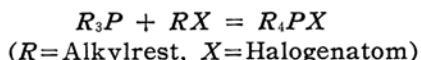


Neue Synthetische Methode von Tetraphenyl-Phosphoniumhalogeniden

Von Yōichi HIRUSAWA, Mitsuo OKU und Kazumi YAMAMOTO

(Eingegangen am 21. Januar 1957)

Tetraphenyphosphoniumhalogenide finden jüngst auf dem Gebiete der analytischen Chemie als organisches Reagens Anwendung¹⁾. Im allgemeinen kann man das quartäre Phosphoniumhalogenid unmittelbar aus tertiarem Phosphin und Alkylhalogenid leicht darstellen:



Ist R aber dabei Phenyl, so findet diese Umsetzung überhaupt nicht statt. Mann²⁾ stellte Tetraphenylphosphoniumhalogenid aus Triphenylphosphin und Phenylhalogenid mit Hilfe von Aluminiumchlorid her.

Dodonow³⁾ und die anderen Forscher⁴⁾ erhielten es aus Phosphortrichlorid unter Anwendung von Grignard-Reagens.

Zwei von den Mitverfassern dieses Berichtes, Yamamoto und Oku, fanden eine rein katalytische, neue Methode zur Herstellung dieser Verbindung. Nach ihrer Methode kann man Tetraphenylphosphoniumhalogenide dadurch leicht herstellen, daß man Triphenylphosphin mit Phenylhalogenid in Methanol in Anwesenheit einer katalytischen Menge von Nickelhalogenid auf 150 bis 250°C erhitzt.

Die Umsetzung verläuft leicht in der

Reihenfolge von Chlorid, Bromid und Jodid und die Ausbeute beträgt an Chlorid 60%, und an Bromid und Jodid über 80%. Die Schmelzpunkte jeder Halogenide sind in der Tabelle I gegeben.

TABELLE I

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt °C
$(C_6H_5)_4PCl \cdot 5H_2O$	farblos	265
$(C_6H_5)_4PBr \cdot 2H_2O$	farblos	287
$(C_6H_5)_4PJ$	hellgelb	333

1. Analytische Methode der Tetraphenylphosphoniumhalogenide.

Die Verfasser bestimmten Phosphoniumhalogenid durch Argentometrie. Eine Probe wird mit 0,1 N $AgNO_3$ behandelt und dann mit 0,1 N KCNS unter Anwendung von Eisensulfat als Indikator zurücktitriert.

0,1 N $AgNO_3$ 1 ccm = 0,03745 g $(C_6H_5)_4PCl$,
0,0419 g $(C_6H_5)_4PBr$, 0,0466 g $(C_6H_5)_4PJ$.

2. Beschreibung der Versuche.

In eine Ampulle von 80 ccm Inhalt werden die nötigen Mengen sowohl von Phenylhalogenid als auch von Triphenylphosphin, Methanol und Nickelhalogenid eingeschlossen und im Ölbad auf die bestimmte Temperatur erhitzt. Nach erfolgter Umsetzung bestimmt man den Phosphoniumgehalt im Reaktionsgemisch nach der Verdünnung mit Methanol (ca. 100 ccm). Alle Experimente wurden der Versuchsordnung gemäß durchgeführt. Zuerst wird über die Ermittlung der Bedingungen zur Darstellung von Tetraphenylphosphoniumbromid als Vertreter angegeben.

a) Einflüsse von Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Luft und Verunreinigungen.— Die Experimente wurden unter folgenden Grundbedingungen gemäß dem Graeco-Latin Quadrat bestehend aus fünf Faktoren (Temperatur, Reaktionsdauer, Dibrombenzol und Wassergehalt von Brombenzol) in vier Gruppen durchgeführt.

1) H. H. Willard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 186, 269, 305 (1939); W. T. Smith, *Anal. Chem.*, **20**, 937 (1948); H. A. Portratz, *Anal. Chem.*, **21**, 1276 (1919); **23**, 1680 (1951); M. Shinagawa, Vortrag bei der 8. Jahresversammlung der japanischen chemischen Gesellschaft (Nr. 14004) (1955).

2) F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 1192; **1942** 666, 1192.

3) J. Dodonow, *Ber.*, **61**, 907, (1928).

4) F. F. Bricke, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3056 (1933); **61**, 88 (1939); G. M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", John Wiley & Sons Inc. (1950), S. 78.

