

Anionoradikale, V¹⁾

Radikalbildung und Fragmentierung bei Einwirkung von dispergiertem Natrium auf Verbindungen mit PC-, PN- und SO-Doppelbindung

Thomas Kauffmann*, Gerhard Ruckelshauß und Dagmar Glindemann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 15. Dezember 1972

Bei der Einwirkung von dispergiertem Natrium in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur auf Fluorenylidetriphenylphosphoran, *N*-Phenyltriphenylphosphinimin und Diphenylsulfoxid erfolgte jeweils Abspaltung eines Phenylrestes und Bildung eines stabilen Radikals. Aus Fluorenylidetriphenylphosphoran entstand sehr wahrscheinlich das neutrale Fluorenyldiphenylphosphin-Radikal **3**, aus *N*-Phenyltriphenylphosphinimin ein Phosphorstickstoff-Radikal, bei dem es sich um das Anionoradikal **11** oder das Neutralradikal **12** handelt. Ob das aus Diphenylsulfoxid erhaltene Radikal das Mononatriumaddukt des Diphenylsulfoxids ist, was mit dem ESR-Spektrum vereinbar wäre, ist noch zweifelhaft. — Produkte, die bei der Hydrolyse sowie bei der Sauerstoffoxidation der radikalischen Lösungen entstanden sind, wurden größtenteils identifiziert.

Anionic Radicals, V¹⁾

Formation of Radicals and Fragmentation in the Reaction of Dispersed Sodium with Compounds Containing a PC-, PN- or SO-Double Bond

Treatment of fluorenylidetriphenylphosphorane, *N*-phenyltriphenylphosphine imine and diphenyl sulfoxide with sodium dispersed in an inert solvent at room temperature led in each case to the formation of a stable radical and splitting off of a phenyl residue. The neutral fluorenyldiphenylphosphine radical **3** was most probably produced from fluorenylidetriphenylphosphorane. *N*-Phenyltriphenylphosphine imine afforded a phosphorus-nitrogen radical, which is either the anionic radical **11** or the neutral radical **12**. It is still doubtful whether the radical gained from diphenyl sulfoxide is the monosodium adduct, which would be in accordance with the ESR. — The products which were obtained in the hydrolysis as well as in the oxygenation of the radical solutions have largely been identified.

1. Einleitung

Die Einwirkung von Alkalimetall in inerten wasserfreien Lösungsmitteln auf phenylsubstituierte ungesättigte organische Verbindungen (CC-, CN-, CO-, NN-, NO-, SO-Doppelbindung; CC- und CN-Dreifachbindung) führte durch Alkalimetallanlagerung zu stabilen Anionoradikalen²⁾, von denen die Alkalimetallketylen³⁾ die bekanntesten sind.

¹⁾ IV. Mittel.: Th. Kauffmann, S. M. Hage und G. Ruckelshauß, Chem. Ber. **100**, 1235 (1967).

²⁾ Literaturzusammenstellung: l. c.¹⁾

³⁾ W. Schlenk und T. Weickel, Ber. Deut. Chem. Ges. **44**, 1182 (1911).

Wir berichten hier über drei Fälle, bei denen analoge Umsetzungen (s. Tab. 1) außer zur Bildung stabiler Radikale auch zur Abspaltung von Phenylresten führten (s. Tab. 2).

2. Ungesättigte Organophosphorverbindungen und Natrium-Dispersion

2.1 Fluorenylidetriphenylphosphoran (PC-Doppelbindung)

a) Reaktionen

Die als Wittig-Reagenzien bekannten Methylen-triarylphosphorane sind anscheinend noch nicht in inerten trockenen Lösungsmitteln mit feinverteilten Alkalimetallen umgesetzt worden⁴⁾. Wir prüften am Beispiel des leicht rein darstellbaren Fluorenylidetriphenylphosphorans (**1**), ob solche Umsetzungen zu stabilen Anionoradikalen führen. Die gelbe Verbindung **1** reagierte bei Raumtemperatur in trockenem THF unter hochreinem Stickstoff mit Natrium-Dispersion⁵⁾ (Molverhältnis 1:10) sofort unter Erwärmung und ging dabei vollständig in Lösung. Die rotbraune Lösung erwies sich als radikalisch.

Tab. 1. Umsetzung ungesättigter Verbindungen mit Natrium-Dispersion bei 20°C

Organ. Verbindung (= A)	Verhältnis A/Na	Lösungs- mittel	X/Na-Gehalt der radikal. Lösung	Umsetzungs- dauer h	Farbe der filtrierten radikal. Lösung
Fluorenylidetriphenylphosphoran	1:10	THF	P/Na = 1:1.5	12	rotbraun
N-Phenyltriphenylphosphinimin	1:1	THF	P/Na = 1:1	12	rotbraun
Diphenylsulfoxid	1:9	1,2-Dimethoxy- äthan	S/Na = 1:0.25	24 ^{a)}	dunkelgrün ^{b)}

^{a)} Nach nur 2stdg. Umsetzung war das Reaktionsgemisch orange.

