

Leopold Horner, Gerd Mumenthey^{1,2)}, Helmut Moser³⁾ und Peter Beck

Phosphororganische Verbindungen, 51⁴⁾

Die Einführung von Arylresten in tertiäre Phosphine mit Hilfe von Komplexen der Übergangsmetalle (Komplexsalzmethode)*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 10. März 1966)

■

Unter Mitwirkung der Chloride und Bromide von Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Mn^{II} und Fe^{II} werden tertiäre Phosphine mit Arylchloriden, -bromiden und -jodiden in der Schmelze oder in siedendem Benzonitril in hohen Ausbeuten quartärisiert.

■

Tertiäre Phosphine werden bekanntlich durch Alkylhalogenide, Alkylsulfonate usw. leicht quartärisiert. Arylhalogenide reagieren auch unter verschärften Bedingungen in den meisten Fällen nicht.

Zur Einführung aromatischer Liganden in tertiäre Phosphine (vornehmlich des Phenylrestes in Triphenylphosphin) stehen folgende Methoden zur Verfügung: Tetraphenylphosphoniumbromid entsteht aus Triphenylphosphin, Phenylmagnesiumbromid und Sauerstoff in ätherischer Lösung⁵⁾; die Grignard-Verbindung kann durch Phenyllithium ersetzt werden⁶⁾. Tetraphenylphosphoniumhalogenid wird auch aus Triphenylphosphin, Brombenzol und Aluminiumchlorid bei 230–250°⁷⁾ gebildet. Tertiäre Phosphine reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen an Kobaltsalzen mit Grignard-Verbindungen⁸⁾ (Kobaltsalzmethode) oder mit Diazoniumsalzen in alkalischem Medium⁹⁾ (Diazoniumsalzmethode) zu quartären Phosphoniumsalzen. Letztere entstehen auch bei UV-Bestrahlung von Aryljodiden in Chlorbenzol in Gegenwart von Triphenylphosphin¹⁰⁾.

Die meisten der bisher beschriebenen Methoden haben entweder nur einen engen Anwendungsbereich oder liefern geringe Ausbeuten. Die nachstehend beschriebene „Komplexsalzmethode“ hat diese Nachteile nicht.

*) Vorgetragen auf dem IUPAC-Symposium Organo-Phosphorous Compounds in Heidelberg 20.–22. Mai 1964.

1) Auszug aus der Diplomarb. G. Mumenthey, Univ. Mainz 1962.

2) Auszug aus der Dissertat. G. Mumenthey, Univ. Mainz 1965.

3) Auszug aus der Dissertat. H. Moser, Univ. Mainz 1963.

4) Als 50. Mitteil. soll gelten: Präparative Phosphorchemie in Fortschritte der chemischen Forschung, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, im Druck. 49. Mitteil.: L. Horner und W. D. Balzer, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1157.

5) J. Dodonow und H. Medox, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 907 (1928).

6) H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 67, 824 (1945).

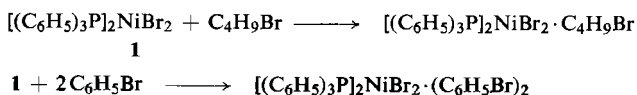
7) J. Chatt und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] 1940, 1192.

8) L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. 91, 45 (1958).

9) L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. 91, 50 (1958).

10) J. B. Plumb und C. E. Griffin, J. org. Chemistry 27, 4711 (1958).

In neuerer Zeit sind von mehreren Arbeitskreisen Komplexe aus den Halogeniden zweiwertiger Übergangsmetalle (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) mit Phosphinen, Arsinen sowie Phosphonium- und Arsoniumsalzen dargestellt und strukturell aufgeklärt worden. Die ersten Komplexe dieser Art mit Übergangsmetallsalzen haben *Reppe* und *Schweckendiek*¹¹⁾ dargestellt. Durch Einwirkung von Brom oder Bromwasserstoffsäure auf Triphenylphosphin-nickelcarbonylkomplexe erhielten sie Bis-triphenylphosphin-dibrom-nickel(II) (1). Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man Triphenylphosphin und Nickelbromid zwei Stunden in Butanol unter Rückfluß erhitzt¹²⁾. *Reppe* und Mitarbb. fanden, daß der Komplex 1 beim Erhitzen in einem Lösungsmittel Halogenwasserstoff, Alkyl- oder Arylhalogenide anlagert. Gelegentlich werden auch zwei Molekeln Alkyl- oder Arylhalogenid addiert:



Wittig und *Geissler*¹³⁾ berichten ohne weiteren Kommentar, daß sie bei der Zersetzung des von *Reppe* und Mitarbb. dargestellten Komplexes $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot 2p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ Triphenyl-*p*-tolyl-phosphoniumhalogenid isolieren konnten. Der Befund von *Reppe* und Mitarbb. wurde später von japanischen Chemikern¹⁴⁾ bestätigt.