5) K. Yamamoto und M. Oku, *J. P.* 221,097 (zu Mitsui Chem. Ind. A. G.).

Grundbedingungen:

Triphenylphosphin	6,5 g	(1/40 Mol.)
Brombenzol	3,9 g	(1/40 Mol.)
Nickelbromid	0,11 g	(1/2000 Mol.)
Methanol	4,0 g	(1/8 Mol.)

Die Ordnungen und Resultate der Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Diese Resultate in die Tabelle der Streungsanalyse zusammengefaßt erhält man die Tabelle III.

Aus diesen Resultaten ergibt sich:

- Der Unterschied der Temperatur ist von grosser Bedeutung und die Temperatur von 160°C ist am besten.
 - Auch der Unterschied des Wassergehaltes von Brombenzol ist ebenfalls sehr wichtig und die Wasserfreiheit ist wünschenswert.
 - Der Unterschied von Dibrombenzolgehalt

des Brombenzols ist etwas von Bedeutung.

4) Die Reaktion verläuft vorzüglicherweise unter der Atmosphäre von Stickstoff.

5) Die Wechselwirkung zwischen der Atmosphäre und dem Wassergehalt von Brombenzol ist sehr wichtig und zeigt, daß nachteilige Einflüsse von Waser unter Atmosphäre von Stickstoff nur geringfügig sind.

6) Die Bedeutung zwischen den Reaktionsdauern in diesem Bereich kann man nicht beobachten.

b) Einflüsse von Reaktionsdauer, Molverhältnissen von Rohstoffen und geringen Mengen von Wasser in Brombenzol.—Um die oben erhaltenen Resultate festzustellen, führten die Verfasser die Experimente gemäß dem anderen Latinquadrat bestehend aus vier Faktoren in drei Gruppen durch, wobei die Verfasser weitere Gebiete von Reaktionsdauern, geringere Wasser-gehalte und verschiedene Molverhältnisse von

TABELLE II

	Unter Luftpumosphäre				Unter N ₂ -Atmosphäre			
	T ₄	T ₂	T ₁	T ₃	T ₄	T ₂	T ₁	T ₃
W ₄	A b	B d	C c	D a	A b	C c	B a	D d
	12, 9	8, 1	6, 4	4, 7	16, 6	6, 6	13, 2	9, 3
W ₃	B c	A a	D b	C d	B d	D a	A c	C b
	25, 0	10, 0	4, 2	9, 5	37, 6	27, 7	12, 4	16, 6
W ₂	C a	D c	A d	B b	C a	A d	D b	B c
	20, 1	15, 3	5, 7	18, 2	74, 1	15, 9	15, 5	46, 3
W ₁	D d	C b	B a	A c	D c	B b	C d	A a
	47, 4	29, 3	38, 6	35, 7	64, 6	24, 5	39, 4	32, 8

W ist der Wassergehalt von Brombenzol ($W_1=0\%$, $W_2=3,3\%$, $W_3=6,5\%$, $W_4=12,1\%$), T die Temperatur ($T_1=130^\circ$, $T_2=140^\circ$, $T_3=150^\circ$, $T_4=160^\circ\text{C}$), A, B, C und D sind die Reaktionsdauer ($A=1$, $B=2$, $C=3$, $D=5$ Std.) und a, b, c und d sind der Dibrombenzolgehalt ($a=0\%$, $b=7,2\%$, $c=13,3\%$, $d=23,5\%$). Die Ziffern in der Tabelle II zeigen die Ausbeute von Tetraphenylphosphoniumbromid (% d. Th. an Triphenylphosphin).

TABELLE III

Faktoren	Summe der Abweichungsquadrate	Zahl der Freiheitsgrade	Quadrat der mittleren Abweichungen	σ -Schätzung
T Reaktions-temperatur	186222	3	62074	9,55 ³⁺
W Wassergehalt von Brombenzol	221250	3	23750	11,34 ³⁺
Reaktionsdauer	35619	3	11873	1,83
Dibrombenzol-gehalt	55320	3	18440	2,84 ⁺
N N ₂ -Atmosphäre	82070	1	82070	12,62 ³⁺
N × T	40645	3	13548	2,08
N × W	245016	3	81672	12,56 ³⁺
Fehlerglieder	78036	12	6503	
Insgesamt	944178	31		
wobei;	Überschreitungs-wahrscheinlichkeit	F_{12}^1	F_{12}^3	
	1%	9,33	5,95	
	5%	4,75	3,49	
	10%		2,61	

Brombenzol zu Triphenylphosphin gewählt hatten.

