

Leopold Horner, Peter Beck und Reiner Luckenbach¹⁾

(unter Mitarbeit von Helga Kalbitz)

Phosphororganische Verbindungen, 56²⁾

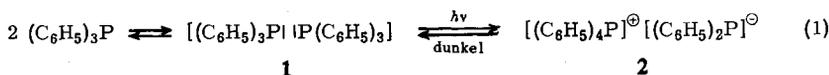
Ligandenübertragung bei der Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit Diarylphosphin-kalium

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

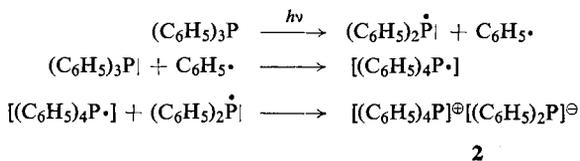
(Eingegangen am 13. März 1968)

Bei der Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit Diphenyl(bzw. Di-*p*-tolyl)-phosphin-kalium in Tetrahydrofuran entstehen Triphenylphosphin bzw. Triphenylphosphin und Phenyl-di-*p*-tolyl-phosphin.

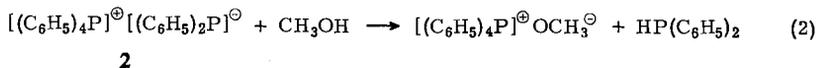
Für die Konzentrationsabhängigkeit von Art und Menge der bei der Bestrahlung von Triphenylphosphin in organischen Lösungsmitteln entstehenden Photolyseprodukte haben wir das Gleichgewicht (1) verantwortlich gemacht³⁾.



In einem lockeren Assoziat **1** sollen die *P*-ständigen Liganden über radikalische Zwischenstufen ihren Platz wechseln und schließlich neben anderen Produkten Tetraphenylphosphonium-diphenylphosphid (**2**) bilden:



Die bei höherer Konzentration von Triphenylphosphin in Methanol gefundene Äquivalenz von Tetraphenylphosphoniumsalz und Diphenylphosphinsäure (nach oxydativer Aufarbeitung) führen wir auf die Methanolyse von **2** im Sinne der Beziehung (2) zurück:



¹⁾ Auszug aus der Diplomarb., Univ. Mainz 1967.

²⁾ 55. Mittel.: *J. P. Bercz* und *L. Horner*, Liebigs Ann. Chem. **703**, 17 (1967).

³⁾ *L. Horner* und *J. Döriges*, Tetrahedron Letters [London] **12**, 763 (1965).

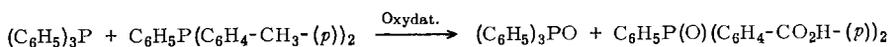
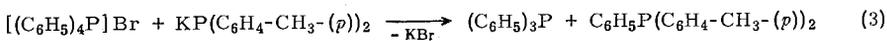
Der radikalische Zerfall von P-⁴), As-⁵) und S-⁶) Verbindungen im Licht kann heute als gesichert gelten. Die radikalische Arylierung von Triphenylphosphin zu Tetraarylphosphoniumsalzen mit Hilfe der „Diazomethode“ und „Kobaltsalz-Methode“⁷⁾ oder mit Jodarylen im Licht⁸⁾ hat sich wiederholt präparativ bewährt.

Wir haben bereits früher³⁾ darauf hingewiesen, daß **2**, dargestellt aus Tetraphenylphosphoniumbromid und Diphenylphosphin-kalium nach (1) (Dunkelreaktion), unter Austausch eines Phenylrestes zu 2 Molekeln Triphenylphosphin komproportioniert. Über diese Versuche soll heute berichtet werden.

Vereinigt man trockenes Tetraphenylphosphoniumbromid mit Diphenylphosphin-kalium in Tetrahydrofuran, so färbt sich die Reaktionslösung dunkelrotbraun. Leitet man in diese Lösung nach einiger Zeit bei Raumtemperatur trockenen Chlorwasserstoff ein, so erhält man 94% Tetraphenylphosphoniumchlorid und 96% Diphenylphosphin unverändert zurück. Bei Raumtemperatur werden in kurzer Zeit demnach keine Liganden übertragen.

Erhitzt man jedoch das Reaktionsgemisch unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff 5 (bzw. 30) Stunden unter Rückfluß, so kann man aus der dann hellbraun gewordenen Lösung 71% (bzw. 79%) Triphenylphosphin (bezogen auf $2(C_6H_5)_3P = 100\%$; vgl. (1)), ca. 5% Diphenylphosphinsäure (nach Oxydation) sowie 3% an unverändertem Tetraphenylphosphoniumbromid isolieren. Dies bedeutet, daß mindestens 21% (bzw. 29%) Triphenylphosphin durch Übertragung eines Phenylrestes entstanden sind; 50% Triphenylphosphin können auch ohne Übertragung allein aus dem Tetraphenylphosphoniumbromid entstanden sein.

Zur Absicherung dieses Ergebnisses wurde Tetraphenylphosphoniumbromid unter den oben beschriebenen Bedingungen mit Di-*p*-tolyl-phosphin-kalium in Tetrahydrofuran umgesetzt (vgl. (3)).



3

Das Gemisch der beiden tertiären Phosphine wurde mit Permanganat zu Triphenylphosphinoxid und Phenyl-bis-[*p*-carboxy-phenyl]-phosphinoxid (**3**) oxydiert, das leicht als Salz abgetrennt werden konnte. Die Ausbeute an **3** betrug 55%.

Damit war der direkte Beweis für die Übertragung eines Phenylrestes vom Phosphonium-Kation auf das Diarylphosphid-Anion erbracht.