Reppe und die japanischen Autoren begnügten sich mit der Summenformel der dargestellten Komplexe und führten keine Strukturaufklärung durch. *Venanzi*^{15,16)} stellte für Komplexe des Typs $(R_3P)_2Me^II X_2$, z. B. 1, eine tetraedrische Struktur fest. Tetraedrischen Aufbau besitzt nach magnetischen und spektroskopischen Messungen¹⁷⁾ auch der Komplex $[(C_6H_5)_3P]_2Co^II(SCN)_2$ (2). Im Gegensatz zu den tetraedrisch aufgebauten Triphenylphosphinkomplexen sind die entsprechenden Triäthylphosphinkomplexe^{18,19)} *trans*-planar. Sie haben das Dipolmoment Null und sind diamagnetisch. Die dem Komplex 2 entsprechende Nickelverbindung ist eben gebaut¹⁶⁾.

Verbindungen des Typs $[(C_6H_5)_3PMe^II X_3]^- [R_4Y]^+$ werden aus den Komponenten, d. h. aus $(C_6H_5)_3P$, MeX_2 und $[R_4Y]^+ X^-$, in absolutem Äthanol oder Butanol dargestellt^{20,21)} (R = Alkyl, Aryl; Me = Ni, Co; Y = P, N).

Der Ni-Anionkomplex besitzt tetraedrische Anordnung²¹⁾.

Verbindungen mit tetraedrischem $[CoCl_4]^{2-}$ -²²⁻²⁴⁾ bzw. $[NiCl_4]^{2-}$ -Anion²⁵⁾ erhält man durch Erhitzen von quartären Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumhalogeniden mit den entsprechenden Halogeniden zweiwertiger Übergangsmetalle in Äthanol.

11) *W. Reppe* und *W. J. Schweckendiek*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 110 (1948).

12) *K. Yamamoto*, *M. Oku* und *K. Sato*, Bull. chem. Soc. Japan **27**, 501, (1954), C. A. **48**, 2085 (1954).

13) *G. Wittig* und *G. Geissler*, Liebigs Ann. Chem. **580**, 54 (1953).

14) *Y. Hirusawa*, *H. Oku* und *K. Yamamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **30**, 670 (1957), C. A. **52**, 8993 (1958).

15) *L. M. Venanzi*, J. inorg. nuclear Chem. **8**, 137 (1958).

16) *L. M. Venanzi*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 719.

17) *F. A. Cotton*, *D. M. L. Goodgame*, *M. Goodgame* und *A. Sacco*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4157 (1961).

18) *K. A. Jensen*, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 265 (1936).

19) *K. A. Jensen* und *B. Nygaard*, Acta chem. scand. **3**, 474 (1949).

20) *F. A. Cotton*, *O. D. Faut*, *D. M. L. Goodgame* und *R. H. Holm*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1780 (1961).

21) *F. A. Cotton*, *O. D. Faut* und *D. M. L. Goodgame*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 344 (1961).

22) *C. J. Ballhausen* und *Chr. Klixbull Jorgensen*, Acta chem. scand. **9**, 397 (1955).

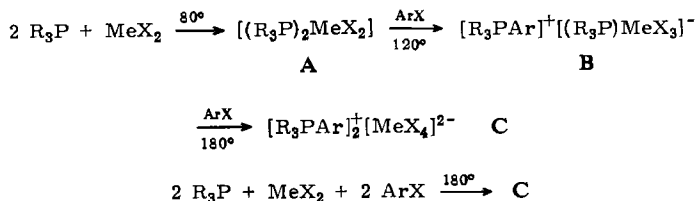
23) *N. S. Gill* und *N. S. Nyholm*, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3997.

24) *N. S. Gill*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3512.

25) *C. Furlani* und *G. Morpurgo*, Z. physik. Chem. **28**, 93 (1961).