^{b)} Nach 3 tägigem Stehenlassen war die Lösung dunkelbraun.

Aus dem ESR-Spektrum (Abb. 1) der mit THF verdünnten Lösung geht hervor, daß nicht das zunächst erwartete Anionoradikal **2** (3 Phenylreste am P), sondern das neutrale Fluorenylidendiphenylphosphin-Radikal **3** oder das ebenfalls neutrale Diphenylphosphin-Radikal **4** entstanden ist. Zwischen den beiden Möglichkeiten kann vorläufig nicht sicher entschieden werden. Folgendes spricht jedoch für die Struktur **3**:

a) Zur Bildung von **3** muß nur *eine* C—P-Bindung gesprengt werden.

b) Da aus dem hydrolysierten Reaktionsgemisch 64% Fluorenyldiphenylphosphinoxid (**8**) isoliert werden konnten, war bei der Mehrzahl der entstandenen Moleküle das Phosphoratom vor der Hydrolyse noch mit dem *Fluorensystem* verbunden.

⁴⁾ F. Hein und H. Hecker, Z. Naturforsch. **11b**, 677 (1956); Monatsber. Deut. Akad. Wiss. **2**, 189 (1960).

⁵⁾ Hochreaktive 33proz. Natriumdispersion in Xylol (Korngröße 5–20 μ) der Fa. Degussa, Frankfurt/M. — Wir danken für die kostenlose Überlassung.

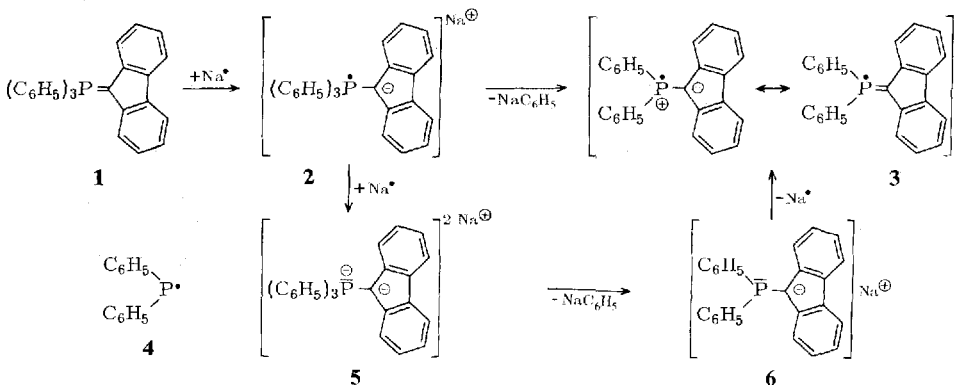
Tab. 2. Isolierte (*) oder gaschromatographisch nachgewiesene Reaktionsprodukte und Ausgangsverbindungen

Radikal. Reaktionslösung	Nachgewiesene Substanzen und Ausbeuten ^{a)}					
	ohne Vorbehand- lung ^{b)}		nach Zusatz von Wasser		nach Einleiten von Sauerstoff	
aus Fluorenyliden- triphenyl- phosphoran (1)	Benzol	72%	Benzol	70%	Benzol	77%
			Fluorenyldiphenyl- phosphin- oxid* (8)	64%	Diphenylphosphin- säure* (9)	87%
			Fluorenon*	5%	Fluorenon*	83%
aus <i>N</i> -Phenyltri- phenylphosphin- imin (10)	Benzol	58%	Benzol	55%	Benzol	61%
			Diphenylphosphin- säure* (9)	36%	Diphenylphosphin- säure- anilid* (15)	43%
			Diphenylphosphin- säure- anilid* (15)	14%	<i>N</i> -Phenyltriphenyl- phosphin- imin* (10)	40%
			Triphenylphos- phinoxid*	27%		
			<i>N</i> -Phenyltriphe- nylphosphin- imin* (10)	12%		
aus Diphenyl- sulfoxid	nicht unter- sucht		Benzol	8%	nicht untersucht	
			Diphenyldi- sulfid* (19)	25%		
			Biphenyl (Spuren)			

^{a)} Ausbeuten in % d. Th.; bei Benzol berechnet für die Abspaltung eines Phenylrestes vom Phosphoratom.

