

HELLMUT HOFFMANN und HANS JOACHIM DIEHR

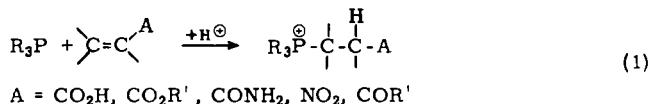
Darstellung von Vinylphosphoniumsalzen und Vinylphosphinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 31. Juli 1964)

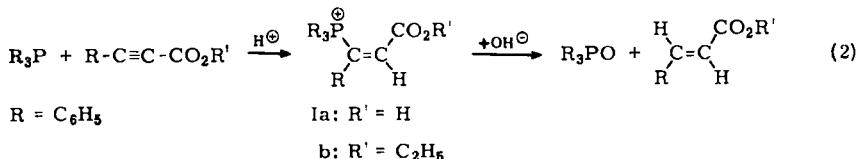
Vinylphosphoniumsalze können in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit akzeptorsubstituierten Acetylenverbindungen in Gegenwart von Mineralsäuren erhalten werden. Durch Umsetzung von Diphenylphosphin mit Acetylenverbindungen entstehen Vinylphosphine. Die Reaktion von α -Brom-benzalacetophenon mit Diphenylphosphin bzw. Triphenylphosphin-hydrobromid wird diskutiert.

Tertiäre Phosphine bilden in Gegenwart von Säuren mit akzeptorsubstituierten Olefinen Phosphoniumsalzen¹⁾:



Eine Übertragung dieser Reaktion auf geeignete Acetylenverbindungen sollte zu Vinylphosphoniumsalzen führen, die ein gewisses präparatives Interesse besitzen^{2,3)}.

Erhitzt man eine Lösung von Triphenylphosphin in konzentrierter Salzsäure mit Phenylpropioisäure, so bildet sich zu 90% ein Phosphoniumsalz, dem man unter Annahme einer *trans*-Anlagerung die Konstitution Ia zuordnen kann. Bei der Spaltung von Ia erhält man fast quantitativ Triphenylphosphinoxid und *trans*-Zimtsäure⁴⁾:



Den Ester Ib stellten wir durch Umsetzung von Phenylpropioisäure-äthylester mit Triphenylphosphin-hydrobromid in Acetonitril her. Auch aus Ib entsteht bei der alkalischen Spaltung *trans*-Zimtsäure. Weitere Beispiele gibt die Tab. S. 367. Anders als bei den aktivierten Olefinen¹⁾ ist in einigen Fällen längeres Erhitzen erforderlich, so daß hier eine primäre Anlagerung von Halogenwasserstoffsäure an die ungesättigte

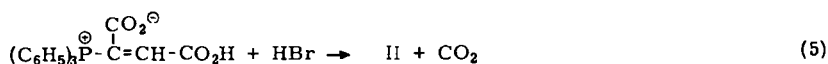
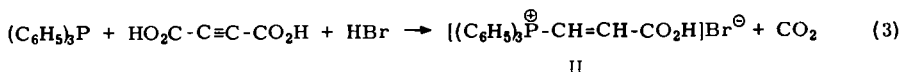
¹⁾ H. HOFFMANN, Chem. Ber. **94**, 1331 [1961].

²⁾ P. T. KEOUGH und M. GRAYSON, J. org. Chemistry **29**, 631 [1964].

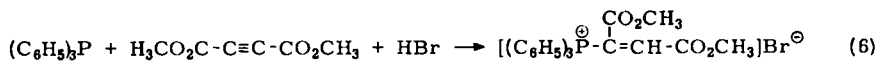
³⁾ H. GILMAN und R. A. TOMASI, J. org. Chemistry **27**, 3647 [1962].

