

LEOPOLD HORNER, FRANZ RÖTTGER und HERMANN FUCHS

Phosphororganische Verbindungen, XXXVII¹⁾Versuche zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, VII²⁾**Reduktionspotentiale
einiger quartärer Phosphonium- und Arsoniumsalze**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. April 1963)

Quartäre Phosphonium- und Arsoniumsalze werden in Wasser und Äthanol polarographiert. Zwischen den Halbstufenpotentialen und der präparativ ermittelten Bindungsfestigkeit einer Anzahl von Liganden an Phosphor und Arsen besteht eine Parallele.

Quartäre Ammonium-³⁾, Phosphonium-⁴⁾, Arsonium-⁵⁾ und tertiäre Sulfoniumsalze werden an der Quecksilber-(bzw. Blei-)Kathode unter Aufnahme von Wasserstoff in tertiäre Amine, Phosphine, Arsine bzw. Thioäther umgewandelt. Diese Methode eröffnete erstmalig einen bequemen Zugang zu optisch aktiven, tertiären Phosphinen⁶⁾ und Arsinen⁷⁾. In der Hoffnung, tiefer in den Vorgang der Wasserstoffübertragung eindringen zu können, haben wir an einer Reihe von Oniumsalzen polarographisch das Reduktionspotential gemessen.

Quartäre⁸⁾ und tertiäre⁹⁾ Oniumsalze sind wiederholt polarographisch untersucht worden. Es handelt sich jedoch fast immer um isolierte Einzelmessungen, die nur schwierig einen Zusammenhang zwischen Struktur und Reduktionspotential erkennen lassen. Die Kenntnis dieser Beziehung war aber für uns umso wichtiger, als sich unter den Oniumsalzen zahlreiche, sehr wirksame Korrosionsinhibitoren für Eisen befinden¹⁰⁾.

- 1) XXXVI. Mitteil.: L. HORNER, W. KLING und H. HOFFMANN, Chem. Ber. **96**, 3133 [1963], vorstehend.
- 2) VI. Mitteil.: L. HORNER, H. REUTER und E. HERRMANN, Liebigs Ann. Chem. **660**, 1 [1962].
- 3) L. HORNER und A. MENTRUP, Liebigs Ann. Chem. **646**, 49 [1961].
- 4) L. HORNER und A. MENTRUP, Liebigs Ann. Chem. **646**, 65 [1961].
- 5) Dissertat. H. FUCHS, Univ. Mainz 1962.
- 6) L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMANN und P. BECK, Tetrahedron Letters [London] Nr. 5, 161 [1961].
- 7) L. HORNER und H. FUCHS, Tetrahedron Letters [London] Nr. 5, 203 [1962].
- 8) a) J. M. KOLTHOFF und J. J. LINGANE, Polarography 2nd ed. in 2 Vol., New York Interscience 1952; b) H. A. LAITINEN und S. WAWZONEK, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1765 [1942]; **64**, 23, 65 [1942]; c) P. v. RYSELBERGHE, ebenda **67**, 1039 [1945]; d) E. L. COLICHMAN, Analytic. Chem. **26**, 1204 [1954]; e) V. GUTMANN und G. SCHÖBER, Mh. Chem. **88**, 887 [1957]; f) B. C. SOUTHWORTH und R. OSTERYOUNG, Analytic. Chem. **33**, 208 [1961]; g) M. SHINAGAWA, H. MATSUO und H. OKASHITA, Bunseki Kagaku **7**, 219 [1958]; C. A. **54**, 3052 [1960]; h) J. ZLOTOWSKI und J. M. KOLTHOFF, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **14**, 473 [1942].
- 9) a) E. COLICHMAN, J. org. Chemistry **18**, 40 [1953]; b) W. A. BONNER und J. E. KAHN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2241 [1951]; c) M. SHINAGAWA, H. MATSUO und S. ISSHIKI, Japan Analyst **3**, 199 [1954]; C. A. **49**, 4443^e [1955]; M. SHINAGAWA, M. MATSUO und M. YOSHIDA, ebenda **3**, 139 [1955]; C. A. **50**, 11161^f [1956]; d) H. MATSUO, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A **22**, 51 [1958]; C. **1961**, 17502.
- 10) L. HORNER und F. RÖTTGER, Werkstoffe und Korrosion, z. Z. im Druck.