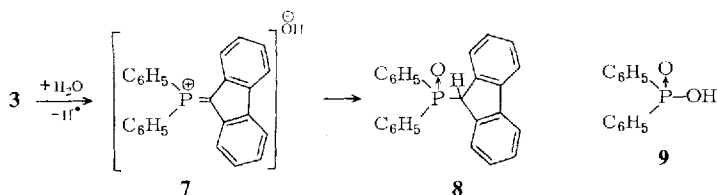
^{b)} Eine Probe der radikalischen Lösung wurde unter Stickstoff mit einer stickstoff-gespülten Hamilton-Spritze entnommen und sofort in den mit Helium betriebenen Gaschromatographen eingespritzt. Dabei blieb die Radikallösung, wie eine Verfärbung zeigte, nicht völlig unzersetzt.

c) Bei der Umsetzung von 1 mit Natrium-Dispersion im Molverhältnis 1:1 (statt 1:10), bei der das gleiche Radikal (ESR-Spektrum) entstand, konnte in dem mit Wasser oder Sauerstoff behandelten Reaktionsgemisch *Fluorenon* nur in Spuren nachgewiesen werden, was gegen eine ins Gewicht fallende Abspaltung des Fluorenylidenrestes vom Phosphoratom spricht.



Das somit anzunehmende Radikal **3** bildet sich vermutlich durch Abspaltung von Phenylnatrium aus dem radikalischen Mononatriumaddukt **2**. Denkbar wäre auch, daß das Dinatriumaddukt **5** durch Eliminierung von Phenylnatrium und eines Natriumatoms über die Zwischenstufe **6** in **3** übergeht. Auf die Anwesenheit von **5** in der radikalischen Lösung deutet das zu 1 : 1.5 ermittelte Verhältnis P/Na in dieser Lösung hin.

Das als Hydrolyseprodukt nachgewiesene Fluorenyldiphenylphosphinoxid (**8**) könnte aus dem hypothetischen Radikal **3** über die Zwischenstufe **7** entstanden sein.



Beim Vergleich der Produkte (Tab. 2), die einerseits bei der Behandlung der radikalischen Lösung mit Wasser und andererseits bei Sauerstoff-Einwirkung entstanden sind, erkennt man eine durch Sauerstoff bewirkte oxidative Abspaltung des Fluorenylidenrestes vom Phosphoratom. Der Mechanismus dieser zu Fluorenon und dem Natriumsalz der Diphenylphosphinsäure (**9**) führenden Oxidation ist noch unklar⁶⁾.

b) ESR-Spektrum der radikalischen Lösung

Die Analyse des Spektrums ergibt, daß ein Radikal mit nur 2 Phenylresten am P-Atom vorliegt: Es sind drei sich überlappende Hauptgruppen von Linien erkennbar. Da das Intensitätsverhältnis ihrer Zentrallinien (Linien 8, 26, 44) 1 : 2 : 1 beträgt, kann diese größte Aufspaltung (8.00 Gauss) nur von 2 Protonen herrühren. Da das Verhältnis der intensivsten Mittellinie (Linie 26) zur nächst intensiven Linie (Linie 22) 6 : 4 beträgt, können die Linien 8, 26 und 44 als die drei Mittellinien eines Quintupletts (Kopplungskonstante 1.75 Gauss) angesehen werden. Im Abstand von 0.44 Gauss zu diesen Quintuplett-Linien des zweiten Aufspaltungsschrittes liegen symmetrische Linien (z. B. 25, 27), deren Intensität sich zu der der Mittellinie wieder wie 4 : 6 verhält. Auch im dritten Aufspaltungsschritt muß also ein durch 4 äquivalente Protonen bedingtes Quintuplett vorliegen, dessen Aufspaltungskonstante sich zu der des ersten Quintupletts wie 1 : 4 verhält. Dies bedeutet, daß sich die Außenlinien der Quintupletts des dritten Aufspaltungsschrittes überlagern. Einige Linien zeigen nun recht deutlich eine weitere, wegen der geringen Aufspaltungskonstante von nur 0.125 Gauss nicht mehr vollständig aufgelöste Dublett-Aufspaltung, die dem Phosphor zugeschrieben werden muß.

