

Leopold Horner und Jürgen Haufe<sup>1)</sup>

Phosphororganische Verbindungen, 57<sup>2)</sup>

## Relative Haftfestigkeit der Liganden bei der kathodischen Spaltung gemischt substituierter Phosphonium- und Arsoniumsalze

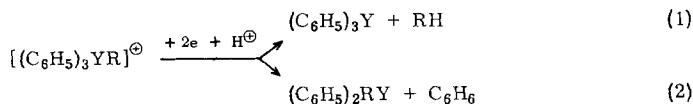
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. März 1968)

Nach quantitativer Bestimmung der bei der kathodischen Spaltung von Phosphoniumsalzen  $[\text{R}_n\text{R}'_{4-n}\text{P}]\text{X}$  entstehenden Spaltprodukte  $\text{RH}$  und  $\text{R}'\text{H}$  werden Liganden  $\text{R}$  bzw.  $\text{R}'$ , deren Substituenten nicht oder nur wenig mit dem geladenen  $\text{P}$ -Atom in Wechselwirkung treten, statistisch abgespalten (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$  sowie  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3$ ). Bei der Konkurrenz von  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$  um die aufgenommenen Elektronen treten Abweichungen von der Statistik auf, die diskutiert werden. — Die angegebenen Haftfestigkeiten sind auf symm. substituierte Phosphoniumsalze  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR}_2]\text{X}$ , die für die Arsoniumsalze auf die Zusammensetzung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsR}]\text{X}$  bezogen.

Die Spaltung von Oniumsalzen an der Quecksilberkathode, „Kathodische Spaltung“, hat die präparative Methodik der phosphor- und arsenorganischen Chemie bereichert<sup>3,4)</sup>. Haftfestigkeitsreihen orientieren qualitativ über die Leichtigkeit der reduktiven Abspaltung von Liganden vom jeweiligen Zentralatom.

Die Haftfestigkeitsreihen wurden dadurch gewonnen, daß Oniumsalze vom Typ  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{YR}]\text{X}$  ( $\text{Y} = \text{P}, \text{As}$ ) kathodisch gespalten und Art und Menge der Spaltprodukte bestimmt wurden.



Für Phosphoniumsalze galt bisher folgende Haftfestigkeitsreihe:

Methyl > Phenyl > Äthyl > n-Butyl > i-Propyl > tert.-Butyl >  $\beta$ -Hydroxy-äthyl > Benzyl<sup>5)</sup>

Für Arsoniumsalze hatte sich folgende Haftfestigkeitsreihe ergeben:

Methyl > Äthyl > *p*-Tolyl > n-Butyl > Phenyl > Allyl, Benzyl, Äthoxycarbonylmethyl, Phenacyl<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. *J. Haufe*, Univ. Mainz 1966.

<sup>2)</sup> 56. Mittel.: *L. Horner, P. Beck* und *R. Luckenbach*, Chem. Ber. 101, 2899 (1968), vorstehend.

<sup>3)</sup> Fortschr. chem. Forsch. 7, 1 (1966), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta, Vol. 49, Fasciculus extraordinarius Alfred Werner, Commemoration Volume, S. 93.

<sup>5)</sup> *L. Horner* und *A. Mentrup*, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).

<sup>6)</sup> *H. Fuchs*, Dissertat., Univ. Mainz 1962.

Eine Aussage anderer Qualität über die „Haftfestigkeit“ von Liganden an P oder As vermitteln die Reduktionspotentiale, die wir an einer größeren Zahl von Verbindungen polarographisch bestimmt haben<sup>7,8)</sup>. Diese Werte sagen aber nichts darüber aus, in welchem Umfang die Spaltung in Richtung (1) oder (2) abläuft.

Diese Information vermittelt lediglich die quantitative Bestimmung der nach (1) und (2) gebildeten Reaktionsprodukte, allerdings nur dann, wenn der statistische Faktor von  $C_6H_5:R = 3:1$  berücksichtigt wird. Dies ist bei der Aufstellung der beiden oben angegebenen Haftfestigkeitsreihen nicht geschehen. In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob die Liganden aus Phosphoniumsalzen  $[R_nR'_{4-n}P]X$  statistisch abgespalten werden, oder ob sich die Bereitschaft zur kathodischen Spaltung mit dem Substitutionsgrad und mit der Art des Substituenten ändert. An 12 Beispielen wird gezeigt, daß offenbar beide Möglichkeiten zutreffen.

Um den statistischen Faktor auszuschalten, könnte man die Haftfestigkeitsreihe an Hand der Spaltergebnisse von Phosphoniumsalzen vom Typ  $[(C_6H_5)_2PR_2]X$  (1) mit einem Liganden-Verhältnis 1:1 aufstellen. Unter der Voraussetzung, daß die Liganden



statistisch abgespalten werden, lassen sich die aus den präparativ leichter zugänglichen Phosphoniumsalzen  $[(C_6H_5)_3PR]X$  (2) hervorgehenden Anteile an Spaltprodukten RH und  $C_6H_6$  mit Hilfe der beiden folgenden Formeln auf die Phosphoniumsalze 1 umrechnen<sup>9)</sup>.

$$x = \frac{100 a(4-n)m}{a(4-n)m + b(4-m)n} ; \quad y = \frac{100 b(4-m)n}{a(4-n)m + b(4-m)n}$$

$x$  ( $y$ ) = berechnete Menge (%) RH (R'H) des Salzes  $[R_mR'_{4-m}P]X$

$a$  ( $b$ ) = analytisch bestimmte Menge (%) an RH (R'H) des Salzes  $[R_nR'_{4-n}P]X$

$n$  = Zahl der Liganden R des gespaltenen Salzes  $[R_nR'_{4-n}P]X$

$m$  = Zahl der Liganden R im Salz  $[(R_mR'_{4-m}P)X]$ , auf welches sich  $x$  bzw.  $y$  beziehen.

$n$  und  $m$  können jeweils 0, 1, 2, 3 und 4 sein; dabei muß gelten  $n \neq m$ .

In Tab. 1 sind am Beispiel der Phenyl-*p*-tolyl-phosphoniumsalze 3–5 die gefundenen Werte für Benzol und Toluol den aus den Salzen 3–5 mit Hilfe der beiden Formeln berechneten Werten gegenübergestellt.

Tab. 1. Vergleich der bei der kathodischen Spaltung der Phenyl-*p*-tolyl-phosphoniumsalze 3–5 gefundenen Mengen an Spaltprodukten mit den berechneten Werten

Formel	-phosphoniumbromid	Gefunden		Berechnet	
		Benzol $a$ (%)	Toluol $b$ (%)	Benzol (aus Salz Nr.) $x$ (%)	
3 $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$	Triphenyl- <i>p</i> -tolyl-	90.0	10.0	89.0 (5)	89.4 (4)
4 $(p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$	Diphenyl-di- <i>p</i> -tolyl-	73.6	26.4	75.0 (3)	72.8 (5)
5 $(p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PC}_6\text{H}_5\text{Br}$	Phenyl-tri- <i>p</i> -tolyl-	47.2	52.8	50.0 (3)	48.2 (4)

Wie Tab. 1 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten gut. Die mittlere Abweichung liegt für das Salz 3 bei 0.8%, für das Salz 4 bei 1.1% und für das Salz 5 bei 1.9%.

<sup>7)</sup> L. Horner, F. Röttger und H. Fuchs, Chem. Ber. 96, 3141 (1963).

<sup>8)</sup> L. Horner und J. Haufe, Electroanalytical Chem., im Druck.

<sup>9)</sup> Die Ableitung dieser Formeln kann l. c.<sup>1)</sup> entnommen werden.

Weniger gut stimmen die gefundenen und berechneten Werte bei den Phenyl- $[p$ -methoxy-phenyl]-phosphoniumsalzen **6–8** überein (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich der bei der kathodischen Spaltung von Phenyl- $[p$ -methoxy-phenyl]-phosphoniumsalzen **6–8** gefundenen Mengen an Spaltprodukten mit den berechneten Mengen

Formel	-phosphoniumbromid	Gefunden		Berechnet	
		Benzol a (%)	Anisol b (%)	Benzol (aus Salz Nr.) x (%)	
<b>6</b> $p$ -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]Br	Triphenyl- $[p$ -methoxy-phenyl]-	100.0	0.0	97.6 (7)	95.5 (8)
<b>7</b> $(p$ -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Br	Diphenyl-bis- $[p$ -methoxy-phenyl]-	93.2	6.8	87.5 (8)	100.0 (6)
<b>8</b> $(p$ -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Br	Phenyl-tris- $[p$ -methoxy-phenyl]-	70.1	29.9	82.0 (7)	100.0 (6)

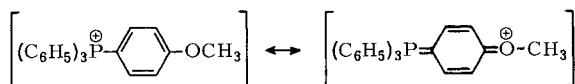
Eindeutiger ist die statistische Abspaltungstendenz bei den Methyl-phenyl-phosphoniumsalzen **9–11** entwickelt (Tab. 3).

