

Toluol mit 0.5 g (0.02 g-Atome) Natrium 1 Stde. gerührt. Dann wird festes Diphenylphosphinoxid-natrium zugegeben (dargestellt aus 5.6 g (0.02 Mol) Triphenylphosphinoxid¹³⁾ und 0.5 g (0.02 Mol) Natriumhydrid) und 2 Stdn. bei 70–80° mit einem Ultra-Turrax-Hochleistungsrührer gerührt. Danach werden 50 ccm Wasser dazugegeben, die Schichten getrennt und aus der organischen Phase 1.8 g *Diphenylbenzylphosphinoxid*¹⁰⁾ (31 % d.Th.) isoliert. Schmp. 192° aus hochsiedendem Petroläther (Mischprobe). Außerdem konnten noch 0.1 g *Stilben*⁵⁾, 5.6 % d.Th., isoliert werden. Schmp. 124° (Mischprobe).

Aus der wäßr. Phase schieden sich nach dem Ansäuern 4.8 g *Diphenylphosphinsäure*¹²⁾ ab.

Vergleich des Verhaltens von Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphin mit Diphenyl-[α -hydroxy-benzyl]-phosphinoxid in der Schmelze: Einer Suspension von 5 g (0.22 g-Atome) Natrium in 50 ccm Toluol läßt man eine Lösung von 22 g (0.1 Mol) *Diphenylphosphin*¹³⁾ in 50 ccm Toluol zutropfen. Nach 5stdg. Rühren bei etwa 90° fügt man in der Kälte 10.6 g (0.1 Mol) *Benzaldehyd* tropfenweise zu, rührt weitere 5 Stdn. ohne Erwärmung, halbiert dann die Reaktionslösung und arbeitet getrennt auf. Aus der einen Hälfte wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Es kann kein *Stilben* isoliert werden. In die zweite Hälfte wird so lange Sauerstoff eingeleitet, bis Phenylazid keine positive Phosphinreaktion mehr zeigt. Dann wird das Toluol abdestilliert, der Rückstand 5 Stdn. auf 200° erhitzt und wie oben aufgearbeitet.

Bei der Wasserdampfdestillation erhält man 1.3 g *Stilben*⁵⁾, 29.9 % d.Th.

¹³⁾ A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 801 [1882].

LEOPOLD HORNER und HANS-GEORG SCHMELZER

Phosphororganische Verbindungen, XXVI¹⁾

Darstellung und Eigenschaften einiger *p*-Chinontriphenylphosphazine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 5. Dezember 1960)

p-Chinondiazide vereinigen sich mit Triphenylphosphin zu stabilen *p*-Chinontriphenylphosphazinen. Sie geben mit Salzsäure *p*-Hydroxy-arylazo-triphenylphosphoniumsalze, die unter Stickstoffabspaltung zerfallen. Mit Triphenylphosphin in alkoholisch salzsaure Lösung entstehen *p*-Hydroxy-arylhydrazino-triphenylphosphoniumsalze, die sich aber nicht in *p*-Hydroxy-arylhydrazin und Triphenylphosphinoxid aufspalten lassen.

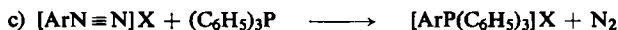
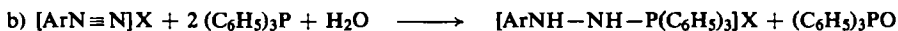
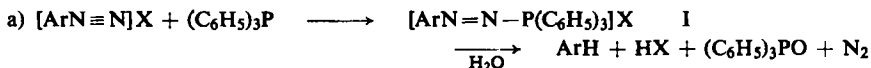
Nach früheren Mitteilungen^{2,3)} finden zwischen Diazoniumsalzen und Triphenylphosphin in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Komponenten und dem Reaktionsmedium drei verschiedene Reaktionen statt:

¹⁾ XXV. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. ERTEL und G. KLAHRE, Tetrahedron Letters [London] 1961, 9.