Damit läßt sich eine schrittweise theoretische Rekonstruktion durchführen. Das Ergebnis ist, daß die Hyperfeinstruktur des Spektrums auf drei Sätze äquivalenter Protonen (2 H_A , 4 H_B , 4 H_C) und eine zusätzliche Aufspaltung durch Phosphor zurückzuführen ist. Die drei Protonensätze lassen sich aber nur für zwei Phenylreste vernünftig interpretieren: 2 H_A (Abstand 8.00 Gauss) sind mit den 2 *p*-Protonen, 4 H_B (Abstand 1.75 Gauss) vermutlich mit

⁶⁾ Fluorenylidentriphenylphosphoran selbst ist bei Raumtemp. beständig gegen Wasser und wäbr. Alkali. — Die Oxidation von Triphenylphosphoranen mit Sauerstoff führt zu Triphenylphosphinoxid und Alkenen: vgl. *H. J. Bestmann* und *O. Kratzer*, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963).

den 4 *o*-Protonen, 4 H_C (Abstand 0.44 Gauss) vermutlich mit den 4 *m*-Protonen identisch. Das Nichtauftreten einer Protonen-Hyperfeinstruktur des Fluorenylidenrestes könnte so gedeutet werden, daß infolge Spaltung einer weiteren PC-Bindung das Diphenylphosphin-Radikal **4** entstanden ist. Da aber die gefundenen Hydrolyse- und Oxidationsprodukte (Tab. 2) eine solche Struktur unwahrscheinlich machen (s. o.), ist zu vermuten, daß die negative Ladung so fest im Fluorenylidenrest fixiert ist, daß das ungepaarte π -Elektron dorthin praktisch nicht überwechseln kann.

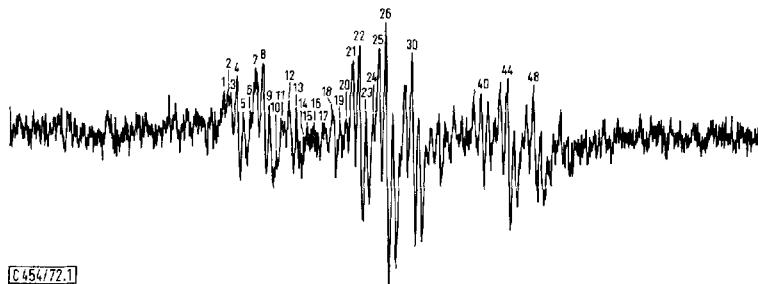


Abb. 1. ESR-Spektrum des aus Fluorenylidentriphenylphosphoran entstandenen Radikals in THF

2.2 *N*-Phenyltriphenylphosphinimin (PN-Doppelbindung)

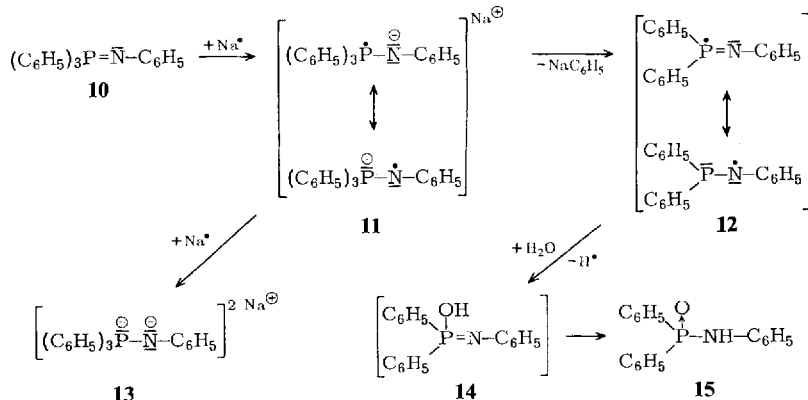
a) Reaktionen

Wesentlich rascher als **1** reagierte *N*-Phenyltriphenylphosphinimin (**10**) in THF bei 20°C mit Natrium-Dispersion. Unter Erwärmung entstand eine rotbraune Lösung, in der ESR-spektroskopisch ein in hoher Konzentration vorliegendes Phosphor-Stickstoff-Radikal und gaschromatographisch 50% Benzol (berechnet für die Abspaltung eines Phenylrestes) nachgewiesen wurde. Da es nicht gelang, von der radikalischen Lösung ein ESR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur zu erhalten, ist vorläufig nicht zu entscheiden, ob das anionische *N*-Phenyltriphenylphosphinimin-Radikal **11**, das neutrale *N*-Phenyltriphenylphosphinimin-Radikal **12** oder ein Gemisch beider vorliegt. Da keine entsprechenden Folgeprodukte gefunden wurden, ist eine starke Dimerisierung des nachgewiesenen Radikals unwahrscheinlich.

Die mit sauerstofffreiem Wasser oder trockenem Sauerstoff behandelte Radikallösung enthielt 55 bzw. 61% Benzol und jeweils etwas mehr als 50% an Diphenylphosphin-Derivaten (**9** und **15**; s. Tab. 2), berechnet für die Abspaltung eines Phenylrestes aus **10**. Außerdem wurden auch in der unbehandelten Radikallösung ca. 58% Benzol nachgewiesen. Wie beim Fluorenylidentriphenylphosphoran wurde also auch bei **10** durch das Natrium ein Phenylrest vom Phosphoratom abgespalten. Vermutlich handelt es sich dabei um den Schritt **11** → **12**. Die Phenylabspaltung könnte aber auch an dem hypothetischen Dinatrium-Addukt **13** erfolgt sein.

