

ÜBER LICHTREAKTIONEN XVII¹
ZUR PHOTOLYSE VON TRIPHENYLPHOSPHIN

L.Horner und J.Dörges

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 4 January 1965)

BESTRAHLT man festes Triphenylphosphin mit UV-Licht, so tritt schon nach kurzer Zeit der für Phenylphosphin oder Diphenylphosphin typische Geruch auf. Diese Beobachtung war Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung.

Die Photolyse des Triphenylphosphins wird seit einiger Zeit auch von Cl.E.Griffin, Pittsburgh, USA studiert. Nachdem weitere Arbeitskreise in den USA das gleiche Thema aufgegriffen haben, werden verabredungsgemäß die bisher in den beiden Arbeitskreisen erhaltenen Ergebnisse gleichzeitig veröffentlicht².

Als Auszug aus einer größeren Zahl von Versuchen geben wir folgende Befunde bekannt:

Belichtung in Methanol

(A) Bei neunstündiger Belichtung einer 0,06 mol. Lösung von 10 mMol Triphenylphosphin in Methanol entstehen Diphenylphosphin, Phenylphosphin und Tetraphenylphosphoniumsalz. Eine geringe Menge Benzol kann erst nach achtstündiger Belichtungszeit gaschromatographisch nachgewiesen werden. Bei der oxydativen Aufarbeitung erhält man die unter (A) angegebenen Verbindungen.

¹ XVI. Mitteil. L.Horner und D.W.Baston, Chem.Ber. z.Z. im Druck

² Siehe den entsprechenden Beitrag von Cl.E.Griffin im gleichen Heft der Tetrahedron Letters

Bilanz der Belichtung von Triphenylphosphin in Methanol (A) und (B) und Isopropanol (C)

	Ansatz (A) 10 mMol(C ₆ H ₅) ₃ P	Ansatz (B) 5 mMol(C ₆ H ₅) ₃ P	Ansatz (C) 10 mMol(C ₆ H ₅) ₃ P
(C ₆ H ₅) ₃ PO ³	5,8 mMol	1,59 mMol	5,30 mMol
(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H	1,8 mMol	Spuren	3,70 mMol
C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂	0,1 mMol	3,48 mMol	Spuren
[(C ₆ H ₅) ₄ P] ⁺	1,9 mMol	Spuren	0,04 mMol
Summe	9,6 mMol	5,07 mMol	9,04 mMol

Ergebnis: der Arylrest wird auf Triphenylphosphin übertragen, wobei Tetraphenylphosphoniumsalz entsteht.

(B) Belichtet man in der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen wie bei (A) eine nur 0,03 mol. Lösung (d.h. 5 mMol Triphenylphosphin in der gleichen Menge Methanol wie bei (A)), so erhält man bei der oxydativen Aufarbeitung nur noch Spuren von Diphenylphosphinsäure und Tetraphenylphosphoniumsalz, dagegen überraschend viel Phenylphosphonsäure neben Triphenylphosphinoxyd.

Qualitativ konnte Diphenyl festgestellt werden.

Ergebnis: die Menge der gebildeten Photolyseprodukte, insbesondere der Anteil an Phosphoniumsalz, ist konzentrationsabhängig.

³ zum Teil gebildet aus nicht umgesetztem Triphenylphosphin.

Trennt man dieses Triphenylphosphin aus dem Reaktionsgemisch ab, so findet man im Rückstand 2 mMol Triphenylphosphinoxyd, welches offenbar auf photochemischem Wege entstanden ist.

Belichtung in Isopropanol (Ansatz (C))

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei Ansatz (A).

Hauptprodukte der oxydativen Aufarbeitung waren Triphenylphosphin-oxyd und Diphenylphosphinsäure neben untergeordneten Mengen an Phosphoniumsalz und Phenylphosphonsäure.

Qualitativ konnten Benzol und Aceton festgestellt werden.

Ergebnis: Isopropanol ist ein wirksamerer Abfänger für die Phenylfragmente als Methanol oder Triphenylphosphin (Vergl. Ansatz (C)).

