

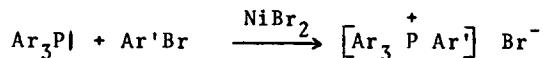
PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 69¹⁾

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINIGER VOLLAROMATISCHER PHOSPHONIUMSALZE MIT
p-DIMETHYLAMINO- UND p-METHOXYGRUPPEN

L. Horner und U.-M. Duda²⁾

(Received in Germany 17 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

ZUR Aufklärung des Mechanismus der Ligandenablösung aus quartären Phosphoniumsalzen durch Elektrolyse³⁾, Hydride⁴⁾ und Basen⁵⁾ haben wir eine Reihe neuer quartärer Tetraarylphosphoniumsalze mit p-ständigen Dimethylamino- und Methoxygruppen aufgebaut, die in der nachstehenden Tabelle enthalten sind. Der vierte Ligand wurde jeweils nach der Komplexsalzmethode eingeführt⁶⁾.



Tab. 1: Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Zusammensetzung einiger quartärer Phosphoniumsalze

Arylphosphin PAR ₃	Arylhalogenid Ar-Hal	Tetraarylphosphonium- salz ⁺ PAR ₄	X ⁻	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Mol. Gew.	Analyse (%) C H N
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ₂ ⁷⁾	Br-C ₆ H ₅	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ ⁸⁾ C ₂₆ H ₂₅ NP ⁺	Br	77	296	462,4	Ber. 67,60 5,48 3,14 Gef. 67,59 5,49 2,91
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ⁷⁾	Br-C ₆ H ₅	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺ C ₂₈ H ₃₀ N ₂ P ⁺	ClO ₄	75	288	481,9	Ber. 64,90 5,19 2,91 Gef. 65,00 5,09 3,14
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ⁷⁾	Br-C ₆ H ₅	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺ C ₃₀ H ₃₅ N ₃ P ⁺	Br	76	262	479,4	Ber. 66,50 5,93 5,53 ^{a)} Gef. 65,27 5,95 4,86
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ ⁻⁷⁾	Br-C ₆ H ₅	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ P(C ₆ H ₅) ⁺ C ₃₀ H ₃₅ N ₃ P ⁺	ClO ₄	68	268	524,9	Ber. 64,06 5,71 5,33 Gef. 64,28 5,50 5,46
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ ⁻⁷⁾	Br-C ₆ H ₅	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ P(C ₆ H ₅) ⁺ C ₃₂ H ₄₀ N ₄ P ⁺	Br	77	301	548,5	Ber. 65,69 6,43 7,66 ^{a)} Gef. 65,10 6,50 7,15
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ ⁻⁷⁾	p-Br-C ₆ H ₄ -NMe ₂	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ P(C ₆ H ₅) ⁺ C ₃₂ H ₄₀ N ₄ P ⁺	Br	63	317	591,6	Ber. 64,98 6,81 9,47 Gef. 65,09 6,81 9,46
(p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ⁻¹⁰⁾	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-MeO-C ₆ H ₅) ₃ P(C ₆ H ₅) ⁺ C ₂₇ H ₂₆ O ₃ P ⁺ ¹¹⁾	B(C ₆ H ₅) ₄	58	241	830,7	Ber. 80,90 7,28 6,74 Gef. 80,33 7,29 6,73
			Br	26	nicht krist.	509,4	
			B(C ₆ H ₅) ₄	24	199	748,7	Ber. 81,81 6,19 Gef. 81,87 6,33

Fortsetzung Tab. 1

Arylphosphin PAR ₃	Arylhalogenid Ar-Hal	Tetraarylphosphonium- salz ⁺ PAR ₄	X ⁻	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Mol. Gew.	Analyse (%) C H N
(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃ - 12, 13)	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-MeO-C ₆ H ₄) ₄ P ⁺ C ₂₈ H ₂₈ O ₄ P]	Br	31	263	539,4	Ber. 62,35 5,23 a) Gef. 61,22 5,24
(p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ - (p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ - 14)	p-Br-C ₆ H ₄ -NMe ₂	(p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ P ⁺ (p-MeO-C ₆ H ₄) ₂	Br	82	255	565,5	Ber. 63,72 6,07 4,95 Gef. 63,43 5,97 4,89
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ₂ - 7)	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ -(C ₆ H ₅) ₂ - P ⁺ (p-MeO-C ₆ H ₄)	Br	47	231	492,4	Ber. 65,87 5,53 2,84 b) Gef. 63,95 5,72 2,93
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ₂ - 7)	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ -(C ₆ H ₅) ₂ - P ⁺ (p-MeO-C ₆ H ₄)	Br	45	206	535,5	Ber. 65,05 6,02 5,23 b) Gef. 62,33 6,14 4,66
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ - (C ₆ H ₅) ₂ - 7)	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ -(C ₆ H ₅) ₂ - P ⁺ (p-MeO-C ₆ H ₄)	Br	42	193	774,8	Ber. 82,17 6,76 3,63 Gef. 82,38 6,72 3,52

