

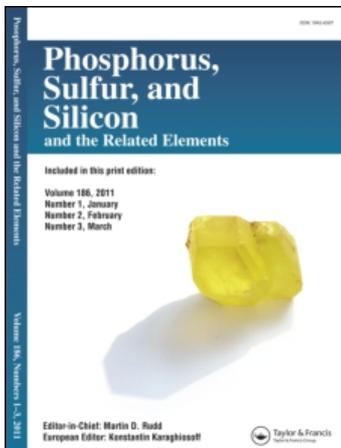
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 89<sup>1</sup>

Leopold Horner<sup>a</sup>; Manfred Jordan<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Deutschland <sup>b</sup> Auszug aus der Dissertation M. Jordan, Univ. Mainz,

**To cite this Article** Horner, Leopold and Jordan, Manfred(1980) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 89', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 209 – 214

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648008078191

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078191>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 89<sup>1</sup>

## Quartäre Phosphoniumsalze mit Heteroatomen am Phosphor Herstellung, Eigenschaften und Elektroreduktive Spaltung

LEOPOLD HORNER† und MANFRED JORDAN<sup>2</sup>

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
Johann Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz, Deutschland*

(Received September 19, 1979)

Von 35 quartären Phosphoniumsalzen mit einem oder mehreren Heteroatomen am Phosphoniumzentrum werden die Halbstufenpotentiale und von neun Phosphoniumsalzen die bei der Elektroreduktion entstehenden Spaltprodukte bestimmt. Der Einfluß P-ständiger und mit den Heteroatomen verknüpfter Liganden auf das Halbstufenpotential und den Spaltungsverlauf wird diskutiert. Es wird erörtert, ob aus dem Spaltungsmuster der bei der Elektroreduktion abgelösten Liganden Rückschlüsse auf deren Stabilität als Radikale gezogen werden können.

The half-wave potential of 35 quaternary phosphonium salts with one or more hetero-atoms attached to phosphorus are reported, and the fission products determined for the electroreduction of nine phosphonium salts. The influence of the ligands attached to phosphorus by hetero-atoms on both the half-wave potential and the course of the fission reaction is discussed. The order of precedence in the cleavage of the ligands at phosphorus is examined to determine whether a meaningful, qualitative order of stability for the corresponding ligands as free radicals can be deduced.

Die elektroreduktive Spaltung von quartären Phosphoniumsalzen zu tertiären Phosphinen, 1961 erstmalig in unserem Arbeitskreis gefunden, zeichnet sich durch hohe Ausbeuten und durch Erhaltung der Konfiguration am Phosphorzentrum aus.<sup>3</sup> Wichtigstes Ergebnis dieser Beobachtung war die erstmalige Darstellung ringfreier optisch aktiver tertiärer Phosphine durch kathodische Spaltung optisch aktiver quartärer Phosphoniumsalze mit guten Abgangsgruppen.<sup>4</sup>

Über den Spaltungsverlauf und die Stereochemie der elektroreduktiven Spaltung quartärer Phosphoniumsalzen mit Heteroatomen (OR, NR<sub>2</sub>, SR) am Phosphoniumzentrum war bisher so gut wie nichts bekannt. Hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

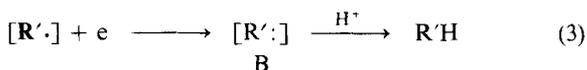
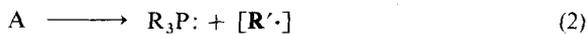
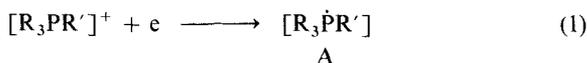
### DER REAKTIONSVORLAUF

Bei der kathodischen Spaltung quartärer Phosphoniumsalze werden zwei Elektronen und ein

Proton verbraucht:



Der Mechanismus dieser Mehrstufenreaktion ist auch heute noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Wir nehmen an, daß das quartäre Phosphoniumion auch in protischen Lösungsmitteln in der elektrochemischen Doppelschicht zunächst ein Elektron aufnimmt und daß das dort gebildete Phosphoranylradikal A unter Erhaltung der Konfiguration spontan den als Radikal stabilsten Liganden abstößt, der, in die elektrochemische Doppelschicht eingebettet, ein weiteres Elektron aufnimmt. Das als Zwischenprodukt gebildete Anion B stabilisiert sich durch Aufnahme eines Protons.



