

Leopold Horner und Helmut Moser¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, 52²⁾

Beitrag zum Mechanismus der Arylphosphoniumsalzbildung aus tertiären Phosphinen nach der „Kobaltsalz-Methode“

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 10. März 1966)

Die bei der Kharasch-Reaktion erzeugten Aryl-Radikale werden von tertiären Phosphinen unter Aufbau einer P-Arylbindung abgefangen. Die Ausbeuten an quartären Phosphoniumsalzen werden studiert in Abhängigkeit von der Menge an Kobaltsalz, von der Natur des Lösungsmittels, von der Lösungsmittelmenge, von der Natur des Arylhalogenids, vom Anion des Kobaltsalzes, von der Reihenfolge der Substanzzugabe und von der Menge an gelöstem Kobaltchlorid in Diäthyläther. — In aliphatisch und aliphatisch-aromatisch substituierten tertiären Phosphinen werden die aliphatischen Liganden — mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der Stufe der tertiären Phosphine — durch Aryl-Radikale verdrängt. Die experimentellen Befunde für diesen Radikalprozess werden mitgeteilt; ein Mechanismus wird zur Diskussion gestellt.

In der Einleitung der vorstehenden Mitteilung²⁾ wurde auch die Kobaltsalz-Methode³⁾ erwähnt, bei der aus tertiären Phosphinen, Arylhalogeniden einer Grignard-Verbindung und geringen Mengen an Kobaltsalzen Arylphosphoniumsalze gebildet werden. Wir haben in der vorliegenden Arbeit versucht, in den Reaktionsmechanismus dieses Vielkomponentensystems Einblick zu gewinnen.

In diesem Zusammenhang sei an die wichtige Beobachtung von Kharasch und Fields⁴⁾ erinnert, die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumhalogenid auf Kobaltsalze Biphenyl und metallisches Kobalt⁵⁾ erhielten. Mit aliphatischen Grignard-Verbindungen, z. B. C_2H_5MgX , entstehen unter den gleichen Bedingungen Äthylen und Äthan neben wenig Butan^{5,6)}, also Reaktionsprodukte, die für einen radikalischen Prozeß sprechen. Läßt man die beiden Komponenten in Gegenwart von Arylhalogeniden abreagieren, so entsteht kein metallisches Kobalt, wohl aber die Aryl-Wasserstoff-Verbindung neben „Polyarylenen“, die wohl ebenfalls das Ergebnis der Stabilisierung von Arylradikalen sind. Setzt man diesem System noch ein tertiäres Phosphin zu, so werden die Arylradikale unter Bildung des Arylphosphoniumsalzes abgefangen („Kobaltsalz-Methode“).

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H. Moser, Univ. Mainz 1963.

²⁾ 51. Mitteil.: L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser und P. Beck, Chem. Ber. **99**, 2782 (1966), vorstehend.

³⁾ L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. **91**, 50 (1958).

⁴⁾ M. S. Kharasch und E. K. Fields, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2316 (1941).

⁵⁾ W. B. Smith, J. org. Chemistry **26**, 4206 (1961).

⁶⁾ M. S. Kharasch, D. W. Lewis und W. B. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. **65**, 493 (1943).

Zum Mechanismus der Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Kobaltchlorid und Aryl- oder Alkylhalogeniden (Kharasch-Reaktion) haben sich mehrere Autoren^{4, 7-9)} geäußert. Es bestehen auch heute noch viele Unklarheiten.