Tab. I. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$, Elektronenübergänge n und Spaltprodukte von Phosphonium- (1-11) und Arsoniumsalzen (12-27) $[RR'R''Z]^{+}X^{-}$ ($Z = P$ bzw. As) in wäbr. Lösung (Konz. $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) (Die Werte für $E_{1/2}$ und n in Klammern beziehen sich auf Messungen in alkoholischer Lösung gegen eine gesätt. Ag/AgCl-Elektrode (Konz. $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l))

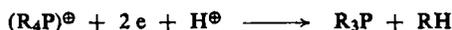
Ver- such- Nr.	R	R'	R''	R'''	X	Z	$-E_{1/2}$ (V)	n	Spaltprodukte
1	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	Cl	P	1.658 (2.093)	2 (0.44)	89% (C_6H_5) ₃ P, Toluol
2	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	Cl	P	1.723 (2.103)	1 (0.53)	—
3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	(<i>o</i>) $CH_3 \cdot C_6H_4$	J	P	1.72 (2.15)	1.7 (0.45)	—
4	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	J	P	1.733 (2.162)	1 (0.53)	—
5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	<i>t</i> - C_4H_9	J	P	1.735 (2.116)	2 (0.3)	85% (C_6H_5) ₃ P, <i>i</i> - C_4H_{10}
6	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5	Br	P	1.847 (2.121)	1 (0.55)	91% (C_2H_5)($C_6H_5CH_2$)P(C_6H_5), Toluol
7	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	CH_3	C_2H_5	J	P	2.118 (2.179)	1 (0.53)	77% (CH_3)(C_2H_5)P(C_6H_5), Toluol
8	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	Br	P	2.153 (2.226)	1 (0.46)	83% (C_6H_5) ₂ PCH ₃ , 5.5% (C_6H_5) ₃ P, Benzol, Methan
9	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	Br	P	(2.218)	(0.48)	59% (C_6H_5) ₂ PC ₂ H ₅ , 35% (C_6H_5) ₃ P, Benzol, Äthan
10	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	<i>i</i> - C_3H_7	Br	P	(2.10)	—	25% (<i>i</i> - C_3H_7)(C_6H_5) ₂ P, 52% (C_6H_5) ₃ P, Benzol, Isopropan
11	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	<i>n</i> - C_4H_9	Br	P	(2.153)	(0.49)	50% (<i>n</i> - C_4H_9)(C_6H_5) ₂ P, 46% (C_6H_5) ₃ P, Benzol, <i>n</i> -Butan

12	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	CH_3	a)	CH_3	Br	As	1.06	0.65	—
13	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	a)	C_6H_5	Br	As	1.07	0.63	—
14	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5		$C_6H_5CH_2$	Br	As	1.09	0.72	100% $(C_6H_5)_3As$, Toluol
15	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5		Allyl	Br	As	1.16	0.5	100% $(C_6H_5)_3As$, Propylen
16	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$		CH_3	Br	As	1.20	0.55	99% $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)AsCH_3$, Toluol
17	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	b)	C_6H_5	Br	As	1.27	0.73	97% $(C_6H_5)_3As$
18	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$		CH_3	Cl	As	1.28	0.68	95% $(C_6H_5CH_2)_2AsCH_3$, Toluol
19	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5		C_6H_5	Br	As	1.34	0.66	99% $(C_6H_5)_3As$, Benzol
20	$(p)CH_3 \cdot C_6H_4$	$(p)CH_3 \cdot C_6H_4$	$C_6H_5CH_2$		CH_3	Br	As	1.39	0.58	—
21	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	e)	C_6H_5	Br	As	1.46	0.86	96% $(C_6H_5)_3As$
22	C_6H_5	C_6H_5	Allyl		CH_3	Br	As	1.52	0.5	93% $(C_6H_5)_2AsCH_3$, Propylen
23	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5		C_2H_5	Br	As	1.56	0.88	31% $(C_6H_5)_3As$, 61% $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$, Benzol, Äthan
24	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5		CH_3	Br	As	1.60	1.3	25% $(C_6H_5)_3As$, 70% $(C_6H_5)_2AsCH_3$, Benzol, Methan
25	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5		C_2H_5	J	As	2.09	0.43	—
26	C_6H_5	CH_3	CH_3		CH_3	J	As	2.25	—	—
27	C_6H_5	C_2H_5	CH_3		CH_3	J	As	2.27	—	—

a) — $CH_2 - CO_2Me$ n-Butyl.b) — $CH_2 - CO_2C_2H_5$.c) — $CH_2 - CO - C_6H_5$.

Da uns eine größere Zahl quartärer Phosphonium- und Arsoniumsalze zur Verfügung stand, haben wir diese polarographisch vermessen.