Ob hierbei das Phosphoranylradikal A zunächst eine trigonale Bipyramide mit einem Elektron als "Ligand" ausbildet und dann zerfällt und ob A

† Herrn Prof. Dr. Matthias Seefelder, in Anerkennung seiner hohen Verdienste für die erfolgreiche Leitung eines Weltunternehmens mit allen guten Wünschen für die Zukunft zum 60. Geburtstag gewidmet.

Pseudorotation zeigt oder ob A an Elektronenübertragungsreaktionen unbekannter Art beteiligt ist, ist z.Z. noch unbekannt.

### HALBSTUFENPOTENTIALE UND PRÄPARATIVE ELEKTROREDUKTIONEN

Die in Tabelle I zusammengestellten Phosphoniumsalze werden synthetisiert und ihre Halbstufenpotentiale bestimmt.

Folgende Phosphoniumsalze mit einer Mercaptoethylgruppe als Ligand wurden in die Untersuchung einbezogen:



Wenn die Vorstellung richtig ist, daß der Elektroprozess über die Stufen (1) bis (3) verläuft, dann darf man annehmen, daß die Reaktion (1), d.h. die Überführung des Phosphoniumions in das Phosphoranylradikal A potential-bestimmend ist, da die Radikale [R·] das zweite Elektron im Sinne der Reaktionsfolge (3) sicher bei positiveren Potentialen aufnehmen.

Zur Prüfung des zweiten Postulats: Austritt des als Radikal stabilsten Liganden im Sinne der Reaktionsfolge (2) haben wir von den Phosphoniumsalzen **1**, **25**, **26**, **28**, **30**, **32**, **35**, **36** und **37** die Zerfallsprodukte präparativ bestimmt (Tabelle II).

### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In Tabelle II sind die bei der Elektroreduktion von neun quartären Salzen gebildeten Spaltprodukte zusammengestellt. Unter Einbeziehung der in Tabelle I niedergelegten Potentiale erhält man gleichzeitig eine gewisse Vorstellung über die im Kathodenbereich ablaufenden Vorgänge sowie über die Abgangsbereitschaft der am Phosphor gebundenen Liganden. Ganz allgemein gilt: je positiver das Potential liegt, umso größer ist die Aufnahmebereitschaft des Phosphoniumzentrums für ein Elektron im Sinne der Reaktionsstufe (1). Dabei bestimmt jeder Ligand durch Ausbildung elektronischer Wechselwirkungen mit dem Zentralatom die Lage des experimentell gefundenen Halbstufenpotentials mit. So zeigt ein Vergleich der Halbstufenpotentiale der Verbindungen **1-4**, daß unterschiedliche aliphatische Reste am Stickstoff

TABELLE I

Verfahren A, B und C zur Herstellung der heterosubstituierten Phosphoniumbromide **1** bis **34**

		Ausb. (%)	Schmp.	$E_{1/2}$
A. Triphenyl-dialkylamido-phosphoniumsalze				
<b>1</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NMe}_2$	A quant.	182-183	-1.85
<b>2</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NEt}_2$	A 63	174-176	-1.86
<b>3</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{N}(\text{CH}_2)_4$	A 78	215	-1.87
<b>4</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{N}(\text{CH}_2)_5$	A 71	195-198	-1.87
<b>5</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NMePh}$	B 93	157	-1.70
B. Benzyl-diphenyl-dialkylamido-phosphoniumsalze				
<b>6</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{NMe}_2$	C quant.	241	-1.98
<b>7</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{NMeEt}$	B	198-202	-1.95
<b>8</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{NEt}_2$	C 81	236-238	-1.96
<b>9</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{NEtProp}$	B	228-230	-1.97
<b>10</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{N}(\text{Bu})_2$	C 68	213-215	-1.97
<b>11</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{N}(i\text{-Prop})_2$	C 78	236-239	-1.96
<b>12</b>	$\text{Ph}_2\text{BzP}^+\text{N}(\text{CH}_2)_4$	C 73	245-247	-1.97

