

DIETER KLAMANN und PETER WEYERSTAHL

Alkylierung tertiärer Phosphine mit Sulfonsäureestern

Aus den ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

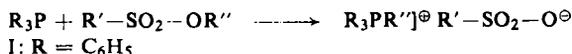
(Eingegangen am 9. April 1964)

Tertiäre Phosphine lassen sich durch Erhitzen mit Sulfonsäureestern in einem inerten Lösungsmittel in guter Ausbeute zu stabilen Alkyltriaryl- bzw. Tetraalkylphosphoniumsulfonaten umsetzen, die gut für die WITTIG-Reaktion geeignet sind.

Obwohl die Alkylierung tertiärer Phosphine mit Alkylhalogeniden lange bekannt ist¹⁾, hat das Interesse an quartären Phosphoniumsalzen, insbesondere an Alkyltriphenylphosphoniumhalogeniden, erst in letzter Zeit durch die wachsende präparative Bedeutung der WITTIG-Reaktion²⁾ zugenommen. Andererseits sind Umsetzungen von tertiären Phosphinen mit Sulfonsäureestern³⁾ bisher nicht versucht worden, obwohl die Vorteile der alkylierenden Eigenschaften von Sulfonsäureestern ebenfalls lange bekannt sind⁴⁾.

Unseres Wissens ist lediglich beschrieben, daß tertiäre Phosphine mit Sulfonen zu Phosphoniumverbindungen mit Betain-Struktur reagieren⁵⁾. L. HORNER und Mitarbb.^{6,7)} berichten, daß aromatische Sulfochloride auch durch Triphenyl- bzw. Triäthylphosphin leicht zu Thiophenolen und Diaryldisulfiden, sowie Benzolsulfonsäure-thiophenylester zu Diphenyldisulfid reduziert werden.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten haben wir verschiedene tertiäre Phosphine, besonders Triphenylphosphin (I), mit einer Reihe von Sulfonsäure-alkylestern umgesetzt und dabei glatt in meist sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Phosphoniumsulfonate erhalten.



Die Komponenten werden in äquimolaren Mengen in einer hochsiedenden Benzinfraktion erhitzt, wobei die Salze nach einiger Zeit, anfangs meist ölig, ausfallen. Durch Auswaschen mit Äther und Umfällen aus Äthanol/Äther können die Phosphoniumsulfonate leicht rein erhalten werden. Verunreinigungen des Sulfonsäureesters durch Sulfochlorid stören die Umsetzung, da die obengenannten Reaktionen^{6,7)} wesentlich rascher ablaufen und die Reduktionsprodukte der Ester mit

¹⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 473 [1956], und die dort zitierte Literatur.

²⁾ U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* **71**, 260 [1959], und die dort zitierte Literatur.

³⁾ Vgl. Vorläufige Mitteil. D. KLAMANN und P. WEYERSTAHL, *Angew. Chem.* **75**, 89 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 43 [1963].

⁴⁾ *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 674, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁵⁾ BÖHME FETTCHEMIE GmbH (Erf. H. HAAS), *Dtsch. Bundes-Pat.* 937949, C. 1957, 10066.

⁶⁾ L. HORNER und H. NICKEL, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 20 [1955].

⁷⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 480 [1956].

noch vorhandenem Ester unkontrolliert reagieren. Andererseits werden auch völlig sulfochloridfreie, langkettige Sulfonsäure-alkylester langsam von I reduziert, so daß die Ausbeuten mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes abnehmen³⁾ (Tab. 1).

Da Sulfonsäure-arylester im allgemeinen keine Arylierungsmittel sind⁸⁾, ist auch keine Arylierung von tertiären Phosphinen zu erwarten. Da jedoch die Sulfonsäureester von Mononitro- und besonders von Polynitrophenolen arylierend wirken⁹⁾, haben wir die Tosylate von *p*-Chlor-, 2,4-Dichlor-, *p*-Nitro- und 2,4-Dinitro-phenol mit I umgesetzt. Die Chlorphenoltosylate reagierten auch unter verschärften Bedingungen nicht, während die Nitrophenoltosylate schon bei etwa 100° angegriffen wurden und sich unspezifisch lediglich zu schwarzen Teeren zersetzten.

Die IR-Spektren der Phosphoniumsulfonate sind relativ bandenarm. In ihrer Lage bei 1440/cm und in ihrer Intensität unverändert erscheint die P-Aryl-Schwingung. Unverändert gegenüber den betreffenden Estern ist auch die Lage der einen O—SO₂-Bande bei 1180—1210/cm, dagegen ist in den Spektren sämtlicher von uns dargestellten Phosphoniumsulfonate von 1330—1420/cm keine Bande zu finden. Das bedeutet, daß die andere charakteristische O—SO₂-Frequenz in Verbindungen dieses Typs nicht mehr erhalten geblieben ist. Eine eindeutige Zuordnung der P-Alkyl-Bindung gelang nicht.