Die kathodische Spaltung nimmt folgenden Verlauf:



Unser Ziel war:

1. ein quantitatives Maß für die reduktive Abspaltbarkeit von Liganden zu erhalten,
2. einen Einblick in den Spaltungsverlauf zu gewinnen. Schon früher hat uns die gleiche Fragestellung bei Sulfonylverbindungen interessiert¹¹⁾.

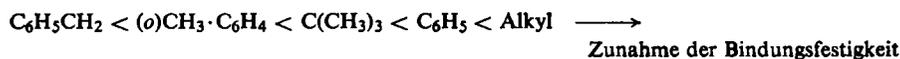
POLAROGRAPHISCHE HALBSTUFENPOTENTIALE UND STUFENSTEILHEIT

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Messungen einiger Phosphonium- (Nr. 1–11) bzw. Arsoniumsalze (Nr. 12–27) in wäßriger und alkoholischer Lösung zusammengestellt. Je positiver das Potential, um so leichter werden Phosphonium- bzw. Arsoniumsalze kathodisch gespalten. Die Beispiele zeigen, daß zwischen dem Halbwellenpotential und der präparativ ermittelten Abspaltbarkeit (bzw. der Bindungsfestigkeit) der Liganden Übereinstimmung besteht.

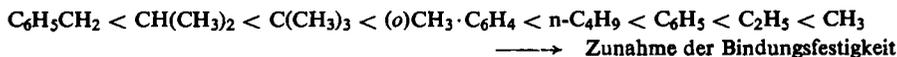
DISKUSSION

Im Einklang mit den präparativen Befunden können auf Grund der Halbstufenpotentiale folgende Bindungsfestigkeitsreihen aufgestellt werden.

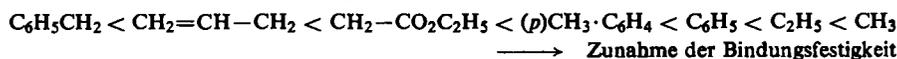
Für Phosphor in wäßriger Lösung:



Für Phosphor in alkoholischer Lösung:



Für Arsen in wäßriger Lösung:



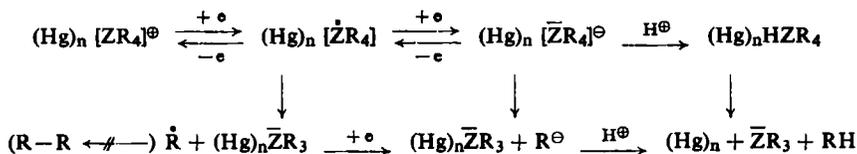
Es werden demnach diejenigen Liganden bevorzugt abgespalten, die als Radikale (und Kationen) am stärksten mesomeriestabilisiert sind. Mit dieser Vorstellung läßt sich die unerwartet leichte kathodische Abspaltbarkeit verzweigter Alkylreste, z. B. des tert.-Butylrestes, gut verstehen. Man sieht, daß für Phosphonium- und Arsoniumsalze die gleiche Haftfestigkeitsreihe gilt.

Recht problematisch bleibt die Frage nach der Art des Elektronenübergangs. Man darf annehmen, daß der erste Elektronenübergang reversibel und potentialbestimmend ist und daß das gebildete und wahrscheinlich am Quecksilber als Amalgam fixierte Phosphonium- bzw. Arsoniumradikal ungleich leichter ein weiteres Elektron als das Oniumkation aufnimmt. Hierfür spricht, daß die für Phosphoniumsalze im wäßrigen Medium gefundenen Elektronenübergangszahlen n überwiegend bei 1 liegen. Bei den Beispielen 1, 3 und 5 mit $n = 2$ befinden sich offenbar die 1. und 2. Reduktionsstufe

¹¹⁾ L. HORNER und H. NICKEL, Chem. Ber. **89**, 1681 [1956].

auf vergleichbaren Höhen; bei den übrigen Beispielen liegt der zweite Elektronenübergang wahrscheinlich bei einem deutlich positiveren Potential und tritt daher als getrennte Stufe nicht in Erscheinung¹²⁾.

Das gebildete Anion kann dann entweder unmittelbar oder nach Abspaltung eines Liganden als Anion mit einem Proton kombinieren. Auch Disproportionierungsreaktionen des am Quecksilber haftenden Radikals sind denkbar. Die Hydrogenolyse der Oniumsalze ist, als Ganzes betrachtet, eine Grenzflächenreaktion, deren Klärung wegen der relativen Einfachheit und Übersichtlichkeit der Grenzfläche selbst und der möglichen Grenzflächenprozesse zu prinzipiell wichtigen Einblicken führen kann. Die einzelnen möglichen Vorgänge sind nochmals in einem Schema zusammengefaßt.