TABELLE I (Fortsetzung)

		Ausb. (%)	Schmp.	$E_{1/2}$
13	$\text{Ph}_2\text{Bz}\overset{+}{\text{P}}\text{N}(\text{CH}_2)_5$	C 69	239–241	–1.95
14	$\text{Ph}_2\text{Bz}\overset{+}{\text{P}}\text{N}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	C 83	205–210	–1.94
15	$\left[\text{Ph}_2\text{Bz}\overset{+}{\text{P}}\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\right]_2$	B 69	310	–1.88
16	$\text{Ph}_2\text{Bz}\overset{+}{\text{P}}\text{NMePh}$	C 63	188–190	–1.87
17	$\text{Ph}_2\text{Bz}\overset{+}{\text{P}}\text{NPh}_2$	C 70	288	–1.61
18	$\text{Ph}_2\text{Al}\overset{+}{\text{P}}\text{NEt}_2$	C 75	134–136	–1.93
C. Benzyl-phenyl-alkyl-dialkylamido-phosphoniumsalze				
19	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NMe}_2$	B quant.	182–184	–2.04
20	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NMeEt}$	B quant.	145	–2.10
21†	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NMeEt}$	B quant.	158–160	–2.10
22	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NEt}_2$	B 69	156	–2.05
23	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NMe}(\text{tert. Butyl})$	B 79	239	–2.05
24	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{N}(\text{CH}_2)_5$	A 69	185–188	–2.04
25	$\text{BzEtPh}\overset{+}{\text{P}}\text{NEt}_2$	B quant.	148	–2.12
26	$\text{BzMePh}\overset{+}{\text{P}}\text{NMePh}$	B quant.	151–153	–1.96
27	$\text{BzPh}\overset{+}{\text{P}}\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Bu}$	C quant.	224–226	–1.97
D. Phosphoniumsalze mit zwei Heteroliganden				
28	$\text{BzPh}\overset{+}{\text{P}}(\text{NMe}_2)_2$	C 87	162–163	–2.08
29	$\text{BzPh}\overset{+}{\text{P}}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2$	C 78	188–190	–2.12
30†	$\text{MePh}\overset{+}{\text{P}}(\text{NMe}_2)(\text{N}(\text{Me})\text{Ph})$	C 76	133–134	–2.04
31†	$\text{Ph}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{NMePh})_2$	B	210–213	–1.82
32	$\text{Ph}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{OPh})(\text{NEt}_2)$	A 79	223–226	–1.73
33†	$\text{Ph}_3\overset{+}{\text{P}}\text{NMePh}$	B 81	236–240	–1.70
34†	$\text{Ph}\overset{+}{\text{P}}(\text{NMePh})_3$	B	198	–1.91

(† sind Iodide), Angabe der Schmelzpunkte (°C) und Halbstufenpotentiale (V) (vs. Ag/AgCl). (All = Allyl, Bz = Benzyl, Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl, Prop = Propyl, Bu = nButyl).

der Amidophosphoniumsalze die Lage der Halbstufenpotentiale nur unwesentlich beeinflussen, daß aber der Einbau eines Aromaten am Stickstoff das Halbstufenpotential deutlich nach positiveren Werten verschiebt (Beispiel 5). Dies zeigt, daß zwischen dem Phosphoniumzentrum und dem Phenylrest über den Stickstoff hinweg eine elektronische Wechselwirkung besteht, die den Eintritt eines Elektrons in das Phosphoniumzentrum erleichtert. Gleichzeitig steigt die Austrittstendenz von  $\cdot\text{NMePh}$  im Vergleich zu  $\cdot\text{NMe}_2$  (Reaktions-

stufe (2)) an, da ein Alkylarylstickstoff-Radikal stabiler als ein Dialkylstickstoff-Radikal ist.