Belichtung in Dioxan

Interessante, vorläufig aber schwierig deutbare Unterschiede ergeben sich bei der Belichtung in wasserfreiem (D), wasserhaltigem (6,0 Mol/l) (E) und angesäuertem Dioxan (140 ccm Dioxan + 20 ccm 2 n H₂SO₄) (F). Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei Ansatz (A). Bei der Photolyse in Dioxan wurde lediglich Diphenylphosphinsäure in namhafter Menge gefunden, überraschend viel in saurem Medium. Über den Verbleib des abgespaltenen Phenylrestes haben wir bisher noch keinen experimentellen Hinweis.

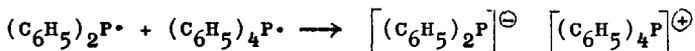
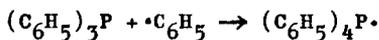
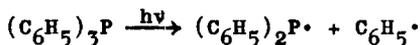
Bilanz der Belichtung von jeweils 10 mMol Triphenylphosphin in Dioxan

	(D)	(E)	(F)
(C ₆ H ₅) ₃ PO	5,04 mMol	4,97 mMol	1,60 mMol
(C ₆ H ₅) ₂ PO ₂ H	3,13 mMol	3,30 mMol	7,40 mMol
Summe	8,17 mMol	8,27 mMol	9,00 mMol

Diskussion

Triphenylphosphin absorbiert im Bereiche von 200 - 300 m μ und wird im Sinne eines n- σ^* -Übergangs in ein Phenyl- und ein Diphenylphosphinradikal aufgespalten. In konzentrierter methanolischer Lösung

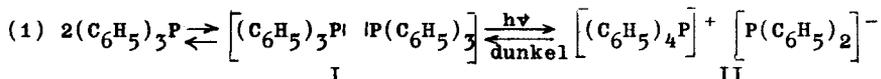
fängt überschüssiges Triphenylphosphin das Phenylradikal ab und bildet Phosphoniumsalz und Diphenylphosphin⁴.



In verdünnt methanolischer Lösung (Ansatz (B)) setzt sich offenbar das Lösungsmittel als Konkurrent um die Phenylradikale durch. Diphenylphosphin wird unter diesen Bedingungen photolytisch bevorzugt zu Phenylphosphin weiter abgebaut.

Isopropanol ist ein wirksamerer Radikalfänger als Methanol und Triphenylphosphin (Vergl. Ansatz (C)). Deshalb entsteht in Isopropanol das Phosphoniumsalz nur in Spuren neben erheblichen Mengen an Diphenylphosphin.

Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß bei den im Reaktionsansatz (A) gegebenen Konzentrationsbedingungen lockere Assoziate I im Gleichgewicht vorliegen, welche die Übertragung eines Arylrestes im Licht und den Austausch von Elektronen unter Bildung von Tetraphenylphosphonium-diphenylphosphid II im Sinne von (1) begünstigen:

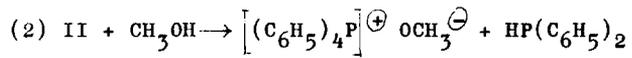


Wie wir festgestellt haben, ist II, erzeugt aus Tetraphenylphosphoniumbromid und Diphenylphosphin-kalium in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, instabil und wandelt sich unter Ligandenaustausch in ein Produkt um, das bei der Oxydation mit Luft Triphenylphosphin-oxyd liefert. (Ausbeute 63 %) ⁵.

⁴ Zur radikalischen Arylierung von Triphenylphosphin mit Hilfe der "Diazomethode" und "Kobaltsalz-Methode" siehe L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. 91, 45, 50 (1958)

⁵ Unveröffentlicht, gemeinsam mit Dr. P. Beck

Die im Ansatz (A) gefundene Äquivalenz von Tetraphenylphosphoniumsalz und Diphenylphosphinsäure (nach oxydativer Aufarbeitung) führen wir auf die Methanolyse von II im Sinne der Beziehung (2) zurück.



Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus steht in Übereinstimmung mit Kreuzversuchen, die wir z.Z. durchführen.