²⁾ L. HORNER und H. STÖHR, Chem. Ber. 86, 1073 [1953]. Eine analoge Umsetzung mit sek. Phosphitestern wurde von F. SUCKFÜLL und H. HAUBRICH, Angew. Chem. 70, 238 [1958], beschrieben.

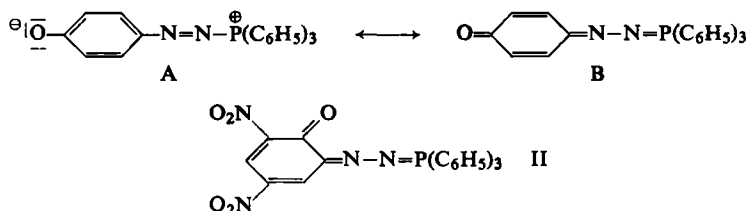
³⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 45 [1958].

Reduktive Desaminierung nach a)²⁾ oder Bildung von Arylhydrazino-phosphoniumsalzen nach b)²⁾ oder Bildung von Triphenyl-arylphosphoniumsalzen nach c)³⁾.



Als Zwischenprodukt kann für a) und b) ein Arylazo-phosphoniumsalz I angenommen werden; die Phosphoniumsalzbildung c) verläuft wohl über kovalente Diazoverbindungen³⁾.

Die in unserer ersten Untersuchung²⁾ verwendeten Aryldiazoniumsalze führten durchweg zu extrem labilen Arylazo-triphenylphosphoniumsalzen (I), welche sofort nach a) oder b) weiterreagierten. Es war jedoch zu erwarten, daß elektronenspendende Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung (z. B. die Hydroxylgruppe) das Zwitterion im Sinne folgender Mesomeriebeziehung stabilisieren:



B besitzt die Elektronenkonfiguration der Phosphazine, einer Verbindungsklasse, die 1919 von H. STAUDINGER und J. MEYER⁴⁾ entdeckt, nach einer längeren Pause in jüngerer Zeit in einigen Arbeitskreisen erneut bearbeitet worden ist^{5,6,7)}.

Als erstes und bisher einziges Beispiel einer Stabilisierung der Arylazoverbindung durch die Hydroxylgruppe als Elektronendonator haben H. STAUDINGER und G. LÜSCHER⁴⁾ das Phosphazin II aus 3,5-Dinitro-benzochinon-(1,2)-diazid-(1) und Triphenylphosphin dargestellt. Außer der Hydrolyse, welche zu Triphenylphosphinoxid und harzigen Produkten unbekannter Struktur führte, haben die Autoren keine weiteren Umsetzungen beschrieben.

Zur Ausweitung und Vertiefung unserer Kenntnis über Arylazo-phosphoniumsalze, bzw. die sich vom Zwitterion A ableitenden mesomeren *p*-Chinonphosphazine B, haben wir eine Reihe von *p*-Chinondiaziden mit Triphenylphosphin⁸⁾ umgesetzt. Einige Eigenschaften der erhaltenen *p*-Chinonphosphazine sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

4) a) H. STAUDINGER und J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 619, 635 [1919]; b) H. STAUDINGER und W. BRAUNHOLZ, *ebenda* **4**, 897 [1921]; c) H. STAUDINGER und G. LÜSCHER, *ebenda* **5**, 75 [1922].

5) L. HORNER und E. LINGNAU, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 135 [1955].

6) G. WITTIG und W. HAAG, *Chem. Ber.* **88**, 1654 [1955].

7) H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, *Chem. Ber.* **92**, 1345 [1959].

8) Triphenylarsin bildet unter den angewandten Bedingungen keine „Arsazine“.

