

DIPHENYLPHOSPHORRADIKAL ALS ZWISCHENSTUFE BEI
 CHEMISCHEN REAKTIONEN

H. Low und P. Tavs

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

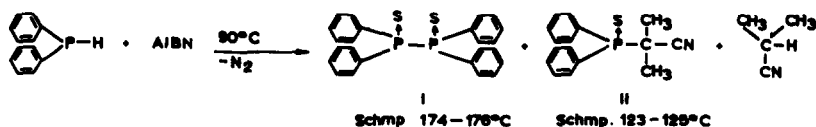
Schloß Birlinghoven - Siegbach

(Received 27 January 1966)

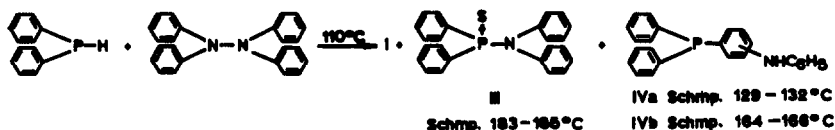
Das Diphenylphosphorradikal wurde vor kurzem beschrieben.^{1,2}

Wir haben uns mit zwei Reaktionen des Diphenylphosphins beschäftigt, bei denen dieses Radikal vermutlich als Zwischenprodukt auftritt.

Gibt man α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) portionsweise zu auf 90°C erhitztes Diphenylphosphin (Molverhältnis AIBN : Diphenylphosphin = 1.5 : 1), so erhält man nach Entfernung des leichtflüchtigen Tetramethylbernsteinsäuredinitrils und des Isobutyronitrils ein Gemisch von Phosphinen, welches mit (bezogen auf eingesetztes Diphenylphosphin) molaren Mengen Schwefel in Benzol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Die Chromatographie des Eindampfrückstandes (Silicagel Petroläther-Äther) ergab 25 % Tetraphenylbiphosphindisulfid (I)³ und 30 % Cyanisopropyldiphenylphosphinsulfid (II) ($-\text{CN } 2225 \text{ cm}^{-1}$).

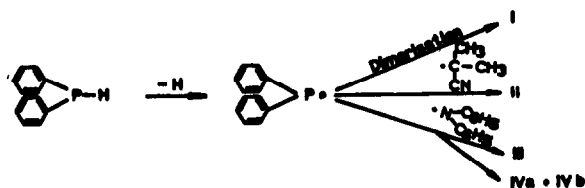


Tropft man Diphenylphosphin in eine auf 110°C erhitzte Lösung von Tetraphenylhydrazin in Chlorbenzol ein, so schlägt die grüne Farbe rasch nach rot um. Nach Reaktion mit Schwefel erhält man durch destillative Aufarbeitung Diphenylamin (53 %) und eine höher siedende Fraktion ($Kp_{0,02}$ 120-225 $^{\circ}\text{C}$). Aus dieser Fraktion kann durch Chromatographie (Silikagel, Petroläther-Äther) I (4 %), Diphenylthiophosphinsäurediphenylamid (III) (4 %), und zwei Anilintriphenylphosphinsulfide IVa (4 %, N-H 3250 cm^{-1}) und IVb (12 %, N-H 3350 cm^{-1}) isoliert werden. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Chromatographie zwei höher molekulare Fraktionen, Va (5 %, Schmp. 140-147 $^{\circ}\text{C}$) ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSN}$)₂, Mol. Gew. gef. 770, und Vb (6 %, Schmp. 160-175 $^{\circ}\text{C}$) ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSN}$)₃, Mol. Gew. gef. 1161, erhalten.



III wurde auch aus Diphenylchlorphosphin und Diphenylamin⁴ und nachfolgende Reaktion mit Schwefel erhalten.

Die Bildung von I-IV bei der Reaktion von Diphenylphosphin mit AIBN bzw. Tetraphenylhydrazin erklären wir durch das intermediäre Auftreten von Diphenylphosphorradikal VI, welches durch Wasserstoffabstraktion aus Diphenylphosphin entsteht.



VI dimerisiert sich entweder zu I, oder es kombiniert mit dem in der Reaktion erzeugten Cyanisopropylradikal bzw. Diphenylstickstoffradikal zu II bzw. III. IVa und IVb entstehen durch Substitution (vermutlich in o- oder p-Stellung) des Phenylkerns von Diphenylstickstoffradikal. Die Bildung der höher molekularen Produkte Va und Vb entspricht der beim Tetraphenylhydrazin unter gleichen Bedingungen beobachteten Bildung von Diphenylstickstoffoligomeren.⁵

REFERENZENZEN

1. U. Schmidt et al., Angew. Chem. 75 (1963) 640
2. H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Angew. Chem. 75 (1963) 1205
3. W. Kuchen, H. Buchwald, Chem. Ber. 91 (1958) 2871
4. H.H. Sisler, N.L. Smith, J. org. Chemistry 26 (1961) 611
5. H. Musso, Chem. Ber. 92 (1959) 2881