

KARLHEINZ FRIEDRICH und HANS-GEORG HENNING

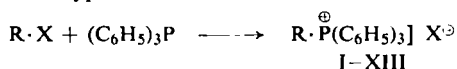
Mono- und bifunktionelle Triphenylphosphoniumsalze^{1,2)}

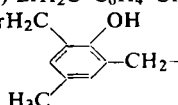
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 4. Mai 1959)

Es werden geeignete Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von Triphenylphosphin mit verschiedenen Alkyl- und Aralkylhalogeniden angegeben. Diese gestatten u.a. die bequeme und getrennte Darstellung mono- und bifunktionaler Phosphoniumsalze aus Di-Halogenverbindungen.

Für Umsetzungen des Typs



I: R = C ₆ H ₅ ·CH ₂ -	X = Cl
II: R = C ₆ H ₅ ·CH:CH·CH ₂ -	X = Br
III: R = (m)-H ₃ C·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
IV: R = H ₃ C·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ -	X = Br
V: R = (p)-O ₂ N·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
VI: R = (m)-(C ₆ H ₅ ·CH:CH)·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
VII: R = (m)-(C ₆ H ₅ ·CH:CH·CH:CH)·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
VIII: R = BrH ₂ C·CH ₂ -	X = Br
IX: R = BrH ₂ C·CH ₂ ·CH ₂ -	X = Br
X: R = ClH ₂ C·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ -	X = Cl
XI: R = (m)-BrH ₂ C·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
XII: R = (p)-BrH ₂ C·C ₆ H ₄ ·CH ₂ -	X = Br
XIII: R = BrH ₂ C- 	X = Br

stehen grundsätzlich drei Wege zur Verfügung:

Flüssige Halogenverbindungen können ohne Verwendung eines Lösungsmittels direkt mit Triphenylphosphin reagieren^{3,4)}. Feste Halogenverbindungen, insbesondere solche mit zwei Halogenmethyl-Gruppierungen, lassen sich in der Schmelze umsetzen⁵⁾. Schließlich wurden mit unterschiedlichem Erfolg Lösungsmittel eingesetzt^{5,6)}.

Wir untersuchten alle drei Möglichkeiten auf ihre Eignung zur Darstellung aromatischer Phosphoniumsalze.

Die zur Darstellung der Verbindungen I–III verwendeten Halogenverbindungen sind flüssig und führen in einfacher Weise zu Produkten, die meist nach mehrmaligem

¹⁾ Als V. Mitteil. in der Reihe „Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren“ gedacht; IV. Mitteil.: K. FRIEDRICH und H. MIRBACH, Chem. Ber. 92, 2751 [1959], vorstehend.

²⁾ Auszug aus der Dissertat. H.-G. HENNING, Humboldt-Univ. Berlin 1959.

³⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 319 [1885].

⁴⁾ G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958].

⁵⁾ A. MONDON, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 [1957].

⁶⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 293 [1950].

Waschen mit Äther, in einigen Fällen nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Umfällen aus Chloroform/Äther rein vorliegen. Wir erhielten so die Phosphoniumsalze in wohlausgebildeten Kristallen. Der hohe Schmelzpunkt vieler Halogenverbindungen bedeutet eine erhebliche Einschränkung der Methode. Der erwähnte zweite Weg des Arbeitens in der Schmelze ist im allgemeinen nicht heranzuziehen, da wir ihn sehr unvorteilhaft fanden. Die Reaktionsprodukte mußten zusätzlichen Reinigungsoperationen unterworfen werden. Feste Halogenverbindungen wurden daher ganz allgemein in geeigneten Lösungsmitteln mit Triphenylphosphin zu mono- oder bifunktionellen Phosphoniumsalzen umgesetzt. Unter gewissen Bedingungen lassen sich entweder mono- oder bifunktionelle Salze rein und in guten Ausbeuten darstellen. Die Methode ist recht variationsfähig.

Mono-halogenmethyl-Verbindungen setzten wir in bekannter Weise durch Erwärmen mit Triphenylphosphin in Benzol und Chloroform, aber auch in Äther, Xylol und Decalin um. In der Regel fallen die entstehenden Salze dabei aus. Aus Chloroform wird mit Äther ausgefällt⁶⁾. Die Umsetzungen verlaufen übersichtlich im Sinne der Reaktionsgleichung. In erwarteter Weise verbessern dabei sowohl Erhöhung der Konzentration der Ausgangsprodukte wie auch Verlängerung der Reaktionszeit die Ausbeute.

Die entscheidende Rolle des Lösungsmittels bei der Darstellung der Phosphoniumsalze beruht zunächst auf der Festlegung einer geeigneten Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Solvens. So ließen sich ω,ω' -Dibrom-*p*-xylol und ω,ω' -Dibrom-*m*-xylol in Äther erheblich schlechter umsetzen als in Xylol.

