

Lothar Dulog, Franz Nierlich und André Verhelst

Kohlenstoff-Radikale und Phosphortrichlorid

Aus dem Ghent Research Laboratory, S. A. Texaco Belgium N. V.,
Kennedylaan 31, B-9020 Gent, Belgien

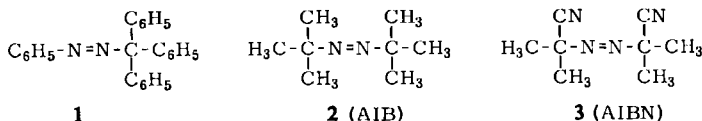
(Eingegangen am 15. Oktober 1971)

Kohlenstoff-Radikale wurden in Phosphortrichlorid erzeugt und die Reaktionsprodukte identifiziert und bestimmt. Die reaktiven Phenyl- und tert.-Butyl-Radikale reagieren mit Phosphortrichlorid zu organischen Dichlorphosphinen, α -Cyan-isopropyl- und Trityl-Radikale dagegen nicht (Tab.). Während Trityl-Radikale nur Tritylchlorid und die α -Cyanisopropyl-Radikale vorwiegend das Kombinationsprodukt Tetramethylbernsteinsäure-dinitril liefern, geben tert.-Butyl-Radikale auch die Stabilisierungsprodukte, welche aus der Kombinations- und Disproportionierungsreaktion stammen. Der Reaktionsmechanismus, der Einfluß der Stabilitäten der Kohlenstoff-Radikale sowie polarer Faktoren auf das Reaktionsgeschehen werden diskutiert.

Carbon Radicals and Phosphorus Trichloride

Carbon radicals were generated in phosphorus trichloride and the stable products identified and determined. The reactive phenyl- and *tert*-butyl radicals react with phosphorus trichloride to form organic dichlorophosphines, whereas α -cyanoisopropyl and trityl radicals do not react (see table). While trityl radicals give only trityl chloride and α -cyanoisopropyl radicals mainly combine to form tetramethylsuccinodinitrile, *tert*-butyl radicals are also stabilized by the disproportionation and combination reaction. The reaction mechanism as well as the influence of the stability of the carbon radicals, and the effect of polar factors on the product formation are discussed.

Das Verhalten von Trialkylphosphiten gegenüber Kohlenstoff-¹⁾, Oxy-²⁾ und Thiyl-Radikalen³⁾ ist eingehend untersucht worden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Kohlenstoff-Radikalen in Phosphortrichlorid, um mehr über den Ligandeneinfluß am Phosphor auf das Reaktionsgeschehen zu erfahren. Als Radikalquellen dienten drei Azoverbindungen: Benzolazo-triphenyl-methan (1), 2,2'-Azoisobutan (2) und α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] (3), welche entweder thermisch oder photolytisch zersetzt wurden.



1) W. G. Bertrude und J. L. Fu, Tetrahedron Letters [London] 1968, 6033.

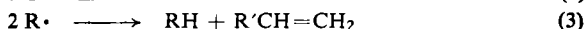
2) C. Walling und R. Robinowitz, J. Amer. chem. Soc. 81, 1243 (1959).

3) C. Walling, O. H. Basedow und E. S. Savas, J. Amer. chem. Soc. 82, 2181 (1960).

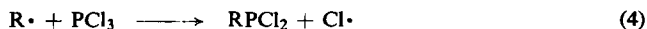
Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe einer einfachen volumetrischen Meßanordnung wurde die Zersetzung der Azoverbindungen in Phosphortrichlorid kinetisch verfolgt; die ermittelten Zerfallskonstanten stimmten bei allen Meßtemperaturen mit Literaturangaben überein⁴⁻⁶. Ein ausgeprägter Einfluß des Lösungsmittels Phosphortrichlorid auf den Zersetzungsmechanismus der Azoverbindungen kann daher ausgeschlossen werden.

Die thermische bzw. photolytische Zersetzung dieser Azoverbindungen erfolgt unter Bildung von Kohlenstoff-Radikalen, Gl. (1). Reagieren sie nicht mit anderen Verbindungen, so kombinieren sie, Gl. (2), oder disproportionieren zu einem Alkan und dem entsprechenden Olefin, Gl. (3).



In Phosphortrichlorid können Kohlenstoff-Radikale zu organischen Dichlorphosphinen und Alkylhalogeniden reagieren. Der Reaktionsablauf ist sowohl über ein intermediäres Chlor-Atom, Gl. (4), als auch über ein Phosphinyl-Radikal, Gl. (5), denkbar. Diese Radikale vereinigen sich dann mit einem weiteren Kohlenstoff-Radikal zu stabilen Produkten, Gl. (6) und (7).



Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die %-Angaben beziehen sich auf die eingesetzten Mengen der Azoverbindungen und wurden im allgemeinen aus der quantitativen gaschromatographischen Analyse er-
Produkte der Zersetzung von Benzolazo-triphenyl-methan (1), 2,2'-Azoisobutan (2) und α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] (3) in Phosphortrichlorid unter Stickstoff

Azoverbindung	Kombination	Disproportionierung		Reaktion mit PCl ₃	
		Olefin	Alkan	RPCl ₂	RCl
1	(C ₆ H ₅) ₃ COOC(C ₆ H ₅) ₃ 2.5% ^{a)}	0	C ₆ H ₆ 1%	C ₆ H ₅ PCl ₂ 97%	(C ₆ H ₅) ₃ CCl 96.2%
2 ^{b)} (AIB)	(CH ₃) ₃ C-C(CH ₃) ₃ 7.5%	(CH ₃) ₂ C=CH ₂ 19.3%	(CH ₃) ₃ CH 13.1%	(CH ₃) ₃ CPCl ₂ 29.0%	(CH ₃) ₃ CCl 22.2%
3 (AIBN)	(CH ₃) ₂ C-C(CH ₃) ₂ CN CN	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CN} \end{array} $	0	0
	89.5%	8.3% ^{c)}	2.2%		

^{a)} Entstanden aus den Trityl-Radikalen und Sauerstoff.

^{b)} 7.5% der Ausgangsverbindung bleiben unzersetzt.

^{c)} Das intermediäre Methacrylnitril reagiert mit zwei weiteren α -Cyan-isopropyl-Radikalen⁷⁾.

⁴⁾ G. L. Davies, D. H. Hey und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4397.

⁵⁾ C. E. Boozer, C. B. Love, M. Motes, R. Turner, J. Toney, B. G. Maxey, W. W. Christian und W. W. Stevens, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. **154**, 949 ff. (1959), nach C. A. **59**, 2609^a (1963).

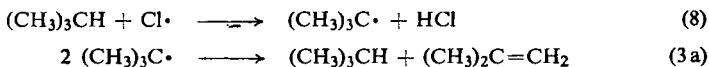
⁶⁾ J. C. Van Hook und A. V. Tobosky, J. Amer. chem. Soc. **80**, 779 (1958).

⁷⁾ A. F. Bickel und W. A. Waters, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1490 (1950).

halten. Tritylperoxid und Tritylchlorid konnten in den angegebenen Mengen isoliert werden, Tetramethylbernsteinsäure-dinitril dagegen nur teilweise. Die restliche Menge wurde ebenfalls gaschromatographisch bestimmt.

Beim thermischen Zerfall des Benzolazo-triphenyl-methans (1) entstehen Phenyl- und Triphenylmethyl-Radikale⁸⁾. Diese liefern fast ausschließlich als Reaktionsprodukte Phenyldichlorphosphin und Triphenylchlormethan, die aus der Umsetzung mit Phosphortrichlorid stammen. Als Nebenprodukte lassen sich Benzol und Tritylperoxid nachweisen, welches sich offensichtlich aus den Trityl-Radikalen mit noch vorhandenem Sauerstoff gebildet hat.

2.2'-Azoisobutan (2) liefert beim photolytischen Zerfall tert.-Butyl-Radikale⁹⁾. Diese reagieren nur zum Teil mit Phosphortrichlorid, denn es entstehen neben tert.-Butyldichlorphosphin und tert.-Butylchlorid auch das aus der Kombination stammende 2.2.3.3-Tetramethyl-butan sowie durch Disproportionierung Isobutan und Isobuten. Die Abweichungen von der Äquimolarität der Reaktionsprodukte läßt sich durch die Nebenreaktion (8) und anschließende Disproportionierung, Gl. (3a), erklären. Allerdings wurde das Reaktionsgemisch nicht auf gebildetes HCl untersucht.



Die thermische Zersetzung des α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitrils] (3) liefert primär α -Cyan-isopropyl-Radikale⁷⁾, die nicht mit Phosphortrichlorid reagieren. Es werden nur Tetramethylbernsteinsäure-dinitril, 2.3.5-Trimethyl-2.3.5-tricyan-hexan und Isobuttersäure-nitril gefunden. Dies entspricht den Ergebnissen anderer Autoren⁷⁾, welche die 3-Zersetzung in inerten Lösungsmitteln untersuchten.