Die Bildung des im Hydrolysat in 27proz. Ausbeute nachgewiesenen Triphenylphosphinoxids sowie der Diphenylphosphin-Derivate **9** und **15** (s. Tab. 2) kann ausgehend von **11**, **12** oder **13** plausibel erklärt werden⁷⁾. Hier sei nur festgestellt, daß das Triphenylphosphinoxid nicht bei der Hydrolyse aus der Ausgangsverbindung **10**

⁷⁾ Vgl. G. Ruckelshauß, Dissertation Univ. Münster 1970.



entstanden sein kann, da **10** gegen Natronlauge beständig ist. Das ebenfalls aus dem Hydrolysat isolierte Diphenylphosphinsäure-anilid (**15**) entspricht strukturell dem oben erwähnten Hydrolyseprodukt **8** und ist vermutlich aus dem Radikal **12** über die Zwischenstufe **14** entstanden.

b) Deutung des ESR-Spektrums

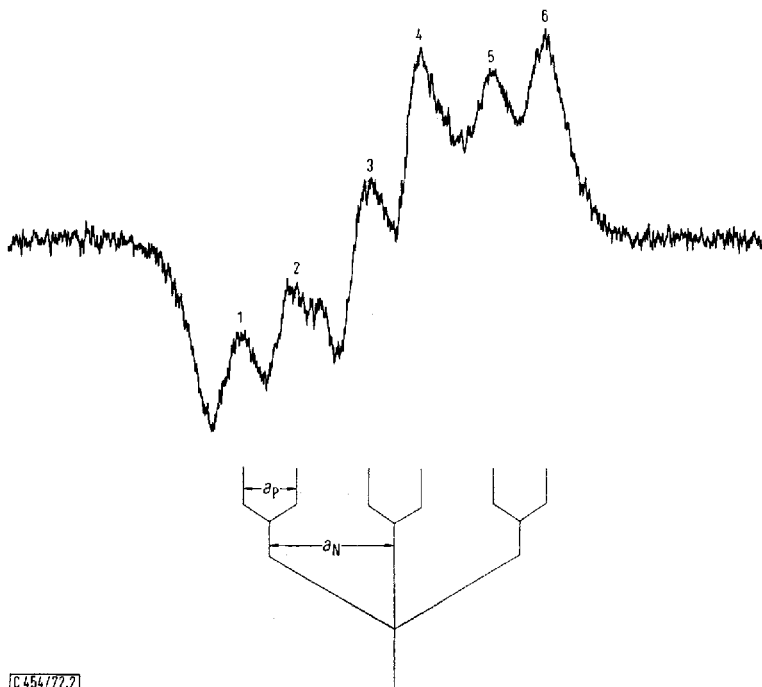


Abb. 2. ESR-Spektrum des aus *N*-Phenyltriphenylphosphinimin (**10**) in THF entstandenen Phosphor-Stickstoff-Radikals und schematische Rekonstruktion

Die beträchtliche Stufung des Spektrums der Abb. 2 und die relativ große Linienbreite zeigen eine nur teilweise Auflösung an. Die 6 einwandfrei identifizierbaren Linien sind daher sehr wahrscheinlich Hauptlinien. Wegen der Intensitätsverhältnisse sind sie mit Sicherheit nicht auf 5 Protonen zurückzuführen, sondern ausschließlich auf die beiden magnetischen Kerne des Stickstoffs ($I = 1$) und Phosphors ($I = 1/2$). Ein ^{14}N -Kern gibt Anlaß zu einem [1:1]-Triplet, ein ^{31}P -Kern zu einem [1:1]-Dublett. Demnach ist ein [1:1:1:1:1:1]-Sextett zu erwarten. Dies entspricht dem experimentellen Befund, wenn man annimmt, daß die beiden mittleren Linien durch Protonen-Hyperfeinstruktur, über die wegen schlechter Auflösung keine Aussage gemacht werden kann, deutlich verstärkt sind. Der jeweils gleiche Abstand der Linien 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 von ca. 3.7 Gauss (a_{P} in Abb. 2) kann nur die Kopplungskonstante des Phosphors, der Abstand der Linien 2 und 4 bzw. 4 und 6 von ca. 8.3 Gauss (entspricht a_{N} in Abb. 2) die Kopplungskonstante des Stickstoffs sein. Aufgrund dieser Ergebnisse hält sich das ungesättigte Elektron hauptsächlich am N- und P-Atom des Radikals auf. Die Frage, ob es sich dabei um das anionische Radikal **11** oder um das Neutralradikal **12** handelt, kann nur anhand eines hochaufgelösten ESR-Spektrums entschieden werden.