Tabelle II zeigt weiter, daß aus dem Triphenyl-dimethyl-amidophosphoniumion 1 die Dimethylaminogruppe abgespalten wird; beim Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumion 25 und beim Benzyl-phenyl-bis-(dimethylamido)-phosphoniumion 28 ist die Benzylgruppe das im Vergleich zur Dimethylaminogruppe thermodynamisch stabilere Austrittsradikal. Der Spaltungsverlauf ändert sich jedoch grundlegend, wenn eine

TABELLE II

Spaltprodukte, die bei der Elektroreduktion einiger ausgewählter phosphoniumsalze entstehen

Quartäres phosphoniumsalz	Abgangsgruppe	Tert. phosphin (Ausb. %)	Lösungsmittel	E <sub>1/2</sub> Ag/AgCl
<b>1</b>	NMe <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P (79)	MeOH	-1.85
<b>25</b>	Bz	EtPhPNEt <sub>2</sub> (ca. 60)	H <sub>2</sub> O	-2.15
<b>26</b>	NMePh	BzPhMeP (80)	MeOH	-1.96
<b>28</b>	Bz	PhP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (21)	H <sub>2</sub> O	-2.08
<b>30</b>	NMe <sub>2</sub> NMePh	MePhPNMePh	H <sub>2</sub> O	-2.04
<b>32</b>	OPh	Ph <sub>2</sub> PNEt <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	-1.73
<b>35</b>	SEt	Ph <sub>3</sub> P (70)	MeOH	
<b>36</b>	SEt	Ph <sub>2</sub> BzP	MeOH	
<b>37</b>	NEt <sub>2</sub>	MePhPSEt (50)	MeCN	

N-ständige Alkylgruppe, z.B. in **25**, durch einen Phenylrest ausgetauscht wird; dann gewinnt das N-methylanilino-Radikal eine bessere Austrittsqualität als das Benzylradikal.

Der Spaltungsverlauf von Methyl-phenyl-dimethylamido-N-methylanilido-phosphoniumion **30** lehrt, daß beide Aminogruppen abgelöst werden, daß aber überraschenderweise die Dimethylamino-gruppe bevorzugt ist. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ist das Halbstufenpotential des Benzyl-diphenyldiphenylamido-phosphoniumions **17** auf Grund der zwei Phenylreste am Stickstoff besonders weit zu positiven Werten verschoben. Unter der Voraussetzung, daß alle bei der elektroreduktiven Spaltung auftretenden Bruchstücke quantitativ erfaßt werden, hätte man bei Annahme der Richtigkeit der Reaktionsfolge (1) bis (3) in der Elektroreduktion quartärer Phosphoniumsalze ein empfindliches Instrument, um die auf die Bindung an das Phosphoniumzentrum bezogene Radikalstabilität einzelner Liganden zu charakterisieren.

Der Spaltungsverlauf des Diphenyl-O-phenyl-diethylamidophosphoniumions **32** belegt die bevorzugte Austrittstendenz des O-Ph-Radikals, die zur ausschließlichen Bildung von Diphenylphosphinigsäurediethylamid führt.

Das Triphenyl-thioethyl-phosphoniumion **35** wird in Analogie zum Triphenyl-diethylamidophosphoniumion **1** elektroreduktiv zu Triphenylphosphin und Ethylmercaptid abgebaut. Ersetzt

man jedoch in **35** eine Phenylgruppe durch die Benzylgruppe (Verbindung **36**), so wird bei der Elektroreduktion nicht die Benzylgruppe sondern der als Radikal offenbar stabilere EtS-Ligand abgespalten. In der Konkurrenz zwischen der SEt- und der NEt<sub>2</sub>-Gruppe setzt sich, wie das Ergebnis der kathodischen Spaltung des Phosphoniumkations **37** zeigt, überraschenderweise wieder die Diethylaminogruppe als Abgangsgruppe durch.