⁴⁾ Vgl. Kap. 5 in *A. J. Kirby und S. G. Warren, Free radical reactions at phosphorus in „The organic Chemistry of phosphorus“, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1967.*

⁵⁾ *L. Horner und W. Hofer, Tetrahedron Letters [London] 28, 3323 (1966).*

⁶⁾ *L. Horner und J. Dörge, Tetrahedron Letters [London] 12, 757 (1963).*

⁷⁾ *L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. 91, 45, 50 (1958); L. Horner und H. Moser, ebenda 99, 2789 (1966).*

⁸⁾ *J. B. Plumb und C. E. Griffin, J. org. Chemistry 27, 4711 (1962).*

Über die Wechselbeziehungen der beiden P-Atome in **2** sagen diese Versuche noch nichts aus.

Die Untersuchung soll auf weitere Oniumverbindungen ausgedehnt werden.

Den *Farbwerken Hoechst AG* danken wir für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden bis zur hydrolytischen oder oxydativen Aufarbeitung unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung getrocknet.

Tetraphenylphosphoniumbromid, das leicht ein Hydrat bildet, wurde 3 Tage bei 150° im Vakuumtrockenschrank über Diphosphorpentoxid getrocknet. *Dichlor-p-tolyl-phosphin*⁹⁾ wurde in Gegenwart von wasserfreiem $AlCl_3$ zu *Chlor-di-p-tolyl-phosphin* und PCl_3 disproportioniert¹⁰⁾.

Di-p-tolyl-phosphin: Einer Suspension von 9.2 g (0.4 g-Atom) Natrium in 300 ccm absol. Toluol tropft man in der Siedehitze unter starkem Rühren 49.7 g (0.2 Mol) *Chlor-di-p-tolyl-phosphin* zu. Nach 3 Stdn. versetzt man die gelborangefarbene Lösung mit 250 ccm Methanol/Wasser (1:1), trennt die organische Schicht ab, trocknet und fraktioniert. Ausb. 29.1 g (68%), Sdp.₂ 121–122°.

Phenyl-di-p-tolyl-phosphin wurde nach einer Analogvorschrift dargestellt¹¹⁾. Ausb. 73%, Schmp. 53–54°.

Das daraus mit *Wasserstoffperoxid* gewonnene *Phenyl-di-p-tolyl-phosphinoxid* schmilzt bei 80–81° (Lit.¹²⁾: 79.5°.

Phenyl-bis-[p-carboxy-phenyl]-phosphinoxid wurde analog der unten angegebenen Vorschrift mit Na_2CO_3 -alkalischer *Permanganat*-Lösung aus *Phenyl-di-p-tolyl-phosphinoxid* dargestellt. Ausb. 64%, Schmp. 338–340° (Lit.¹²⁾: 335°.

Der *Dimethylester* dieser Dicarbonsäure schmilzt bei 165–166° (Lit.¹²⁾: 165–166°.

Die Lösungen der K-Salze der sekundären Phosphine wurden nach *Zorn*, *Schindlbauer* und *Hagen*¹³⁾ dargestellt.

Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit Diphenylphosphin-kalium

Setzt man der orangeroten Lösung von 10 mMol *Diphenylphosphin-kalium* in 25 ccm Tetrahydrofuran 4.19 g (10 mMol) feinst gepulvertes und getrocknetes *Tetraphenylphosphoniumbromid* zu, so färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkelrotbraun. Man erhitzt 30 Stdn. unter Rühren zum Rückfluß, versetzt die erkaltete Lösung mit 100 ccm Wasser und saugt 30 Min. Luft durch den Ansatz, um nicht umgesetzte Anteile des sekundären Phosphins zu oxydieren. Die Reaktionslösung wird auf dem Wasserbad eingeengt und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Aus dem wäbr. Filtrat erhält man nach Oxydation mit *Wasserstoffperoxid* und Ansäuern 0.11–0.18 g (5–8%) *Diphenylphosphinsäure*. Dem Rückstand können mit kaltem Methanol 0.13 g (3%) nicht umgesetztes *Tetraphenylphosphoniumbromid* und Spuren an *Triphenylphosphinoxid* entzogen werden. Durch Auskochen des Rückstandes mit Methanol erhält man 4.14 g (79%) *Triphenylphosphin* vom Schmp. und Misch-Schmp. 81°.

⁹⁾ B. Buchner und L. B. Lockhart jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 755 (1951).

¹⁰⁾ L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, Chem. Ber. **94**, 2122 (1961); zum Isomerenverhältnis vgl. G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4119 (1952).

¹¹⁾ F. A. Hart und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4107.

¹²⁾ P. W. Morgan und B. C. Herr, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4526 (1952).

¹³⁾ H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Mh. Chem. **95**, 422 (1964).

Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit Di-p-tolyl-phosphin-kalium

Die Reaktionspartner werden in gleichen Mengen und unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend zusammengebracht und 36 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Tetrahydrofurans verbleibende Rückstand wird mit einer Lösung von 10 g *Kaliumpermanganat* und 30 g Na_2CO_3 in 600 ccm Wasser so lange gekocht, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist, das Mangandioxid dann mit Hydrogensulfit in saurem Medium reduziert und der alkalischen Lösung mit Benzol 2.1—2.3 g (75—83 %) *Triphenylphosphinoxid* entzogen. Die wäßr. Phase wird auf 100 ccm eingeengt und mit verd. Schwefelsäure *Phenyl-bis-[p-carboxy-phenyl]-phosphinoxid* (3) gefällt. Dieses schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser/Methanol (1 : 2) bei 340° und gibt keine Schmp.-Depression mit authent. Substanz¹²). Ausb. 2.0 g (55 %).

[103/68]