

- [15] L. MAIER, *Helv.* **46**, 2667 (1963); R. BURGADA, G. MARTIN & G. MAVEL, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2154.
- [16] J. R. VAN WAZER & L. MAIER, 142nd ACS. Meeting in Atlantic City, N. J., Sept. 1962, Abstract of Papers Seite 25 T, und *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 811 (1964).
- [17] K. WEYER, Dissertation TH Aachen, 1956.
- [18] L. I. SACHARKIN & O. J. OCHLOBRYSTIN, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **176**, 236 (1957); *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Abt. chem. Wiss.* **1958**, 1006.

239. Organische Phosphorverbindungen XVI. Reduktion von Phosphinsulfiden zu den entsprechenden dreiwertigen Phosphorverbindungen [1]¹⁾

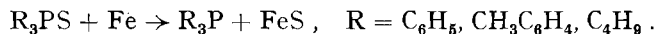
von Ludwig Maier

(6. X. 64)

Tertiäre Phosphinsulfide sind nach neuen Methoden leicht aus Phosphorthiochlorid und aluminiumorganischen Verbindungen [2] oder noch einfacher nach einer abgewandelten FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aus Phosphorthiochlorid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumtrichlorid [3] [4] darstellbar²⁾. Da tertiäre Phosphine weit grössere Bedeutung besitzen als tertiäre Phosphinsulfide, z. B. als Komplexbildner oder als Ausgangsprodukte in der WITTIG-Synthese [5]³⁾, wurde versucht, letztere durch Reduktion in erstere zu verwandeln.

Tertiäre Phosphinsulfide wurden schon früher zu den entsprechenden tertiären Phosphinen reduziert [4] [5, Seite 97]. Die bisher hierfür verwendeten Reduktionsmittel wie NaH, LiAlH₄, RANEY-Nickel, Natrium und Tributylphosphine [4] [5] sind aber bei Anwendung in grossem Maßstab nicht wirtschaftlich.

Auf der Suche nach einem leicht zugänglichen billigen Reduktionsmittel fanden wir, dass sich hierfür Eisenpulver vorzüglich eignet. (Aktivkohle reduzierte Triphenylphosphinsulfid bei 320° nicht zum Triphenylphosphin).



Man erhitzt einfach eine Mischung von tertiärem Phosphinsulfid mit etwas Überschuss an Eisenpulver $\frac{1}{2}$ bis 3 Std. auf 280 bis 350° und isoliert dann das tertiäre Phosphin entweder durch Destillation oder Extraktion. Die Reduktion verläuft fast quantitativ.

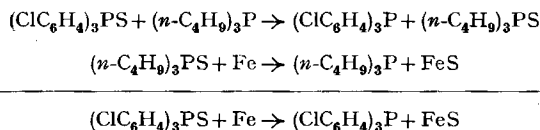
Besitzt das tertiäre Phosphinsulfid eine reaktive Gruppe, die ebenfalls mit Eisen reagiert, wie z. B. Tris-chlorphenyl-phosphinsulfid, so ist Eisenpulver zur Reduktion nicht anwendbar. Diese Verbindungen können jedoch mit hoher Ausbeute mit Tributylphosphin zu den entsprechenden tertiären Phosphinen reduziert werden. Da

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2139.

²⁾ Ref. [4] gibt eine Übersicht über die Darstellungsmethoden von primären, sekundären und tertiären Phosphinsulfiden.

³⁾ Ref. [5] gibt eine Übersicht über Darstellung, Eigenschaften und Anwendung von Phosphinen.

Tributylphosphinsulfid andererseits wieder mit Eisenpulver reduzierbar ist, ergibt sich folgender Kreisprozess:



Wie früher schon durch einige Beispiele gezeigt wurde, lassen sich auch Thiophosphonsäuredihalogenide und Thiophosphonsäurehalogenide mit Tributylphosphin in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden dreiwertigen Phosphorverbindungen reduzieren [6]. Weitere Beispiele dieser Reduktion sind in nachstehender Tabelle angegeben. Auch hierfür lässt sich der oben geschilderte Kreisprozess durchführen, so dass letzten Endes die Reduktion mit Eisenpulver ausführbar ist.

Physikalische Eigenschaften der Alkylhalogenphosphine, dargestellt durch Reduktion der entsprechenden Thioverbindung mit Tributylphosphin

Type	R	R'	X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	d_4^{25}	n_D^{20}	Ausbeute (in %)	^{31}P chem. Versch. in ppm (85-proz. H_3PO_4 als Ref.)
RPX ₂	CH ₃		Cl	80,5–82/729		1,3039	1,4960	91,7	– 192,0
	C ₂ H ₅		Cl	111–112/722		1,2627	1,4943	86,3	– 196,3
RR'PX	CH ₃	CH ₃	Cl	73–74/749	0	1,2281		60	– 96
	CH ₃	CH ₃	Br	100–105/720	93–95			75,8	– 90,5 ± 0,2*)
	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	100–103/720				68,5	– 105,2
	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	128–129/720				70	– 98,5
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	129–131/721		0,9842	1,4772	72,2	– 119

*) gelöst in CH₂Cl₂.