Tab. 3. Vergleich der bei der kathodischen Spaltung von Methyl-phenyl-phosphoniumsalzen **9–11** gefundenen Mengen an Spaltprodukten mit den berechneten Mengen

Formel	-phosphoniumbromid	Gefunden		Berechnet	
		Benzol a (%)	Methan b (%)	Benzol (aus Salz Nr.) x (%)	
<b>9</b> CH <sub>3</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]Br	Methyl-triphenyl-	99.6	0.4	99.0 (10)	99.4 (11)
<b>10</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Br	Dimethyl-diphenyl-	97.0	3.0	98.8 (9)	98.7 (11)
<b>11</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Br	Trimethyl-phenyl-	95.5	4.5	96.4 (9)	91.5 (10)

Bei den Phosphoniumsalzen **3–5** und **9–11** hängt offenbar die Abspaltungswahrscheinlichkeit der Liganden nur wenig von der Art der restlichen Liganden ab. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Phenyl-,  $p$ -Tolyl- und Methylgruppen nicht oder nur wenig mit den übrigen Bindungszuständen des Phosphoratoms in Beziehung treten. Man darf ferner postulieren, daß immer dann, wenn die berechneten Werte mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen, die Liganden nach dem gleichen Mechanismus (radikalisch, anionisch oder beides nebeneinander) abgespalten werden.

Bei den Phosphoniumsalzen **6–8** erkennt man, daß mit steigendem Einbau von  $p$ -Methoxy-phenylresten mehr Anisol abgespalten wird, als die Berechnungen erwarten lassen. Wir machen für dieses Verhalten eine Wechselwirkung zwischen der OCH<sub>3</sub>-Gruppe und dem geladenen P-Atom verantwortlich.



Mit zunehmender Vermehrung der Methoxyphenylgruppen könnte sich der „Ylen-Zustand“ auf sämtliche Methoxyphenylgruppen verteilen, womit offenbar eine Schwächung der einzelnen P-Methoxyphenyl-Bindung einhergeht. Deshalb wird bei Phosphoniumsalzen mit mehr Methoxyphenylgruppen mehr Anisol abgespalten als sich aus dem Spaltungsergebnis von Triphenyl- $[p$ -methoxy-phenyl]-phosphoniumsalz berechnen läßt.

Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß sich in Abhängigkeit von der Änderung der Elektronenstruktur der Oniumsalze auch der Mechanismus der Ligandenablösung

an der Elektrode ändert. Trifft dies zu, so könnte sich auch innerhalb der Vergleichsreihe 6–8 mit zunehmendem Einbau von Methoxyphenylgruppen der Mechanismus ändern. Ohne zunächst dieses Verhalten prüfen zu wollen, wurde eine Reihe von Triphenyl-aryl- und Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalzen kathodisch gespalten. Die Mengen der erhaltenen Spaltprodukte RH und R'H lassen sich mit Hilfe der beiden oben angegebenen Formeln auf die symmetrisch substituierten Phosphoniumsalze 1 umrechnen.

Tab. 4. Umrechnung der bei der kathodischen Spaltung der Phosphoniumsalze  $[(C_6H_5)_3PR]Br$  erhaltenen Mengen an Spaltprodukten ( $C_6H_6$  und RH) auf die symm. substituierten Salze  $[(C_6H_5)_2PR_2]Br$

R	Kathodische Spaltprodukte von $[(C_6H_5)_3PR]Br$ (%)*)		umgerechnet für $[(C_6H_5)_2PR_2]Br$ (%)	
	Benzol	R–H	Benzol	R–H
<i>p</i> -Amino-phenyl	100	0	100	0
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	100	0	100	0
Methyl	99.5	0.5	98.5	1.5
<i>p</i> -Tolyl	90	10	75	25
<i>p</i> -Isopropyl-phenyl	88	12	71	29
<i>p</i> -Benzhydryl-phenyl	82	18	60	40
<i>m</i> -Tolyl	82	18	60	40
<i>o</i> -Tolyl	82	18	60	40
Phenyl	75	25	50	50
Äthyl	72	28	46	54
<i>p</i> -Trifluormethyl-phenyl	71	29	45	55
<i>p</i> -Biphenyl	53	47	27	73
Naphthyl-(1)	20	80	8	92
Naphthyl-(2)	14	86	5	95
Benzyl	0	100	0	100
Fluorenyl-(9)	0	100	0	100
Benzhydryl	0	100	0	100

\*) Bei den in den Tab. 1–5 und 7 angegebenen Mengen (%) handelt es sich um die auf eine Summe von 100% korrigierten Werte. (In der Beschreibung der Versuche als %<sub>korrr</sub> bezeichnet.)

Die auf diese Weise gewonnenen Werte stellen (letzte Spalte der Tab. 4) ein quantitatives Maß der „Haftfestigkeit“ der Liganden R im Vergleich zum Phenylrest als Bezugsligand dar. Die Zahlen dieser „Haftfestigkeitsreihe“ werden sich naturgemäß mit der Natur des Bezugsliganden ändern.

An einem weiteren Beispiel haben wir die Verlässlichkeit der oben gewonnenen Beziehung geprüft. Tab. 4 zeigt, daß die Abspaltungswahrscheinlichkeit eines *p*-Tolyl- und eines *p*-Isopropyl-phenylrestes aus den Salzen  $[(C_6H_5)_3PR]Br$  praktisch gleich ist. In Übereinstimmung mit diesem Befund erhält man bei der kathodischen Spaltung von Tri-*p*-tolyl-*p*-isopropyl-phenyl]-phosphoniumbromid 76% Toluol und 24% Cumol.

Die Einordnung der aliphatischen Reste in die Haftfestigkeitsreihe gestaltet sich schwierig, da bei der kathodischen Spaltung von Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalzen neben dem erwarteten Benzol und Alkan noch Alkene und höhersiedende Kohlen-

wasserstoffe unbekannter Struktur entstehen. Da die Summe der Ausbeuten an Benzol, Alkan und Alken meist weit unter 100% liegt, und die anderen noch unbekanntes Verbindungen nicht bestimmt wurden, ist eine quantitative Auswertung hier nicht möglich. Man müßte versuchen, wie früher bereits geschehen<sup>5)</sup>, aus der Art und Menge der gebildeten tert. Phosphine einen quantitativen Einblick in den Spaltungsverlauf zu gewinnen. Zur Orientierung seien die bisherigen, noch unvollständigen Ergebnisse der kathodischen Spaltung einiger Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalze in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Ergebnisse der kathodischen Spaltung von Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalzen  $[(C_6H_5)_3PR]X$

R	Benzol $C_6H_6$ (%)	Alkan R-H (%)	Alken R-(H) (%)	$C_6H_5$ -Alkyl $C_6H_5-R$ (%)	Zahl der nicht ident. Substanzen
Methyl	82.3	0.34	—	—	—
Äthyl	42	7	0.04	Spur	1
n-Propyl	44	10	—	—	1
i-Propyl	23	16	4	Spur	2
n-Butyl	41	8	—	—	2
Butyl-(2)	6	43	10	—	2
i-Butyl	19	19	—	—	3
tert.-Butyl	1.4	50	27	—	1

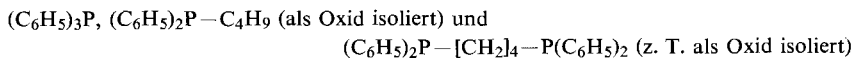
Nur die Spaltung der Methyl- bzw. Äthyl-triphenyl-phosphoniumsalze (s. Tab. 4) ist auswertbar. Eine Sonderstellung nimmt das tert.-Butyl-triphenyl-phosphoniumchlorid ein, aus dem praktisch nur der tert.-Butylrest abgespalten wird. Neben sehr wenig Benzol und einer bisher nicht identifizierten Verbindung entstehen 50% Isobutan und 27% Isobutylen. Das Auftreten des Isobutylens ist ein eindeutiger Beweis für das Auftreten eines Isobutyl-Radikals während der Elektrolyse. Nach unseren bisherigen Erfahrungen werden Alkene in nennenswertem Umfang nur bei Salzen mit sekundären und tertiären Alkylresten gebildet.

