

HELLMUT HOFFMANN

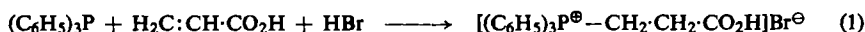
Zur Reaktion von Triphenylphosphin mit Olefinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 25. November 1960)

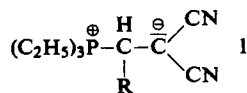
Triphenylphosphin reagiert in Gegenwart von Säuren mit α,β -ungesättigten Nitrilen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Amiden und Nitroverbindungen unter Bildung von Phosphoniumsalzen. Bei der alkalischen Spaltung derselben erhält man in Abhängigkeit von der Konstitution Triphenylphosphin, ein Phosphinoxyd oder ein Ylid.

Kürzlich wurde über die Reaktion von Triphenylphosphin mit Aldehyden in Gegenwart von Säuren berichtet¹⁾. Das Prinzip dieser Reaktion ist die Anlagerung des Phosphors an den positiven Kohlenstoff und eines Protons an den negativen Sauerstoff der aufgerichteten Carbonylgruppe. Es ließ sich nunmehr zeigen, daß eine prinzipiell ähnliche Reaktion auch mit olefinischen Doppelbindungen stattfindet, wenn diese durch Substituenten hinreichend polarisiert sind. Erwärmt man z.B. Acrylsäure mit Triphenylphosphin-hydrobromid in einem geeigneten Lösungsmittel, so läßt sich bereits nach wenigen Minuten ein Phosphoniumsalz isolieren, welches mit der aus β -Halogen-propionsäure und Triphenylphosphin erhaltenen Verbindung identisch ist. Die Umsetzung verläuft also nach der folgenden Gleichung:



Nach dem gleichen Schema setzen sich die in der Tabelle S. 1334 aufgeführten Verbindungen um. Die Polarisierung der Doppelbindungen wurde hierbei durch Carbonyl-, Carbonester-, Carbonamid-, Nitril- oder Nitrogruppen bewirkt²⁾.

Wegen der großen Geschwindigkeit der Umsetzung kann die Reaktion nicht als primäre Anlagerung von HBr an die Doppelbindung und sekundäre Phosphoniumsalzbildung aus der so entstandenen Halogenverbindung und dem Phosphin aufgefaßt werden. Maßgeblich für die Erklärung der leichten Phosphoniumsalzbildung dürften hingegen die Beobachtungen von L. HORNER und K. KLÜPFEL³⁾ sein. Hiernach bilden sich aus Triäthylphosphin und Verbindungen mit stark polarisierten Doppelbindungen (z.B. vom Typ des Vinylidendinitrils) bei Ausschluß von Wasser betainartige 1:1-Addukte (I), welche isoliert werden können und nach Säurezusatz in Phosphoniumsalze übergehen. Mit dem sehr viel weniger aktiven Triphenylphosphin und schwächer polaren Verbindungen können betainartige Addukte nicht isoliert werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß sie auch in diesen Fällen im Gleichgewicht mit

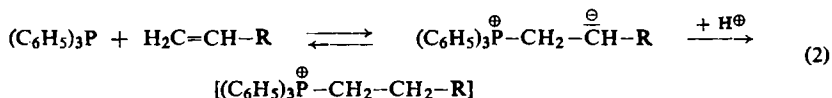


1) H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **72**, 77 [1960].

2) Über die Umsetzung von α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen sowie von Acetylderivaten wird an anderer Stelle berichtet.

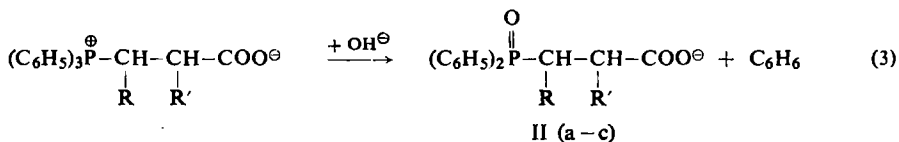
3) Liebigs *Ann. Chem.* **591**, 69 [1955]; vgl. ferner L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 473 [1956], sowie M. REUTER, *D.A.S.* 10 455 401.

den Komponenten vorliegen und durch Protonen laufend in Phosphoniumkationen übergeführt werden können:



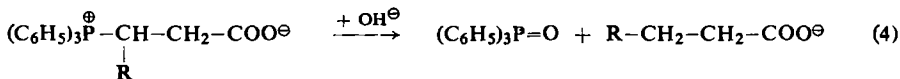
Das stärker basische Diäthyl-phenyl-phosphin reagiert im Einklang mit diesen Vorstellungen wesentlich schlechter, da es weitgehend durch Salzbildung mit der Säure festgelegt ist. Durch längeres Erhitzen von Diäthyl-phenyl-phosphin mit Zimtsäure in Eisessig läßt sich jedoch ebenfalls ein Phosphoniumsalz isolieren, welches nach Fällung als Jodid mit dem durch Umsetzung des Phosphins mit β -Halogen- β -phenylpropionsäure erhaltenen Stoff identisch ist.

Der Verlauf der alkalischen Spaltung der mit Hilfe der geschilderten Methode dargestellten Phosphoniumsalze ist weitgehend von den Substituenten, zum Teil auch von den Spaltungsbedingungen abhängig. An sich wäre zu erwarten, daß die erhaltenen Phosphoniumsalze, die alle einen elektronenanziehenden Substituenten in der β -Stellung enthalten, im Sinne eines Hofmannschen Abbaus, d. h. also in Umkehr ihrer Bildung zerfielen⁴⁾. Dies ist tatsächlich beim [β -Cyan-äthyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyd der Fall, bei dessen Spaltung 93% Triphenylphosphin erhalten werden. Bei der alkalischen Spaltung der β -carboxylsubstituierten Phosphoniumsalze hingegen tritt Phosphinoxidspaltung ein, da durch die Salzbildung an der Carboxylgruppe deren acidifizierende Wirkung auf eine benachbarte CH_2 -Gruppe stark herabgesetzt ist. Steht in der α -Stellung der aliphatischen Kette kein elektronenanziehender Substituent, dann wird hierbei erwartungsgemäß Benzol abgespalten:



a: $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, b: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, c: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$

Steht jedoch eine Carboxyl- oder Phenylgruppe in α -Stellung, wie bei den aus Maleinsäure bzw. Zimtsäure dargestellten Phosphoniumsalzen, dann bildet sich Triphenylphosphinoxid, und Bernsteinsäure bzw. Hydrozimtsäure wird abgespalten:



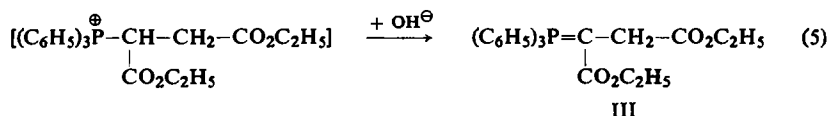
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder CO_2H

Bei den Phosphoniumsalzen mit Carbonester- und Carbonamidgruppen verläuft die Spaltung uneinheitlich, da hier gleichzeitig eine bei Verbindungen dieses Typs offenbar sehr leicht erfolgende Hydrolyse eintritt. Z. B. erhält man bei der Spaltung von [β -Carbäthoxy-äthyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyd (Nr. 6 in der Tabelle) in stark alkalischer Lösung 71% Triphenylphosphin und 26% nach Gl. (3) entstandener

⁴⁾ Vgl. z. B. L. HEY und CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1933, 531.

Säure IIa. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkali hingegen wurden 7% Triphenylphosphin und 83% $[\beta$ -Carboxy-äthyl]-triphenyl-phosphoniumsalz (Nr. 1 in der Tabelle) gefaßt.

Schließlich können unter günstigen konstitutionellen Voraussetzungen auch stabile Ylide gefaßt werden, wie das folgende Beispiel zeigt:



Die erhaltene Verbindung III verhält sich wie das von A. MICHAELIS⁵⁾ aus Carb-äthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid dargestellte Ylid und wird durch Säure in ein Phosphoniumsalz zurückverwandelt.

Herrn Prof. Dr. L. HORNER bin ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Phosphoniumsalze

Methode A: 2.62 g (10 mMol) Triphenylphosphin und 10 mMol der umzusetzenden Komponente werden mit 5 ccm 48-proz. wäbr. HBr 5–15 Min. unter Rühren auf 100° erwärmt. Dann wird mit etwa 10 ccm Wasser verdünnt, evtl. unumgesetzte Ausgangsverbindung ausgeäthert und je nach Löslichkeit das Phosphoniumsalz auskristallisieren gelassen oder mit Chloroform ausgeschüttelt. Jodide können durch Zugabe von überschüss. NaJ ausgefällt werden.