Sekundäre Phosphinsulfide, die thermisch nicht besonders stabil sind [4] [7], zersetzen sich bei den hohen Temperaturen, die bei der Reduktion mit Eisenpulver notwendig sind. So wurde beispielsweise bei einem Versuch, Diphenylphosphinsulfid mit Eisenpulver zu reduzieren, Triphenylphosphin und nicht Diphenylphosphin isoliert:



Dagegen konnte Tributylphosphin hierfür wieder mit Vorteil angewandt werden. So wurde z. B. aus Di-isobutyl-phosphinsulfid Di-isobutylphosphin in 87,5-proz. Ausbeute erhalten.

Es sei noch erwähnt, dass sich Triphenylphosphinoxid mit Eisenpulver nicht zum Triphenylphosphin reduzieren liess. Um auch aus den Oxiden die entsprechenden tertiären Phosphine zu erhalten, muss man diese zuerst durch Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid [8] in die entsprechenden Sulfide verwandeln.

Ich danke Herrn H. PFISTER für die experimentelle Mitarbeit und H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren.

Experimenteller Teil⁴⁾

1. $(C_6H_5)_3P$ aus $(C_6H_5)_3PS$. Ein Gemisch aus 14,7 g (0,05 Mol) $(C_6H_5)_3PS$ und 4 g (0,071 Mol) Eisenpulver wird 1 Std. auf 370° erwärmt (bei 200° trat keine Reduktion ein). Die anschließende Destillation ergibt 12,5 g (95,2%) $(C_6H_5)_3P$ vom Sdp. 165°/0,05 Torr und Smp. 79–81° (Lit. [9]: Smp. 79°). Das IR.-Spektrum war mit dem einer authentischen Probe identisch.

2. $(p-CH_3C_6H_4)_3P$ aus $(p-CH_3C_6H_4)_3PS$. 11,4 g (0,034 Mol) $(p-CH_3C_6H_4)_3PS$ und 2,5 g (0,044 Mol) Eisenpulver werden 2 Std. auf 360° erwärmt. Dann wird das Gemisch mit Alkohol extrahiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man 7,5 g (72,5%) $(p-CH_3C_6H_4)_3P$; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, Smp. 142–144° (Lit. [9]: Smp. 146°).

$C_{21}H_{21}P$ (304,36) Ber. C 82,87 H 7,00% Gef. C 82,54 H 7,10%

3. $(n-C_4H_9)_3P$ aus $(n-C_4H_9)_3PS$. 23,5 g (0,1 Mol) $(n-C_4H_9)_3PS$ und 7 g (0,125 Mol) Eisenpulver werden zum Rückfluss erhitzt. Die anfänglich bei 290° liegende Temperatur fällt im Laufe von 1/2 Std. auf 268° und nach einer weiteren 1/2 Std. auf 264°. Bei der Destillation wird eine Fraktion erhalten, die zwischen 100 und 178°/8,5 Torr übergeht, aber noch $(n-C_4H_9)_3PS$ enthält. Deshalb wird das Destillat nochmals mit 5 g (0,089 Mol) Eisenpulver im Ölbad auf 260–280° erwärmt, wobei Tributylphosphin laufend abdestilliert. Nochmalige Destillation dieses Destillates ergibt 17,2 g (85,3%) $(n-C_4H_9)_3P$ vom Sdp. 109°/8 Torr (Lit. [5, Seite 117]: Sdp. 109–110°/10 Torr).

4. $(o-, p-ClC_6H_4)_3P$ aus $(o-, p-ClC_6H_4)_3PS$. 21 g (0,053 Mol) $(ClC_6H_4)_3PS$ und 12 g (0,059 Mol) $(C_4H_9)_3P$ werden 2 Std. zum Rückfluss erhitzt. Die Destillation liefert 12 g (97,5%) $(C_4H_9)_3PS$ und 8,8 g $(o-, p-ClC_6H_4)_3P$, Sdp. 192–200°/0,03–0,05 Torr, Smp. 89–185° (hauptsächlich *ortho*; ³¹P chem. Versch. +9,2 ppm), und 4,0 g $(o-, p-ClC_6H_4)_3P$, Sdp. 202–234°/0,03–0,1 Torr (Zers.), Smp. 77–89° (hauptsächlich *para*; ³¹P chem. Versch. +9,2 ppm).

5. $(C_6H_5)_3P$ aus $(C_6H_5)_2P(S)H$. 10,9 g (0,05 Mol) $(C_6H_5)_2P(S)H$ und 5 g (0,09 Mol) Eisenpulver werden bis auf 370° erwärmt. Es wird kein Destillat erhalten, und es tritt Geruch nach H₂S auf. Extraktion des Rückstandes mit Acetonitril ergibt $(C_6H_5)_3P$ vom Smp. 78–81°.

