

REAKTIONEN MIT PHOSPHINALKYLENEN—X¹

ÜBER DIE UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN- ALKYLENEN MIT SCHIFF'SCHEN BASEN²

H. J. BESTMANN und F. SENG

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München*

(Received 1 February 1965)

Zusammenfassung—Triphenylphosphinalkylene (I), die an der C-P-Doppelbindung Arylreste bzw. aromatisch substituierte Vinylgruppen tragen, reagieren mit Schiff'schen Basen (II) bei 150–200° zu Olefinen und Triphenylphosphinarilyminen. Ylide X, die in Nachbarschaft zur C-P-Doppelbindung eine CH₂-Gruppe besitzen, setzen sich mit Benzalanilin zu Betainen XIV um, die in der Hitze in Allene, Anilin und Triphenylphosphin zerfallen.

PHOSPHINALKYLENE sind nucleophile Reaktionspartner. Sie reagieren mit der C=O-Doppelbindung (Wittig-Reaktion),³ mit aktivierten C=C-Doppelbindungen⁴ und genügend polaren C-Halogenverbindungen.⁵ Es war daher zu erwarten, dass auch Umsetzungen mit der C=N-Doppelbindung möglich sind.

Wir berichten im folgenden über die Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit Schiff'schen Basen. Dabei wurden zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten gefunden.

A. Bildung von Olefinen

Triphenylphosphinalkylene (I), die an der C-P-Doppelbindung aromatische Reste oder aromatisch substituierte Vinylgruppen (z. B. I b) tragen, reagieren mit Schiff'schen Basen (II) analog einer Wittig-Reaktion zu Olefinen (V) und Triphenylphosphinarilyminen (VI). Die Umsetzung erfordert jedoch wesentlich höhere Temperaturen (150–200°) als die Wittig-Reaktion.

Wir nehmen an, dass sich analog der Umsetzung mit Carbonylverbindungen zunächst ein Betain III bildet, das dann unter Durchlaufen des 4-Ringes IV in das

* Neue Anschrift: Erlangen, Institut f. Organ. Chemie, Fahrstr. 17.

¹ IX. Mitteil. H. J. Bestmann, H. Häberlein u. I. Pils *Tetrahedron* **20**, 2079 (1964).

² vorläufige Mitteil. H. J. Bestmann und F. Seng, *Angew. Chem.* **75**, 475 (1963).

³ G. Wittig und G. Geissler, *Liebigs Ann.* **580**, 44 (1953);

^b G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954);

^c G. Wittig und W. Haag, *Ibid.* **88**, 1654 (1955);

^d vergl. auch die Übersicht von U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959).

⁴ H. J. Bestmann und F. Seng, *Angew. Chem.* **74**, 154 (1962).

⁵ H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* No. 4, 7 (1960);

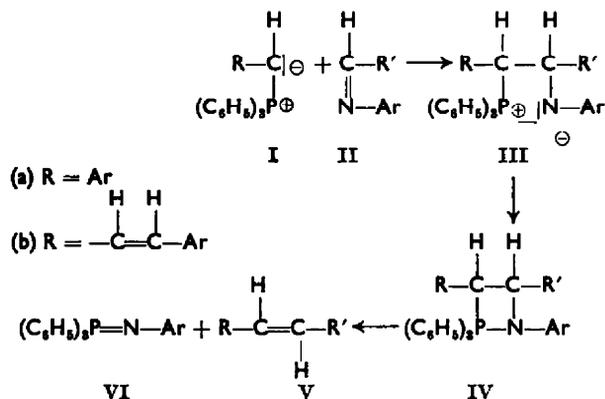
^a H. J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962);

^b H. J. Bestmann und H. Schulz, *Ibid.* **95**, 2921 (1962);

^c H. J. Bestmann und H. Schulz, *Liebigs Ann.* **674**, 11 (1964);

^d H. J. Bestmann, F. Seng und H. Schulz, *Chem. Ber.* **96**, 465 (1963).

Olefin V und das Phosphinin VI zerfällt. Die Olefine entstehen nur in ihrer *trans*-Form.



Die Ylide wurden im allgemeinen nach der Natriumamidmethode⁶ dargestellt. Zur Ylidlösung wird die Schiff'sche Base gegeben, sodann das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand auf 150–200° erwärmt.