Schmelzpunkte, Farbe und Analysendaten der dargestellten *p*-Chinonphosphazine
 D = absol. Dioxan; Ä = absol. Äther; TPP = Triphenylphosphin

<i>p</i> -Chinondiäzid	Phosphazin Ausbeute %	Schmp. u. Zers. °C	Farbe	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse	Reaktionsbedingungen
	III	134—135	orange	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O (382.4)	Ber. C 75.38 H 5.01 Gef. C 74.55 H 5.15	1.92 g (10 mMol) III 40 ccm D + 50 ccm Ä 3.4 g TPP in 20 ccm D
	IV	135—136	zinnber- rot	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ O ₃ P (427.4)	Ber. C 67.44 H 4.25 N 9.83 P 7.25 Gef. C 66.08 H 4.84 N 9.18 P 6.47	1.28 g (7.75 mMol) IV 30 ccm D + 50 ccm Ä 2.62 g TPP in 20 ccm D
	V	180	karminrot	C ₂₅ H ₁₉ N ₂ O ₃ P (426.4)	Ber. C 70.41 H 4.49 N 6.57 P 7.27 Gef. C 69.86 H 4.47 N 7.27 P 7.00	1.5 g (9.15 mMol) V 50 ccm D + 50 ccm Ä 3.3 g TPP in 20 ccm Ä
	VI	148—149	orange	C ₂₈ H ₂₁ N ₂ O (432.5)	Ber. C 77.76 H 4.90 N 6.48 P 7.16 Gef. C 78.02 H 5.01 N 7.25 P 7.46	1.7 g (10 mMol) VI 50 ccm Ä 3.4 g TPP in 20 ccm Ä
	VII	188—189	orange	C ₃₀ H ₂₄ N ₃ O ₃ PS (537.6)	Ber. C 67.03 H 4.50 N 7.82 P 5.76 S 5.96 Gef. C 66.17 H 4.78 N 7.46 P 5.76 S 5.58	1.38 g (5 mMol) VII 20 ccm D + 50 ccm Ä 1.7 g TPP in 20 ccm D
	VIII	194—195	bordeaux- rot	C ₃₀ H ₂₃ ClN ₃ O ₃ PS (572.0)	Ber. Cl 6.20 P 5.42 S 5.61 Gef. Cl 6.09 P 4.82 S 5.78	1 g (3.22 mMol) VIII 30 ccm D + 50 ccm Ä 1.1 g TPP in 20 ccm Ä
	IX	182—183	orange	C ₃₄ H ₂₆ N ₃ O ₃ PS (587.6)	Ber. P 5.27 S 5.46 Gef. P 4.87 S 5.82	0.30 g (0.92 mMol) IX 20 ccm D + 30 ccm Ä 0.31 g TPP in 20 ccm Ä
	X	183—184	zinnber- rot	C ₃₆ H ₂₈ N ₃ O ₄ PS (629.7)	Ber. P 4.92 S 5.09 Gef. P 4.36 S 5.51	0.6 g (1.63 mMol) X 20 ccm D + 30 ccm Ä 0.56 g TPP in 20 ccm Ä
	XI	119—123	orangerot	C ₂₄ H ₁₇ Br ₂ N ₂ O (540.2)	Ber. Br 29.59 P 5.73 Gef. Br 29.58 P 4.96	1 g (3.6 mMol) XI 40 ccm D + 50 ccm Ä 1.2 g TPP in 20 ccm Ä

* R = *p*-Chlorphenyl

** R = α -Naphthyl

*** R = 2-Phenoxy-phenyl

Die leuchtend orangefarbenen bis dunkelroten *p*-Chinontriphenylphosphazine sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich⁹⁾. Sie sind in $2n$ NaOH auch in der Siedehitze stabil und unlöslich, lösen sich aber unter Beibehaltung der Farbe etwas in konz. Salzsäure unter Bildung der *p*-Hydroxy-arylazo-triphenylphosphoniumsalze vom Typ I, welche auch entsprechend unseren früheren Beobachtungen labil sind und langsam Stickstoff abspalten. Mit Methyljodid reagieren die dargestellten Phosphazine auch in der Siedehitze nicht. Sie lassen sich aber in alkoholischer Salzsäure im Sinne der Gleichung b) durch ein Mol. Triphenylphosphin zu *p*-Hydroxy-arylhydrazino-phosphoniumsalzen reduzieren. So entstehen z. B. aus den Phosphazinen von VI und VII die entsprechenden zweibasigen Hydrazinverbindungen.

Triphenyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-hydrazino]-phosphoniumchlorid und Triphenyl-[4-hydroxy-phenylhydrazino]-phosphoniumjodid konnten nach dem früher angegebenen Verfahren²⁾ direkt aus den Diazoniumchloriden und 2 Moll. Triphenylphosphin erhalten werden. Die Spaltung der oben genannten Hydrazinverbindungen mit Salzsäure in *p*-Hydroxy-arylhydrazine und Triphenylphosphinoxid ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß *o*-Chinondiazide mit Triphenylphosphin zu den analog gebauten *o*-Chinontriphenylphosphazinen zusammentreten.

Wir haben Herrn Professor Dr. Dr. h. c. O. BAYER, Leverkusen, für Triphenylphosphin und Herrn Dr. O. SÜS von der Firma KALLE & Co., Wiesbaden-Biebrich, für die Überlassung einiger *p*-Chinondiazide aufrichtig zu danken. H.-G. Schmelzer dankt der Dr. KARL MERCK-STIFTUNG für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von p-Chinontriphenylphosphazinen: Zu einer Suspension von 10 mMol *p*-Chinondiazid in einer Mischung aus je 50 ccm absol. Dioxan und absol. Äther läßt man unter Rühren eine Lösung von 13 mMol Triphenylphosphin in 20 ccm absol. Äther/Dioxan (1:1) rasch zutropfen. Das Verhältnis der beiden Lösungsmittelkomponenten muß den jeweiligen Löslichkeitseigenschaften der *p*-Chinondiazide angepaßt werden. Eine Vergrößerung des Dioxananteils begünstigt einerseits den Reaktionsverlauf, erschwert aber die Isolierung der *p*-Chinonphosphazine, da sich leicht übersättigte Lösungen bilden. Die Phosphazine scheiden sich gelegentlich, gleichgültig ob durch Kühlung oder Eindampfen gewonnen, zusammen mit Harzen aus, die sich nur schwierig entfernen lassen. Die Bildung der Phosphazine ist an einer deutlichen Farbvertiefung zu erkennen, die schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Triphenylphosphinlösung auftritt. Obwohl die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft, empfiehlt es sich, die Umsetzung in der Siedehitze durchzuführen. Sie ist im allgemeinen nach 1 bis 2 Stdn. beendet. Die *p*-Chinontriphenylphosphazine haben sich dann in dunkelorangefarbenen bis dunkelroten Kristallen in Ausbeuten zwischen 80 und 90% abgeschieden. Eine Aufarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich daher meistens nicht.

Triphenyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-hydrazino]-phosphoniumchlorid: a) Die orangefarbene Lösung von 1 g (2.31 mMol) *Naphthochinon-(1.4)-triphenylphosphazin* (aus VI + TPP) in 50 ccm Äthanol wird unter kräftigem Schütteln in eine Lösung von 1.31 g (5 mMol) *Triphenyl-*

⁹⁾ Die mangelnde Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln machte eine Umkristallisation unmöglich. Die Analysenwerte weichen daher in einigen Fällen merklich ab. Höher-siedende Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, waren wegen beginnender Zersetzung der Phosphazine für eine Reinigung durch Umkristallisation ungeeignet.

phosphin in 50 ccm Äther, 50 ccm Äthanol und 50 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Äthanol in mehreren Anteilen eingetragen. In der Mischzone tritt eine momentane, kräftige Rotfärbung auf, die aber beim Schütteln rasch verschwindet. Die Lösung ist nach beendeter Reaktion nur schwach rosa gefärbt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. sich selbst überlassen. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen. Dem im Kolben zurückbleibenden, hellbraunen Harz werden durch mehrmaliges kräftiges Ausschütteln Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxyd mit Benzol entzogen. Aus der Benzollösung kann Triphenylphosphin recht gut mit Formalin/Salzsäure entfernt werden¹⁰⁾. Beim Aufarbeiten der so behandelten Benzollösungen erhält man das bei der Reaktion gebildete Triphenylphosphinoxyd. Der vom Wasser befreite, harzige Rückstand wird mehrmals mit heißem Benzol digeriert, worauf er zu blaßgelben Kristallen erstarrt. Das Hydrazinophosphoniumsalz wird in Methanol gelöst und anschließend mit Äther ausgefällt. Die blaßgelben Kristalle zersetzen sich bei 226–228°. Ausb. 760 mg (65% d. Th.).