Schwierigkeiten anderer Art begegnet man bei der kathodischen Spaltung der in Wasser schwerlöslichen Triphenyl-benzhydryl- und Triphenyl-fluorenyl-(9)-phosphoniumsalze. Wegen der geringen Löslichkeit werden nebenher Wasserstoff-Ionen entladen, so daß der Katholyt alkalisch wird. Im alkalischen Medium werden diese Salze in die Ylide umgewandelt, die unter den Bedingungen der Elektrolyse zu Triphenylphosphinoxid und Diphenylmethan bzw. Fluoren abgebaut werden können. Beim Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumbromid entstehen z. B. 48% Triphenylphosphinoxid, 38% Triphenylphosphin und 86% Diphenylmethan, aber kein Benzol.

Bei der Elektrolyse des Triphenyl-fluorenyl-(9)-phosphoniumbromids laufen ebenfalls beide Reaktionen ab. Bei diesem Beispiel kann das entsprechende Ylid in Substanz isoliert werden.

Komplikationen treten auch bei der Elektrolyse von Triphenyl-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphoniumchlorid auf. Obwohl Elektronen aufgenommen werden, lassen sich Benzol und Phenol nicht nachweisen. Es entstehen noch nicht identifizierte Reaktionsprodukte, die mit viel kolloidalem Quecksilber durchsetzt sind.

Einen größeren analytischen Aufwand erfordert auch die Aufklärung und quantitative Bestimmung der bei der kathodischen Spaltung von Tetramethylen-bis-triphenylphosphoniumbromid auftretenden drei verschiedenen phosphorhaltigen Reaktionsprodukte:



Auf eine Isolierung und Bestimmung von Benzol und Butan wurde in diesem Falle verzichtet. Der Spaltungsverlauf ist Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6. Verlauf der kathodischen Spaltung des Tetramethylen-bis-triphenylphosphoniumbromids

Spaltstelle	(%)	Ausb. $\Sigma$ (%)	(%) <sub>korr</sub>
$Ph:Ph_2P^{\oplus}-[CH_2]_4-P^{\oplus}Ph_2Ph$	67.4		67.9
$Ph:Ph_2P^{\oplus}-[CH_2]_4:-P^{\oplus}Ph_3$	30.1	99.3	30.3
$Ph_3P^{\oplus}-[CH_2]_4:-P^{\oplus}Ph_3$	1.8		1.8

Auch beim Triphenyl-[*p*-phenylsulfon-phenyl]-phosphoniumbromid werden die Elektronen an zwei verschiedenen Orten verbraucht: Zur Umwandlung der Phosphoniumgruppe in das tert. Phosphin und zur Spaltung der Sulfongruppe in Sulfinsäure<sup>10</sup>. Man findet 35% Benzolsulfinsäure, 53% Diphenylsulfon, 43% Benzol und eine nicht quantitativ bestimmte Menge an Triphenylphosphin.

Sieht man von den zuletzt beschriebenen Beispielen ab, die einen komplizierten Spaltungsverlauf zeigen, so läßt sich für die in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellten Beispiele folgende Reihe abnehmender Haftfestigkeit aufstellen:

*p*-Amino-phenyl (-0.660), *p*-Methoxy-phenyl (-0.268) > Methyl > *p*-Tolyl (-0.170) > *p*-Isopropyl-phenyl (-0.151) > *p*-Benzhydryl-phenyl, *m*-Tolyl (-0.069), *o*-Tolyl > Phenyl ( $\pm 0.000$ ) > Äthyl > *p*-Trifluormethyl-phenyl (+0.551) > *p*-Biphenyl (+0.009) > Naphthyl-(1) > Naphthyl-(2) (+0.019) > tert.-Butyl > Benzyl, Fluorenyl-(9), Benzhydryl

Parallel zu dieser Reihe nehmen die  $\sigma$ -Konstanten der Liganden am Phenylrest zu (Zahlen in den Klammern). Eine ähnliche Substituentenabhängigkeit gilt auch für die Phosphinoxidspaltung<sup>11-13</sup>. Dies bedeutet, daß bei beiden Reaktionen die P-C-Bindung mit der geringsten Elektronendichte bevorzugt gelöst wird.

### Kathodische Spaltung von Arsoniumsalzen

Nach der gleichen Methode wie die Phosphoniumsalze lassen sich Arsoniumsalze kathodisch spalten und die gebildeten Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 7.

<sup>10</sup> L. Horner und H. Neumann, Chem. Ber. **98**, 1715 (1963).

<sup>11</sup> L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).

<sup>12</sup> H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **634**, 1 (1960).

<sup>13</sup> M. Zanger, C. A. Van der Werf und W. E. McEwen, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3806 (1959).

Tab. 7. Ergebnis der kathodischen Spaltung einiger ArsoniumsSalze  $[(C_6H_5)_3AsR]Br$ 

R	Gebildeter	
	Kohlenwasserstoff Benzol (%)	R—H (%)
<i>p</i> -Tolyl	92	8
<i>p</i> -Isopropyl-phenyl	91	9
<i>o</i> -Tolyl	84	16
Methyl	81	19
<i>m</i> -Tolyl	80	20
Phenyl	75	25
<i>p</i> -Biphenyl	65	35
Äthyl	52	48
Benzyl	0	100

Die Reihenfolge der Ligandenhaftfestigkeit bei den ArsoniumsSalzen entspricht derjenigen bei den entsprechenden Phosphoniumsalzen; lediglich die Methyl- und Äthylgruppe werden etwas leichter abgespalten.

Beim *p*-Tolyl- und [*p*-Isopropyl-phenyl]-triphenyl-arsoniumsSalz entstehen mehr an Kohlenwasserstoffen, als man für die Abspaltung eines Restes berechnet. Das bedeutet, daß das an der Kathode gebildete tertiäre Arsin weiter reduziert wird. Für diesen weitergehenden Abbau sprechen auch polarographische Befunde<sup>8)</sup>.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Farbwerke Hoechst AG* gefördert. Der *Farbwerke Hoechst AG*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, der *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt (Degussa)* sei für Chemikalienspenden gedankt. J. Haufe dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

Die in Tab. 8 aufgeführten Tetraaryl-phosphoniumsalze sowie Tetraphenyl-, Triphenyl-*p*-biphenyl-, Triphenyl-*p*-isopropyl-phenyl- und Triphenyl-*p*-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid werden mit Hilfe der Komplexsalz-Methode<sup>14)</sup> hergestellt.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphoniumhalogenide (Tab. 8)

*Methode A:* In einer Druckflasche wird ein Gemisch aus 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin*, 12 g (0.055 Mol) *Nickelbromid* und 0.4 Mol *Arylhalogenid* 12 Stdn. auf 180–200° erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man das Reaktionsprodukt mit 300 ccm Wasser so lange aus, bis alle festen Teile gelöst oder geschmolzen sind. Zur Entfernung von nicht umgesetztem Triphenylphosphin und Arylhalogenid wird die Lösung mehrmals mit Äther extrahiert. Das *Phosphoniumsalz* wird mit Chloroform der wäßr. Lösung entzogen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Wasser (Aktivkohle) umkristallisiert. Falls das Phosphoniumbromid in Wasser sehr gut löslich ist, destilliert man das Wasser ab und kristallisiert das zurückbleibende Salz aus absol. Aceton oder einem Gemisch von absol. Tetrahydrofuran und absol. Äther um.

<sup>14)</sup> L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser und P. Beck, Chem. Ber. **99**, 2782 (1966).

Tab. 8. Nach der Komplexsalz-Methode dargestellte Tetraaryl-phosphoniumsalze  $[(C_6H_5)_3PAr]X$ 

Ar	Me- thode	Schmp.	Bromid Ausb. (%)	Mol.- Gew.	X	Schmp.	Perchlorat bzw. Jodid Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H
<i>p</i> -Trifluormethyl-phenyl	A*)	224–226°	51.0	487.3	ClO <sub>4</sub>	178°	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> P[ClO <sub>4</sub> ] (506.9)	Ber. 59.24 3.78 Gef. 59.50 4.10
<i>p</i> -Phenylsulfon-phenyl	A	195–197°	37.3	559.5	ClO <sub>4</sub>	191°	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> PS[ClO <sub>4</sub> ] (579.0)	Ber. 62.23 4.18 Gef. 62.10 4.40
<i>o</i> -Tolyl	B	nicht krist.	47.1	433.3	J	198–199°	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> P[J] (452.9)	Ber. 66.31 4.90 Gef. 66.01 4.98
<i>m</i> -Tolyl	B	nicht krist.	29.5	433.3	J	201–203°	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> P[J] (452.9)	Ber. 66.31 4.90 Gef. 65.88 4.87
Naphthyl-(1)	B	251–252°	83.0	469.4	ClO <sub>4</sub>	251–253°		
Naphthyl-(2)	B	244°	36.3	469.4	ClO <sub>4</sub>			
<i>p</i> -Tolyl	C	203–205°	95.4	433.3	ClO <sub>4</sub>			

\*) Im Schüttelautoklav.