Nach dieser Methode wurden die Phosphoniumsalze Nr. 1, 4, 5, 10, 11 der Tabelle hergestellt. Zur Darstellung von Nr. 1 und 3 kann man auch vom Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester ausgehen und durch mehrstündiges Erhitzen die zunächst gebildeten Ester (Nr. 6 und 7) verseifen. Nr. 5 kann sowohl aus Fumarsäure wie auch aus Maleinsäure dargestellt werden. Die Phosphoniumsalze werden in üblicher Weise aus Wasser umkristallisiert oder aus Alkohol/Äther oder Acetonitril/Essigester umgefällt.

Methode B: 3.4 g (10 mMol) Triphenylphosphin-hydrobromid und 10 mMol der umzusetzenden Komponente werden in 5 ccm Acetonitril 5–15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wird das Phosphoniumsalz mit Essigester oder Äther ausgefällt und, wie unter A angegeben, gereinigt. Nr. 8 in der Tabelle wurde über das Ylid gereinigt. Nr. 7 wurde in Chloroform gelöst und mit wenig Natriumcarbonatlösung von beigemengter Verb. Nr. 3 befreit. Nach Methode B wurden die folgenden Phosphoniumsalze der Tabelle dargestellt: 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10.

Die Phosphoniumsalze Nr. 1 und 4 wurden außerdem durch mehrstündiges Erhitzen der berechneten Mengen Triphenylphosphin und β -Brom-propionsäure bzw. β -Brom- β -phenyl-propionsäure in wenig Toluol dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte waren identisch.

Diäthyl- $[\alpha$ -phenyl- β -carboxy-äthyl]-phenyl-phosphoniumjodid: 1.66 g (10 mMol) *Diäthyl-phenyl-phosphin* und 1.48 g (10 mMol) *Zimtsäure* wurden 2 Stdn. in 10 ccm Eisessig auf 100° erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und mit NaJ 2.8 g (6.1 mMol) *Phosphoniumsalz* (61% d. Th.) gefällt. Schmp. 100–104° (Zers.).

C₁₉H₂₄O₂PJ·H₂O (460.3) Ber. J 27.57 Gef. J 27.29

⁵⁾ A. MICHAELIS und H. v. GIMBORN, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 272 [1894].

Darstellung von Phosphoniumsalzen nach der Gleichung $RCH=CR'' + (C_6H_5)_3P + HX \longrightarrow R'R'CH-CHR-P(C_6H_5)_3X$

| Nr. | R | R' | R'' | X | Ausb. % d. Th. | Schmp. (Zers.) °C | Summenformel (Mol.-Gew.) | Halogen Ber. Gef. % | isolierte Spaltprodukte |
|-----|---|-----------------|---|----|-------------------|-------------------------|--|---------------------------|--|
| 1 | H | H | CO ₂ H | J | 78 | 161 | C ₂₁ H ₂₀ O ₂ PJ (438.6) | 27.48 27.46 | 95% IIa |
| 2 | CH ₃ | H | CO ₂ H | Br | 70 | 178 | C ₂₂ H ₂₂ O ₂ PBr (429.3) | 18.62 18.27 | 79% IIc |
| 3 | H | CH ₃ | CO ₂ H | Br | 81 | 178 | C ₂₃ H ₂₂ O ₂ PBr (429.3) | 18.62 18.40 | 86% IIb |
| 4 | C ₆ H ₅ | H | CO ₂ H | Br | 71 | 245 | C ₂₇ H ₂₆ O ₂ PBr (491.4) | 16.26 16.15 | 97% (C ₆ H ₅) ₃ PO, 82% Hydrozimsäure |
| 5 | CO ₂ H | H | CO ₂ H | Br | 88 | 140 | C ₂₃ H ₂₂ O ₄ PBr·H ₂ O (477.3) | 16.74 16.77 | 95% (C ₆ H ₅) ₃ PO, 80% Bernsteinsäure |
| 6 | H | H | CO ₂ C ₂ H ₅ | Br | 64 | 114 | C ₂₃ H ₂₄ O ₂ PBr·H ₂ O (461.3) | 17.32 17.14 | 71% (C ₆ H ₅) ₃ P, 26% IIa |
| 7 | H | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | Br | 50 | 133 | C ₂₃ H ₂₄ O ₂ PBr (443.3) | 18.03 17.68 | 42% (C ₆ H ₅) ₃ P, 54% IIb |
| 8 | CO ₂ C ₂ H ₅ | H | CO ₂ C ₂ H ₅ | J | 69 | 104 | C ₂₆ H ₂₈ O ₄ PJ·H ₂ O (580.4) | 21.87 21.85 | III |
| 9 | C ₆ H ₅ | H | CONH ₂ | Br | 81 | 233 | C ₂₇ H ₂₅ NO ₂ PBr (490.4) | 16.30 16.50 | 62% (C ₆ H ₅) ₃ P, 24% (C ₆ H ₅) ₃ PO |
| 10 | H | H | CN | J | 85 | 187 | C ₂₁ H ₁₉ NPJ (443.3) | 28.63 28.27 | 93% (C ₆ H ₅) ₃ P |
| 11 | C ₆ H ₅ | H | NO ₂ | Br | 77 | 191 | C ₂₆ H ₂₃ NO ₂ PBr (492.3) | 16.32 16.23 | — |