TABELLE 1. OLEFINE AUS TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
UND SCHIFF'SCHEN BASEN $\text{R}'-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{R}''$

Nr.	R	R'	R''	isoliertes Olefin	Ausb. an Olefin in % d. Th.	Ausb. an Phosphinin VI in % d. Th.
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Stilben	72	70
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	Stilben	75	69
3	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C} \end{array}$	C ₆ H ₅	1,4-Diphenylbutadien	68	60
4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C} \end{array}$	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,4-Diphenylbutadien	68	65
5	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C} \end{array}$	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	1,4-Diphenylbutadien	51	50

⁶ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, *Liebigs Ann.* 619, 10 (1958).

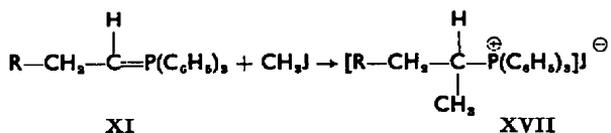
zeigt. Alle dargestellten Allene nehmen bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol Wasserstoff auf und gehen in die entsprechenden Alkylbenzole über.

Bei vorsichtigem Arbeiten kann man als Primärprodukt der Reaktion zwischen Yliden X und Schiff'schen Basen XI die Betaine XIV isolieren. Ihre Struktur ergibt sich durch das IR-Spektrum, in dem eine NH-Bande fehlt, die Elementaranalyse, sowie die ausserordentlich leicht erfolgende Hydrolyse, bei der neben Benzol das Phosphinoxyd XVI entsteht. Die Bildung von XVI folgt den Regeln des Zerfalls quartärer Phosphoniumhydroxyde, nach der derjenige Ligand vom Phosphoratom als Kohlenwasserstoff abgespalten wird, der am elektronegativsten bzw. am resonanzstabilisiertesten⁸ ist. Dies ist im Fall der primär entstehenden Phosphoniumhydroxyde XV Benzol. Die Struktur von XVI konnte durch das IR-Spektrum, Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmungen gesichert werden.

TABELLE 2. ALLENE AUS TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN $R-CH_2-CH=P(C_6H_5)_3$

		UND BENZALAMINEN $C_6H_5-\overset{H}{\underset{ }{C}}=N-Ar$			
Nr.	R	Ar	isoliertes Allen (Ausb. in %d. Th.)	isoliertes Amin (Ausb. in %d. Th.)	Ausbeute an Triphenyl- phosphin in %d. Th.
1	H	C_6H_5	Phenylallen (43)	Anilin (54)	64
2	CH_3	C_6H_5	1-Phenyl-3- methyl-allen (45)	Anilin (52)	43
3	C_2H_5	C_6H_5	1-Phenyl-3- äthyl-allen (47)	Anilin (54)	62
4	H	$p-CH_3-C_6H_4$	Phenylallen (29)	p -Toluidin (32)	41
5	C_6H_5	$p-CH_3-C_6H_4$	1-Phenyl-3- äthyl-allen (36)	p -Toluidin (36)	49

Das Betain XIV scheint in Lösung im Gleichgewicht mit seinen Bildungskomponenten X und XI zu stehen. Lässt man es in Methyljodid stehen, so bildet sich aus dem im Gleichgewicht befindlichen Ylid XI und Methyljodid das Phosphoniumsalz XVII⁹:



⁸ G. W. Fenton und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 2342 (1929); L. Hey und C. K. Ingold, *Ibid.* 531 (1933); L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, *Chem. Ber.* **91**, 52 (1958).

⁹ vergl. hierzu G. Wittig und M. Rieber, *Liebigs Ann.* **562**, 177 (1949); G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser, *Chem. Ber.* **94**, 676 (1961); sowie *loc. cit.* **5b**.

TABELLE 3. BETAINE XIV AUS PHOSPHINALKYLENEN $R-CH_2-CH=P(C_6H_5)_3$
 UND SCHIFF'SCHEN BASEN $C_6H_5-CH=N-Ar$ UND THERMISCHER ZERFALL VON
 XIV ZU ALLENEN XII

Nr.	R	Ar	Ausbeute an Betain XIV in %d. Th.	Bei der ther- mischenn Zersetzung entstehendes Allen	Ausbeute an Allen in % d. Th.	Ausbeute an Amin in % d. Th.	Ausbeute an Tri- phenyl- phosphin in %d. Th.
1	H	C_6H_5	89	Phenylallen	62	66	60
2	C_2H_5	C_6H_5	87	1-Phenyl-3- äthyl-allen	72	82	84
3	H	$p-CH_2-C_6H_4$	66	Phenylallen	39	43	50
4	C_2H_5	$p-CH_2-C_6H_4$	65	1-Phenyl-3- äthylallen	41	55	53