Die Eignung der Alkyltriphenylphosphoniumsulfonate für die WITTIG-Reaktion wurde durch eine Reihe von Umsetzungen mit Carbonylverbindungen bewiesen. Als Base wurde Butyllithium bzw. Natriumalkoholat verwendet²⁾.

Die Aufarbeitung gestaltet sich nicht anders als bei den bisher bekannten WITTIG-Reaktionen, da die Eigenschaften der Alkalisulfonate nicht so wesentlich verschieden sind von denen der Alkalihalogenide. Die Ausbeuten sind ebenfalls ähnlich (Tab. 2).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim/Ruhr, ausgeführt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Schmp. wurden mit dem Monoskop V der Firma H. Bock, Frankfurt/Main, bestimmt, die Gaschromatogramme mit dem Perkin-Elmer 116 E an einer 2-m-Siliconölsäule aufgenommen.

*Ausgangsmaterial: Triphenylphosphin*¹⁰⁾ und *Tri-n-butylphosphin*¹¹⁾ waren Handelsprodukte, *Tri-p-tolylphosphin* wurde nach A. MICHAELIS¹²⁾ dargestellt. Schmp. 144—146° (Lit.¹²⁾: 146°).

Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, Allyl-, Äthylenglykoldi- und Benzyltosylat wurden nach F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN¹³⁾ dargestellt. *Benzolsulfonsäure-äthylester*¹¹⁾ war Handelsprodukt.

Methansulfonsäure-n-butylester wurde nach V. C. SEKERA und C. S. MARVEL¹⁴⁾ dargestellt. Die Verbindung hatte eine Reinheit von >99.5% (gaschromatographisch), Sdp.₂ 77°, n_D^{20} 1.4268 (Lit.¹⁴⁾: Sdp.₆ 105—106°, n_D^{20} 1.4319).

8) F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN, Mh. Chem. **82**, 588 [1951]; **83**, 464 [1952]; D. KLAMANN, ebenda **83**, 1399 [1952].

9) D. KLAMANN, Mh. Chem. **83**, 1399, Anm. 7 und 8 [1952].

10) Fa. E. MERCK, Darmstadt.

11) Fa. FLUKA, Buchs/Schweiz.

12) Liebigs Ann. Chem. **315**, 79 [1901].

13) Mh. Chem. **82**, 452, 460 [1951].

14) J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 [1933].

Tab. 1. Darstellung von quartären Phosphoniumsulfonaten $R_3P + R' - SO_2 - OR'' \rightarrow R_3PR''^{\oplus}R' - SO_2 - O^{\ominus}$

Lfd. Nr.	R	R'	R''	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Temp. °C	Schmp. °C	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	P	S
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	C ₆ H ₅ ·CH ₂	8	80	173—174	92	C ₃₂ H ₂₉ O ₃ PS (524.6)	Ber. 73.26 Gef. 73.35	5.57 5.53	5.90 5.90	6.11 6.15
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	CH ₃	6	140	137—139	92	C ₂₆ H ₂₅ O ₃ PS (448.5)	Ber. 69.62 Gef. 69.70	5.62 5.27	6.91 6.98	7.15 7.29
3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	C ₂ H ₅	8	140	82—83	87	C ₂₇ H ₂₇ O ₃ PS (462.5)	Ber. 70.11 Gef. 70.29	5.88 5.67	6.70 6.45	6.93 6.48
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	190	141—143	80	C ₂₈ H ₂₉ O ₃ PS (476.6)	Ber. 70.57 Gef. 69.93	6.13 5.97	6.50 7.02	6.73 6.97
5	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	<i>n</i> -C ₄ H ₉	8	170	139—140	96	C ₂₉ H ₃₁ O ₃ PS (490.6)	Ber. 71.00 Gef. 70.51	6.37 6.52	6.31 6.26	6.54 7.03
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	12	140	a)	84	C ₃₁ H ₃₅ O ₃ PS (518.6)	Ber. 71.79 Gef. 71.80	6.80 6.64	5.97 6.24	6.18 6.27
7	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	8	140	70—78	59	C ₃₃ H ₃₉ O ₃ PS (546.7)	Ber. 72.50 Gef. 72.34	7.19 7.14	5.67 5.75	5.87 6.05
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	CH ₂ =CH—CH ₂	6	140	146—147	98	C ₂₈ H ₂₇ O ₃ PS (474.5)	Ber. 70.86 Gef. 70.87	5.74 5.59	6.53 6.31	6.76 6.78
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	7	140	125—127	90	C ₂₆ H ₂₅ O ₃ PS (448.5)	Ber. 69.62 Gef. 69.26	5.62 5.58	6.91 7.10	7.15 7.59
10	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	170	263—264	87	C ₂₂ H ₂₅ O ₃ PS (400.5)	Ber. 65.98 Gef. 65.80	6.29 6.22	7.73 7.51	8.01 7.85
11	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	6	170	252—254	86	C ₂₃ H ₂₇ O ₃ PS (414.5)	Ber. 66.64 Gef. 66.49	6.57 6.37	7.47 7.30	7.74 7.28
12	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	6	150	145—147b)	73	C ₂₉ H ₃₁ O ₃ PS (490.6)	Ber. 71.00 Gef. 70.96	6.37 6.22	6.31 6.37	6.54 6.55
13	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	150	a)	38	C ₂₅ H ₃₁ O ₃ PS (442.5)	Ber. 67.85 Gef. 67.58	7.06 7.20	7.00 6.83	7.25 7.15