⁴⁾ Da über die Konfigurationsstabilität des bei der alkalischen Spaltung austretenden Restes keine Angaben vorliegen, ist die Entstehung von *trans*-Zimtsäure nicht unbedingt beweisend für die angenommene *trans*-Stellung von Phenyl und Carboxyl in Ia. — Über die Darstellung *cis-trans*-isomerer Vinylphosphoniumsalze soll demnächst berichtet werden.

Verbindung nicht ausgeschlossen ist. Sehr rasch hingegen reagieren erwartungsgemäß Acetylendicarbonsäure und -ester, da diese Verbindungen auch in Abwesenheit von Mineralsäuren Addukte^{5,6)} bilden. Aus Acetylendicarbonsäure und Triphenylphosphin-hydrobromid entsteht unter Kohlendioxydabspaltung II (3). II kann auch direkt aus Propiolsäure und Triphenylphosphin-hydrobromid (4) sowie aus dem von HORNER⁵⁾ beschriebenen 1:1-Addukt mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden (5).

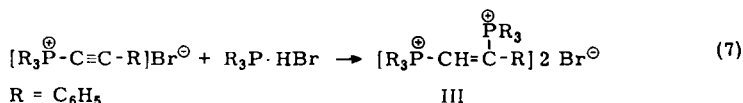


Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildet mit Triphenylphosphin in Abwesenheit von Säuren nach Angaben von HENDRICKSON⁶⁾ ein 2:1-Addukt. In Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure wird das primär anzunehmende 1:1-Addukt abgefangen:



(Ein ähnlicher Versuch mit Dicyanacetylen, das ebenfalls ein 2:1-Addukt⁷⁾ bildet, führte nicht zu Phosphoniumsalzen.)

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Vinylphosphoniumsalzen ist die Anlagerung von sekundären Amininen, Phosphinen, Thiophenolen, Enaminen und CH-aciden Verbindungen an Äthynylphosphoniumsalze. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden⁸⁾. Als Beispiel sei hier nur die Anlagerung von Triphenylphosphin-hydrobromid an das von H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT⁹⁾ dargestellte Phenäthynyl-triphenyl-phosphoniumbromid genannt. Das dabei erhältliche Bis-phosphoniumsalz III entsteht auch bei direkter Umsetzung von Phenylbromacetylen mit Triphenylphosphin-hydrobromid.



Für die Anlagerung von Triphenylphosphin-hydrobromid an Dreifachbindungen sind offenbar stark elektronenanziehende Substituenten erforderlich. Ein Phenylrest ist hierfür nicht ausreichend, da mit Phenylacetylen keine Umsetzung erzielt werden konnte. (In mäßiger Ausbeute wurde ein nicht näher untersuchtes Phosphoniumsalz

⁵⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 473 [1956]; Diplomarb. H. G. WIPPEL, Univ. Mainz 1956.

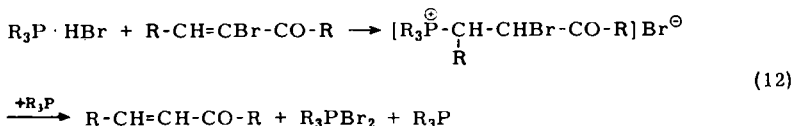
⁶⁾ J. B. HENDRICKSON, R. E. SPENGER und J. J. SIMS, *Tetrahedron* [London] **19**, 707 [1963].

⁷⁾ G. S. REDDY und C. D. WEIS, *J. org. Chemistry* **28**, 1822 [1963].

⁸⁾ Vorläufige Mitteil.: H. HOFFMANN und H. FÖRSTER, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 983.

⁹⁾ *Chem. Ber.* **95**, 319 [1962].

zu den Entbromierungen der α,β -Dibrom-carbonylverbindungen¹²⁾ der folgende Weg angenommen wird:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBERWERKEN HOECHST AG danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

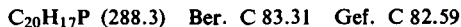
Darstellung von Vinylphosphoniumsalzen (Tab.): Die in der Tab. aufgeführten Phosphoniumsalze wurden analog der in l. c.¹⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt, isoliert und gereinigt.