Da tert.-Butyl-Radikale mit Phosphortrichlorid sowohl zu tert.-Butyldichlorphosphin als auch zu tert.-Butylchlorid reagieren, läßt sich hier nicht zwischen den beiden durch die Gl. (4) und (5) bzw. (6) und (7) dargestellten Reaktionsmechanismen unterscheiden. Beim Zerfall des unsymmetrischen Benzolazo-triphenyl-methans bilden die sehr reaktiven Phenyl-Radikale nur Phenyldichlorphosphin, aber kein Chlorbenzol. Die als reaktionsträge bekannten Trityl-Radikale geben nur Tritylchlorid und wirken somit nur als Radikalfänger für die Chlor-Atome. Daraus folgt, daß primär durch einen radikalischen Angriff eine P-C-Bindung geknüpft und erst sekundär das Alkylchlorid gebildet wird. Der Reaktionsablauf wird also durch die Gl. (4) und (6) wiedergegeben.

Die Dichlorphosphinbildung nach Gl. (4) läuft vermutlich analog den Umsetzungen von Alkoxy-Radikalen mit Trialkylphosphiten bzw. Trialkylphosphinen über ein intermediäres Phosphoranyl-Radikal ab. Denn bei diesen Reaktionen konnten kürzlich solche Phosphoranylzwischenverbindungen nachgewiesen werden¹⁰⁾.

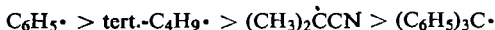
Phenyl-Radikale sind gegenüber Phosphortrichlorid reaktiver als tert.-Butyl-Radikale, α -Cyan-isopropyl- und Trityl-Radikale reagieren nicht mehr. Aus Polymerisa-

⁸⁾ G. A. Russel und R. F. Bridger, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 737.

⁹⁾ H. Procházka, O. Ryba und D. Lim, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **33**, 3387 (1968).

¹⁰⁾ A. G. Davies, D. Griller und B. P. Roberts, *Angew. Chem.* **83**, 800 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 738 (1971).

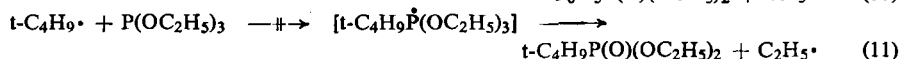
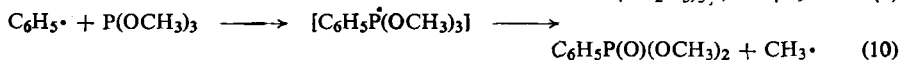
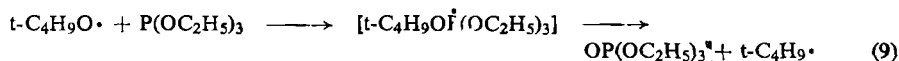
tionsversuchen ist bekannt, daß das α -Cyan-isopropyl-Radikal das reaktivere von beiden letzteren ist. Somit ergibt sich folgende Reaktivitätsreihe der untersuchten Kohlenstoff-Radikale:



Da die Radikale mehr oder minder vollständig sp^2 -hybridisiert sind, müssen sterische Faktoren für diese unterschiedliche Reaktivität von geringer Bedeutung sein. Besonders tert.-Butyl und α -Cyan-isopropyl unterscheiden sich sterisch am radikalischen Kohlenstoff nur wenig.

Diese Reaktivitätsreihe ist den Stabilitäten der Radikale indirekt proportional. Phenyl-Radikale sind nicht resonanzstabilisiert, tert.-Butyl-Radikale erfahren eine gewisse Stabilisierung durch den Donoreffekt der Methylgruppen. Das α -Cyan-isopropyl-Radikal ist bereits so resonanzstabilisiert, daß es nicht mehr mit Phosphortrichlorid reagiert. Trityl-Radikale sind noch stabiler.

Andere Autoren^{1,2)} untersuchten das reaktive Verhalten von Radikalen mit Trialkylphosphiten. Es wurde die unterschiedliche Elektrophilie der Radikale¹¹⁾ für die Bildung oder das Ausbleiben einer Reaktion zu einem intermediären Phosphoranyl-Radikal verantwortlich gemacht. Danach sollten tert.-Butyloxy- und Phenyl-Radikale genügend elektrophil sein, um mit Trialkylphosphiten zu reagieren, Gl. (9) und (10), tert.-Butyl-Radikale dagegen nicht, Gl. (11), so daß es zu keiner Reaktion mehr kommt. (Es wurde folgende Elektrophilie-Reihe geschätzt: $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot > C_6\text{H}_5\cdot > t\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$).



