen Minuten farblose Kristalle abscheiden. Sie werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit je 20 ccm absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Molekülverbindung ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und löst sich wenig in THF und Äther. Ausb. 4.5 g (71% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OPLi}$ (278.2) Ber. P 11.13 Li 2.49 Gef. P 11.08, 10.86 Li 2.50, 2.55

Hydrolyse der Molekülverbindung: Hierzu werden 2.4 g in 100 ccm Äther suspendiert und mit 20 ccm Wasser zersetzt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, der Äther abdestilliert und der Rückstand bis auf 100° erhitzt. Im Rückstand wird I als $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ vom Schmp. 236° identifiziert. Ausb. 3 g (95% d. Th.).

Das äther. Destillat wird mit 66-proz. Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2]\text{J}$ aus ¹⁹⁾.

¹⁸⁾ Herrn Dr. PERTHEL vom Institut für magnetische Werkstoffe Jena der DAW zu Berlin danken wir für die Durchführung der magnetischen Messung.

¹⁹⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959].

KURT WALLENFELS und MANFRED GELLRICH

Über den Mechanismus der Wasserstoffübertragung
mit Pyridinnucleotiden, XVII¹⁾

Modelluntersuchungen zur chemischen Natur des „Aktivierten Wasserstoffs“

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 17. Februar 1959)

Durch Einwirkung von Elektronendonatoren auf DPN^{\ominus} -Modelle²⁾ werden dime-re Reduktionsprodukte erhalten. Diese unterscheiden sich in ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Substraten, die als Wasserstoff- bzw. Elektronenacceptoren charakterisiert sind, von den bisher bekannten Dihydropyridinen. Die Möglichkeit der reduzierenden Dimerisierung des DPN in der lebenden Zelle sowie die Bedeutung einer solchen Reaktion für den Mechanismus der biologischen Oxydation werden diskutiert.

Im Jahre 1912 hat H. WIELAND in einer berühmten Arbeit³⁾ seine Theorie der chemischen Oxydation entwickelt und durch Modelluntersuchungen begründet. Der

¹⁾ XVI. Mitteil.: K. WALLENFELS und H. SCHÜLY, Liebigs Ann. Chem. 621, 215 [1959].

²⁾ Abkürzungen: DPN = Diphospho-pyridin-nucleotid; (DPN^{\ominus}) = oxydierte Form, DPNH = reduzierte Form; Py^{\oplus} = quartäres Pyridiniumkation; PyH = Dihydropyridin; Py-Py = Tetrahydro-bipyridyl-Derivat; MB^{\oplus} = Methylenblau-Kation; MBH = Lukeomethylenblau. ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484, 2606 [1912].