Die Kenntnis der geschilderten strukturellen Zusammenhänge ist für das Verständnis der bei der „Quartärisierung nach der Komplexsalzmethode“ ablaufenden Reaktionen wichtig. In der vorliegenden Arbeit sollen die präparative Bedeutung dieser Methode und ihre Anwendungsgrenzen herausgestellt werden. Ein durch kinetische Daten gestützter Reaktionsmechanismus soll später veröffentlicht werden.

Nach unserer heutigen Erfahrung verläuft die Quartärisierung nach der Komplexsalzmethode über folgende Stufen:



R = Alkyl oder Aryl; Me = Ni, Co, Zn; X = Br, Cl

Man kann im allgemeinen die Komplexe **A**, **B** und **C** isolieren; in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur erhält man aus **A** den Komplex **B** (bei 120°) oder direkt den Komplex **C** bei 180°.

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumbromid von der Art des Metallsalzes.

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumbromid bei der Umsetzung von 12.5 mMol Triphenylphosphin mit 12.5 mMol wasserfreiem Metallhalogenid und 50 mMol Brombenzol bei 200° nach 15 Std. in einer Druckflasche

Metallsalz	% Ausb.	Farbe des Komplexes
NiBr ₂	98	dunkelgrün
NiCl ₂	98	blaugrün
CoCl ₂	80	blau
ZnCl ₂	72	farblos
CuCl ₂	68	grüngelb
MnCl ₂	63	grüngelb
FeII Cl ₂	55	ocker
CdCl ₂	—	farblos

Nickelbromid sowie Nickel-, Kobalt-, Zink- und Kupferchlorid sind gute Komplexbildner und liefern das Phosphoniumsalz in hohen Ausbeuten. Weniger geeignet sind Mangan- und Eisen(II)-chlorid. Cadmiumchlorid liefert einen farblosen Komplex, der sich in siedendem Wasser nicht zersetzt. Tab. 2 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten an Phosphoniumsalz unter den üblichen Konzentrationsbedingungen (vgl. Tab. 1) von der Temperatur.

Tab. 2. Abhängigkeit der Ausbeute (in %) an Tetraphenylphosphoniumsalz von der Temperatur (vgl. Tab. 1)

Temperatur	130°	154°	172°	200°
Kobaltchlorid	24	55	79	80
Nickelchlorid	20	51	75	98
Nickelbromid	41	76	92	98

Bei 200° sind die Ausbeuten optimal. Man erkennt, daß Nickelbromid dem Nickelchlorid überlegen ist. Tab. 3 orientiert über den Einfluß, den die Natur des mit dem Arylrest verknüpften Halogens auf die Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumsalz unter Standardbedingungen ausübt.

Tab. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an Phosphoniumhalogenid (in %) vom Halogen der eingesetzten Halogenbenzole unter Standardbedingungen bei 172° (bzw. 200°) (vgl. Tab. 1)

Metallsalz	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol	<i>p</i> -Bromtoluol
Kobaltchlorid	0	18 (80)	70 (80)	81	(86)
Nickelchlorid	0	32 (69)	78 (98)	57	(85)
Nickelbromid	0	41 (89)	92 (98)	—	(95)

Fluorbenzol setzt sich weder bei 172 noch bei 250° mit den Reaktionspartnern zu den Phosphoniumsalzen um. Mit Chlorbenzol ist der Umsatz bei 172° noch gering; bei 200° sind jedoch die Ausbeuten gut. Brombenzol liefert schon bei niedrigen Temperaturen hohe Ausbeuten an Phosphoniumsalz. Jodbenzol zersetzt sich teilweise bei 172°, wodurch Nebenreaktionen eintreten. Diese Zersetzung ist mit Nickelchlorid stärker als mit Kobaltchlorid.

Die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen die bisher dargestellten quartären Phosphoniumsalze, wobei zur Erkennung der Anwendungsbreite des Verfahrens die Struktur sowohl des tertiären Phosphins als auch des Arylhalogenids variiert wurde. Auch Bromide mit großen Resten, wie z.B. β -Naphthyl- und Biphenyl-(4), können in tertiäre aliphatische und tertiäre aliphatisch-aromatische Phosphine eingebaut werden. Mit Dibrom-aryl- und Tribrom-arylverbindungen erhält man in hohen Ausbeuten die entsprechenden bis- und tris-quartären Phosphoniumsalze.