Nach *Kharasch* und *Fields*⁴⁾ entstehen primär instabile Organo-Kobalt-Halogenverbindungen RCoX , die sich unter Bildung von Dimerisationsprodukten und Kobaltsubhalogeniden $\text{Co}^{\text{I}}\text{X}$ als Kettenträger zersetzen sollen. $\text{Co}^{\text{I}}\text{X}$ sollte dem Arylhalogenid das Halogen entziehen und als CoX_2 erneut die Grignard-Verbindung angreifen können. *Wilds* und *McCormack*⁷⁾ konnten jedoch weder die Organo-Kobalt-Verbindung RCoX noch das Co^{I} -Salz isolieren oder nachweisen. Sie fanden vielmehr, daß man das Aryl- oder Alkylhalogenid einige Stunden später zum Kobaltchlorid-Grignard-Ansatz in Äther geben kann — nach einer Zeit also, in der sich die instabile Zwischenverbindung RCoX zersetzt haben sollte —, ohne daß sich das Reaktionsergebnis ändert. Sie nehmen an, daß die Kharasch-Reaktion über Dialkyl- bzw. Diarylkobalt R_2Co verläuft, welches in Radikale zerfällt, die sich durch Disproportionierung und Dimerisierung stabilisieren. Das feinverteilte und hochaktive metallische Kobalt soll mit dem Alkyl- oder Arylhalogenid im Sinne einer Wurtz-Reaktion Kobalt^{II}-Salz und die entsprechenden Dimerisationsprodukte bilden. Die intermediäre Bildung von metallischem Kobalt wurde von *Kharasch* und *Fields*⁴⁾ sowie *Smith*¹⁰⁾ deshalb als wenig wahrscheinlich angesehen, da weder pyrophores Kobaltmetall⁴⁾ noch aus Kobaltchlorid und Naphthalin-Natrium in Tetrahydrofuran bereitetes Kobalt¹⁰⁾ mit Brombenzol bzw. Äthylbromid auch unter verschärften Bedingungen reagieren. Setzt man jedoch einem solchen Ansatz noch Phenylmagnesiumbromid zu, so entwickeln sich nach *Frey jr.*⁸⁾ in lebhafter Reaktion Äthan und Äthylen. Der gleiche Autor fand, daß sich aus äquivalenten Mengen an Grignard-Lösung, Kobaltchlorid und Äthylbromid in Tetrahydrofuran kein Gas entwickelt. Die Gasentwicklung kam jedoch in Gang, als er erneut Grignard-Verbindung zusetzte. Aus diesen Befunden schließt *Frey*, daß Kobaltmetall als aktive Zwischenverbindung gebildet wird und sich mit weiterem Grignard-Reagens und Alkyl- und Arylhalogenid über kobaltorganische Verbindungen RCoR' zu den Endprodukten umsetzt.

*Slaugh*⁹⁾ mißt bei Kharasch-Reaktionen dem Ligandenaustausch zwischen Grignard-Reagens und Alkylhalogenid unter der katalytischen Mitwirkung des Kobaltchlorids eine wichtige Rolle zu und stellt andere Mechanismen zur Diskussion.

Zeiss gibt einer ionischen Variante des Reaktionsablaufes den Vorzug^{11,12)}, während die vergleichende Gegenüberstellung von peroxidkatalysierter Decarbonylierung substituierter Neophylaldehyde und der Kharasch-Reaktion mit Neophylchloriden nach *Rüchardt* und *Trautwein*¹²⁾ für einen radikalischen Mechanismus spricht.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß für die Kharasch-Reaktion zur Zeit noch kein allgemein verbindlicher Reaktionsmechanismus angegeben werden kann. Dies ist auch insofern nicht zu erwarten, als über die Struktur von Grignard-Reagenzien noch immer keine einheitliche Auffassung besteht.

Bildung quartärer Phosphoniumsalze nach der Kobaltsalz-Methode

Gibt man zu einem von *Kharasch* und *Fields* beschriebenen Ansatz⁴⁾ (Arylmagnesiumbromid, Brombenzol und Kobaltchlorid in Äther) noch Triphenylphosphin, so

⁷⁾ A. L. Wilds und W. B. McCormack, J. org. Chemistry **14**, 45 (1949).

⁸⁾ F. W. Frey jr., J. org. Chemistry **26**, 5187 (1961).

⁹⁾ L. H. Slaugh, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2734 (1961).

¹⁰⁾ W. B. Smith, J. org. Chemistry **24**, 703 (1959).

¹¹⁾ H. Zeiss, Angew. Chem. **73**, 660 (1961).