Tab. 9. Synthese von  $[Ar_3PAr']X$  aus Ar<sub>3</sub>P und Ar'Br nach der Komplexsalz-Methode

Ar <sub>3</sub>	Ar'	Schmp.	X = Br Ausb. (%)	Mol.- Gew.	X	Schmp.	X = ClO <sub>4</sub> bzw. B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H
Tri- <i>p</i> -tolyl <sup>15)</sup>	Phenyl	254–255°	59.0	461.4	ClO <sub>4</sub>	212–213°	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> P[ClO <sub>4</sub> ] (480.9)	Ber. 67.43 5.45 Gef. 66.80 5.52
Phenyl-di- <i>p</i> -tolyl	Phenyl	200–201°	61.3	447.4	ClO <sub>4</sub>	197–200°	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> P[ClO <sub>4</sub> ] (466.9)	Ber. 66.80 5.18 Gef. 66.50 5.27
Tris- $[p$ -methoxy-phenyl] <sup>15, 16)</sup>	Phenyl	nicht krist.	63.5	509.4	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	198°	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> P[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> B] (748.7)	Ber. 81.81 6.19 Gef. 81.90 6.35
Phenyl-bis- $[p$ -methoxy-phenyl]	Phenyl	nicht krist.	66.8	479.4	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	196°	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> P[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> B] (718.7)	Ber. 83.56 6.17 Gef. 84.33 6.29
Tri- <i>p</i> -tolyl <sup>15)</sup>	<i>p</i> -Isopropyl-phenyl	241°	46.6	503.5	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	271°	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> P[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> B] (742.8)	Ber. 87.32 7.06 Gef. 87.32 7.22

15) Darstellung des Phosphins Ar<sub>3</sub>P nach F. G. Mann und E. J. Chaplin, J. chem. Soc. [London] 1937, 527.16) Darstellung des Phosphins Ar<sub>3</sub>P nach O. Neunhoeffer und L. Lamza, Chem. Ber. 94, 2514 (1961).



Da die Reaktion im heterogenen System abläuft, spielt bei größeren Ansätzen die Durchmischung zur Erzielung einer guten Ausb. eine große Rolle. Mehrmaliges Drehen der liegenden Druckflasche während der Quartärisierung erhöht z. B. die Ausb. an Triphenyl-*p*-tolylphosphoniumbromid von 39 auf 79%.

**Methode B:** Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man zur Quartärisierung gleich den Komplex  $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2$  einsetzt<sup>17)</sup>, den man durch Erhitzen von 1 Mol Triphenylphosphin mit  $1/2$  Mol Nickelbromid in *n*-Butanol herstellt (Ausb. 74.5%, Schmp. 221–225°).

50 mMol des trockenen Komplexes erhitzt man 12 Stdn. mit 0.4 Mol Arylhalogenid in einer Druckflasche auf 180–200° und arbeitet danach, wie vorher beschrieben, auf. Die Ausb. an Triphenyl-naphthyl-(2)-phosphoniumbromid wird dadurch von 5.0 auf 36% gesteigert.

**Methode C:** Bei dieser Variante wird die Quartärisierung in Benzotrinitril ausgeführt<sup>14)</sup>.

Nach Variante A werden auch die in Tab. 9 zusammengestellten, unsymmetrisch substituierten Tetraarylphosphoniumsalze synthetisiert.

#### Weitere hergestellte Präparate

Phenyl-*di-p*-tolyl-phosphin aus Phenyl-dichlorphosphin nach l. c.<sup>18)</sup> (Ausb. 98%).

Phenyl-*bis*-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphin aus Phenyl-dichlorphosphin nach l. c.<sup>18)</sup> (Ausb. 61%, Schmp. 90°).

Triphenyl-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphoniumchlorid<sup>19)</sup>.

Triphenyl-[*p*-amino-phenyl]-phosphoniumbromid<sup>19)</sup>.

Alkyl-triphenyl-phosphoniumsalze aus Triphenylphosphin und Alkylhalogenid bei 50–100° in Acetonitril unter Druck. Alkyl = CH<sub>3</sub><sup>20)</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>5)</sup>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>21)</sup>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>21)</sup>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>5)</sup>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ausb. 28%, Schmp. 179°), *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>21)</sup>, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>5)</sup>, CH<sub>2</sub>CN<sup>24)</sup>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>22)</sup>, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>23)</sup>, Fluorenyl-(9)<sup>23)</sup>.

[4-Brom-butyl]-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>25)</sup>.

Tetramethylen-*bis*-triphenylphosphoniumbromid<sup>25)</sup>.

Dimethyl-diphenyl-phosphoniumbromid<sup>26)</sup> aus Methyl-diphenyl-phosphin und Methylbromid (Ausb. 71%, Schmp. 215°).

Trimethyl-phenyl-phosphoniumbromid<sup>27)</sup> aus Dimethyl-phenyl-phosphin und Methylbromid (Ausb. 60%, Schmp. 285°).

Triphenyl-[*p*-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid<sup>28)</sup>.

#### Darstellung der Arsoniumsalze

Alkyl-triphenyl-*arsoniumbromide*: Alkyl = CH<sub>3</sub><sup>29)</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>30)</sup> (Ausb. 23%, Schmp. 188°), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>31)</sup>.

17) G. Mumenthey, Diplomarb., Univ. Mainz 1962.

18) J. Dodonow und H. Medox, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 907 (1928).

19) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).

20) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

21) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885).

22) K. Friedrich und H. G. Henning, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).

23) L. Horner und E. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. **591**, 135 (1955).

24) G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. **94**, 578 (1961).

25) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. **603**, 115 (1957).

26) A. Michaelis und A. Link, Liebigs Ann. Chem. **207**, 193 (1881).

27) E. L. Colichman, Analytic. Chem. **26**, 1204 (1954).

28) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

29) W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2969 (1921).

30) F. Fuchs, Diplomarb., Univ. Mainz 1960.

31) F. F. Blicke, K. H. Willard und J. T. Taras, J. Amer. chem. Soc. **61**, 88 (1939).

## Triphenyl-aryl-arsoniumsalze

Die in Tab. 10 aufgeführten Triphenyl-aryl-arsoniumsalze werden nach *Mann* und Mitarbb.<sup>32)</sup> aus Triphenylarsin, Arylhalogenid und  $AlCl_3$  bei  $180^\circ$  dargestellt. Eine Ausbeutesteigerung erreicht man durch Zusatz einer in Bezug auf  $AlCl_3$  halbmolaren Menge an  $NiBr_2$ .

*Allgemeine Vorschrift:* In einer Druckflasche erhitzt man 30.6 g (0.1 Mol) *Triphenylarsin*, 14 g (0.105 Mol)  $AlCl_3$ , 12 g (0.055 Mol)  $NiBr_2$  und 0.2–0.3 Mol *Arylhalogenid* 2 Stdn. auf  $180$ – $190^\circ$ . Die Ergebnisse zeigt Tab. 10. Die Quartärisierung mit Tritylchlorid und 4-Chlor-1-trifluormethyl-benzol gelingt nach dieser Methode nicht, mit 1- und 2-Brom-naphthalin entstehen zwar Arsoniumsalze, aber deren Analysen stimmen nicht.

Tab. 10. Triphenyl-aryl-arsoniumsalze  $[(C_6H_5)_3AsAr]X$ 

Ar	Schmp.	Bromid		Schmp.	Perchlorat	
		Ausb. (%)	Mol.- Gew.		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C** Cl
Phenyl <sup>32)</sup>	281–283°	39.0 *)	463.3	347°	$C_{24}H_{20}As]ClO_4$ (482.8)	Ber. 59.71 7.34 Gef. 59.75 7.20
<i>p</i> -Tolyl <sup>32)</sup>	197–198°	30.8	477.3	245°	$C_{25}H_{22}As]ClO_4$ (496.8)	Ber. 60.44 7.14 Gef. 60.22 6.96
<i>m</i> -Tolyl <sup>32)</sup>	125–126°	23.1	477.3	260– 261°	$C_{25}H_{22}As]ClO_4$ (496.8)	Ber. 60.44 7.14 Gef. 60.10 7.34
<i>o</i> -Tolyl	126–127°	43.2	477.3	243°	$C_{25}H_{22}As]ClO_4$ (496.8)	Ber. 60.44 7.14 Gef. 60.23 7.34
<i>p</i> -Isopropyl- phenyl	226–228°	39.1	505.3	190°	$C_{27}H_{26}As]ClO_4$ (524.9)	Ber. 61.79 6.76 Gef. 62.19 6.75
<i>p</i> -Biphenyl	223–224°	28.0	539.4	228°	$C_{30}H_{24}As]ClO_4$ (558.9)	Ber. 64.47 6.34 Gef. 65.07 6.37

\*) Ohne Nickelbromid dargestellt.