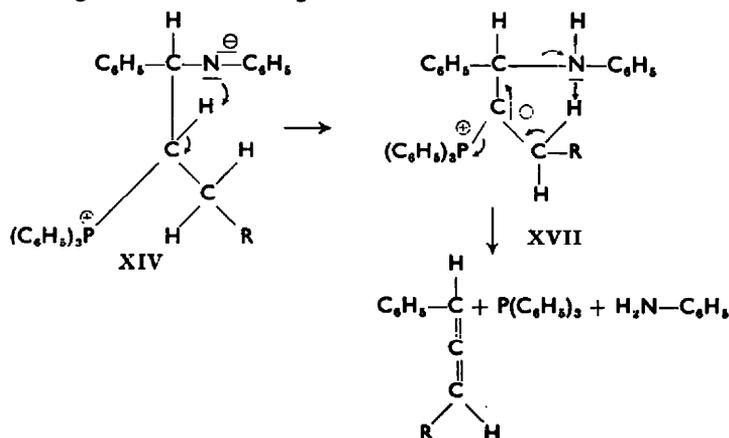
Die thermische Zersetzung des Betains XIV bei ca. 130° führt wiederum zum Allen XII, Triphenylphosphin und dem Amin XIII.

C. Zum Mechanismus der Allenbildung

Die Isolierung des Betains XIV beweist, dass primär ein nucleophiler Angriff des Phosphinalkylens auf das positivierete C-Atom der C-N-Doppelbindung erfolgt. Die Bildung der Betaine ist daher abhängig von der Polarisierung der C=N-Doppelbindung. Der +I-Effekt der Methylgruppe im Benzal-*p*-toluidin schwächt den -I- und -E-Effekt des Phenylrestes, der zur Aufrichtung der C-N-Bindung führt. Die Tab. 3 zeigt ein deutliches Abnehmen der Betainbildung für das Benzal-*p*-toluidin gegenüber dem Benzal-anilin. Parallel geht die Leichtigkeit des reversiblen Zerfalls der Betaine in der Wärme, die sich in der verminderten Allenausbeute beim *p*-Toluidinderivat zeigt.

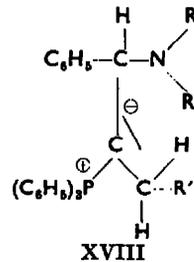
Mit Benzal-äthylamin und Benzal-cyclohexylamin trat keine Betainbildung ein. Der +I-Effekt der Liganden am N-Atom der C=N-Doppelbindung schwächt deren Polarisierung soweit, dass kein nucleophiler Angriff des Phosphinalkylens auf das C-Atom dieser Bindung erfolgen kann.

Als einleitenden Schritt für die Allenbildung aus dem Betain XIV nehmen wir eine Protonenwanderung von der α -Stellung zum P-Atom an das N-Atom an:



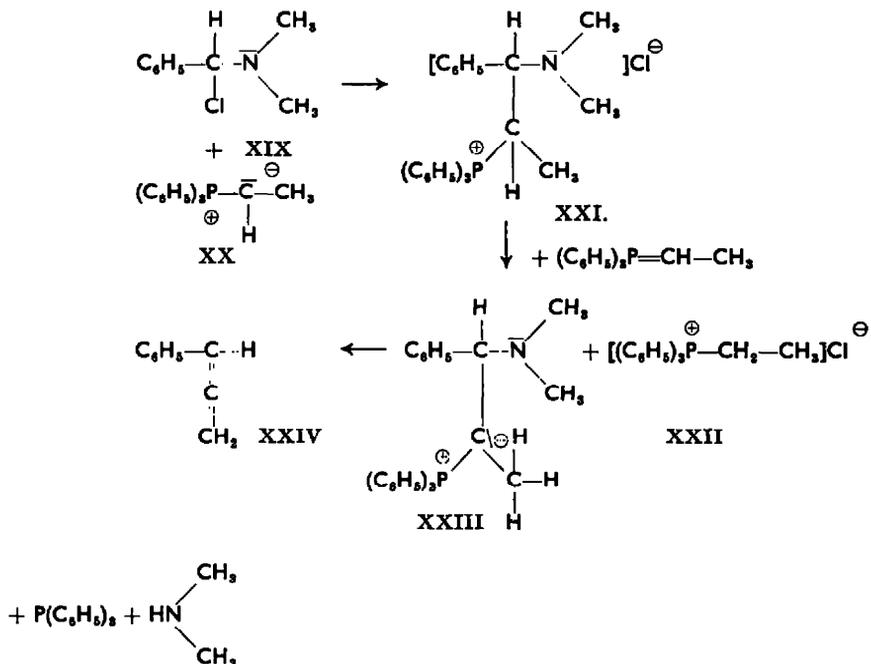
Es entsteht das Ylid XVII. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffes bewirkt nunmehr eine intramolekulare β -Eliminierung eines Protons, das in β -Stellung zum P-Atom steht. Diese β -Eliminierung hat einen intramolekularen Hofmann-Abbau zur Folge, als dessen Zerfallsprodukte das Allen, Triphenylphosphin und das Amin entstehen.¹⁰