¹²⁾ Ch. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. **96**, 160 (1963).

entstehen Biphenyl und (an Stelle der Polyarylverbindungen) quartäre Phosphoniumsalze in hohen Ausbeuten. Der in das tertiäre Phosphin eintretende Arylrest stammt dabei aus dem Arylhalogenid und nicht aus der Grignard-Verbindung. Hierfür sprechen folgende Befunde:

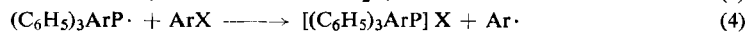
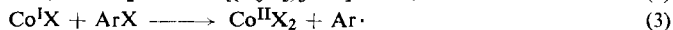
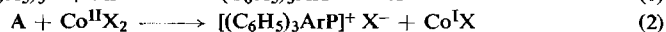
1. Aus Grignard-Verbindung, Kobaltchlorid und Triphenylphosphin entsteht ohne das Arylhalogenid kein Phosphoniumsalz.

2. Mit Mesitylmagnesiumbromid, Kobaltchlorid, Triphenylphosphin und Brombenzol entsteht ausschließlich Tetraphenylphosphoniumhalogenid.

3. Verwendet man in Versuch 2 an Stelle von Mesitylmagnesiumbromid Alkylmagnesiumbromid, so bildet sich ebenfalls nur das Tetraphenylphosphoniumsalz.

Für das Verständnis des Reaktionsablaufes ist ferner wichtig, daß mindestens stöchiometrische Mengen an Grignard-Verbindung für die Phosphoniumsalzbildung benötigt werden. Eine Reaktionskette über die Stufen (1–3) scheidet demnach aus.

Auch die Umsetzung des Phosphoranylradikals A mit Arylhalogenid nach (4) trägt dem oben genannten Befund nicht Rechnung.



A

Bei der Deutung des Reaktionsverlaufes muß berücksichtigt werden, daß tertiäre Phosphine mit Schwermetallsalzen leicht Komplexe bilden. Die Komplexbildung ist beim Zusammengeben von Triphenylphosphin, aliphatischen oder aliphatisch-aromatisch substituierten tertiären Phosphinen mit Kobaltchlorid in Äther an der Blaufärbung leicht zu erkennen. Sind derartige Komplexe an der zum Phosphoniumsalz führenden Reaktion beteiligt, so ist die Annahme einer Reaktion zwischen einem freien Phenyl-Radikal und dem tertiären Phosphin wenig wahrscheinlich. Man muß damit rechnen, daß der entscheidende Schritt in einem Elektronenübergang zwischen einem Phosphin-Kobaltsalz-Komplex, vielleicht aber auch Phosphin-Kobaltsalz-Grignard-Komplex und dem Arylhalogenid besteht. Das Phenyl-Radikal wird dann aus dem molekularen Wirkungsbereich des Phosphins nicht entlassen.

Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumsalz von Art und Menge der Reaktionspartner

a) Menge an Kobaltchlorid und Art der Grignard-Verbindung

Obwohl bei der Kharasch-Reaktion nur katalytische Mengen Kobaltchlorid benötigt werden, haben wir die Abhängigkeit der Ausbeute an Phosphoniumsalz von der Menge an Kobaltchlorid studiert. Wie Tab. 1 zeigt, erreicht man bei einem Ansatz von je 1 Moläquiv. Triphenylphosphin und Grignard-Verbindung, 2 Moläquiv. Arylhalogenid und 0.05 Moläquiv. Kobaltchlorid in Diäthyläther mit 78% Ausbeute an Phosphoniumsalz ein Maximum. Die relativ hohe Menge an 0.05 Mol Kobaltchlorid wird wohl deshalb benötigt, weil das in Äther unlösliche Kobaltchlorid sowohl durch Phosphoniumsalz als auch durch abgeschiedenes metallisches Kobalt oberflächlich abgedeckt werden kann.