\*\*\*) Bestimmt nach Wösthoff.

## Kathodische Spaltung der Phosphoniumsalze

Die Elektrolysen werden in der früher beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt<sup>33)</sup>.

*Allgemeine Vorschrift:* Wenn nicht anders angegeben, wird bei  $0$ – $10^\circ$  unter  $N_2$  elektrolysiert. Es ist günstig, den Katholyten zu rühren. Je nach Löslichkeit des Salzes fließt bei einer angelegten Spannung von 30 V ein Strom von 0.2–2 A. Dies entspricht bei einer Oberfläche von ca. 7 cm<sup>2</sup> einer Stromdichte von 0.03–0.3 A/cm<sup>2</sup>. Man elektrolysiert so lange, bis die Stromstärke auf 0.08 A abgesunken ist. Die Anodenflüssigkeit wird während der Elektrolyse mehrmals durch reines Wasser ersetzt, um eine Rückdiffusion von Halogen durch die Tonzelle in den Kathodenraum zu verhindern. Im Kathodenraum befindet sich eine 0.01 *m* Lösung des zu elektrolysierenden Salzes in 100 ccm Wasser, die mit 50 ccm Cyclohexan überschichtet ist. Das Cyclohexan soll gebildetes *Phosphin* und die bei der Elektrolyse entstehenden *Kohlenwasserstoffe* aufnehmen. Nach Beendigung der Elektrolyse entfernt man das Quecksilber. Die wäßrige Phase wird mit dem darüber befindlichen Cyclohexan und danach nochmals mit 20 ccm frischem Cyclohexan gut ausgeschüttelt. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung wird die Menge an nicht gespaltenem Phosphoniumsalz bestimmt und bei der Berechnung der Ausbeuten an *Phosphin* und *Kohlenwasserstoff* berücksichtigt. Die Restmenge liegt zwischen 1 und 10% des eingesetzten Salzes. Von der Cyclohexanlösung werden das Cyclohexan und die gebildeten *Kohlenwasserstoffe* mit Wasserdampf abdestilliert.

<sup>32)</sup> J. *Chatt* und F. G. *Mann*, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1192; D. R. *Lyon* und F. G. *Mann*, ebenda **1942**, 666; F. G. *Mann* und J. *Watson*, ebenda **1947**, 505.

<sup>33)</sup> L. *Horner* und A. *Mentrup*, Liebigs Ann. Chem. **646**, 49 (1961).

Dabei bleibt im Destillationskolben das *tert.* Phosphin zurück (mit Ausnahme eines Teiles der etwas wasserdampffüchtigen Alkyl-diphenyl-phosphine). Das Phosphin wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und das gebildete Phosphin ausgewogen. Die Auftrennung der bei der Elektrolyse entstandenen Phosphingemische ist schwierig. Dünnschichtchromatographisch gelingt die Trennung nur dann, wenn die Liganden der entstandenen Phosphine sehr unterschiedlich sind, wie bei den folgenden Gemischen:

Triphenylphosphin, Diphenyl-[*p*-benzhydryl-phenyl]-phosphin oder  
Triphenylphosphin, *n*-Butyl-diphenyl-phosphin, Tetramethylen-bis-diphenylphosphin.

Für die *gaschromatographische Trennung* der Phosphingemische stehen die apparativen Mittel nicht zur Verfügung. Deshalb werden im allgemeinen nur die gebildeten *Kohlenwasserstoffe* qualitativ und quantitativ untersucht. Dazu trocknet man die abdestillierte Cyclohexanlösung über Natriumsulfat und füllt sie in einem Meßkölbchen auf 100 ccm auf. Je 10  $\mu$ l dieser Lösung werden in einem Gaschromatographen (Perkin-Elmer & Co., Fraktometer 116) untersucht. Säule: 3 m, gefüllt mit 20% Polyäthylenglykol 4000 auf Sterchamol, Trägergas Wasserstoff, Temperatur: normalerweise 100°, zur Bestimmung von Cumol, Anisol und Anilin 150°, Säuleneingangsdruck: 1 atü.

Die Peakhöhen werden mit Hilfe einer Eichkurve quantitativ ausgewertet. Der Cyclohexanpeak dient als innerer Standard. Die Auftrennung eines Gemisches bekannter Zusammensetzung aus Triphenylphosphin, Benzol, Toluol, Trifluormethylbenzol und Cyclohexan nach der oben beschriebenen Methode gelingt innerhalb einer Fehlergrenze von höchstens 5%.

Entstehen bei der Elektrolyse gasförmige Spaltprodukte, so wird eine zweite Elektrolyse ohne Cyclohexan durchgeführt. Man spült die gasförmigen Verbindungen in der üblichen Weise während der Elektrolyse mit Kohlendioxid aus dem Kathodenraum und fängt sie über 50proz. Kalilauge auf. Die Zusammensetzung dieses Gasgemisches aus Alkan, Alken und des gegen Ende der Elektrolyse gebildeten Wasserstoffs kann gaschromatographisch qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Trennung gelingt an einer 10-m-Silicagel-Säule. Trägergas Wasserstoff, Temperatur 100°, Säuleneingangsdruck 1.5 atü.

Sämtliche Elektrolysen und Bestimmungen werden zur Kontrolle mindestens zweimal ausgeführt. (Tab. 11.)

*Kathodische Spaltung von Triphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid:* 5.4 g (10 mMol) des in Wasser schwer löslichen Salzes werden bei 70° zu 4.4 g eines Substanzgemisches und 438 mg Benzol abgebaut.

Ein zweiter Ansatz mit 10.8 g Salz (20 mMol) wird unter den gleichen Bedingungen, aber unter einer Benzolschicht, elektrolysiert. Die abgetrennte Benzolschicht wird auf 50 ccm aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung wird auf einer präparativen Dünnschichtplatte (20  $\times$  20 cm) aus Kieselgel SL zweimal mit Petroläther(40–70°)/Benzol (10:1) entwickelt. Unter der Quarzlampe lassen sich dann 4 Zonen erkennen. Jede dieser Zonen wird von der Platte abgekratzt und mit Methylenchlorid und Methanol extrahiert. Die nach dem Abdampfen verbleibenden Rückstände werden ausgewogen und durch vergleichende Dünnschichtchromatographie und Schmelzpunkte identifiziert. Die gefundenen Werte enthält Tab. 12.

Nach Tab. 12 werden 82.1% Benzol abgespalten, da das Phosphin aus Zone 3 und das Phosphinoxid aus Zone 4 durch Abspaltung von Benzol entstanden sind. Außerdem werden 17.7% Triphenylmethan (Mittelwert aus Zone 1 und Zone 2) gebildet. Triphenylmethan (Zone 1) und Triphenylphosphin (Zone 2) entstehen im Verhältnis 1:1.

Das Phosphinoxid entsteht wahrscheinlich durch alkalische Spaltung des Phosphoniumsalzes<sup>28)</sup>. Seine Bildung kann man durch Zugabe von verd. Salzsäure während der Elektrolyse unterdrücken.