3. Diphenylsulfoxid und Natrium-Dispersion (SO-Doppelbindung)

Hein und Hecker⁴⁾ erhielten bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Sulfoxide tieffarbige Lösungen, die sich bei Einwirkung von Wasser oder Sauerstoff spontan entfärbten. Gerdil und Lucken⁸⁾ konnten in der durch Einwirkung von Kalium auf Diphenylsulfoxid in 1,2-Dimethoxyäthan entstandenen tiefroten Lösung ESR-spektroskopisch keine Radikale nachweisen.

Wir erhielten unter etwas anderen Bedingungen eine radikalische Lösung: Zwei-stündiges Schütteln von Diphenylsulfoxid mit Natrium-Dispersion (Molverhältnis 1 : 9) in 1,2-Dimethoxyäthan bei Raumtemp. ergab eine nicht radikalische rotorangefarbene Lösung, die vermutlich das Dinatriumaddukt **17** enthielt, da darin das S/Na-Verhältnis zu ca. 1 : 2 (gef. 1 : 1.8) ermittelt wurde. Sie färbte sich bei weiterem 24stdg. Schütteln mit Natrium-Dispersion oder Stehenlassen dunkelgrün und wurde stark radikalisch, wobei das S/Na-Verhältnis auf 1 : 0.25 (Abnahme des Na-Gehalts) anstieg. Die mit 1,2-Dimethoxyäthan verdünnte Lösung ergab ein gut aufgelöstes 9-Linien-ESR-Spektrum (Abb. 3), das mit der Struktur des hypothetischen radikalischen Mononatrium-Addukts **16** (Kernspinquantenzahl des Schwefels $I = 0$) gut vereinbar ist. Möglicherweise wurde **17** durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Ätherspaltung) partiell entmetalliert. Hiergegen spricht allerdings, daß durch dosierte Zugabe von Diphenylsulfoxid oder Äthanol zur oben erwähnten orangefarbenen Lösung keine radikalische Lösung darstellbar war. Zur Klärung der Struktur des in hoher Konzentration aus Diphenylsulfoxid entstandenen Radikals bedarf es daher weiterer Untersuchungen.

Auch bei der Einwirkung von Natrium-Dispersion auf Diphenylsulfoxid dürfte ein Phenylrest abgespalten worden sein. In der mit Wasser hydrolysierten dunkelgrünen radikalischen Lösung konnten nämlich 25% Diphenyldisulfid (**19**) sowie 8% Benzol (berechnet für die Abspaltung eines Phenylrestes von Diphenylsulfoxid) nachgewiesen werden. Vermutlich wird das Dinatriumaddukt **17** unter Eliminierung von Phenylnatrium teilweise zum Natriumsalz **18** der Benzolsulfensäure abgebaut, das dann bei

⁸⁾ R. Gerdil und E. A. C. Lucken, Proc. Chem. Soc. (London) **1963**, 144.

der Hydrolyse, wie beschrieben⁹⁾, in das gefundene Diphenyldisulfid übergeht. **18** könnte aber auch durch Abspaltung eines Phenylradikals aus **16** entstehen; das im Hydrolysat in Spuren nachgewiesene Biphenyl mag auf diese Reaktion zurückgehen.

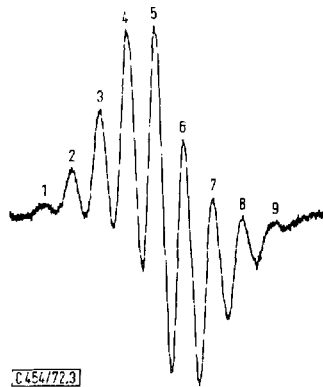
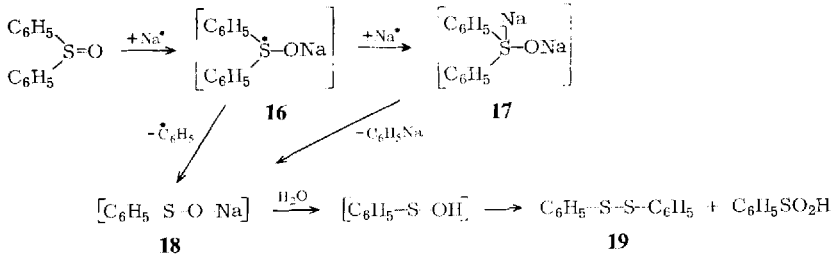