Alkalische Spaltung von Ia und Ib (Phosphoniumsalze 1 und 2 der Tab.): 3.0 g (5.6 mMol) Ia wurden mit 15 ccm 50-proz. Natronlauge 12 Stdn. unter Stickstoff auf 100° erhitzt. Anschließend wurden 1.55 g (99%) Triphenylphosphinoxid vom Schmp. und Misch-Schmp. 155–157° abfiltriert. Aus dem Filtrat konnten nach Ansäuern 0.8 g (96%) trans-Zimtsäure, Schmp. und Misch-Schmp. 129–131°, extrahiert werden. Aus Ib erhält man bei gleicher Arbeitsweise 89% trans-Zimtsäure und 89% Triphenylphosphinoxid.

Umsetzung des 1:1-Adduktes⁵⁾ aus Triphenylphosphin und Acetylen-dicarbon säure mit Salzsäure: 1.0 g Addukt (2.7 mMol) wurden mit 3 ccm Konz. Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Aus der mit 20 ccm Wasser versetzten klaren Lösung fällte Natriumjodid 0.75 g (60%) Phosphoniumsalz (entspr. II) vom Schmp. 271–273°. Misch-Schmp. mit Nr. 8 der Tab. 271–273°.

Umsetzung von Triphenylphosphin-hydrobromid mit Phenylbromacetylen: 0.9 g Phenylbromacetylen wurden mit 1.7 g (5 mMol) Triphenylphosphin-hydrobromid in 8 ccm trockenem Acetonitril 12 Stdn. erhitzt. Anschließend wurde in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Phase fällte Natriumjodid 1.2 g (59%) des intensiv gelben Phosphoniumsalzes III, Schmp. 205–206° (nach Umfällen aus Nitropropan/Essigester). Analyse s. Nr. 10 (Tab.).

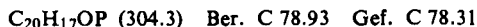
Umsetzung von Diphenylphosphin mit Phenylacetylen: 1.0 g (10 mMol) Phenylacetylen und 1.74 ccm (10 mMol) Diphenylphosphin wurden 7 Tage unter Luftausschluß auf 100° erhitzt. Das beim Abkühlen kristallisierende Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert: 1.8 g (62%), Schmp. 89–90°.



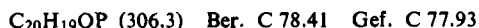
Eine Probe wurde mit Methyljodid in ein Phosphoniumsalz übergeführt, Schmp. 164–165°.



Styryl-diphenyl-phosphinoxid (IV): 2.1 g (20 mMol) Phenylacetylen und 3.48 ccm (20 mMol) Diphenylphosphin wurden zunächst unter Luftausschluß, dann 3 Tage unter Luftzutritt auf 100° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert: 4.6 g (75%), Schmp. 165–167°.



Eine Probe wurde mit Raney-Nickel in Methanol hydriert. Das hydrierte Phosphinoxid war mit dem durch alkalische Spaltung von Phenäthyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd erhaltenen Phosphinoxid identisch. Schmp. und Misch-Schmp. 103–104°.



Darstellung von Vinylphosphoniumsalzen nach der Gleichung: $R'-C\equiv CR + (C_6H_5)_3P + HX \longrightarrow [R'-CH=C-\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3]X^\ominus$