Mit Hilfe der Komplexsalzmethode können Mono-, Bis- und Tris-tetraarylphosphoniumsalze aufgebaut werden, die einerseits als Korrosionsinhibitoren interessant sind und andererseits — bei vier verschiedenen Liganden — in die enantiomorphen Formen aufgespalten werden können.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel des *Bundeswirtschaftsministeriums* gefördert. Den Herren Dr. R. Wolf und Dr. W. Fritsche (Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Chemiker) sowie Herrn Dr. D. Behrens (Dechema) sei für die wertvolle organisatorische Hilfe bei der Beschaffung der Mittel herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arylphosphoniumsalzen

a) *In der Druckflasche:* In einer Druckflasche (Bierflasche) wird ein Gemisch aus 20 mMol tertiärem Phosphin, 10 mMol feingepulvertem, gut getrocknetem Nickel- oder Kobalthalogenid und 40 mMol Arylhalogenid 3 Std. auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, wobei der entstandene Komplex in Phosphonium-, Metall- und Halogenid-Ionen zerfällt. Die wäbr. Lösung wird mit Äther extrahiert, um nichtumgesetztes Phosphin und Arylhalogenid zu entfernen. Dann schüttelt man das Phosphoniumsalz mit Chloroform oder Methylenchlorid aus und trennt die organische Schicht ab. Der Rückstand dieses Auszuges wird aus Wasser, dem Aktivkohle zugesetzt wird, umkristallisiert.

Tab. 4. Umsetzung von Triphenylphosphin mit Arylhalogeniden (RX) bei verschiedenen Temperaturen unter Standardbedingungen (vgl. Tab. 1) im Druckgefäß zu $[(C_6H_5)_3PR]X$

RX	Metall- salz	Reakt.- temp.	Ausb. (%)	Schmp. des Phosphonium- salzes	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Lit.	C	Analyse P	X
C_6H_5Cl	NiCl ₂	200°	98						
	CoCl ₂	200°	80	265—267°	$C_{24}H_{20}P]Cl^*$ (374.6)	5)			
	ZnCl ₂	200°	81						
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ Cl	NiCl ₂	200°	65	194°	$C_{25}H_{22}P]Cl^*$ (388.7)	8)	als Jodid (Schmp. 207—209°) identifiziert		
	CoCl ₂	200°	68						
	ZnCl ₂	200°	55						
	NiCl ₂	230°	96						
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ CO ₂ H	NiCl ₂	230°	52	298—304°	$C_{25}H_{20}O_2P]J^{***}$ (510.1)		Ber. 58.81 Gef. 59.86**)	24.88 25.76	
	NiCl ₂	230°	65	218—220°	$C_{25}H_{19}F_3P]J^{***}$ (534.1)		Ber. Gef.	23.76 24.05	
β -Chlor-naphthalin	NiCl ₂	240°	74	280°	$C_{28}H_{22}P]Cl$ (427.7)		Ber. 7.30 Gef. 7.13	8.35 8.47	
	CoCl ₂	230°	78	263°	$C_{28}H_{22}P]J^{***}$ (526.1)	8)	Ber. 65.10 Gef. 65.22**)	24.59 24.09	
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ Cl	NiCl ₂	230°	72	272—274°	$C_{42}H_{34}P_2]Br_2^{***}$ (760.1)	26)	Ber. 66.31 Gef. 65.58**)	8.15 7.93	21.02 20.91
	NiBr ₂	180°	98						
C_6H_5Br	NiCl ₂	180°	78	287°	$C_{24}H_{20}P]Br^*$ (419.1)	5)			
	NiCl ₂	200°	95						
	CoCl ₂	200°	95						