$C_{28}H_{24}ClN_2OP \cdot HCl$ (507.4) Ber. C 66.28 H 4.97 Cl 13.98 P 6.11
Gef. C 66.56 H 5.69 Cl 13.78 P 6.07

b) Aus 4-Hydroxy-naphthalin-diazoniumchlorid-(1)²⁾: Der Versuch wird in der gleichen Weise wie mit dem Naphthochinon-(1.4)-triphenylphosphazin durchgeführt. Die Suspension von 2.07 g (10 mMol) 4-Hydroxy-naphthalin-diazoniumchlorid-(1) in Äthanol wird in eine äthanol. Lösung von 8 g (30.5 mMol) Triphenylphosphin eingetragen. An der Eintropfstelle kann man das kurzzeitige Auftreten der Rotfärbung gut erkennen. Nach beendeter Reaktion ist die Lösung ebenfalls nur schwach rosa gefärbt. Das Hydrazinophosphoniumchlorid ist identisch mit dem über das Phosphazin erhaltenen Produkt. Ausb. 60% d. Th.

Triphenyl-[4-hydroxy-3-anilinosulfonyl-phenylhydrazino]-phosphoniumchlorid: 1 g (1.86 mMol) 3-Anilinosulfonyl-benzochinon-(1.4)-triphenylphosphazin (aus VII + TPP) wird in 50 ccm Äthanol suspendiert und unter kräftigem Schütteln in eine Lösung von 1.05 g (4.0 mMol) Triphenylphosphin in 50 ccm Äthanol, 50 ccm Äther und 50 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Äthanol anteilweise eingetragen. Die Lösung entfärbt sich sofort und wird nach 1 Stde. in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Hydrazinophosphoniumsalz fällt als schwach rosafarbenes, kristallines Produkt an. Farblose Kristalle (aus Methanol/Äther), Zers.-P. 175–180°. Ausb. 930 mg (82% d. Th.).

$C_{30}H_{27}ClN_3O_3PS \cdot HCl$ (612.5) Ber. S 5.26 Gef. S 4.87

Triphenyl-[4-hydroxy-phenylhydrazino]-phosphoniumjodid: Eine Lösung von 3.13 g (20 mMol) 4-Hydroxy-benzoldiazoniumchlorid²⁾ in 100 ccm Äthanol wird zu einer Lösung von 15 g (57.2 mMol) Triphenylphosphin in 50 ccm Äthanol, 50 ccm Äther und 50 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Äthanol in mehreren Anteilen gegeben. Bei jeder Zugabe der farblosen Diazoniumsalzlösung tritt eine tiefe Rotfärbung auf, die beim Schütteln rasch wieder verschwindet. Zum Schluß ist das Reaktionsgemisch nur schwach hellbraun gefärbt. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgeblasen; die wäßr. Phase und der krist. Rückstand werden getrennt aufgearbeitet. Letzterer geht beim mehrmaligen Ausschütteln mit Benzol vollständig in Lösung und besteht aus Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxyd. Aus der wäßr. Phase wird mit überschüss. 10-proz. Kaliumjodidlösung ein gelbgrünes, öliges Harz abgeschieden, das erst nach längerem Tiefkühlen und Anreiben durchkristallisiert. Die kristalline Masse wird zerkleinert, einigemal mit Wasser, Benzol und Äther durchgearbeitet und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die blaßgelben Kristalle schmelzen bei 186–187° unter Aufschäumen und Zersetzung. Ausb. 10.2 g Rohprodukt (ca. 100% d. Th.).

$C_{24}H_{22}JN_2OP$ (512.4) Ber. P 6.05 Gef. P 5.99

¹⁰⁾ H. HOFFMANN, Angew. Chem. 72, 77 [1960].