6. $(i-C_4H_9)_2PH$ aus $(i-C_4H_9)_2P(S)H$. 9 g (0,05 Mol) $(i-C_4H_9)_2P(S)H$ und 11 g (0,05 Mol) $(C_4H_9)_3P$ werden erhitzt. Bei 198° tritt Reaktion ein. Bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur im Sumpf bis auf 270°. Destillation ergibt 6,4 g (87,5%) $(i-C_4H_9)_2PH$ vom Sdp. 166–173° (Lit. [5, Seite 56]: Sdp. 169–171,8°); ³¹P-chem. Versch. +85,1 ppm (Kopplungskonst. J_{P-H} 194 cps; Lit. [10] +83 ppm).

7. Reduktion von Thiophosphonsäuredihalogeniden und Thiophosphinsäurehalogeniden mit Tributylphosphin. Die entsprechende Thiophosphorverbindung wird in einer Stickstoffatmosphäre mit Tributylphosphin (etwa 5 Molprozent Überschuss) erhitzt, bis Reduktion einsetzt (100 bis 150°). Das sich bildende Halogenphosphin wird laufend abdestilliert. Nochmalige Destillation ergibt die reinen Produkte, deren Kennzahlen und Ausbeuten in der Tabelle zusammengefasst sind.

SUMMARY

The reduction of $(C_6H_5)_3PS$, $(p-CH_3C_6H_4)_3PS$ and $(n-C_4H_9)_3PS$ with iron powder to the corresponding tertiary phosphines is described. Reduction of $(o-, p-ClC_6H_4)_3PS$, $(i-C_4H_9)_2P(S)H$, thiophosphonic as well as thiophosphinic halides with tributylphosphine to the corresponding trivalent phosphorus compounds is also reported.

MONSANTO RESEARCH SA., 8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

[1] XV. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* 47, 2129 (1964).

[2] L. MAIER, *Helv.* 47, 27 (1964).

[3] L. MAIER, *Helv.* 47, 120 (1964).

[4] L. MAIER, Preparation and Properties of Primary and Secondary Phosphine Sulfides, their Thioacids and Thioanhydrides, and Tertiary Phosphine Sulfides, in *Projects in Phosphorus Chemistry*, M. GRAYSON & E. J. GRIFFITH ed., Interscience Publishers Inc., im Druck.

⁴⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, durchgeführt.

- [5] L. MAIER, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphine, in Progress in Inorganic Chemistry, ed., F. A. COTTON, Interscience Publishers Inc., New York 1963, Vol. 5, Seite 27.
- [6] H. E. ULMER, L. D. C. GROENWEGHE & L. MAIER, J. inorg. nuclear Chemistry 20, 82 (1961), und L. MAIER, Helv. 46, 2026 (1963).
- [7] G. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 (1960); J. org. Chemistry 27, 2198 (1962).
- [8] L. HORNER, P. BECK & H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).
- [9] G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, Seite 32.
- [10] W. A. HENDERSON JR. & S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 5794 (1960).

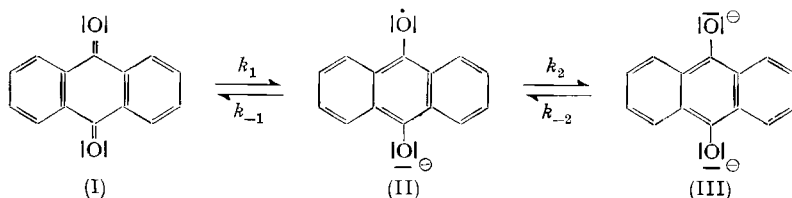
240. Über die Redox-Eigenschaften von Hydroxyanthrachinonsulfonsäuren¹⁾

von A. D. Broadbent und Hch. Zollinger

(8. X. 64)

1. *Problemstellung.* Die technische Bedeutung der Anthrachinon-Verbindungen (I) (Küpenfarbstoffe, Herstellung von Wasserstoffsuperoxid, Sensibilisatoren für photochemische Reaktionen usw.) beruht auf ihrer Fähigkeit, *reversible* Reduktionen zu Anthrahydrochinonen eingehen zu können.

Aus den bisherigen Untersuchungen [2-4]²⁾ über diese Reduktionsreaktionen geht hervor, dass offenbar stets Anthrasemichinone (II) als Zwischenprodukte gebildet werden. Über die Eigenschaften der Anthrasemichinone weiss man jedoch noch sehr wenig.



Falls die Reduktion allgemein über diese Zwischenstufe zu den Anthrahydrochinonen (III) führt, muss die Konzentration des Semichinons kinetisch kontrolliert sein; seine Stabilität ist von den entsprechenden Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten (k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2}) abhängig. In den Untersuchungen früherer Bearbeiter [2-4] ist die Kinetik der Radikalbildung nicht gemessen worden. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung und von Arbeiten, die noch nicht abgeschlossen sind, besteht darin, die Kinetik und den Mechanismus der Reduktion solcher wasserlöslicher Anthrachinonderivate zu untersuchen, die sich auf Grund der Stellung von Substituenten am Anthrachinonkern bezüglich Stabilität der Zwischenstufen *stark* unterscheiden.

Im folgenden beschreiben wir die Messung der Redox-Eigenschaften von 1-Hydroxyanthrachinon-4-sulfonsäure (1,4-AQ) bzw. 2-Hydroxyanthrachinon-7-sulfon-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Auszug aus [1]²⁾.

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 2145.