Eine identische Verbindung wurde durch Erhitzen von Diäthyl-phenyl-phosphin mit β -Brom- β -phenyl-propionsäure in Toluol, Ausschütteln mit Wasser und Fälln als Jodid erhalten.

Spaltung der Phosphoniumsalze

Phosphoniumsalz Nr. 1 (und 3): Das Phosphinoxyd IIa wird am bequemsten ohne Isolierung von Nr. 1 in folgender Weise dargestellt: 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* und 1.00 g (10 mMol) *Acrylsäure-äthylester* werden mit 5 ccm 48-proz. wäbr. HBr 4 Stdn. erhitzt, anschließend wird stark alkalisch gemacht, kurz erhitzt, angesäuert und das gebildete IIa mit Chloroform extrahiert. Es wird durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von wenig Äther gereinigt. Ausb. 2.60 g (9.5 mMol) (95% d. Th.); Schmp. 138°.

$C_{15}H_{15}O_3P$ (274.3) Ber. C 65.69 H 5.51 Gef. C 65.63 H 5.52

Analog wird *Iib* aus *Methacrylsäureester* hergestellt. Ausb. 86% d. Th.; Schmp. 136°.

$C_{16}H_{17}O_3P$ (288.3) Ber. C 66.66 H 5.96 Gef. C 67.39 H 5.91

Phosphoniumsalz Nr. 2: Iic wird analog der Angabe bei 1 (jedoch durch kürzeres Erhitzen) aus *Crotonsäure* und *Triphenylphosphin* dargestellt. Ausb. 79% d. Th.; Schmp. 196 bis 198°.

$C_{16}H_{17}O_3P$ (288.3) Ber. C 66.66 H 5.96 Gef. C 66.76 H 5.90

Phosphoniumsalz Nr. 4: 2.0 g (4.06 mMol) *Phosphoniumsalz Nr. 4* werden mit 20 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. auf 100° erhitzt; dabei scheiden sich 1.1 g (3.95 mMol) (97% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 156°. Aus dem alkalischen Filtrat werden nach Ansäuern 0.50 g (3.3 mMol) *Hydrozimsäure* (82% d. Th.) gewonnen. Schmp. und Misch-Schmp. 49°.

Phosphoniumsalz Nr. 5: 2 g (4.2 mMol) *Phosphoniumsalz Nr. 5* werden mit 20 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. erhitzt; hierbei scheiden sich 1.15 g (4.14 mMol) (96% d. Th.) *Triphenylphosphinoxyd* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 156°. Im Filtrat wurden 83% d. Th. *Bernsteinsäure* als Ba-Salz nach C. SCHMITT und C. HERPE⁶⁾ bestimmt (nach dem Freisetzen Schmp. und Misch-Schmp. 189°).

Phosphoniumsalz Nr. 6: a) 2 g (4.34 mMol) *Phosphoniumsalz Nr. 6* werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g NaOH in 5 ccm Wasser 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Hierbei scheiden sich 0.8 g (3.1 mMol) (71% d. Th.) *Triphenylphosphin* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 80°. Aus dem alkalischen Filtrat werden nach Ansäuern 0.3 g (1.1 mMol) (26% d. Th.) [β -Carboxy-äthyl]-diphenyl-phosphinoxyd (IIa) mit Chloroform extrahiert. Schmp. und Misch-Schmp. 136–137°.

b) 2.6 g (5.5 mMol) *Phosphoniumsalz Nr. 6* werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm 2*n* NaOH 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei scheiden sich 0.1 g (0.4 mMol) (7% d. Th.) *Triphenylphosphin* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 80°. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Ansäuern durch Fälln mit NaJ 2 g (4.6 mMol) (83% d. Th.) [β -Carboxy-äthyl]-triphenyl-phosphoniumjodid. Schmp. und Misch-Schmp. 161°.