<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ Br	CoCl ₂	200°	81	204°	C ₂₅ H ₂₂ PJBr*)	8)	als Jodid (Schmp. 187—190°) identifiziert
	NiCl ₂	200°	85		(433.1)		
	NiBr ₂	200°	96				
<i>o</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ Br	NiBr ₂	200°	91	285°	C ₂₅ H ₂₂ PJBr*)	27)	als Jodid (Schmp. 285°) identifiziert
					(433.1)		
<i>m</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ Br	NiBr ₂	200°	95	196°	C ₂₅ H ₂₂ PJ (***)	8)	Ber. 62.49 Gef. 62.65 **)
					(480.1)		26.43 25.96
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	NiBr ₂	250°	89	255°	C ₃₀ H ₂₄ PJBr	9)	Ber. 72.67 Gef. 72.58 **)
					(495.1)		16.13 16.10
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	NiBr ₂	200°	94	226°	C ₂₇ H ₂₆ PJBr		Ber. 70.25 Gef. 70.00 **)
					(461.2)		17.43 18.28
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ OCH ₃	NiBr ₂	230°	49	218—220°	C ₂₅ H ₂₂ OPIBr*)	9)	als Jodid (Schmp. 209°) identifiziert
					(449.1)		
Brom-mesitylen	NiBr ₂	250°	28	273°	C ₂₇ H ₂₆ PJBr		Ber. 70.25 Gef. 70.13 **)
					(461.2)		6.72 6.66
α -Brom-naphthalin	NiBr ₂	240°	32	242°	C ₂₈ H ₂₂ PJBr		Ber. 6.60 Gef. 6.97
					(469.1)		
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ Br	NiBr ₂	200°	95	335—339°	C ₂₈ H ₂₂ PJ (***)	8)	
					(516.1)		
4-Br-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Br-4	NiBr ₂	200°	78	280°	C ₄₂ H ₃₄ P ₂ Br ₂ *)		Ber. 68.88 Gef. 68.33 **)
					(760.1)		7.42 6.89
	NiBr ₂	200°	86	360°	C ₄₈ H ₃₈ P ₂ Br ₂		Ber. 68.88 Gef. 68.33 **)
					(836.2)		7.42 6.89
					C ₄₈ H ₃₈ P ₂ I ₂ (***)		Ber. 27.28 Gef. 27.05
					(930.2)		
2.4-Dibrom-toluol	NiBr ₂	200°	86	289—292°	C ₄₃ H ₃₆ P ₂ Br ₂		Ber. 8.00 Gef. 7.87
					(774.2)		
1.3.5-Tribrom-benzol	NiBr ₂	200°	90	295—297°	C ₆₀ H ₄₈ P ₃ Br ₃		Ber. 65.39 Gef. 65.23 **)
					(1101.2)		

*) Identifiziert durch Misch-Schmp. **) Bestimmt nach Wösthoff. ***) Wurde bei der Aufarbeitung in das Jodid bzw. Bromid übergeführt.

26) G. D. Searle & Co, Amer. Pat. 2 862 970, C. A. 53, 12238 (1959).

27) H. Hoffmann, Univ. Mainz, unveröffentlicht; ber. J 26.42, gef. J 26.32.

Tab. 5. Umsetzung von Triphenylphosphin mit Arylhalogeniden (RX) zu $[(C_6H_5)_3PR]X$ in siedendem Benzotrinitril

RX	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	P
C_6H_5Cl *)	86	265—267°	$C_{24}H_{20}P]Cl$	374.6 ***)	
$p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$ *)	75	184°	$C_{26}H_{25}P]Br$	462.2	
$p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4CH(C_6H_5)_2$ *)	68	242—243°	$C_{37}H_{30}P]Br$	585.2	Ber. 5.29 Gef. 5.20; 5.00
BrC_6H_5 *) **)	96 98	287°	$C_{24}H_{20}P]Br$	419.1 ***)	
$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4CH_3$ *)	97	204°	$C_{25}H_{22}P]Br$	433.1 ^a ***)	
$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4CH(CH_3)_2$ *)	94	233°	$C_{27}H_{26}P]Br$	461.2 ***)	
$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4OCH_3$ *)	93	218—220°	$C_{25}H_{22}O]P]Br$	449.1 ^a ***)	
 *)	48	242°	$C_{28}H_{22}P]Br$	469.1 ^a ***)	

*) Mit $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$.**) Mit $NiBr_2 \cdot 6 H_2O$.***) Identifiziert durch Misch-Schmp., ^a) als Jodid.