Tab. 11. Art und Menge der bei der kathodischen Spaltung von Phosphoniumsalzen entstehenden Reaktionsprodukte

-phosphoniumbromid	Phosphoniumbromid		Umgesetzt (g) (mMol)	Kohlenwasserstoffe (mg)	Spaltprodukte		Phosphin- gemisch (g)	Phosphin- gemisch (%)
	Ein- gesetzt (g) (mMol)	Umgesetzt (g) (mMol)			(%) <sup>a)</sup>	Σ (%)		
Tetraphenyl-	10.0	23.8	9.3	22.2			5.82 <sup>b)</sup>	100
Triphenyl- <i>p</i> -tolyl-	5.0	11.5	5.0	11.5	600	67.0	2.80 <sup>c)</sup>	88
					78	7.4		
Triphenyl- <i>[p</i> -trifluor- methyl-phenyl]-	5.0	10.3	4.5	9.2	190	26.1	2.60	100
					852	63.1		
Triphenyl- <i>[p</i> -methoxy-phenyl]-	5.0	11.1	5.0	11.1	660	76.3	2.50 <sup>d)</sup>	77
Triphenyl-naphthyl-(2)-	2.4	5.1	2.4	5.1	0	0.0	1.20	98
					50	12.5		
					500 <sup>e)</sup>	76.5		
Triphenyl- <i>[p</i> -isopropyl- phenyl]-	5.0	10.8	4.3	9.3	412	56.6	2.30	82
					82	7.4		
Triphenyl- <i>p</i> -biphenyl- <i>l</i> -	5.0	10.1	4.9	9.9	280	36.3	2.08	69
					484 <sup>e)</sup>	31.8		
Triphenyl-benzyl-	5.0	12.8	4.5	11.6	0	0.0	3.02 <sup>b)</sup>	99
					925	86.5		
Diphenyl-di- <i>p</i> -tolyl-	4.3	9.6	4.1	9.2	401	56.1	2.14	83
					169	20.1		
Methyl-triphenyl-	5.0	14.0	3.6	10.0	633	82.3	1.80 <sup>e)</sup>	86
					0.76 ccm	0.34		
Triphenyl- <i>m</i> -tolyl-	4.33	10.0	4.23	9.8	380	49.8	2.60	98
					97	10.8		

Triphenyl- <i>o</i> -tolyl-	4.33	10.0	4.08	9.4	Benzol	440	60.0	73.0	82.2	2.42	94
					Toluol	113	13.0		17.8		
Phenyl-tri- <i>p</i> -tolyl-	4.61	10.0	4.43	10.0	Benzol	284	36.6	77.4	47.2	2.72	92
					Toluol	376	40.8		52.8		
Tri- <i>p</i> -tolyl-[ <i>p</i> -isopropyl-phenyl]-	5.03	10.1	4.91	9.8	Toluol	531	60.9	80.5	75.7	3.15	99
					Cumol	227	19.6		24.3		
Diphenyl-bis- [ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-	4.79	10.0	4.79	10.0	Benzol	619	79.3	85.1	93.2	2.80	88
					Anisol	62	5.8		6.8		
Phenyl-tris- [ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-	5.09	10.0	5.09	10.0	Benzol	420	53.9	76.9	70.1	3.14	97
					Anisol	249	23.0		29.9		
Triphenyl-[ <i>p</i> -amino-phenyl]- <i>f</i>	2.17	5.0	2.17	5.0	Benzol	338	86.7	86.7	100.0	1.35	98
					Anilin	0	0.0		0.0		
Triphenyl-naphthyl-(1)- <i>h</i>	4.69	10.0	4.49	9.6	Benzol	106	14.2	69.6	20.4	2.22	85
					Naphthalin	680 <sup>e)</sup>	55.4		79.6		
Dimethyl-diphenyl-	2.95	10.0	2.87	9.7	Benzol	682	89.7	92.5	97.0	1.05	77
					Methan	6.1 ccm	2.8		3.0		
Trimethyl-phenyl-	2.33	10.0	2.33	10.0	Benzol	660	84.6	88.6	95.5	<sup>i)</sup>	
					Methan	8.9 ccm	4.0		4.5		

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge des umgesetzten Salzes.

b) Triphenylphosphin (Schmp. 79°), Quartärisierung mit Äthylbromid zu Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Schmp. 204—205°).

c) Verunreinigtes Diphenyl-*p*-tolyl-phosphin. Zweimal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 68°. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>P (276.3) Ber. C 82.80 P 11.2 Gef. C 82.75 P 11.24

d) Unreines Diphenyl-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphin (Sdp.<sub>0,04</sub> 120—150°, Schmp. 75—77<sup>34)</sup>).

e) Nach Abdestillieren des Cyclohexans ausgewogen.

f) Elektrolyse bei 70° durchgeföhrt.

g) Fast reines Methyl-diphenyl-phosphin. Quartärisierung mit Benzylbromid ergibt Methyl-diphenyl-benzyl-phosphoniumbromid. Aus Chloroform/Methanol Schmp. 244—245<sup>35)</sup>. Iodid; Schmp. 241° (Lit.<sup>30)</sup>; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>PJ (418.3) Ber. C 57.43 H 4.46

h) Während der Elektrolyse tritt ein reichl. beständiges, dunkelbraunes Öl auf, das sich erst bei einer Elektrolysetemperatur von ca. 50° entfärbt.

i) Gebildetes Trimethylphosphin (Sdp. 38°) wird nur unvollständig durch Stickstoff aus dem Elektrolysengefäß ausgetrieben und in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage kondensiert. Die anschließende Quartärisierung mit Methylbromid in Acetonitril liefert 0.97 g eines Salzmischtes, das nach Ausweis der Brombestimmung (45.80% Br) aus 93% Tetramethylphosphoniumbromid (Ber. Br 46.73) und aus 7% Trimethyl-phenyl-phosphoniumbromid (Ber. Br 33.60%) besteht.

<sup>34)</sup> L. Maier, Progr. inorg. Chem. 5, 118 (1963).

<sup>35)</sup> S. Trippett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] 1961, 1266.

<sup>36)</sup> L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

Tab. 12. Bei der kathodischen Spaltung von Triphenyl-[*p*-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid entstehende Abbauprodukte

Zone	Menge [mg]	Schmp.	Substanz	$R_F$ -Wert <sup>a)</sup>	Menge × 50 (mg)	(%)
1	18.4	92–93°	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH	0.32	92	18.8
2	17.4	79–80°	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	0.24	87	16.6
3	90.5	b)	<i>p</i> -Ph <sub>2</sub> P–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CHPh <sub>2</sub>	0.15	453	52.9
4	51.8	160°	<i>p</i> -Ph <sub>2</sub> P–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CHPh <sub>2</sub> O	0.00	259	29.2

a) Die  $R_F$ -Werte sind auf einer kleinen (75 × 25 mm), mit Kieselgel G beschichteten Dünnschichtplatte bestimmt. Laufmittel: Petroläther/Benzol (10:1).

b) Identifiziert durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Methanol zum Phosphinoxid. Schmp. 155–156°.

*Tetramethylen-bis-triphenylphosphoniumbromid*: Dieses Salz kann bei der Elektrolyse an drei verschiedenen Stellen des Moleküls aufgespalten werden. Deshalb wird auf die Bestimmung der gebildeten Kohlenwasserstoffe verzichtet. Nur die gebildeten Phosphine werden nach Art und Menge festgestellt. Bei der Elektrolyse (unter einer Benzolschicht) werden von den eingesetzten 7.4 g des Bis-phosphoniumsalzes 6.67 g (9.02 mMol) an der Kathode gespalten, wobei an der Grenzschicht Quecksilber/Lösung starke Rotfärbungen auftreten. Aus der benzolischen Deckschicht erhält man bei Destillation einen Rückstand, der zusammen mit den in Benzol und Wasser unlöslichen Kristallen in Methylenchlorid aufgenommen wird. Die vereinigten Methylenchloridlösungen füllt man auf 50 ccm auf und entnimmt davon jeweils 1 ccm für die präparative Dünnschichtchromatographie (Plattengröße 20 × 20 cm, Kieselgel HF<sub>254</sub>, Schichtdicke 1 mm, Petroläther (40–70°)/Benzol 10:1). Durch zweimaliges Entwickeln erhält man 4 gut getrennte Zonen. Jede Zone wird für sich mit Methylenchlorid extrahiert. Art und Menge der gebildeten Spaltprodukte zeigt Tab. 13.

 Tab. 13. Art, Menge, Schmelzpunkte und  $R_F$ -Werte der bei der kathodischen Spaltung des Tetramethylen-bis-triphenylphosphoniumbromids entstehenden Reaktionsprodukte. (Die angegebenen  $R_F$ -Werte beziehen sich auf die präparative Platte)

Zone	Schmp.	$R_F$ -Wert	Substanz	Menge (mg) in		(%)
				1 ccm	50 ccm	
1	78–79°	0.47–0.32	Ph <sub>3</sub> P	15.3	765	33.7
2	91–92°	0.31–0.16	Ph <sub>2</sub> P(O)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	13.5	675	30.1
3	132–133°	0.09–0.01	Ph <sub>2</sub> P–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –PPh <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	21.9	1090	28.4
4	156–160°	0.00	Ph <sub>2</sub> P–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –PPh <sub>2</sub> O	32.1	1610	39.0

a) C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>P<sub>2</sub> (426.5) Ber. C 78.9 H 6.57 P 14.55 Gef. C 78.3 H 6.56 P 13.97

Die Phosphinoxide sind auf der Platte aus den entsprechenden Phosphinen durch Autoxydation entstanden. Diese Spaltprodukte sind durch den in Tab. 6 gezeigten Verlauf der kathodischen Spaltung zu erklären.