Wenn diese Theorie richtig ist, müssen Phosphinalkylene der Struktur XVIII instabil sein und in analoger Weise in ein Allen, Triphenylphosphin und Amin zerfallen.



Der Zerfall der Ylide XVIII sollte umso leichter sein, je basischer das Stickstoffatom des Moleküls ist.

Zur Prüfung dieser Annahme setzten wir das nach Böhme und Hartke¹¹ dargestellte N,N-Dimethyl- α -chlorbenzylamin (XIX) mit Triphenylphosphinäthylen (XX) um:



¹⁰ vergl. hierzu die intermolekulare β -Eliminierung zwischen Yliden, die zur Bildung von Olefinen und Triphenylphosphin führt. *loc. cit.* 1.

¹¹ H. Böhme und K. Hartke, *Chem. Ber.* 93, 1305 (1960).

Aus XIX und XX bildet sich das Phosphoniumchlorid XXI. Dieses reagiert mit einem zweiten Molekül Ylid XX unter Umylidierung.¹² Dabei entsteht neben Triphenyl-äthylphosphoniumchlorid XXII das Ylid XXIII vom Typ XVIII. Dieses Ylid zerfällt schon beim Kochen in Tetrahydrofuran in Phenylallen XXIV, Triphenylphosphin und Dimethylamin.

Dieser Befund stützt den oben angenommenen Reaktionsablauf der Bildung von Allenen aus den Betainen XIV.

Über weitere Allensynthesen aus Aminalchloriden und Phosphinalkylenen sowie über die Stöchiometrie dieser Reaktion werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeine Methode zur Darstellung von Olefinen aus Phosphinalkylenen (I) und Schiff'schen Basen (II)

Zu einer nach der Natriumamid-Methode^{13,14} dargestellten Lösung des Triphenylphosphinalkylens (I) in absol. Benzol gibt man die äquivalente Menge einer Schiff'schen Base (II). Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum unter Stickstoffschutz abdestilliert und der Rückstand auf 190–200° erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man in ca. 100 cm³ Äther auf und schüttelt die Lösung mit 100 cm³ 2 N H₂SO₄. Beim Eindampfen des Äthers hinterbleibt das Olefin. Es kann aus wässrigem Methanol umkristallisiert werden.

Aus der wässrigen sauren Phase fällt mit verdünnter Natronlauge das entsprechende Triphenylphosphin-aryl-imin aus. Ausbeute an Olefin und Phosphininim vergl. Tab. 1. Schmp. des Triphenylphosphinphenylimins 131–132°. Lit.¹⁵ 131–132°. Schmp. des Triphenylphosphin-*p*-tolyl-imins 134–135°. Lit.¹⁵ 134–135°.

2. Gewinnung von Triphenylphosphin aus Triphenylphosphin-phenylimin durch Elektrolyse seine salzsauren Lösung

Triphenylphosphin-phenyl-imin (7.06 g; 20 mMol) werden mit 400 ml 0,5 N HCl versetzt. Dabei geht das Phosphin-imin unter Salzbildung zum Teil in Lösung. Die Suspension wird in das Elektrolysegefäss übergeführt und an die beiden Elektroden eine Gleichspannung von ca. 30 Volt gelegt. Als Anode dient ein Graphitstab, als Kathode Quecksilber. Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Das an der Kathode gebildete Triphenylphosphin steigt nach oben und kann abgeschöpft werden. Nach 90 Minuten haben sich 5,05 g (96% d. Th.) Triphenylphosphin abgeschieden. Aus der Lösung gewinnt man durch Neutralisieren mit Natronlauge die äquivalente Menge Anilin (1.78 g).