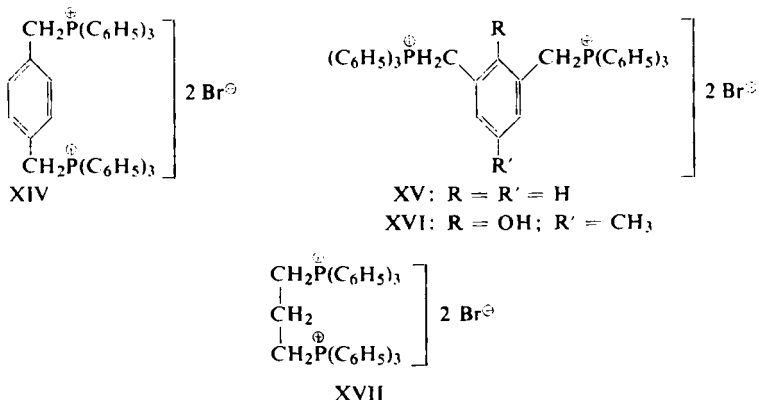
Mit unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol, Decalin oder Äther erhielten wir bei Umsetzung von Bis-halogenmethyl-Verbindungen mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin die reinen monofunktionellen Phosphoniumsalze VIII–XIII als Niederschläge.

Durch drei- bis fünfstündiges Erhitzen mit dem stärker polaren Chloroform bei geringem Überschuß an Triphenylphosphin wurde bei 1,4-Dichlor-butan, 1,4-Dichlor-buten, 1,2-Dibrom-äthan, 2,6-Dibrom-mesitol und ω,ω' -Dibrom-*m*-xylol die Stufe des Monosalzes überschritten, diejenige des bifunktionellen Phosphoniumsalzes aber nicht quantitativ erreicht. Mit Äther wurden stets Gemische mit wechselndem Gehalt an Mono- und Diphosphoniumsalz ausgefällt. Wir fanden, daß sich, auch vom monofunktionellen $[\beta$ -Brom-äthyl]-triphenyl-phosphoniumbromid und vom Triphenyl-[3-brommethyl-benzyl]-phosphoniumbromid ausgehend, in Chloroform die Disalz-Stufe nicht erreichen läßt. Das Arbeiten mit Chloroform als Lösungsmittel bleibt demnach in der von F. KRÖHNKE⁶⁾ angegebenen Weise auf die Reaktion von Mono-halogenmethyl-Verbindungen mit Triphenylphosphin beschränkt.

Die Erfahrungen mit dem Lösungsmittel Chloroform legten Umsetzungen in stark polaren Lösungsmitteln nahe⁷⁾. Diese bieten zudem den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu den unpolaren Lösungsmitteln das Monosalz in Lösung halten. So gelang es, mit den besonders geeigneten Solvenzen Nitrobenzol und Dimethylformamid auch das zweite Äquivalent Triphenylphosphin zur Reaktion zu bringen. Das bifunk-

⁷⁾ A. E. REMICK, *Electronic Interpretation of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons 1950, S. 271 ff.

tionelle Phosphoniumsalz fällt spontan aus oder wird mit Äther ausgefällt. Auf diese Weise lassen sich bifunktionelle Salze unter Vermeidung des Arbeitens in der Schmelze



rein und in guten Ausbeuten gewinnen. So wurde das bifunktionelle Salz 2-Hydroxy-5-methyl-1.3-bis-[triphenylphosphonio-methyl]-benzol-dibromid (XVI) mit beiden Lösungsmitteln in über 90-proz. Ausbeute gewonnen. Die Anwendbarkeit der Methode für die aliphatische Reihe wurde u. a. mit 1.3-Dibrom-propan geprüft. Hier war es bedeutungsvoll, die Temperatur niedrig zu halten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung monoquartärer Triphenyl-benzyl-phosphoniumsalze

A. Ohne Lösungsmittel (s. Tab. 1, I–III)

In einem offenen Erlenmeyer-Gefäß wird *Triphenylphosphin* mit etwas mehr als der äquiv. Menge der *flüssigen Halogenverbindung* übergossen und durch Erhitzen gelöst. Nun wird unter kräftigem Umschwenken des Gefäßes so lange weiter erwärmt, bis das Phosphoniumsalz (meist nach 2 bis 3 Min.) ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung rührt man den sich allmählich abkühlenden Brei mit einem Glasstab. Anschließend wird das Salz durch Absaugen von der überschüss. Halogenverbindung befreit und auf der Fritte dreimal mit Äther gewaschen. In der Regel ist das Produkt dann genügend rein. Wird auf besondere Reinigung Wert gelegt, so empfiehlt sich ein Umkristallisieren aus Äthanol oder Auflösen in Chloroform und Eintropfen von Äther bis zur beginnenden Fällung. In beiden Fällen entstehen die *Phosphoniumsalze* in wohlausgebildeten Kristallen und sind nach dem Trocknen schmelzpunktrein.