Die Grundbedingungen sind wie folgt:

Reaktionstemperatur	160°C
Methanol	0,1 Mol.
Triphenylphosphin	0,02 Mol.
Nickelbromid	1/3640 Mol.

Die Ordnungen und die Resultate der Experimente werden in der Tabelle IV zusammengefaßt.

TABELLE IV

Faktoren	Unter Luftatmosphäre			Unter N_2 -Atmosphäre		
	t_1	t_2	t_3	t_1	t_2	t_3
W_1	M_1	M_2	M_3	M_1	M_2	M_3
	77,3	75,3	81,1	78,1	87,7	81,7
W_2	M_3	M_1	M_2	M_3	M_1	M_2
	72,2	77,3	77,4	79,9	83,5	82,3
W_3	M_2	M_3	M_1	M_2	M_3	M_1
	73,2	78,0	78,0	77,5	88,3	81,1

Wobei t die Reaktionsdauer ($t_1=3$, $t_2=5$, $t_3=7$ Std.), W der Wassergehalt von Brombenzol ($W_1=0$, $W_2=0,9$, $W_3=1,7\%$) und M das Molverhältnis von Brombenzol zu Triphenylphosphin ($M_1=0,9$, $M_2=1,0$, $M_3=1,1$) ist und die Ziffern in der Tabelle die Ausbeute von Tetraphenylphosphoniumbromid (% d. Th. an Triphenylphosphin) bedeuten. Die Tabelle V zeigt die Resultate der Streungsanalyse.

Beobachtet man diese Resultate, so kann man folgende Verhältnisse verstehen:

1) Die Vorzüglichkeit der Reaktion unter Atmosphäre von Stickstoff wurde wieder festgestellt.

2) Der Unterschied zwischen diesen Reaktionsdauern ist von großer Bedeutung und die Reaktionsdauer von 7 Stunden ist am besten.

3) Man kann die Wechselwirkung zwischen der Laufzeit in N_2 -Atmosphäre im Bedeutungsniveau von 95% beobachten, d. h. unter N_2 -Atmosphäre kann man die maximale Ausbeute

bei der Reaktionsdauer von 5 Stunden erhalten, dagegen nimmt die Ausbeute unter der Luftatmosphäre mit der Reaktionsdauer geradlinig zu. (Es ist klar, wenn man das Verhältnis zwischen Ausbeute und Reaktionsdauer graphisch darstellt!).

4) Für das Molverhältniss von Dibrombenzol zu Triphenylphosphin und den derart kleinen Wassergehalt von Brombenzol kann man keine Bedeutung erkennen.

c) *Darstellung der Tetraphenylphosphoniumhalogenide.*—Aus den obigen Resultaten ergibt sich die folgende Normalarbeitsweise zur Darstellung von Tetraphenylphosphoniumbromid. Man setzt 26,2 g (0,1 Mol) Triphenylphosphin, 17,3 g (0,1 Mol) Brombenzol, 0,44 g (1/730 Mol) Nickelbromid mit 16 g (0,5 Mol) Methanol in einen Autoklaven (18 : 8 Stahl) von 130 ccm Inhalt ein. Nach dem Belüften mit Stickstoffstrom erhitzt man das Reaktionsgemisch fünf Stunden lang auf 160°C. Wenn man Methanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und dem zähen Rückstand ca. 200 ccm Wasser zusetzt, so scheiden sich feine Kristalle von Tetraphenylphosphoniumbromid aus. Nach der Umkristallisation kann man 36,4 g von reinem Bromid erhalten (80% d. Th.).

Auch Tetraphenylphosphoniumjodid kann man auf gleiche Weise unter Anwendung von Jodobenzol anstatt des Brombenzols in einer Ausbeute von über 90% erhalten. Dagegen ist die Synthese des entsprechenden Chlorids ziemlich schwer und bedarf noch höherer Reaktionstemperaturen. Die Ausbeute beträgt 23% bei 180° und 60% bei 230°C. Also ist es zweckmäßiger, nach der Methode von Blicke⁶⁾ Chlorid mittelbar aus Bromid herzustellen.