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid von der zugesetzten Kobaltchloridmenge bei Umsetzung in Diäthyläther von 25 mMol Triphenylphosphin und 50 mMol Brombenzol mit a) Phenylmagnesiumbromid*) b) Äthylmagnesiumbromid*) c) Isopropylmagnesiumbromid*) (nach der Umsetzung Überführung mit NaJ in das Jodid)

CoCl ₂ (mMol)	a) (C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)	CoCl ₂ (mMol)	b) (C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)	CoCl ₂ (mMol)	c) (C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)
12.3	63.5 (59)	12.6	49		
2.5	75	6.55	58 (68)	6.15	48 (61.6)
1.25	78	1.25	72.5 (83)	1.29 (1.23)	72 (75)
0.662	72	0.655	64		
0.386	46	0.4	51 (73)	0.393 (0.43)	67 (72)
0.185	28 (27)	0.062	12	0.062	24
0.107	19.4				
0.054	8.6				
0	6.5				

*) Jeweils dargestellt aus 33 mg-Atom Magnesium und 32 mMol organischem Bromid.

() Mit der doppelten Menge an Grignard-Verbindung.

Tab. 1 zeigt, daß die Verdoppelung der Phenylmagnesiumbromidmenge (Werte in Klammern) keinen, die Verdoppelung der Alkyl-Grignard-Menge aber einen deutlichen Ausbeuteanstieg bewirkt. Allen drei Versuchsreihen ist gemeinsam, daß die Ausbeuten an Phosphoniumsalz mit zunehmender Kobaltchloridmenge wieder sinken.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Umsetzung mit tert.-Butylmagnesiumbromid. Die Ausbeuten liegen hierbei deutlich niedriger.

Tab. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an (C₆H₅)₄PJJ unter Standardbedingungen (siehe Tab. 1; 1.25 mMol CoCl₂) von der Menge an zugesetztem tert.-Butylmagnesiumbromid

Mg (mg-Atom)	tert.-Butyl- bromid (mMol)	(C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)
33	32	9.5
66	64	47
132	128	47
198	192	47

In weiteren Versuchen haben wir die Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid von der Natur des Lösungsmittels, von der Lösungsmittelmenge, von der Natur des Arylhalogenids, vom Anion des Kobaltsalzes, von der Reihenfolge der Substanzzugabe und von der Menge an gelöstem Kobaltchlorid in Diäthyläther bei Anwesenheit von Triphenylphosphin studiert.

b) Natur und Menge des Lösungsmittels

Tab. 3 läßt erkennen, daß die Phosphoniumsalze in Tetrahydrofuran ungleich schlechter gebildet werden als in Diäthyläther. Wir nehmen an, daß das gegenüber Diäthyläther koordinationsfreudigere Tetrahydrofuran für die Reaktion wichtige Plätze im „Übergangskomplex“ besetzt.

Tab. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an $(C_6H_5)_4PJJ$ a) von der Menge an Kobaltchlorid unter Standardbedingungen (siehe Tab. 1) in Tetrahydrofuran; b) vom Mischungsverhältnis Diäthyläther/Tetrahydrofuran mit jeweils 1.25 mMol Kobaltchlorid

CoCl ₂ (mMol)	a) (C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)	Diäthyl- äther (ccm)	Tetrahydro- furan (ccm)	b) (C ₆ H ₅) ₄ PJJ (% Ausb.)
0	9.5	55	0	78
0.60	19	40	15	37
1.25	19	30	25	29
2.58	20	0	55	19
7.78	19			
12.85	11.2			

Führt man die Umsetzung unter Standardbedingungen (siehe Tab. 1, b)) mit jeweils 1.25 mMol Kobaltchlorid in den folgenden Äthern als Lösungsmittel durch, so erhält man die in Klammern gestellten prozentualen Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumjodid: Diäthyläther (83), Di-n-propyläther (53), Di-n-butyläther (38), Diisopropyläther (5.6) (jeweils Grignard-Verbindung aus 66 mg-Atom Magnesium und 64 mMol Äthylbromid). Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid ab. Arbeitet man unter Standardbedingungen (25 mMol Triphenylphosphin, 50 mMol Brombenzol, 1.25 mMol Kobaltchlorid) und bereitet das Grignard-Reagens aus 66 mg-Atom Magnesium und 64 mMol Äthylbromid, so erhält man in Abhängigkeit von der Menge an Diäthyläther die in Klammern stehenden prozentualen Ausbeuten: 40 ccm (83), 100 ccm (69), 200 ccm (48), 400 ccm (43).