B. Mit Lösungsmittel (s. Tab. 1, IV–XIII)

Die *feste Halogenverbindung* wird gemeinsam mit der äquiv. Menge *Triphenylphosphin* in einen Rundkolben gegeben und das Gemisch mit soviel des aus Tab. I ersichtlichen Lösungsmittels übergossen, daß nach Erwärmen gerade alles gelöst ist. Nach weiterem Erwärmen unter Rückfluß fällt das Phosphoniumsalz aus. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei A.

Versuche zur Darstellung diquartärer Phosphoniumsalze in Chloroform

1. *Umsetzung von Triphenylphosphin mit 2¹.6¹-Dibrom-mesitol*: In einem 50-ccm-Rundkolben wurden 5.2 g (20 mMol) Triphenylphosphin und 2.9 g (10 mMol) 2¹.6¹-Dibrom-

mesitol mit 20 ccm Chloroform versetzt, durch Erwärmen in Lösung gebracht und über Nacht stehengelassen. Mit Äther wurden 10.5 g einer farblosen Substanz ausgefällt, die sich in Äthanol leicht lösen und aus Wasser umkristallisieren ließ. Schmp. 145–147°.

$C_{27}H_{25}BrOP]Br$, monoquartär (556.3) (theoret. Ausb. 7.8 g) Ber. Br 28.74
 $C_{45}H_{40}OP_2]Br_2$, diquartär (818.6) (theoret. Ausb. 12.8 g) Ber. Br 19.50 Gef. Br 20.40

Tab. I
 Übersicht über die dargestellten monofunktionellen Phosphoniumsalze $R(C_6H_5)_3P^{\oplus}]X^{\ominus}$

	Lösungs- mittel	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	Analysendaten*)	
					Ber.	Gef.
I	---	317–318	ca. 100	$C_{25}H_{22}P]Cl$ (388.9)	3)	
II	—	240	ca. 100	$C_{27}H_{24}P]Br$ (459.4)	Br 17.40	17.24
III	—	270–271	ca. 100	$C_{26}H_{24}P]Br$ (447.3)	Br 17.86	17.54
IV	Benzol	223	61	$C_{22}H_{34}P]Br$ (399.3)	Br 20.01	20.12
V	Benzol	260	79	$C_{25}H_{21}NO_2P]Br$ (478.3)	6)	
VI	Benzol	260	45.9	$C_{33}H_{28}P]Br$ (535.4)	Br 14.93	14.60
VII	Benzol	269	10.3	$C_{35}H_{30}P]Br$ (561.5)		
VIII	Benzol	288	44	$C_{20}H_{19}BrP]Br$ (450.2)	Br 35.51	35.23
IX	Xylol	298	48.5	$C_{21}H_{21}BrP]Br$ (464.2)	8)	
	Benzol	210–215	63			
X	Benzol	200–201	6.1	$C_{22}H_{23}ClP]Cl$ (389.3)		
XI	Xylol	239	38.4	$C_{26}H_{23}BrP]Br$ (526.3)	Br 30.37	29.87
XII	Äther	235–240	4	$C_{26}H_{23}BrP]Br$ (526.3)	C 59.34 59.80 H 4.40 4.45	
	Xylol	240	94			
XIII	Äther	—	—	$C_{27}H_{25}BrOP]Br$ (556.3)	Br 28.74 28.40	
	Benzol	243–245	97			
	Äther	235–237	97			

*) Die Analysendaten geben den Gesamthalogengehalt an

2. 1,3-Bis-[triphenylphosphonio-methyl]-benzol-dibromid (XV) und Triphenyl-[3-brommethyl-benzyl]-phosphoniumbromid (XI): 7 g (26.5 mMol) ω,ω' -Dibrom-m-xylol und 7 g (26.7 mMol) Triphenylphosphin wurden in 40 ccm warmem Chloroform gelöst und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich bei Ätherzusatz eine hellgelbe Schmiere ab, die beim Rühren unter Äther allmählich erstarrte. Die harten Klumpen wurden zweimal mit Aceton ausgekocht. Der Rückstand, das monoquartäre Salz XI, schmolz nach dem Trocknen bei 240°.

$C_{26}H_{23}BrP]Br$ (526.3) Ber. Br 30.37 Gef. Br 29.87

Aus dem Acetonextrakt schieden sich nach längerer Zeit farblose Prismen des diquartären Salzes XV vom Schmp. 340° ab.