Fortsetzung Tab. 1

Arylphosphin PAr ₃	Arylhalogenid Ar-Hal	Tetraarylphosphonium- salz ⁺ PAr ₄	X ⁻	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Mol. Gew.	Analyse (%)		
							C	H	N
(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ ⁻ 7)	p-Br-C ₆ H ₄ -OMe	(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ (p-MeO-C ₆ H ₄) C ₃₁ H ₃₇ ON ₃ P]	Br	65	259	578,5	Ber. 64,36 Gef. 61,47	6,45 6,58	7,26 ^{b)} 6,96
			B(C ₆ H ₅) ₄	62	222	817,9	Ber. 80,88 Gef. 80,76	7,02 7,11	5,14 4,99
(p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ ⁻ (p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ ⁻ 14)	Br-C ₆ H ₅	(p-MeO-C ₆ H ₄) ₂ (C ₆ H ₅) ⁻ ⁺ P(p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) C ₂₈ H ₂₉ O ₂ NP]	Br	74	nicht krist.	419,5			
			B(C ₆ H ₅) ₄	65	153	761,8	Ber. 81,99 Gef. 82,36	6,48 6,55	1,81 1,41
(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃ ⁻ 10, 11)	p-Br-C ₆ H ₄ -NMe ₂	(p-MeO-C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ (p-Me ₂ N-C ₆ H ₄) C ₂₉ H ₃₁ O ₃ NP]	Br	13	255	552,5	Ber. 63,05 Gef. 62,88	5,65 5,62	2,53 2,14
			B(C ₆ H ₅) ₄	10	180	791,8	Ber. 80,40 Gef. 77,66	6,49 6,68	1,77 ^{b)} 1,31

a) hygroskopisch

b) Ascherückstand

Literatur und Bemerkungen

- 1) 68. Mitteil. L.Horner und H.Kunz, Chem.Ber., z.Z. im Druck
- 2) Auszug aus der noch laufenden Dissertation, Univ. Mainz
- 3) L.Horner und J.Haue, Chem.Ber. 101, 2905 (1968)
- 4) L.Horner und M.Ernst, Chem.Ber. 103, 318 (1970)
- 5) H.Hoffmann, Liebigs Ann.Chem. 634, 1 (1960)
- 6) L.Horner, G.Mummenthey, H.Moser und P.Beck, Chem.Ber. 99, 2782 (1966)
- 7) G.P.Schiemenz, Chem.Ber. 98, 65 (1965)

Nach einer Privatmitteilung von G.P.Schiemenz empfiehlt sich das Arbeiten mit Grignard-Verbindungen in Tetrahydrofuran.

- 8) Das bereits bei 6) veröffentlichte Salz entspricht nicht der Strukturformel
- 9) Bereits in 7) von G.P.Schiemenz nach der Methode von J.B.Plumb und C.F.Griffin, J.org.Chemistry 27, 4711 (1962), als Jodid dargestellt: Ausbeute an Trijodid: 2,5 % d.Th.
- 10) A.E.Senear, W.Valient und J.Wirth, J.org.Chemistry 25, 2001 (1960)
- 11) Bereits in 3) von J.Haue durch Quartärisierung von Tris-(p-methoxyphenyl)-phosphin mit Brombenzol dargestellt
- 12) O.Neunhoeffer und L.Lamza, Chem.Ber. 94, 2514 (1961)
- 13) F.G.Mann und E.J.Chaplin, J.chem.Soc.(London) 1937, 527
- 14) Phosphin wurde unabhängig auch von H.Goetz, H.Hadamik und H.Juds, Liebigs Ann.Chem. 737, 132 (1970), dargestellt.