c) Natur des Arylhalogenids

Chlorbenzol ist Brom- und Jodbenzol als Arylhalogenidkomponente eindeutig unterlegen. Setzt man unter Verwendung eines Grignard-Reagenzes aus 33 mg-Atom Mg und 32 mMol Äthylbromid unter Standardbedingungen Chlorbenzol (4), Brombenzol (73) und Jodbenzol (92) in Diäthyläther um, so erhält man die in Klammern stehenden prozentualen Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumbromid. Verdoppelt man die Menge an Grignard-Reagens, so steigen die Ausbeuten von Chlorbenzol zum Jodbenzol auf 6, 83 und 95%.

d) Anion und Löslichkeit des Kobaltsalzes

Nach *Wilds* und *McCormack*⁷⁾ dürfte das Anion des Kobaltsalzes keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben, da die kobaltorganische Zwischenverbindung von der Natur des Anions unabhängig sein sollte. Über die mit verschiedenen Kobaltsalzen unter Standardbedingungen (25 mMol Triphenylphosphin, 50 mMol Brombenzol, 1.25 mMol Kobaltsalz, 40 ccm Diäthyläther) erhaltenen Ausbeuten an Tetraphenylphosphoniumjodid orientiert nachstehende Zusammenstellung:

Bromid 77 (75); Chlorid 73 (83); Acetat 81 (78); Sulfat 2 (3); Cyanid 4 (4).

Hierbei bezieht sich die erste Zahlenangabe auf eine aus 33 mg-Atom Magnesium und 32 mMol Äthylbromid bereitete Grignard-Lösung, die Zahlen in Klammern auf Ansätze mit der doppelten Menge Grignard-Reagens. Die Kobalthalogenide und Kobaltacetat lösen sich wenigstens teilweise in Diäthyläther. Für die schlechten Ausbeuten an Phosphoniumsalz bei Verwendung von Kobaltsulfat und Kobaltcyanid ist wohl deren geringe Löslichkeit in Diäthyläther bei Anwesenheit von Triphenylphosphin verantwortlich zu machen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, geht bei allen Umsetzungen nur wenig Kobaltsalz in Lösung. Zudem scheidet sich bei Zugabe der Grignard-Lösung und von Triphenylphosphin eine Suspension ab. Um festzustellen, ob dieser Bodenkörper den Reaktionsverlauf beeinflusst, wurde das klare Filtrat mit Brombenzol versetzt. Tetraphenylphosphoniumjodid entstand auch dann noch zu 76% gegenüber 83% ohne Filtration. Dies lehrt, daß sehr geringe Mengen an Kobaltsalz die Reaktion wirksam katalysieren. In zwei weiteren Versuchen wurde gezeigt, daß die Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid nur unwesentlich absinkt, wenn man, wie bereits oben erwähnt, das Brombenzol erst nach 1 bzw. 16 Stunden zusetzte. Die Ausbeuten mit Kobaltchlorid betragen 72% (1 Stde., einfache Menge an Grignard-Reagens) und 81% (16 Stdn., doppelte Menge an Grignard-Reagens). Der von *Wilds* und *McCormack* beschriebene Befund gilt also auch für die Kobaltsalz-Methode.

Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid von zugesetzten Fremdstoffen

Die in Tab. 4 angegebenen Verbindungen wurden in den dort angegebenen Mengen einem Standardansatz zugesetzt. Man sieht, daß die Ausbeuten an Phosphoniumsalz durch Tetrahydrofuran bzw. Thiophan am stärksten erniedrigt werden.