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Allenen aus Triphenylphosphinalkylenen (X) und Benzalaminen (XI)

Zu einer nach der Natriumamidmethode¹³ dargestellten salzfreien Lösung des Ylids (X) in absol. Benzol gibt man die äquivalente Menge des Benzalamins XI. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei aufgesetzter Destillationsbrücke unter Wasserstrahlvakuum auf 150° erhitzt. Dabei destilliert nach einer spontanen Reaktion ein Gemisch von Allen und Anilin bzw. *p*-Toluidin über. Bis hierher müssen alle Reaktionen unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Aus dem Destillationsrückstand kristallisiert beim Übergossen mit Methanol Triphenylphosphin vom Schmp. 81° aus. Das überdestillierte Gemisch von Allen und Amin wird in ca. 30 ml 25% ige H₂SO₄ gegossen. Ausäthern, Trocknen des Äthers mit

¹³ H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **95**, 58 (1962).

¹² vergl. die genauen Darstellungsmethoden *loc. cit.* 5a, 12; und H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963).

¹⁴ Die Reaktionen gelingen auch mit Yliden, die nach der metallorganischen Methode *loc. cit.* 5b dargestellt werden.

¹⁵ H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919).

MgSO₄ und anschließende Rektifikation ergibt reines Allen. Die saure Phase liefert beim Alkalischemachen das Amin.

Ausbeuten an Allen, Amin und Triphenylphosphin vergl. Tab. 2.

Phenylallen. Sdp. 70° Lit.¹⁴ Sdp. 69–70°. (C₉H₈ (116·2) Ber: C, 93·07; H, 6·94. Gef: C, 92·73 H, 6·81%). ν_{\max} 860, 1075, 1950 cm⁻¹ (schwache Acetylenbanden bei 2240, 2260 cm⁻¹).

1-Phenyl-3-methylallen. Sdp.₁₄: 88°. (C₁₀H₁₀ (130·2) Ber: C, 92·24; H, 7·76. Gef: C, 91·44; H, 7·79%). ν_{\max} 1072, 1950 cm⁻¹ (schwache Acetylenbande bei 2230 cm⁻¹).

1-Phenyl-3-äthylallen. Sdp.₁₄ 103°, (C₁₁H₁₂ (144·2) Ber: C, 91·62; H, 8·38. Gef: C, 91·29; H, 8·60%). ν_{\max} 1072, 1950 cm⁻¹ (schwache Acetylenbande bei 2230 cm⁻¹).

4. Isolierung der Betaine (XIV) aus Triphenylphosphinalkylenen (X) und Benzalaminen (XI)

Zu einer nach der Natriumamidmethode dargestellten Lösung des Phosphinalkylens gibt man die berechnete Menge des Benzalamins und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit absol. Hexan-Äther und kann unter Stickstoffschutz aus absol. Petroläther umkristallisiert werden. Ausbeuten vergl. Tab. 3.

Betain aus Triphenylphosphin-äthyl- und Benzalanilin. Schmp. 107–109° (Zers). (C₃₀H₃₀ NP (471·6) Ber: N, 2·97. Gef: N, 2·91%).

Betain aus Triphenylphosphin-äthyl- und Benzal-p-toluidin. Schmp. 104° (Zers). (C₃₄H₃₄ NP (485·6) Ber: N, 2·88; Gef: N, 2·89%).

Betain aus Triphenylphosphin-n-butyl- und Benzalanilin. Schmp. 116–118° (Zers). (C₃₅H₃₄ NP (499·6) Ber: C, 84·15; H, 6·86; N, 2·80. Gef: C, 84·29; H, 6·92; N, 2·67%).

Betain aus Triphenylphosphin-n-butyl- und Benzal-p-Toluidin. Schmp. 116° (Zers). (C₃₈H₃₈ NP (513·5). Ber: C, 84·18; H, 7·06; N, 2·73. Gef: C, 82·29; H, 7·36; N, 2·53%).