*Triphenyl-fluorenyl-(9)-phosphoniumbromid*: Da das Salz in Wasser sehr schwerlöslich ist, ist die Stromstärke selbst bei 70° und bei 60 V noch sehr gering. Im Katholyt bildet sich schon nach kurzer Zeit das gelbe Triphenylphosphin-fluorenylid, das nach Umkristallisieren aus Benzol bei 277°<sup>23)</sup> schmilzt. Tropft man einem zweiten Ansatz immer dann verdünnte Bromwasserstoffsäure zu, wenn die Lösung gelb zu werden beginnt, so kann man die Elektrolyse, wenn auch mit sehr schlechter Stromausbeute, zu Ende bringen. Ein Dünnschichtchromato-

gramm der Cyclohexanschicht nach der Elektrolyse zeigt, daß kein Diphenyl-fluorenylphosphin, sondern quantitativ *Triphenylphosphin* und *Fluoren* gebildet werden. Gaschromatographisch läßt sich im Cyclohexan kein Benzol nachweisen.

*Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumbromid*: Bei der Elektrolyse, die aus Löslichkeitsgründen bei 70° durchgeführt wird, färbt sich der Katholyt gelb. Diese Farbe verschwindet aber gegen Ende der Reaktion wieder. Die Cyclohexanschicht enthält nach Beendigung der Elektrolyse kein Benzol. Es wird nur Diphenylmethan gebildet. Im Dünnschichtchromatogramm ist neben *Diphenylmethan* und *Triphenylphosphin* noch *Triphenylphosphinoxid* zu erkennen. Zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte werden nochmals 5.09 g Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumbromid ohne Cyclohexan als Deckschicht elektrolysiert. Anschließend wird der Katholyt mit Chloroform extrahiert und dieses auf 20 ccm eingengt. In je 2 ccm davon werden mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie (Platte 20 × 20 cm, 2 mm Kieselgel PF<sub>254</sub>, Laufmittel: Essigester) die in Tab. 14 angegebenen Mengen an Reaktionsprodukten bestimmt.

Tab. 14. Art und Menge der bei der kathodischen Spaltung von Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumbromid entstehenden Reaktionsprodukte

Zone	R <sub>F</sub> -Wert	Substanz	Menge (mg) in	
			2 ccm	20 ccm
1	0.80—1.00	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	186.3	1863
2	0.50—0.70	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=O	101.1	1011
3	0.00—0.10	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Br	123.0	1230

Von den eingesetzten 5.09 g des Phosphoniumsalzes werden nur 3.86 g (7.58 mMol) umgesetzt. Dabei entstehen 1.011 g (48%) Triphenylphosphinoxid, dem 0.612 g Diphenylmethan entsprechen, die man von den 1.863 g der Zone 1 abziehen muß. In Zone 1 verbleiben demnach noch 1.251 g des äquimolaren Gemisches aus Triphenylphosphin (0.762 g) und Diphenylmethan (0.489 g = 38.4%).

*Triphenyl-[p-phenylsulfon-phenyl]-phosphoniumbromid*: Bei der Elektrolyse werden von den eingesetzten 5.60 g dieses Salzes 4.76 g (8.48 mMol) gespalten. Dabei entstehen 285 mg *Benzol* (43%). Die restlichen Reaktionsprodukte werden in einer zweiten Elektrolyse mit 4.45 g (7.95 mMol) des Salzes quantitativ bestimmt. Dabei wird jedoch nicht mit Cyclohexan überschichtet, sondern nach Beendigung der Elektrolyse mit Chloroform extrahiert. Diesem Auszug entzieht man mit 2n NaOH die *Benzolsulfinsäure* und füllt auf 100 ccm auf. Die Bestimmung der Benzolsulfinsäure erfolgt jodometrisch<sup>37)</sup>; die Lösung enthält 580 mg (35%). (Aus der austitrierten Lösung läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform Diphenyldisulfid gewinnen, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 56—57° schmilzt.)

Zur Abtrennung des *Diphenylsulfons* quartärisiert man den Rückstand der Chloroformlösung in Acetonitril bei 70° über Nacht mit Methylbromid und entzieht dem nach Abdampfen verbleibenden Rückstand mit Äther das Sulfon. Man erhält 0.92 g Diphenylsulfon (53%), das aus Äthanol bei 124—125° schmilzt.

*Triphenyl-[p-hydroxy-phenyl]-phosphoniumchlorid*: Die elektrolytische Spaltung dieses Phosphoniumsalzes verläuft unübersichtlich. Die eingesetzten 3.91 g (10 mMol) Salz sind zwar nach Beendigung der Elektrolyse verschwunden, aber es lassen sich nur 49 mg *Benzol* (6.3%) jedoch kein Phenol und Phosphin nachweisen. Es bildet sich lediglich ein schmutzgraues Produkt unbekannter Zusammensetzung, das sich weder in Wasser noch in Cyclohexan löst, aber viel kolloidales Quecksilber enthält.

<sup>37)</sup> L. Horner und O. H. Basedow, Liebigs Ann. Chem. 612, 122 (1958).

### Kathodische Spaltung von Alkyl-triphenyl-phosphoniumsalzen

Die elektrolytische Spaltung der Alkyl-triphenyl-phosphoniumsalze verläuft komplizierter als die Spaltung der Triphenyl-aryl-phosphoniumsalze, da immer unbekannte Reaktionsprodukte gebildet werden, die sich in der Cyclohexanschicht befinden<sup>38)</sup>.

*Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von den eingesetzten 5.0 g werden 4.1 g (11 mMol) gespalten. Dabei entstehen 2.3 g (92%) eines *Phosphingemisches*. Im Gaschromatogramm des überdestillierten Cyclohexans erscheinen bei der relativen Retentionszeit 1.68 (bezogen auf Benzol  $R_{t,rel}$  1) der Peak einer unbekannt Substanz (90 mg) sowie bei  $R_{t,rel}$  2.80 Spuren von Äthylbenzol (10 mg). In der Gasphase können 16 ccm *Äthan* und ca. 0.1 ccm *Äthylen* nachgewiesen werden.

Bei der Elektrolyse eines Ansatzes mit 15 g Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid werden 13 g (35 mMol) umgesetzt, wobei 7 g eines *Phosphingemisches* entstehen. Bei der destillativen Auftrennung erhält man 4.5 g *Äthyl-diphenyl-phosphin*, Sdp.<sub>0.04</sub> 120–145° (60% oder 68.5%<sub>korrr.</sub>) sowie 2.5 g *Triphenylphosphin*, Sdp.<sub>0.04</sub> > 145° (27.3% oder 31.5%<sub>korrr.</sub>). Gesamtausbeute 87.3%; Äthyl-diphenyl-phosphin wird als Methyl-äthyl-diphenyl-phosphoniumjodid (Schmp. 183–184°<sup>26)</sup>), Triphenylphosphin als Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Schmp. 204–205°) identifiziert.

*n-Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von den eingesetzten 3.85 g dieses Salzes werden 3.65 g (9.47 mMol) elektrolysiert. Dabei entstehen 1.95 g *tertiäres Phosphin*, 330 mg *Benzol*, 80 mg einer unbekannt Substanz ( $R_{t,rel}$  2.62) sowie 14 ccm *Propan*.

*Isopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von den eingesetzten 3.85 g dieses Salzes werden 3.65 g (9.48 mMol) gespalten. Dabei entstehen 1.97 g an *tert. Phosphin*, 172 mg *Benzol*, 10 mg einer unbekannt Verbindung x ( $R_{t,rel}$  0.88), 190 mg einer unbekannt Verbindung y ( $R_{t,rel}$  2.20), 5 mg *Cumol* ( $R_{t,rel}$  3.20) sowie 35 ccm *Propan* und 8 ccm *Propen*.

*n-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von 4.00 g werden 3.50 g (8.75 mMol) kathodisch gespalten. Dabei entstehen 2.12 g *Phosphin*, 280 mg *Benzol*, 5 mg einer unbekannt Verbindung x ( $R_{t,rel}$  4.0) und 90 mg einer unbekannt Verbindung y ( $R_{t,rel}$  4.50) sowie 15 ccm *Butan*.