Tab. 4. Abhängigkeit der Ausbeute an $(C_6H_5)_4PJJ$ bei Zusatz von Fremdstoffen zu einem Standardansatz. (Die Grignard-Lösung aus 33 mg-Atom Magnesium und 32 mMol Äthylbromid in 15 ccm Äther gibt man zu 1.25 mMol Kobaltchlorid, 25 mMol Triphenylphosphin und 50 mMol Brombenzol in 40 ccm Äther, durch NaJ anschließend Bildung des Phosphoniumjodids)

Zugegebene Substanz	mMol	$(C_6H_5)_4PJJ$ (% Ausb.)
—	Standard- versuch	73
Tetrahydro- furan	28	55
	56	45
Triäthyl- amin	28	71
	56	62
Dimethyl- sulfid	28	64
	56	60
Thiophen	28	67
	56	68
Thiophan	28	56
	56	29

Arylierungsversuche von Triphenylphosphin mit Hilfe von Dimesitylkobalt bzw. Naphthalin-Natrium

Zur Prüfung des von *Wilds* und *McCormack* vorgeschlagenen Mechanismus wurde Triphenylphosphin mit Brombenzol und Dimesitylkobalt¹³⁾ umgesetzt. Das sehr luftempfindliche Dimesitylkobalt wurde nicht quantitativ bestimmt, sondern sofort in Diäthyläther aufgenommen und mit einem Überschuß von Brombenzol und Triphenylphosphin umgesetzt. Die Menge des entstandenen Tetraphenylphosphoniumjodids entsprach schätzungsweise der Menge an eingesetztem Dimesitylkobalt. Der geringe Umsatz steht jedoch im Widerspruch zu der von *Wilds* und *McCormack* vorgeschlagenen Reaktionskette über metallisches Kobalt. Setzt man im Standardversuch an Stelle der Grignard-Verbindung Naphthalin-Natrium ein, so entsteht kein Tetraphenylphosphoniumsalz.

Arylierung aliphatisch und aliphatisch-aromatisch substituierter, tertiärer Phosphine mit Hilfe der Kobaltsalz-Methode

Läßt man eine Grignard-Lösung auf das aliphatisch substituierte, tertiäre Phosphin (z. B. Tri-*n*-butylphosphin), Kobaltchlorid und Brombenzol in Diäthyläther einwirken, so entsteht als Hauptprodukt das erwartete Tri-*n*-butyl-phenyl-phosphoniumsalz, daneben aber immer in wechselnden Mengen das voll aromatisch substituierte Phosphoniumsalz (Tetraphenylphosphoniumsalz). Aus Diäthyl-phenyl-phosphin entsteht unter analogen Bedingungen Diäthyl-diphenyl-phosphonium- und wiederum Tetraphenylphosphoniumsalz. Weitere Beispiele enthält Tab. 5.

Noch recht unübersichtlich ist die Reaktion mit Triäthylphosphin. Es können wohl Diäthyl-diphenyl- und Tetraphenylphosphoniumjodid isoliert, aber selbst dünnschicht-chromatographisch kein Triäthylphenyl- und Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid nachgewiesen werden.

Tab. 5. Arylierung aliphatisch- und aliphatisch-aromatisch substituierter, tertiärer Phosphine unter Standardbedingungen ($C_2H_5MgBr/CoCl_2/C_6H_5Br$) (vgl. Tab. 1)

-phosphin	Hauptprodukt	Ausb. (%)	Schmp.	Nebenprodukt $P(C_6H_5)_4J$ (% Ausb.)
Tri- <i>n</i> -butyl-	$C_6H_5P(n-C_4H_9)_3J$	20	156°	10
Triäthyl-	$(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$	11	207°	2.6
Diäthyl-phenyl-	$(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$	48	207°	13
Di- <i>n</i> -propyl-phenyl-	$(C_6H_5)_2P(n-C_3H_7)_2J$	57	161 – 163°	5
Äthyl-diphenyl-	$(C_6H_5)_3PC_2H_5J$	70	168°	10
<i>n</i> -Propyl-diphenyl-	$(C_6H_5)_3P(n-C_3H_7)J$	57	204°	9.4
Phenyl-dibenzyl-	$(C_6H_5)_2PCH_2C_6H_5$	18		19

Zur Entscheidung der Frage, ob die Liganden im Phosphoniumsalz oder im tertiären Phosphin ausgetauscht werden, wurden zu einer Aufschlammung von Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid bzw. Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid in Äther Grignard-

¹³⁾ *M. Tsutsui und H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 83, 825 (1961).*

Reagens, Kobaltchlorid und Brombenzol gegeben. Unter diesen Bedingungen entstand aber kein Tetraphenylphosphoniumsalz; die eingesetzten Phosphoniumsalze konnten nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Um den Einwand zu entkräften, daß der negative Ausgang des Versuches durch die geringe Löslichkeit des Phosphoniumsalzes in Äther verursacht sei, wurde Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid mit Phenyllithium zunächst in das ätherlösliche, rote Phosphoran übergeführt und diese Lösung wiederum mit Grignard-Reagens, Kobaltchlorid und Brombenzol versetzt; aber auch unter diesen Bedingungen entstand kein Tetraphenylphosphoniumsalz.