14	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (p)	C ₆ H ₅ ·CH ₂	4 ^{e)}	90 ^{d)}	62—63	83	C ₂₆ H ₄₁ O ₃ PS (464.6)	Ber. 67.21 Gef. 67.01	8.89 8.93	6.67 6.23	6.90 6.52
15	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₄ H ₉	6 ^{e)}	90 ^{d)}	55—59	19 ^{e)}	C ₁₇ H ₃₉ O ₃ PS (354.5)	Ber. 57.59 Gef. 57.32	11.09 10.90	8.74 8.26	9.04 8.63
16	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (p)	—CH ₂ —CH ₂ —	12	150	a)	93	C ₅₂ H ₄₈ O ₆ P ₂ S ₂ (895.0)	Ber. 69.78 Gef. 69.84	5.41 5.87	6.92 7.26	7.17 7.37

a) Nicht kristallisiert. b) Kristallisiert nach 8 Wochen. c) In Di-n-propyläther. d) Unter Stickstoff. e) Äußerst hygroskopisch.

Tab. 2. WITTIG-Reaktionen mit Phosphoniumsulfonaten

Phosphonium-Salz (Nr. d. Tab. I)	Base	Y(ene)	Carbonyl-verb.	Olefin	Reaktions-temp. °C	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}
1	a)	R ₃ P=CH—C ₆ H ₅	Cyclohexanon	Benzyliden-cyclohexan	65	54	82—84/2 (Lit. 15); 124.5—126.5/12	1.5611 (Lit. 15); 1.5604
3	b)	R ₃ P=CH—CH ₃	Benzaldehyd	β-Methyl-styrol	40	52	68—69/11 (Lit. 16); 74/13	1.5482 (Lit. 16); 1.5492
8	a)	R ₃ P=CH—CH=CH ₂	Benzaldehyd	1-Phenyl-butadien	25	41	58—59/1 (Lit. 17); 90/15	1.6062 (Lit. 17); 1.6128 ^{a)}
9	a)	R ₃ P=CH—CH ₃	Anisaldehyd	Anethol	40	63	63—64/0.2 (Lit. 18); 112—114/15	1.5617 (Lit. 18); 1.5614
10	b)	R ₃ P=CH—CH ₂ —CH ₃	Benzaldehyd	1-Phenyl-buten-(1)	25	65	77—78/11 (Lit. 19); 77/10	1.5386 (Lit. 19); 1.5387

a) Natriummethylat. b) Butyllithium. c) R = C₆H₅. d) n_D^{20} .

15) G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

16) A. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2252 [1902]; **36**, 2574 [1903].

17) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

18) J. W. KERN, R. C. SCHRINER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1156 [1925]; J. H. GLADSTONE, J. chem. Soc. [London] **49**, 623 [1886].

19) C. N. RUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2393 [1911].

Analog dazu *Methansulfonsäure-n-propylester*, Reinheit (gaschromatographisch) >99%, Sdp._{1.5} 66.5°, n_D^{20} 1.4230 (Lit.²⁰⁾: Sdp.₂₁ 115°, n_D^{20} 1.4209).

Phosphoniumsulfonate (allgemeine Vorschrift): 0.1 Mol *tert. Phosphin* werden mit 0.1 Mol *Sulfonsäureester* (bei Äthylenglykolditosylat 0.05 Mol) in 50 ccm einer hochsiedenden Benzinfraction unter Rühren rückfließend erhitzt. Die Temperatur, auf die jeweils erwärmt werden muß sowie die Reaktionszeit sind in Tab. 1 angegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Benzin noch warm von dem teils öligen, teils kristallinen Rückstand abgegossen. Der Rückstand wird, in wenig Äthanol gelöst, unter Rühren in etwa 200 ccm Äther eingegossen. Die im allgemeinen sofort ausfallenden Kristalle sind bereits sehr rein. Zur Analyse wird das Umfällen wiederholt.

Olefine nach WITTIG (allgemeine Vorschrift): 0.1 Mol *Alkyltriphenylphosphoniumsulfonat* werden mit 0.1 Mol äther. *Butyllithium* oder mit 0.1 Mol *Natriumäthylat* in Äthanol, wie unter l. c.²⁾ ausführlich beschrieben, zum Phosphor-Ylen umgesetzt. Umsetzung mit der *Carbonylverbindung* und Aufarbeitung folgen ebenfalls l. c.²⁾.

²⁰⁾ W. C. J. ROSS und W. DAVIS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2420.