3. *Betrachtung über den Reaktionsmechanismus.*—Die Mitverfasser dieses Berichtes, Yamamoto und Oku⁷⁾ teilten früher mit, daß Bistriphenylphosphin-Nickelbromid-Bisphenylbromid, $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot 2C_6H_5Br$, das als Katalysator für die Herstellung von Acrylester nach dem Reppe-Verfahren verwendet wird, durch Methanol zu Nickelbromid

TABELLE V

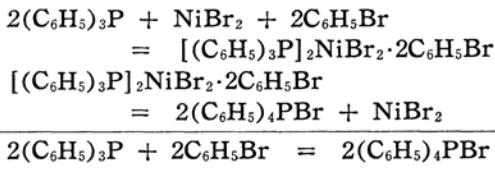
Faktoren	Summe der Abweichungsquadrate	Zahl der Freiheitsgrade	Quadrat der mittleren Abweichungen	σ -Schätzung
t Reaktionsdauer	9097	2	4549	11,3 ³⁺
W Wassergehalt	623	2	312	0,77
M Molverhältnis	551	2	273	0,68
N N_2 -Atmosphäre	14056	1	14056	34,9 ³⁺
$t \times W$	3827	2	1914	4.75 ²⁺
Fehlerglieder	3220	8	403	
Insgesamt	31274	17		
Wobei:	Überschreitungs-wahrscheinlichkeit	$F_{\frac{1}{2}}$	$F_{\frac{1}{2}}$	
	1%	11,26	8,65	
	5%	5,32	4,46	

6) F. F. Blicke. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 737 (1948).

7) K. Yamamoto und M. Oku, dieses Bulletin, **27**, 511 (1954).

und Tetraphenylphosphoniumbromid zerstellt wird.

Betrachtet man nun den Reaktionmechanismus auf Grund dieser Tatsache, so kann man leicht vermuten, daß diese Reaktion die Zwischenkatalyse von Nickelbromid (unter Bildung der oben genannten Komplexverbindung) verläuft. In der Tat beobachtet man, daß das Reaktionsgemisch während der Destillation des Methanols die charakteristische grüne Farbe von $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot 2C_6H_5Br$ aufweist. Folglich kann der Mechanismus dieser Reaktion mit folgenden Gleichungen gezeigt werden:



Diese Reaktion geht überhaupt nicht in solchem Lösungsmittel vor sich, wie Aceton oder Cyclohexanon, das die Komplexverbindung stabil auflösen kann. So kann Methanol nicht nur für Lösungsmittel, sondern auch für Katalysator gelten.

TABELLE VI

	°C	% (Gew.)	°C	% (Gew.)
$(C_6H_5)_4PJ$	20,8	0,15	80,0	0,72
	40,2	0,18	99,8	1,55
	58,5	0,36		
$(C_6H_5)_4PBr$	20,8	1,72	59,8	7,68
	40,0	3,13	79,3	13,07
$(C_6H_5)_4PCl$	20,5	16,29		
	80,0	62,80		

4. Löslichkeit von Tetraphenylphosphoniumhalogeniden.—Die Resultate von den Bestimmungen der Löslichkeiten der Tetraphenylphosphoniumhalogenide in Wasser sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

Zusammenfassung

Die Verfasser fanden eine katalytische Methode zur Herstellung von Tetraphenylphosphoniumhalogeniden heraus. Und die optimalen Reaktionsbedingungen wurden den Versuchsordnungen gemäß festgestellt. Nach dieser Methode kann man Tetraphenylphosphoniumhalogenide dadurch in hoher Ausbeute leicht herstellen, daß man Triphenylphosphin mit Phenylhalogenid in Methanol in Anwesenheit einer katalytischen Menge von Nickelhalogenid 5 bis 7 Stunden lang auf 160° bis 250°C erhitzt. Die Verfasser nehmen an, daß diese Reaktion durch die Zwischenkatalyse von Nickelhalogenid vor sich geht.

Zum Schluß bezeigten die Verfasser ihre Dankbarkeit dem Herrn Dr. K. Yoshikawa für seine eifrige Leitung und der Mitsui Chemischen Industrie A. G., die ihnen die Veröffentlichung dieser Arbeit erlaubte.

(Vorgetragen am 25. 11. 1956 bei der Versammlung der Kyushu-Zweigabteilung der japanischen chemischen Gesellschaft)

Mitsui Chemische Industrie A. G.
Miike Farbstoffwerk
Omuta, Fukuoka