$C_{44}H_{38}P_2]Br_2$ (788.5) Ber. Br 20.27 Gef. Br 20.66

3. 1,3-Bis-[triphenylphosphonio-methyl]-benzol-dibromid (XV): 5.3 g (10 mMol) Triphenyl-[3-brommethyl-benzyl]-phosphoniumbromid (XI) wurden, in 20 ccm Chloroform gelöst,

8) A. MICHAELIS und H. v. GIMBORN, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 277 [1894].

mit 3 g (11.4 mMol) *Triphenylphosphin* versetzt und 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich bei Zusatz von Äther ein hellbrauner Sirup ab, an dessen Oberfläche sich nach mehrstdg. Stehenlassen unter Äther farblose Kristalle zeigten. *XV* bildete aus n-Propanol farblose Prismen vom Schmp. 340°; Ausb. 0.5 g (6.3% d. Th.).

$C_{44}H_{38}P_2Br_2$ (788.5) Ber. Br 20.27 Gef. Br 20.40

Darstellung diquartärer Triphenyl-benzyl-phosphoniumsalze (s. auch Tab. 2)

ω,ω'-Bis-triphenylphosphonio-p-xylol-dibromid (XIV)

a) 8 g (30 mMol) *ω,ω'-Dibrom-p-xylol* und 20 g (76 mMol) *Triphenylphosphin* wurden in einem Erlenmeyer-Gefäß mit 100 ccm Dimethylformamid versetzt und auf 150° erhitzt. Die Substanzen lösten sich. Bereits nach wenigen Min. setzte die Abscheidung farbloser Nadeln ein. Nach 30 Min. langem Erhitzen wurde abgekühlt und filtriert. Ausb. 21.3 g (89% d. Th.) *XIV*. Die aus Äthanol umkristallisierte Verbindung färbt sich oberhalb von 340° zunehmend braun, schmilzt jedoch unter 360° noch nicht.

b) Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel entstand dieselbe Substanz unter gleichen Reaktionsbedingungen. Ausb. 20 g (84% d. Th.).

Aus den Filtraten beider Ansätze lassen sich geringe Mengen des monoquartären Salzes isolieren.

2-Hydroxy-5-methyl-1.3-bis-[triphenylphosphonio-methyl]-benzol-dibromid (XVI)

a) 3 g (10 mMol) *2.6'-Dibrom-mesitol* und 6 g (23 mMol) *Triphenylphosphin* wurden in 30 ccm Dimethylformamid 3 Stdn. auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen schieden sich nach Zugabe von Äther im Laufe von 10 Stdn. 7.9 g (94.5% d. Th.) *XVI* ab. Schmp. 298° (nach Auflösen in Äthanol und Anfällen mit Äther).

b) Gleiche Mengen der Reaktionspartner ergaben beim Erwärmen in Nitrobenzol auf 150° bereits nach 15 Min. einen Niederschlag von 7.8 g (93.5% d. Th.) der gleichen Verbindung. Schmp. 298°.

1.3-Bis-triphenylphosphonio-propan-dibromid (XVII)

a) 4.3 g (21.3 mMol) *1.3-Dibrom-propan* und 12 g (45.6 mMol) *Triphenylphosphin* ergaben beim Erhitzen in Nitrobenzol auf 150° nach schnellem Dunklerwerden der Lösung eine schwarze Schmiere, aus der kein einheitlicher Stoff isoliert wurde.

b) Erhitzte man gleiche Mengen der Reaktionspartner in Dimethylformamid schnell auf 150°, so färbte sich die Lösung dunkelbraun. Zusatz von Äther nach dem Abkühlen ergab keinen einheitlichen Stoff.

c) Erwärmt man die Lösung der Reaktionspartner in Dimethylformamid langsam und hielt die Temperatur längere Zeit auf 80–90°, so schieden sich innerhalb von 5 Tagen in zunehmender Menge lange farblose Nadeln ab. Ausb. 8.4 g (54.2% d. Th.). Nach Waschen mit Äther und Trocknen lag der Schmp. bei 334° (s. auch Tab. 2).

Tab. 2. Übersicht über die hergestellten diquartären Phosphoniumsalze

	Lösungsmittel	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	Analysendaten Ber. Gef.
XIV	Dimethylformamid	>360	89	$C_{44}H_{38}P_2Br_2$ (788.5)	Br 20.27 20.50
	Nitrobenzol	>360	84		
XVI	Dimethylformamid	298	94.5	$C_{45}H_{40}OP_2Br_2$ (818.6)	Br 19.56 20.21
	Nitrobenzol	298	93.5		
XVII	Dimethylformamid	334	54.2	$C_{39}H_{36}P_2Br_2$ (726.5)	Br 22.00 21.84