Einen gewichtigen Hinweis, daß der Ligandenaustausch auf der Stufe des tertiären Phosphins stattfindet, liefert die Umsetzung von Phenyl-dibenzyl-phosphin mit Äthyl-Grignard-Reagens, Kobaltchlorid und Brombenzol in Äther. Auch hier erhält man Tetraphenylphosphoniumjodid, nicht aber das erwartete Diphenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid, dafür aber 18% an Diphenyl-benzyl-phosphin! Zum besseren Verständnis dieses wichtigen Befundes haben wir den Ligandenaustausch studiert

- a) in Abhängigkeit von der Menge an Brombenzol und
- b) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

25 mMol Diäthyl-phenyl-phosphin wurden unter Standardbedingungen mit Äthylmagnesiumbromid, Kobaltchlorid und 50, 100 und 200 mMol Brombenzol in Dialkyläther umgesetzt. Es wurden 48, 44 und 52% Diäthyl-diphenyl-phosphoniumjodid neben 14, 16 und 16% Tetraphenylphosphoniumjodid erhalten. Die Erhöhung der Konzentration an Brombenzol beeinflusst also den Ligandenaustausch nur unwesentlich. Weitere Versuche zeigten, daß die Liganden auch in anderen Lösungsmitteln, wie Di-n-propyläther und Di-n-butyläther, ausgetauscht werden. Hierüber orientiert Tab. 6.

Tab. 6. Abhängigkeit des Ligandenaustausches vom Lösungsmittel und von der Art der Grignard-Verbindung unter Standardbedingungen (vgl. Tab. 1)

Phosphin	Grignard	Phosphoniumsalz % Ausb.	Tetraphenyl- phosphoniumsalz % Ausb.
$C_6H_5P(C_2H_5)_2^*$	C_2H_5MgBr	$(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$ 48	14
$C_6H_5P(C_2H_5)_2^{**}$	C_6H_5MgBr	$(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$ 20	3.5
$C_6H_5P(n-C_3H_7)_2^{***}$	C_6H_5MgBr	$(C_6H_5)_2P(n-C_3H_7)_2J$ 43	4

* Diäthyläther. ** Di-n-propyläther. *** Di-n-butyläther.

Um Aufschluß über die chemischen Veränderungen der austretenden Alkylreste zu erhalten, wurde über einem Ansatz aus Phenylmagnesiumbromid, Triäthylphosphin, Brombenzol und Kobaltchlorid in Diäthyläther die Gasphase untersucht. Es wurden Äthan und Äthylen gefunden.

In Di-n-propyläther als Reaktionsmedium entstehen unter den gleichen Bedingungen mit Diäthyl-phenyl-phosphin: Äthan, Äthylen, Propan und Propylen. Mit Di-n-propyl-phenyl-phosphin werden in Diäthyläther Propan, Propylen, Äthylen und etwas Äthan gefunden. Unter analogen Bedingungen erscheint der aus Phenyl-

diäthylphosphin abgespaltene Benzylrest als Toluol. Tab. 7 zeigt, daß das Verhältnis der verschiedenen Gase schwankt. Aus den z. Zt. vorliegenden Daten können noch keine quantitativen Schlüsse gezogen werden.