Über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehend war die stereoselektive elektroreduktive Ablösung der Benzylgruppe aus dem optisch aktiven Benzylethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid die wesentliche Voraussetzung zur erstmaligen Darstellung optisch reiner Phosphinigsäureamide.<sup>1</sup> In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Methyl-phenyldimethylamido-N-methylanilido-phosphoniumsalz **30** als erster Vertreter eines Quasi-phosphoniumsalzes mit zwei Aminresten unter Verwendung von Dibenzoylweinsäure in die Antipoden gespalten werden konnte. Bei der kathodischen Spaltung wird jedoch entgegen der Erwartung nicht nur die N-Methylanilino- sondern gleichzeitig auch die Dimethylaminogruppe abgelöst.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es beim derzeitigen Kenntnisstand nicht möglich ist, bei Phosphoniumsalzen mit Heteroliganden eine widerspruchsfreie Reihenfolge der Abgangsgruppen aufzustellen. Daß hierbei offenbar auch

sterische Faktoren eine Rolle spielen, zeigt der Vergleich der Halbstufenpotentiale der Verbindungen **22**, **26** und **27**. Durch Einbeziehung des Phosphoniumzentrums in einen ebenen Ring in **27** verschiebt sich das Halbstufenpotential in einen Bereich, der sonst nur bei Verknüpfung des phosphorständigen Stickstoffs mit einem Phenylkern (z.B. in **26**) erreicht wird.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Halbstufenpotentiale wurden mit dem Polarecord E 261 der Fa. Metrohm mit einer Ag/AgCl/KCl<sub>ges</sub>-Elektrode bestimmt. Genauere Angaben zur Apparatur und zur Durchführung der Messungen haben wir bereits früher bekannt gegeben.<sup>5</sup>

#### Verfahren zur Herstellung der Amidophosphoniumsalze

*Weg A*, Umsetzung eines tertiären Phosphins mit N-Bromdialkylaminen.

*Triphenyl - N,N - dimethylamidophosphonium - bromid 1*: Eine Lösung von 26.2 g (0.1 mol) Triphenylphosphin in 100 ml Ether wird unter Rühren und Eiskühlung mit der berechneten Menge N-Brom-dimethylamin in Ether tropfenweise versetzt. Das kristalline Amidophosphoniumsalz wird abgesaugt und aus Isopropanol/Ether umkristallisiert. Schmp. 182–183°C, Ausb. quantitativ. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>BrNP (386.3). Ber. C, 62.19; H, 5.48; N, 3.63. Gef. C, 61.16; H, 5.53; N, 3.66.

*Weg B*: Umsetzung eines tertiären Amins mit Alkyl- bzw. Arylaziden und anschließende Alkylierung des Phosphinimins.

*Benzyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphonium-bromid 22*: Zu einer Lösung von 21.4 g (0.1 Mol) Benzyl - methyl - phenyl - phosphin in 150 ml Benzol, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter befindet, läßt man eine Lösung von 7.1 g (0.1 mol) Ethylazid in 30 ml Benzol so langsam zutropfen, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Nach beendeter Zugabe wird 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gibt man Ethylbromid im doppelten Überschuß zu und kocht den Ansatz 2 h unter Rückfluß. Die anfangs goldgelbe Lösung wird schwach zitronengelb, und es scheidet sich ein Öl ab, das beim Abkühlen im Eisbad kristallisiert. Schmp. 156°C, Ausb. 25.2 g (69%). C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>BrNP (366.3). Ber. C, 59.02; H, 6.88; N, 3.82. Gef. C, 58.95; H, 6.63; N, 3.54.

*Weg C*: Alkylierung von Phosphinigsäureamiden.

*Benzyl - diphenyl - diisopropylamido - phosphonium - bromid 11*: 2.76 g (10 mmol) Diphenylphosphinigsäure-diisopropylamid reagieren in 30 ml Methylenchlorid mit 1.71 g (10 mmol) Benzylbromid umgesetzt unter starker Erwärmung. Das Phosphoniumsalz wird durch Ether ausgefällt und aus Isopropanol/Ether umkristallisiert. Schmp. 236–239°C, Ausb. 3.5 g (78%). C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>BrNP (456.5). Ber. C, 65.79; H, 6.85; N, 3.07. Gef. C, 65.78; H, 6.33; N, 3.11.