Phosphoniumsalz Nr. 7: Es wird, wie bei *Phosphoniumsalz Nr. 6* unter a) angegeben ist, gearbeitet. Hierbei werden 42% *Triphenylphosphin* und 56% [β -Methyl- β -carboxy-äthyl]-diphenyl-phosphinoxyd (IIb) isoliert.

Phosphoniumsalz Nr. 8: Das Ylid III wird wie folgt dargestellt: 3.5 g (10 mMol) *Triphenylphosphin-hydrobromid* und 1.7 g (10 mMol) *Fumarsäure-diäthylester* werden 15 Min. in 5 ccm Acetonitril erhitzt. Danach wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und aus der wäbr. Phase

⁶⁾ Z. analyt. Chem. 21, 536 [1882].

durch Zusatz von 7 ccm 2*n* NaOH das *Ylid III* gefällt; nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 3 g (6.9 mMol) (69% d. Th.), Schmp. 104–106°.

$C_{26}H_{27}O_4P$ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.26 Gef. C 72.29 H 6.35

Phosphoniumsalz Nr. 9: 3 g (6.1 mMol) Phosphoniumsalz Nr. 9 werden bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches mit 2*n* NaOH erhitzt. Anschließend wird mit Benzol ausgeschüttelt und aus der Benzolschicht mit Formaldehyd/Salzsäure nach¹⁾ 1.0 g (3.8 mMol) (62% d. Th.) *Triphenylphosphin* extrahiert. Schmp. und Misch-Schmp. 81°. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleiben 0.4 g (1.4 mMol) (23% d. Th.) *Triphenylphosphinoxid*. Aus der alkalischen Schicht werden nach Ansäuern 0.7 g eines unscharf schmelzenden Säuregemisches extrahiert. Dieses wird mit 1.8 g Triphenylphosphin-hydrobromid und 9 ccm Acetonitril 15 Min. erhitzt und anschließend durch Zugabe von Äther 1.2 g (2.45 mMol) (50% d. Th.) *Phosphoniumsalz Nr. 4* gefällt. Schmp. und Misch-Schmp. 243°. Aus dem Filtrat werden mit Natronlauge ca. 100 mg *Hydrozimsäure* isoliert. Schmp. und Misch-Schmp. 48–49°.

Phosphoniumsalz Nr. 10: 2 g (4.5 mMol) Phosphoniumsalz Nr. 10 werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 2*n* NaOH erwärmt. Hierbei scheiden sich 1.1 g (4.2 mMol) (93% d. Th.) *Triphenylphosphin* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 80°.

GÜNTER SCHEIBE und HANS J. FRIEDRICH

Synthese und Reaktionen der Chinolymethane

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 8. Dezember 1960)

Die über die Pyridinringe verknüpften Chinolymethane, die Stammsubstanzen der Monomethincyaninfarbstoffe, bilden in der Regel eine farblose und eine tautomere rote Form. In der roten Form tritt bei den in 2,2'-Stellung verknüpften Verbindungen eine N—H ··· N-Wasserstoffbrücke auf. Die chemischen Eigenschaften stehen in enger Beziehung zu den besonderen Struktureigenschaften der tautomeren Formen und werden durch sterische Bedingungen in charakteristischer Weise beeinflusst.

A. SYNTHESE

Kondensiert man Chinaldin und 2-Chlor-chinolin im Molverhältnis 1 : 1, so erhält man nebeneinander Di-chinoly(2)-methan (I) und Tri-chinoly(2)-methan (II), die sich auf Grund ihrer voneinander verschiedenen Basizität durch fraktionierte Salzbildung trennen lassen¹⁾. Durch Kondensation im Molverhältnis 2 : 1 erhält man I mit 70-proz. Ausbeute^{2, 3)}. Die Kondensation unterbleibt bei Verwendung reiner Aus-

¹⁾ G. SCHEIBE und E. ROSSNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2064 [1920].

²⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 786 [1921].

³⁾ G. SCHEIBE und G. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3157 [1922].