Der untergeordnete Einfluß unterschiedlicher Elektrophilie gegenüber den Stabilitäten von Radikalen bei der Umsetzung dreiwertiger Phosphorverbindungen zeigt sich beim Vergleich des tert.-Butyl-Radikals mit dem α -Cyan-isopropyl-Radikal. Da die Nitril- und die Methylgruppen induktive Effekte mit unterschiedlichen Vorzeichen ausüben, muß das α -Cyan-isopropyl-Radikal elektrophiler sein als das tert.-Butyl-Radikal. Trotzdem reagiert es nicht mit Phosphortrichlorid.

Das unterschiedliche Verhalten der tert.-Butyl-Radikale gegenüber Phosphortrichlorid, Gl. (4a),



und Trialkylphosphiten, Gl. (11), könnte auf polare Faktoren zurückzuführen sein: der Donoreffekt der Methylgruppen läßt eine gewisse negative Partialladung am radikalischen Kohlenstoff erwarten. Phosphortrichlorid hat ein Dipolmoment von 0,9 D¹²⁾ mit einer positiven Partialladung am Phosphor. Trialkylphosphite haben ein Dipolmoment von 1,81 D¹³⁾ mit einer negativen Partialladung am Phosphor¹²⁾. Wegen

11) H. O. Pritchard und H. A. Skinner, Chem. Reviews 55, 745 (1955).

12) J. W. Smith, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 136, 256, 259, 263 (1932).

13) M. J. Aroney, L. H. L. Chia, R. J. W. Le Fèvre und J. D. Saxby, J. chem. Soc. [London] 1964, 2948.

dieser unterschiedlichen Vorzeichen der Partialladungen kommt es zwischen dem tert.-Butyl-Radikal und Phosphortrichlorid zu einer hinreichenden Wechselwirkung, um die für die P—Cl-Spaltung notwendige Aktivierungsenergie aufzubringen (die P—Cl-Bindungsenergie beträgt 75 kcal/Mol¹⁴). Bei den Trialkylphosphiten erschwert die negative Partialladung den Angriff der tert.-Butyl-Radikale, und deren Reaktivität reicht nicht mehr aus, um die C—O-Bindung zu brechen und damit die thermodynamisch günstige Reaktion (11) zu ermöglichen. (Eine zuverlässige Angabe der C—O-Bindungsenergie in Alkylphosphiten ist uns nicht bekannt; für C—O-Bindungsenergien in Äthern werden Werte von 80—82 kcal/Mol angegeben¹⁵).

Beschreibung der Versuche

Phosphortrichlorid (Merck, Kat. Nr. 7276) wurde nach Literaturangaben gereinigt¹⁶. Benzolazo-triphenyl-methan (1) und 2,2'-Azobisobutan (2) wurden nach Literaturangaben hergestellt^{17,18}. α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] (3) (AIBN) (Merck, Kat. Nr. 1595) wurde aus Äther umkristallisiert.

Versuchsordnung: Ein 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit einem Gaseinleitungsrohr, Rührer, Rückflußkühler (-10°) und thermostatisierbarem Tropftrichter, wird über den Rückflußkühler, eine Kühlfalle (-78°), eine Sicherheits- und Waschflasche an eine Gasbürette angeschlossen. Für die photolytische Zersetzung von 2 wird der Dreihalskolben ausgetauscht. Eine Hg-Hochdrucklampe (Hanau, Q81, PL 321) wird mit einem Kühlmantel und mit einem zweiten Mantel umgeben, so daß dazwischen ein Reaktionsvolumen von etwa 20 ccm entsteht. Das Gaseinleitungsrohr wird durch eine Fritte (G2) ersetzt, auf eine Rührung muß verzichtet werden. Die anderen Teile der Versuchsanordnung bleiben unverändert.

Zersetzung der Azoverbindungen: Die Azoverbindung wird in das Zersetzungsgefäß eingewogen und das Phosphortrichlorid in den thermostatisierbaren Tropftrichter destilliert. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff und Thermostatisierung der Reaktanten für 1 Stde. läßt man das Phosphortrichlorid rasch zur Azoverbindung fließen. Für die Geschwindigkeitskonstanten werden folgende Werte für 60° erhalten: 1: $7.13 \cdot 10^{-4}$ [sec⁻¹] (Lit.⁴): $6.35 \cdot 10^{-4}$ [sec⁻¹], 2 (AIB): $1.5 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹] (Lit.⁵): $1.8 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹] und 3 (AIBN): $1.2 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹] (Lit.⁶): $0.9 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹].