*Triphenyl - ethylmercapto - phosphonium - tetrafluoroborat 35*: Zu einer Lösung von 2.94 g (10 mmol) Triphenylphosphinsulfid in 20 ml Methylenchlorid gibt man 1.9 g (10 mmol) Triethyl-oxonium-tetrafluoroborat und erhitzt die Lösung kurz zum

Sieden. Sobald das Triethylxonium-tetrafluoroborat in Lösung gegangen ist, ist die Reaktion beendet. Durch Zugabe von Ether kristallisiert das Thiophosphoniumsalz aus. Schmp. 163°C, Ausb. quantitativ. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>BF<sub>4</sub>PS (410.2). Ber. C, 58.5; H, 4.91. Gef. C, 59.05; H, 4.98.

*Elektrolyse von Triphenyl-dimethylamido-phosphoniumbromid 1*: Eine Lösung von 3.9 g (10 mmol) Triphenyl - N,N - dimethylamidophosphoniumbromid **1** in 100 ml Methanol wird an einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Nach Durchleiten der berechneten Strommenge wird das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation des Triphenylphosphins abdestilliert. Ausbeute an Triphenylphosphin: 2.1 g (79%).

*Kathodische Spaltung des Triphenyl - ethylmercapto - phosphonium - tetrafluoroborats 35*: 4.1 g (10 mmol) des Thiophosphoniumsalzes **35** werden in 100 ml Methanol gelöst und an einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Nach Durchleiten der berechneten Strommenge wird die Lösung auf die Hälfte eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisiert Triphenylphosphin aus. Ausbeute 1.9 g (70%).

Analog wurde aus dem S-alkylierten Benzyl-diphenylphosphinsulfid **36** die Ethylmercaptogruppe elektroduktiv entfernt. Das gebildete Benzyl-diphenylphosphin wird durch Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Benzyl-diphenylphosphinoxid identifiziert.

*Kathodische Spaltung des Diethylamido - ethylmercapto - methyl-phenyl - phosphonium - tetrafluoroborats 37 zu Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure - ethylester*: 10 g (44 mmol) Methyl-phenyl - thiophosphinigsäure - diethylamid werden mit der äquivalenten Menge Triethylxonium - tetrafluoroborat in Methylenchlorid alkyliert. Bei Zugabe von trockenem Ether fällt das Phosphoniumsalz **37** als Öl aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, das Öl in wasserfreiem Acetonitril aufgenommen und elektrolysiert. Nach Durchleiten der berechneten Strommenge wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Vak. destilliert Ausb. 4 g (50%) Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-ethylester.

Zur Identifizierung wird das Destillat in Methylenchlorid mit Benzylbromid umgesetzt. Bei Zugabe von Ether scheiden sich Kristalle ab. Schmp. 117°C. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum spricht für Ethylmercapto - benzyl - methyl - phenyl - phosphoniumbromid. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.3 (Triplet, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.9 (Dublett, P-CH<sub>3</sub>); 3.0 (Multipl. CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 4.3 (Dublett, P-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.3 (Singulett, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-des Benzylrestes); 8 (Multipl. P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Bei 80°C bildet sich unter Abspaltung von Ethylbromid Benzyl - methyl - phenyl - phosphinsulfid, Schmp. und Misch-Schmp. 105–107°C.

Methyl - phenyl - thiophosphinigsäure - diethylamid wurde aus Methyl - phenyl - thiophosphinigsäurechlorid und Diethylamin in 79% Ausbeute erhalten. Sdp.<sub>0.01</sub> 130–135°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.1 (Triplet, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.0 (Dublett, P-CH<sub>3</sub>); 3.1 (Multipl. NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.5 und 8.0 (Multipl. aromatische Protonen).

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Angewandte Elektrochemie" bewilligten Mittel.

Der Hoechst AG, der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa danken wir für Chemikalienspenden.

## LITERATUR

1. 88. Mitteil. L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 491 (1979).
2. Auszug aus der Dissertation M. Jordan, Univ. Mainz, 1979.
3. Einen Überblick vermittelt Kapitel 11, *Onion Compounds in Organic Electrochemistry*, edited by M. M. Baizer, Marcel Dekker, INC, New York, 1973, S. 429.
4. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffman und P. Beck, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 161.
5. L. Horner und J. Haufe, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 245 (1969).