Eine Abspaltung des Oniumamalgams in tertiäre Base und freies Radikal ist wohl auszuschließen; bei allen bisher von uns untersuchten Beispielen wurden die Liganden immer als RH und niemals als RR wiedergefunden.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel des BUNDESWIRTSCHAFTSMINISTERIUMS gefördert. Den Herren Dr. R. WOLF und Dr. W. FRITSCHKE von der Geschäftsstelle der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER sei für ihre wirksame Hilfe bei der Beschaffung von Mitteln recht herzlich gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Messungen wurden mit einem Metrohm Polarekord-Gerät durchgeführt. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 3.6 Sek., die Kapillarkonstante war 1.18 [(mg)^{2/3} · sec^{-1/2}]. Zur Beseitigung störender Sauerstoffstufen wurde vor der Messung jeweils 10 Min. mit Stickstoff gespült und unter Stickstoff polarographiert. Meßtemperatur 25 ± 0.1°; Höhe der Quecksilbersäule 54 cm.

Als Anode diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Um das Eindiffundieren von Kaliumionen aus der KCl-Brücke in den Meßraum zu verhindern, wurde die Fritte nach einer Vorschrift von M. v. STACKELBERG¹³⁾ mit Wasserglas und anschließend mit Salzsäure behandelt. In allen beschriebenen Beispielen konnte auf diese Weise die Messung beendet werden, bevor die störende Kaliumstufe auftrat. Die Abwesenheit von Kaliumionen erkennt man an der Konstanz des Verhältnisses Stufenhöhe/Konzentration des Oniumsalzes. Als Leitsalze dienen Tetramethylammoniumbromid ($E_{1/2} = -2.94$ V), Tetraäthylammoniumbromid ($E_{1/2} = -2.67$ V) und Tetra-n-butylammoniumjodid ($E_{1/2} = -2.57$ V).

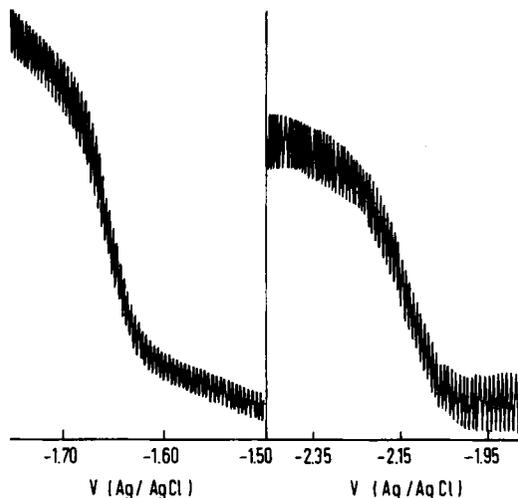
Als Maximadämpfer bewährte sich Gelatine, die allerdings bei -1.9 V eine eigene Stufe zeigte. Weniger wirksam waren Tylose¹⁴⁾ und Trimethyl-tetradecyl-ammoniumbromid.

¹²⁾ In alkoholischer Lösung weisen die immer unter 1 liegenden Werte für n auf stark gehemmte Elektronenübergänge hin. Dabei sind die Halbstufenpotentiale im Vergleich zu Wasser nach negativeren Werten verschoben. (Vgl. hierzu L. HOLLECK und D. BECHER, J. Elektroanal. Chem. 4, 321 [1962], sowie die Untersuchung von M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 118 [1949], an Alkylhalogeniden.)

¹³⁾ Polarographische Arbeitsmethoden, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1950.

¹⁴⁾ Für Tylosesorten verschiedener Viskosität danken wir der Firma KALLE & Co., Wiesbaden.

Die Abbild. 1 und 2 zeigen in je einem repräsentativen Beispiel den Verlauf der Stromspannungskurve im wäßrigen und alkoholischen Medium.