5. Hydrolyse der Betaine (XIV)

Beim Kochen mit wässrigem Alkohol zerfallen die oben erhaltenen Betaine. Die Spaltung ist nach 15 Minuten beendet. Die entstehenden Phosphinoxyde können aus Alkohol umkristallisiert werden.

Diphenyl-(α -methyl- β -phenyl- β -anilino)-äthyl-phosphinoxyd. Schmp. 228°. (C₂₇H₂₆ NOP (411·5) Ber: C, 78·81; H, 6·37; N, 3·40. Gef: C, 76·97; H, 6·31; N, 3·32%).

Diphenyl-(α -propyl- β -phenyl- β -anilino)-äthyl-phosphinoxyd. Schmp. 228°. (C₂₉H₂₈ NOP (439·5) Molekulargewicht gef. 440, Ber: C, 79·25; H, 6·87; N, 3·18; Gef: C, 79·01; H, 6·87; N, 3·10%).

Diphenyl-(α -methyl- β -phenyl- β -p-toluidino)-äthyl-phosphinoxyd. Schmp. 205°. (C₂₈H₂₈ NOP (425·5) Ber: C, 79·03; H, 6·63; N, 3·29. Gef: C, 78·98; H, 7·14; N, 3·26%).

Diphenyl-(α -propyl- β -phenyl- β -p-toluidino)-äthyl-phosphinoxyd. Schmp. 228°. (C₃₀H₂₈ NOP (453·5) Ber: C, 79·45; H, 6·67; N, 3·09. Gef: C, 79·71; H, 6·65; N, 3·11%).

6. Umsetzung des Betains aus Triphenylphosphin-n-butyl- und Benzalanilin mit Methyljodid

10 g Betain (20 mMol) werden mit 50 ml Methyljodid übergossen und 8 Tage stehen gelassen. Der nach dem Abdampfen des Methyljodids hinterbliebene dunkle Rückstand kristallisiert beim Übergießen mit 100 ml Äther langsam durch. Umkristallisieren dieser Verbindung aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle ergibt farblose Kristalle von Triphenyl- α -methyl-n-butyl-phosphoniumjodid, die sich am Licht sehr schnell dunkel färben. Schmp. 172° (aus Wasser). Ausbeute 4·7 g (51% d.Th.) (C₂₃H₂₈ JP (460·3) Ber: C, 59·96; H, 5·70; Gef: C, 59·70; H, 5·71%).

7. Allgemeine Methode zur Gewinnung von Allenen durch Pyrolyse der Betaine (XIV) aus Triphenylphosphinalkylenen (X) und Benzalaminen (XI)

5 bis 10 mMol Betain werden in einem rotierenden Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum auf 130°–190° erhitzt. Das bei der Zersetzung entstandene Gemisch von Allen und Amin kondensiert sich in einer mit Methanol-Trockeneis gekühlten Kugel des Kugelrohrs. Der Rückstand besteht aus Triphenylphosphin. Aufarbeiten wie in Versuch Nr. 3 ergibt Allen, Amin und Triphenylphosphin. Ausbeuten siehe Tabelle 3.

¹⁴ M. Bourguel *C.R. Acad. Sci., Paris* 192, 686 (1931).

8. Umsetzung von Triphenylphosphin-äthylen mit N,N-Dimethyl- α -chlorbenzyl-amin

Eine benzolische Lösung von 60 mMol Triphenylphosphinäthylen wird 30 Minuten mit 3,4 g (20 mMol) N,N-Dimethyl- α -chlorbenzyl-amin¹⁷ unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird von der nun entfärbten Lösung das ausgefallene Triphenyl-äthyl-phosphoniumchlorid über eine G3-Fritte abgesaugt. Salzausbeute 5,8 g (89% d.Th.). Bis zu diesem Punkt muss unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden.

Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Bei 60°/14 Torr gehen 0,4 g eines Gemisches von Phenylallen und N,N'-Benzyliden-bis-dimethyl-amin über (15% d.Th.). Es wurde gaschromatographisch identifiziert und getrennt. Aus dem Rückstand lassen sich mit Methanol 1,1 g Triphenylphosphin (42% d.Th.) gewinnen.

Unsere Untersuchungen wurden von Herrn Prof. Dr. F. Weygand, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gefördert, wofür wir herzlich danken.

¹⁷ Dargestellt aus Benzyliden-bis-dimethylamin [S. V. Lieberman *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1114 (1955)] und Chlorameisensäureäthylester nach *loc. cit.* 11.