R	R'	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber.	C Gef.	Schmp. (Zers.)	Methode*)	Zeit	Temp.	% Ausb.
1	C ₆ H ₅	C ₂₇ H ₂₂ O ₂ P]J	(536.4)	60.46	60.79	202—204°	A	3 Stdn.	100°	90
2	C ₆ H ₅	C ₂₉ H ₂₆ O ₂ P]J	(564.4)	61.70	61.48	174—183°	B	45 Min.	82°	80
3	C ₆ H ₅	C ₂₇ H ₂₃ NO]J	(535.4)	70.57	60.77	276—278°	B	22 Stdn.	82°	75
4	C ₆ H ₅	C ₂₇ H ₂₂ O]P]J	(520.4)	62.32	62.01	85—87°	B	24 Stdn.	82°	87
5	C ₆ H ₅	C ₃₂ H ₄₂ P ₂ J ₂	(982.7)	63.56	63.63	319—320°	B	7 Tg.	82°	23
6	C ₆ H ₅	CO—C≡C—C ₆ H ₅	(916.7)	69.44	69.22	95—97°	B	3 Stdn.	82°	66
7	CO ₂ H	C ₂₁ H ₁₈ O ₂]BF ₄	(420.2)	60.03	59.56	261—264°	A	2 Stdn.	100°	55
8	H	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ P]J	(460.3)	54.80	54.14	271—273°	B	10 Min.	0°	99
9	CO ₂ CH ₃	C ₂₄ H ₂₂ O ₄]P]Br	(485.3)	59.39	59.28	143—145°	B	10 Min.	0°	63
10	C ₆ H ₅	C ₄₄ H ₃₆ P ₂ J ₂	(880.5)	60.02	59.85	205—207°	B	12 Stdn.	82°	59

*) Methode A: Erhitzen der Acetylenverbindung mit Triphenylphosphin in konz. Salzsäure¹⁾.

B: Erhitzen der Acetylenverbindung mit Triphenylphosphin-hydrobromid in Acetonitril¹⁾.

Umsetzung von Diphenylphosphin mit Phenylpropionsäure-äthylester: 1.74 g (10 mMol) Phenylpropionsäure-äthylester in 7 ccm Eisessig wurden mit 1.86 g (10 mMol) Diphenylphosphin versetzt. Nach eintägigem Belassen bei Raumtemperatur wurde mit überschüss. Methyljodid versetzt. Nach einigen Stdn. wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Phosphoniumsalz abgetrennt und aus Butanol/Äther umgefällt: 2.5 g (50%), Schmp. 105° (Zers.).

$C_{24}H_{24}O_2P$]J (502.3) Ber. C 57.39 Gef. C 57.90

Umsetzung von Diphenylphosphin mit Bis-phenäthynyl-ke-ton: In eine Lösung von 1.0 g (4.3 mMol) Bis-phenäthynyl-ke-ton in 18 ccm Eisessig wurden unter Luftausschluß 0.81 g (4.35 mMol) Diphenylphosphin eingetragen. Unter schwacher Wärmetönung schieden sich Kristalle ab, die nach einiger Zeit abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert wurden, Schmp. 207—209°.

$C_{29}H_{23}O_2P$ (434.5) Ber. C 80.17 Gef. C 79.97

Umsetzung von Diphenylphosphin mit α -Brom-benzalacetophenon: 2.9 g (10 mMol) α -Brom-benzalacetophenon und 1.86 g (10 mMol) Diphenylphosphin wurden in 1 ccm trockenem Pyridin 1 Stde. unter Luftausschluß auf 100° erhitzt. Beim anschließenden Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die mit Methanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert wurden, Schmp. 235—237°, Ausb. 1.0 g (24%) V.

$C_{27}H_{23}O_2P$ (420.5) Ber. C 79.01 Gef. C 79.00

Umsetzung von Triphenylphosphin-hydrobromid mit α -Brom-benzalacetophenon: 2.9 g (10 mMol) α -Brom-benzalacetophenon wurden mit 3.5 g (10 mMol) Triphenylphosphin-hydrobromid in 10 ccm trockenem Acetonitril 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wurde in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Phase konnte mit Natriumjodid kein Phosphoniumsalz gefällt werden. Die ätherische Phase wurde geteilt und in dem Eindampfrückstand der einen Hälfte mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 1.2 g (62%) Benzal-acetophenon-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 242—244°, gefällt. Der Eindampfrückstand der anderen Hälfte lieferte, aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, 1.0 g (72%) Triphenylphosphinoxid, Schmp. und Misch-Schmp. 154—156°.