Abb. 3. ESR-Spektrum des bei der Umsetzung von Diphenylsulfoxid mit Natrium-Dispersion in 1,2-Dimethoxyäthan entstandenen Radikals

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

4. Allgemeines

a) *Trocknen von Substanzen, Lösungsmitteln und Apparaturen*: Feste Ausgangssubstanzen wurden mehrere Stunden i. Vak. bei 35–100°C in der Trockenpistole getrocknet. Lösungsmittel wurden zunächst wie üblich mit Natrium getrocknet, dann über frischem Natrium unter Rückfluß gekocht, unter sauerstofffreiem Stickstoff in eine Lösung von 4-Phenylbenzophenon-kalium¹⁰⁾ (im entsprechenden Lösungsmittel) und dann aus dieser Lösung unter Stickstoff direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. Die zur Radikalbildung verwendeten Glasapparaturen wurden nach Trocknen im Trockenschrank evakuiert und mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners abgefächelt. Danach wurden sie noch heiß mit Stickstoff gefüllt und auf Raumtemp. gekühlt.

⁹⁾ A. Schönberg und A. Stephenson, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 250 (1933).

¹⁰⁾ Vgl. Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 1/2, S. 338, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

b) *Schutzgas*: Da Sauerstoff die Lebensdauer der meisten Radikale herabsetzt und die ESR-Spektroskopie durch Linienverbreiterung stört, wurde als Schutzgas verwendeter Reinst-Flaschenstickstoff (5 ppm O₂) zusätzlich mit einem Kupferkatalysator (BTS-Katalysator der Fa. BASF, Ludwigshafen/Rh.) gereinigt. Der Sauerstoffgehalt betrug dann noch 0.1 ppm.

c) *Reaktionsapparaturen*: Für Umsetzungen, die lediglich ESR-spektroskopisch ausgewertet werden sollten, diente das beschriebene¹⁾ modifizierte Schlenkrohr mit seitlich angeschmolzenen Meßröhrchen. Das Filtrieren erfolgte durch Aufgießen des Reaktionsgemisches auf die Fritte und Abkühlen des Meßröhrchens mit flüssigem Stickstoff. Anschließend wurde das gekühlte Meßröhrchen durch Abschmelzen vom Reaktionsgefäß getrennt und zur ESR-Messung verwendet.

Für präparative Umsetzungen wurden 300-ml-Schlenkrohre verwendet. Bei Filtrationen wurden zwei Schlenkrohre über ein Zwischenstück, bestehend aus einer G 4-Glasfritte zwischen zwei NS 19-Kernschliffen, verbunden.

d) *Umsetzungen der organischen Verbindungen mit Alkalimetall (Standard-Verfahren)*: Das Lösungsmittel wurde jeweils frisch in das trocken- und sauerstofffreie Reaktionsgefäß destilliert, unter Stickstoff eine abgewogene und getrocknete Menge der Ausgangsverbindung rasch eingebracht und durch magnetisches Rühren, soweit möglich, in Lösung gebracht. Anschließend wurde die mit einer graduerten Glaskolbenpipette abgemessene Menge des Alkalimetalls⁵⁾ zugegeben und bei Raumtemp. die in Tab. 1 angegebene Zeit magnetisch gerührt. Dann wurde unter Stickstoff filtriert.

5. Einzelne Umsetzungen

5.1 Radikalische Lösung aus Fluorenylidetriphenylphosphoran (1)

a) *Hydrolyse mit Wasser*: Eine nach 4.d) aus 2.55 g (6 mmol) des Phosphorans dargestellte filtrierte radikalische Lösung (vgl. Tab. 1) wurde mit 20 ml Wasser versetzt, wobei die Lösung hellgelb wurde und sich 1.0 g farblose Kristalle abschieden, die abfiltriert wurden. Sie wurden mit weiteren 0.9 g Kristallen, die aus dem Filtrat isoliert werden konnten, vereinigt. Durch Säulenchromatographie dieser Fraktion (200 g Al₂O₃ nach Brockmann, Akt.-Stufe II—III; Elution nacheinander mit Benzol, Benzol/Chloroform-Gemischen, Chloroform) wurden neben 14% Fluorenol (Vergleich mit authent. Substanz) 1.40 g (64%) farblose Kristalle vom konst. Schmp. 221—222°C isoliert, die als Fluorenyldiphenylphosphinoxid (8) identifiziert wurden.