Tab. 6. Darstellung von Alkyl-aryl-phosphoniumsalzen unter Standardbedingungen (Vgl. Tab. 1) in der Druckfläche

tert. Phosphin Arylhalogenid	Phosphoniumsalz	Schmp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	C*) Hal.
$P(C_2H_5)_3$ C_6H_5Br	Triäthyl-phenyl-phosphoniumjodid **)	141°	95	$C_{17}H_{20}P]J$ (322.0)	Ber. 44.75 39.41 Gef. 44.50 39.36
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ C_6H_5Br	Tributyl-phenyl-phosphoniumjodid **)	156°	75	$C_{18}H_{32}P]J$ (406.0)	Ber. 53.23 31.25 Gef. 52.78 31.33
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ $C_6H_5C_6H_4Br$	Tributyl-biphenyl-(4)-phosphoniumjodid **)	114°	70	$C_{24}H_{36}P]J$ (482.1)	Ber. 59.78 26.32 Gef. 59.89 26.66
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ $\beta\text{-}Cl\text{-}n\text{-}aphthalin$	Tributyl- β -naphthyl-phosphoniumjodid **)	128°	47	$C_{22}H_{34}P]J$ (456.1)	Ber. 57.93 27.82 Gef. 58.18 27.75
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$ C_6H_5Br	Diäthyl-diphenyl-phosphoniumjodid **)	207°	98	$C_{18}H_{20}P]J$ (192.1)	Ber. 51.92 34.22 Gef. 51.41 34.19
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$ $C_6H_5C_6H_4Br$	Diäthyl-phenyl-biphenyl-(4)-phosphoniumjodid **)	145°	73	$C_{22}H_{24}P]J$ (446.1)	Ber. 59.22 28.44 Gef. 58.89 28.76
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$ $\beta\text{-}Cl\text{-}n\text{-}aphthalin$	Diäthyl-phenyl- β -naphthyl-phosphoniumjodid **)	127°	80	$C_{20}H_{22}P]J$ (420.1)	Ber. 57.10 30.21 Gef. 57.40 30.44
$C_6H_5P(n\text{-}C_3H_7)_2$ C_6H_5Br	Dipropyl-diphenyl-phosphoniumjodid **)	164°	65	$C_{18}H_{24}P]J$ (398.0)	Ber. 54.30 31.88 Gef. 54.12 31.83
$C_6H_5P(CH_2C_6H_5)_2$ $p\text{-}Brom\text{-}toluol$	Phenyl- p -tolyl-dibenzyl-phosphoniumbromid	219°	94	$C_{27}H_{26}P]Br$ (461.1)	Ber. 70.31 17.32 Gef. 70.00 17.30
$(C_6H_5)_2PC_2H_5$ $\beta\text{-}Cl\text{-}n\text{-}aphthalin$	Äthyl-diphenyl- β -naphthyl-phosphoniumjodid **)	183°	95	$C_{24}H_{22}P]J$ (468.1)	Ber. 61.57 27.11 Gef. 61.94 27.33
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ $p\text{-}Dibrom\text{-}benzol$	1.4-Bis-tributylphosphonio-benzol-dibromid	288°	85	$C_{30}H_{58}P_2]Br_2$ (640.0)	Ber. P 9.67 24.97 Gef. P 9.75 25.22
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ $4,4'\text{-}Dibrom\text{-}biphenyl$	4.4'-Bis-tributylphosphonio-biphenyl-dibromid	295°	90	$C_{38}H_{62}P_2]Br_2$ (716.1)	Ber. P 8.65 22.31 Gef. P 8.60 22.41
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ $2,4\text{-}Dibrom\text{-}toluol$	2.4-Bis-tributylphosphonio-toluol-dibromid	213°	39	$C_{31}H_{60}P_2]Br_2$ (654.0)	Ber. P 9.47 24.43 Gef. P 9.18 24.34

*) Bestimmt nach Wösthoff.

**) Wurde bei der Aufarbeitung in das Jodid übergeführt.

b) In Benzotrinitril: In einem mit Destillationsbrücke versehenen Kolben werden 0.2 Mol tertiäres Phosphin, 0.22 Mol Arylhalogenid und 0.11 Mol Metallsalz ($NiBr_2 \cdot 6 H_2O$ oder $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$) in etwa 20—25 ccm Benzotrinitril zum Sieden erhitzt. Dabei muß die Temperatur so geregelt werden, daß außer dem anfänglich überdestillierenden Benzotrinitril/Wassergemisch nichts aus dem Reaktionsgefäß übergeht. Nach 2—3 Stdn. werden mit Wasserdampf Lösungsmittel und nicht umgesetztes Arylhalogenid abgetrieben. Aus dem Rückstand kann das Phosphoniumhalogenid mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

[104/66]