Abbild. 1. Polarogramm von Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid ($4.5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) in wäßr. Lösung. Stromempfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm; Leitsalz 0.05 Mol/l Tetramethylammoniumbromid; Stufenhöhe $3.75 \cdot 10^{-6}$ A/mm

Abbild. 2. Polarogramm vom Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid ($1.8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) in Äthanol. Stromempfindlichkeit $1 \cdot 10^{-7}$ A/mm; Leitsalz 0.05 Mol/l Tetramethylammoniumbromid; Stufenhöhe $8.35 \cdot 10^{-6}$ A/mm

Die Werte für die Elektronenübergänge n erhält man aus der Gleichung: $E_{Tr} = E_{1/2} + \frac{0.058}{n} \log \frac{i_d - i}{i}$, wenn man $\log \frac{i_d - i}{i}$ gegen E_{Tr} als Ordinate aufträgt und die Steigung der Geraden ermittelt. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate liefert das Halbwellenpotential $E_{1/2}$.

An den Beispielen des Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodids und Triphenyl-benzyl-arsoniumbromids sei die Auswertung im wäßrigen und alkoholischen Medium erläutert¹⁵⁾. Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die zur graphischen Bestimmung von n benutzten Meßwerte. Tab. 2. i_d/c -Werte sowie Meßwerte zur Ermittlung von n für Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid in wäßr. Lösung (Beispiel 1 von Tab. 1); Leitsalz 0.5 Mol/l Tetramethylammoniumbromid

Phosphoniumsalz (Mol/l)	i_d (10^{-7} A)	i_d/c (μ A/mMol)	$-E_{1/2}$ (V)	$\log \frac{i_d - i}{i}$	$-E_{Tr}$ (V)	n
$9.4 \cdot 10^{-5}$	40	4.25	1.66	-0.9363	1.6835	
$1.4 \cdot 10^{-4}$	59.5	4.25	1.65	-0.4776	1.6722	
$1.7 \cdot 10^{-4}$	73.5	4.31	1.65	-0.080	1.6609	2
$2.0 \cdot 10^{-4}$	69	3.45	1.65	0.1708	1.6555	
				0.5156	1.644	
				0.9355	1.633	

¹⁵⁾ Weitere Beispiele können der Diplomarb. von F. RÖTTGER, Univ. Mainz 1960, entnommen werden.

Tab. 3. i_d/c -Werte sowie Meßwerte zur Ermittlung von n für Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid in Äthanol (Beispiel 1 in Tab. 1, Werte in Klammern); Leitsalz 0.07 Mol/l Tetramethylammoniumbromid

Phosphoniumsalz Mol/l	i_d 10^{-7} A	i_d/c $\mu\text{A/mMol}$	$-E_{1/2}$ V	$\log \frac{i_d-i}{i}$	$-E_{Tr}$ V	n
$1.67 \cdot 10^{-3}$	38	3.29	2.09	-0.9629	2.272	0.48
$2.31 \cdot 10^{-3}$	52	3.23	2.095	-0.6118	2.200	
$2.87 \cdot 10^{-3}$	75	3.47	2.12	-0.2895	2.156	
$3.34 \cdot 10^{-3}$	79	3.27	2.10	0.2219	2.069	
$3.76 \cdot 10^{-3}$	87	3.37	2.09	0.7178	2.011	

Tab. 4. i_d/c -Werte sowie Meßwerte zur Ermittlung von n für Triphenyl-benzyl-arsoniumbromid in Wasser (Beispiel 14 der Tab. 1); Leitsalz 0.05 Mol/l Tetramethylammoniumbromid

Arsoniumsalz Mol/l	i_d 10^{-7} A	i_d/c $\mu\text{A/mMol}$	$-E_{1/2}$ V	$\log \frac{i_d-i}{i}$	$-E_{Tr}$ V	n
$1 \cdot 10^{-4}$	7.8	7.8	1.095	-0.9136	1.166	0.72
$1.87 \cdot 10^{-4}$	148	7.9	1.072	-0.6073	1.147	
$2.6 \cdot 10^{-4}$	202	7.8	1.095	-0.3605	1.136	
				-0.1831	1.114	
				0.1461	1.086	
				0.3945	1.06	

Im allgemeinen waren die Kurven sehr ausgeprägt und gut reproduzierbar. In allen Fällen war i_d/c konstant und das Halbstufenpotential nur wenig von der Konzentration des Phosphoniumsalzes abhängig. Störungen wurden nur bei den Beispielen 5 und 10 beobachtet. Verwendet man Dimethylformamid als Lösungsmittel, so verschiebt sich das Halbstufenpotential stark nach negativen Werten, z. B. für Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid nach -2.72 V.

Bei der Polarographie der quartären Arsoniumsalze stören eventuell in den Meßraum diffundierte Kaliumionen nicht, da die Entladungsstufen der quartären Arsoniumsalze deutlich positiver liegen als diejenige des Kaliums.