IR (KBr): 1023 (Phenylsubstituenten am Phosphor), 1111, 1096 und 723 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ 2.70 (18 Protonen; m, sehr breit; arom. H); 4.91 (1 Proton; d, Verhältnis 1 : 1; J = 24 Hz durch ³¹P/¹H-Spin-Spin-Kopplung). — MS: m/e 366 (M⁺, 15%), 201((C₆H₅)₂PO⁺, 100%), 165 (C₁₃H₉⁺ = Fluorenylkation, 17%).

C₂₅H₁₉PO (366.4) Ber. C 81.95 H 5.23 O 4.37 P 8.46

Gcf. C 82.28 H 5.37 O 3.86 P 8.60

Mol.-Masse 365 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

Die Ausgangssubstanz konnte im Hydrolysegemisch nicht nachgewiesen werden.

b) Oxidation mit Sauerstoff

Beim Einleiten von trockenem Sauerstoff verfärbte sich die aus 2.55 g (6 mmol) des Phosphorans erhaltene filtrierte radikalische Lösung zunächst dunkelbraun, dann hellbraun und schied nach 1 stdg. Einleiten schließlich einen gelben Niederschlag ab (1.25 g; 87%), der als Natriumsalz der Diphenylphosphinsäure (9) identifiziert wurde (Misch-Schmp. der freien Säure mit authent. Substanz, IR). Im Filtrat wurde gaschromatographisch Benzol und durch Isolierung Fluorenol nachgewiesen. Ausbeuten: Tab. 2.

5.2 Radikalische Lösung aus *N*-Phenyltriphenylphosphinimin (**10**)

a) *Hydrolyse mit Wasser*: Die nach 4.d) aus 5.30 g (15 mmol) des Phosphinimins **10** gewonnene radikalische THF-Lösung erwärmte sich bei Zugabe von 2 Moläquivalenten Wasser (bezogen auf eingesetztes *N*-Phenyltriphenylphosphinimin). Die Farbe schlug augenblicklich von Rotbraun nach Orange um. Beim Destillieren des Hydrolysats wurde Benzol (gaschromatographisch bestimmt) enthaltendes THF und ein brauner Rückstand gewonnen. Beim Digerieren dieses Rückstandes mit Aceton hinterblieben 1.31 g Natriumsalz der Diphenylphosphinsäure **9** (36%) (identifiziert durch Misch-Schmp. der freien Säure mit einer authent. Substanz sowie durch das IR-Spektrum). Die in Aceton löslichen Anteile wurden säulenchromatographisch (Al_2O_3 nach Brockmann, Akt.-Stufe II–III) getrennt. Durch Elution nacheinander mit Benzol, Benzol/Chloroform sowie Chloroform wurden *N*-Phenyltriphenylphosphinimin, Triphenylphosphinoxid und Diphenylphosphinsäureanilid erhalten. Alle Substanzen wurden durch direkten Vergleich mit authent. Vergleichssubstanzen identifiziert. Ausbeuten: Tab. 2.

b) *Oxidation mit Sauerstoff*: Auch beim Einleiten von trockenem Sauerstoff erwärmte sich die radikalische Lösung stark. Nach Abklingen der Reaktion wurde die dunkelrote Reaktionslösung destilliert. Man erhielt Benzol (gaschromatographisch bestimmt) enthaltendes THF und einen braunen, teilweise kristallinen Rückstand. Beim Eluieren dieses Rückstandes mit Äther hinterblieb Diphenylphosphinsäureanilid (Misch-Schmp.). Aus dem Eluat wurde unverändertes **10** isoliert. Ausbeuten: Tab. 2.

5.3 Hydrolyse der radikalischen Lösung aus Diphenylsulfoxid

Bei Zugabe von wenig Wasser entfärbte sich die aus 0.99 g (4.9 mmol) Diphenylsulfoxid nach 4.d) erhaltene tiefgrüne 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Abpressen des teilweise kristallinen Rückstandes (in dem gaschromatographisch Spuren von Biphenyl nachgewiesen werden konnten) auf Ton und Umkristallisieren aus Äthanol ergab 90 mg (25%) reines Diphenyldisulfid (Vergleich mit authent. Substanz).

6. Analytische Methoden

ESR: Varian V 4500 mit statischem Magnetfeld von 3500 Oersted. IR: Infracord 137 (Perkin-Elmer), ^1H -NMR-Spektren: Varian A 56/60 (TMS-Signal τ 10). MS: Varian MAT SM 1-B (Ionisierungspotential 70 eV, Temp. der Ionenquelle 180°C).

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme (Perkin-Elmer-Fraktometer F 7, Säule Silicongummi SE 52) erfolgte nach der „100%-Methode“¹¹⁾.

¹¹⁾ Vgl. R. Kaiser, „Chromatographie in der Gasphase“, Bd. 4, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965.