Gaschromatographische Analyse: Nach Beendigung der Gasentwicklung werden die Reaktionslösung und bei den 2-Versuchen die in der Kühlfalle kondensierten flüchtigen Produkte gaschromatographisch auf ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung hin untersucht. Die Peaks wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit authentischen Proben den Reaktionsprodukten zugeordnet¹⁹. — Gaschromatograph: Varian, Modell 1200; Varian Electronic Integrator 475 II, Trägergas Helium, Strömungsgeschwindigkeit 25 ccm pro Minute.

- 14) S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole und J. C. McCoubrey, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **17**, 204 (1963).
- 15) S. W. Benson, The Foundation of Chemical Kinetics, S. 670, McGraw Hill Book Company, New York, Toronto, London 1960.
- 16) J. J. Downs und R. E. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2098 (1955).
- 17) E. Popper, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1822 (1932).
- 18) J. Stowell, J. org. Chemistry **32**, 2360 (1967).
- 19) L. S. Ettre und A. Zlatkis, The Practice of Gas Chromatography, S. 373 ff., Interscience Publishers, A division of John Wiley & Sons, New York, London, Sidney 1967.

Säule A: 3 m × 3.2 mm; 5% XE 60 auf Aeropack 30 (Temperaturprogramm von Raumtemperatur bis 250° mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°/Min.).

Säule B: 3 m × 3.2 mm; 15% Squalan auf Chromosorb P (isotherm bei Raumtemp.).

Zersetzung von Benzolazo-triphenyl-methan (1): 8.7 g (0.025 Mol) **1** werden in 34.4 g (0.25 Mol) *Phosphortrichlorid* bei 50 bzw. 60° zersetzt. Beim Abkühlen fallen 170 mg (2.5%) *Tritylperoxid* aus, Schmp. 183° (Lit. 186°). Nach der gaschromatographischen Bestimmung des *Benzols* und *Phenyldichlorphosphins* mit Säule A wird fraktioniert destilliert. Es werden 4.5 g (0.021 Mol; 84%) reines *Phenyldichlorphosphin* erhalten (Sdp.₁ 73–74°, n_D^{20} 1.596; Lit.: Sdp.₁₀ 98°, n_D^{20} 1.6053). 6.5 g (0.024 Mol; 96%) reines *Tritylchlorid* werden durch Umkristallisieren des Rückstandes isoliert (Schmp. 112°; Lit. 112–113°).

Zersetzung von 2.2'-Azoisobutan (2) (AIB): 3.85 g (0.027 Mol) **2** werden in 21.5 g (0.16 Mol) *Phosphortrichlorid* bei 60° photolysiert. Der Kühlfalleninhalt (1.4 g, Gemisch aus Isobutan, Isobuten und tert.-Butylchlorid) und die Reaktionslösung werden zuerst gaschromatographisch untersucht. Säule A dient zur Bestimmung des tert.-Butyldichlorphosphins (zur Identifizierung nach l. c.²⁰ hergestellt), *tert.-Butylchlorids* und von unzersetztem **2**, Säule B für *Isobutan*, *Isobuten* und *2.2.3.3-Tetramethyl-butan* (zur Identifizierung nach l. c.²¹ hergestellt). Fraktionierte Destillation ergibt schließlich 2.3 g (0.004 Mol; 26%) reines *tert.-Butyldichlorphosphin* (vgl. Tab.).

Zersetzung von α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] (3) (AIBN): 41 g (0.25 Mol) **3** werden in 150 g (1.2 Mol) *Phosphortrichlorid* bei 60 bzw. 70° zersetzt. Nach der gaschromatographischen Bestimmung des *Isobuttersäure-nitrils* mittels Säule A wird das Phosphortrichlorid abdestilliert. Durch Zugabe von 600 ccm n-Hexan zum kristallinen Rückstand können 25.1 g (0.18 Mol; 71%) reines *Tetramethylbernsteinsäure-dinitril* abfiltriert werden. Gaschromatographie (Säule A) zeigt, daß der Rückstand (6.3 g) zu 56% aus *Tetramethylbernsteinsäure-dinitril* und zu 44% aus *2.3.5-Trimethyl-2.3.5-tricyan-hexan* besteht. Durch mehrmalige Sublimation können schließlich 1.3 g (0.006 Mol; 3.7%) reines *Trimethyl-tricyan-hexan* isoliert werden.

²⁰) W. Voskuil und J. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

²¹) Henry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **142**, 1075 (1906).