*sek.-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von 4.00 g werden 3.94 g (9.85 mMol) gespalten. Dabei entstehen 2.25 g *Phosphin*, 43.5 mg *Benzol*, 165 mg einer unbekannt Verbindung x ( $R_{t,rel}$  3.0), 10 mg einer unbekannt Verbindung y ( $R_{t,rel}$  3.68), 95 ccm *n-Butan* sowie 22 ccm *Buten-(2)*.

*Isobutyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von 4.00 g werden 3.80 g (9.50 mMol) gespalten. Dabei entstehen 2.15 g *Phosphin*, 150 mg *Benzol*, 30 mg einer unbekannt Verbindung x ( $R_{t,rel}$  2.93), 140 mg einer unbekannt Verbindung y ( $R_{t,rel}$  3.49), 10 mg einer unbekannt Verbindung z ( $R_{t,rel}$  5.05) sowie 41 ccm *Isobutan*.

*tert.-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Von 3.54 g werden 3.24 g (9.16 mMol) gespalten. Dabei entstehen 2.50 g an *tert. Phosphin*, die bei 65–78° schmelzen. Nach dem Dünnschichtchromatogramm liegt neben sehr wenig *tert.-Butyl-diphenyl-phosphin* viel *Triphenylphosphin* vor. Es werden gefunden: 10 mg (1.4%) *Benzol*, 30 mg einer unbekannt Verbindung ( $R_{t,rel}$  2.97), 100 ccm (50%) *Isobutan* und 56 ccm (27%) *Isobuten*.

### Elektrolysen an anderen Kathodenmaterialien in Wasser

*Triphenyl-p-tolyl-phosphoniumbromid* wird an einer Platinelektrode nicht gespalten. Es wird nur *Wasserstoff* entwickelt.

<sup>38)</sup> Die Mengenangaben dieser Substanzen sind ungenau, da sie durch Vergleich mit der Peakfläche des Benzols gewonnen wurden.



Tab. 15. Elektrolytische Spaltung von Arsoniumsalzen

-arsoniumbromid	Eingesetzt (g) (mMol)	Umgesetzt (g) (mMol)	Produkte					Arsin- gemisch (g) (%)	
			(mg)	(%)	$\Sigma$ (%)	(%) <sub>korr</sub>	(%)		
Methyl-triphenyl-	3.00	2.96	7.4	370	64.0	78.6	81.4	1.60	85
				Methan	14.6		18.6		
Äthyl-triphenyl-	2.00	2.00	4.8	175 <sup>a)</sup>	42.3	80.6	52.5	1.10	82
				Benzol	38.3		47.5		
				Äthan	41.3 ccm				
Tetraphenyl-	4.63	4.43	9.6	703	94.2	94.2	100.0	2.84 <sup>b)</sup>	97
Triphenyl- <i>p</i> -tolyl-	4.77	4.57	9.6	855 <sup>c)</sup>	114.4	124.6	91.8	2.70	92
				Benzol	10.2		8.2		
				Toluol					
Triphenyl- <i>m</i> -tolyl	4.77	4.62	9.7	447	59.3	74.5	79.6	2.72	89
				Toluol	15.2		20.4		
Triphenyl- <i>o</i> -tolyl-	4.77	4.56	9.6	477	63.8	75.7	84.3	2.70	85
				Benzol	105		15.7		
				Toluol					
Triphenyl- <i>[p</i> -isopropyl-phenyl]-	4.04	4.04	8.0	602 <sup>c)</sup>	96.0	105.6	90.9	2.60	95
				Benzol	9.6		9.1		
				Cumol					
Triphenyl- <i>p</i> -biphenyl-	5.40	5.26	9.7	412	54.1	82.7	65.4	2.95	85
				Benzol	440 <sup>d)</sup>	28.6	34.6		
				Biphenyl					
Triphenyl-benzyl- <i>e</i> )	4.77	4.62	9.7	789	88.4	88.4	100.0	2.45 <sup>b)</sup>	83
				Toluol					

a) Im Gaschromatogramm ist eine weitere Substanz (*Rt*ret 3.78) zu erkennen.

b) Triphenylarsin, Schmp. 60°.

c) Vermutlich wird das gebildete tertiäre Arsin zum sekundären Arsin reduziert.

d) Nach Abdestillieren des Cyclohexans ausgewogen.

e) Elektrolyse in 50proz. Methanol.

*Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid*

a) *An einer Platinkathode:* Es wird sowohl das Phosphoniumsalz gespalten als auch *Wasserstoff* entwickelt, wobei sich an der Kathode rote Schlieren bilden. Neben *Triphenylphosphin* entsteht eine große Menge eines schmutzig-grauen Produktes unbekannter Zusammensetzung. Während der Elektrolyse löst sich an der Grenzschicht Wasser/Cyclohexan von der Platinelektrode Platin ab. Aus 3.89 g (10 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* werden 604 mg (65.6%) *Toluol*, aber kein Benzol abgespalten.

b) *An einer Nickelnkathode:* Von 3.89 g (10 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* werden 3.49 g (8.97 mMol) umgesetzt, wobei sich viel *Wasserstoff* entwickelt. Gleichzeitig läuft die Nickelnkathode weiß an. Bei der Aufarbeitung werden 2.1 g (89%) *Triphenylphosphin* und 652 mg (79%) *Toluol* erhalten. Benzol wird nicht abgespalten.

c) *An einer Cadmiumkathode:* Von 3.89 g (10 mMol) des *Phosphoniumsalzes* werden 3.17 g (8.17 mMol) gespalten. Dabei entwickelt sich viel *Wasserstoff*. An der Kathode zeigt sich eine schwache Rotfärbung. Es entstehen 2.02 g (94.5%) *Triphenylphosphin* und 590 mg (78.7%) *Toluol*. Benzol wird nicht abgespalten.

**Elektrolysen in Dimethylformamid an der Quecksilberkathode**

a) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid:* Im Kathodenraum werden 7.76 g (20 mMol) des *Phosphoniumsalzes* suspendiert und bei 60 V und 50 mA elektrolysiert. Im Anodenraum, der vom Kathodenraum durch ein Tondiaphragma getrennt ist, befindet sich ebenfalls Dimethylformamid. Nach 5 Stdn. hat sich die Hälfte des eingesetzten Salzes umgesetzt. Nach dieser Zeit wird der Katholyt in 1 l wäßr. Natriumchloridlösung gegossen und anschließend ausgeäthert. 0.87 g (33%) *Triphenylphosphin* werden aus der äther. Lösung mit 150 ccm Formalin/konz. Salzsäure (1:1) entfernt<sup>39)</sup>. Aus der äther. Lösung können 40 mg *Bibenzyl* (4.4 %) isoliert werden, die dünnschichtchromatographisch auf einer Kieselgel-G-Platte mit tiefsiedendem Petroläther als Laufmittel identifiziert werden. Mit Hilfe einer kleinen Kieselgelsäule wird reines *Bibenzyl* erhalten (Schmp. 79°).

b) *Tetraphenylphosphoniumbromid:* 4.63 g (11.1 mMol) dieses Salzes werden unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt, wobei die Stromstärke bis auf 500 mA ansteigt. Anschließend gießt man die Dimethylformamidlösung in 300 ccm gesätt. wäßrige Natriumchloridlösung, schüttelt mehrmals mit Äther aus, dampft die äther. Lösung auf 10 ccm ein, trägt von dieser Lösung jeweils 2 ccm auf eine präparative Dünnschichtplatte (20 × 20 cm, 2 mm Kieselgel PF 254) auf und entwickelt mit Benzol/niedrigsiedendem Petroläther (1:10). Bei der Extraktion der ersten Zone erhält man 3.9 mg *Biphenyl*. Das entspricht einer Gesamtausbeute von 19.5 mg (4.9%).

Aus der wäßr., mit Äther extrahierten Lösung kann man mit Chloroform 2.47 g nicht umgesetztes Phosphoniumsalz ausschütteln. Bei der Elektrolyse wurden demnach 2.16 g (5.15 mMol) Salz umgesetzt.

**Elektrolyse der Arsoniumsalze**

Die wäßr. Lösungen der *Arsoniumsalze* werden in der gleichen Apparatur wie die Phosphoniumsalze bei 30 V und 0.02–0.30 A/cm<sup>2</sup> kathodisch gespalten. Während der Elektrolyse kann an der Quecksilberkathode niemals die für die entsprechenden Phosphoniumsalze typische Rotfärbung beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 15.

<sup>39)</sup> H. Hoffmann, *Angew. Chem.* **72**, 77 (1960).