Tab. 7. Untersuchung der Zusammensetzung der Gasphase bei der Umsetzung aliphatisch substituierter, tertiärer Phosphine nach der Kobaltsalz-Methode mit Brombenzol als Arylhalogenid

tert. Phosphin	Lösungsmittel	Entstandene Gase	Verhältnis d. entst. Gase
$P(C_2H_5)_3^{*)}$	Diäthyläther	Äthan	1
		Äthylen	22
$C_6H_5P(C_2H_5)_2^{*)}$	Di-n-propyläther	Äthan	4
		Äthylen	10
		Propan	3
		Propylen	1
$C_6H_5P(n-C_3H_7)_2^{*)}$	Diäthyläther	Propan	3.5
		Propylen	1.6
		Äthan	Spur
		Äthylen	1
$C_6H_5P(CH_2C_6H_5)_2^{**)}$	Diäthyläther	Toluol	

^{*)} C_6H_5MgBr . ^{**)} C_2H_5MgBr .

Die Bildung von Propan und Propylen bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diäthylphenylphosphin in Di-n-propyläther oder von Äthylen und Äthan bei Umsetzung der Phenyl-Grignard-Verbindung mit Di-n-propylphenylphosphin in Diäthyläther spricht dafür, daß das aus dem Phosphin austretende Alkylradikal mit dem als Lösungsmittel in großem Überschuß vorhandenen Äther reagiert. Diese Annahme wird durch Untersuchungen von *Kharasch* und Mitarbb.⁶⁾ gestützt, die Methyl-, Äthyl- und n-Propylbromid mit Phenyl-Grignard-Verbindung und katalytischen Mengen Kobaltchlorid in Diäthyläther reagieren ließen. Mit Methylbromid entstanden Methan, Äthan und Äthylen im Verhältnis 61 : 18 : 20.

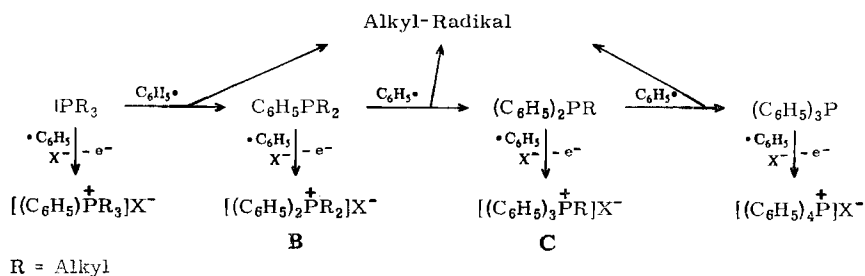
Mit Äthyl- und n-Propylbromid entstanden durch Disproportionierung Alkane und Alkene. Diese Befunde sprechen überzeugend für die primäre Überführung des Alkylrestes der Alkylbromide in die entsprechenden Radikale, welche mit den Äthern reagieren. Die möglicherweise gebildeten, unsymmetrisch substituierten Äther konnten jedoch weder von *Kharasch* und Mitarbb. noch von uns isoliert werden. Eine Ätherspaltung durch das Grignard-Reagens und Kobaltchlorid allein ist nach Kontrollversuchen von *Kharasch* und *Huang*¹⁴⁾ auszuschließen. Über die Einwirkung elektrolytisch erzeugter n-Propyl-Radikale auf Diäthyläther berichten *Evans* und *Braithwaite*¹⁵⁾. In der Gasphase konnten sie Propan, Propylen und Äthylen nachweisen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen spielen sich auch bei der reduzierenden Spaltung von Phosphoniumsalzen¹⁶⁾ an der Quecksilber- bzw. Bleikathode radikalische Prozesse ab, über die demnächst in einem größeren Zusammenhang berichtet werden wird.

¹⁴⁾ *M. S. Kharasch* und *R. L. Huang*, *J. org. Chemistry* **17**, 669 (1952).

¹⁵⁾ *W. V. Evans* und *D. Braithwaite*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 898 (1939).

¹⁶⁾ *L. Horner* und *A. Mentrup*, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).

Zur Deutung unserer bisherigen Beobachtungen stellen wir folgenden Reaktionsmechanismus zur Diskussion, wobei wahrscheinlich der Ligandenaustausch in einem noch unbekanntem Komplex mit Kobalt als Zentralatom abläuft:



Ob und in welchen Mengen die Phosphoniumsalze **B** und **C** gebildet werden, soll durch eine genauere analytische Untersuchung noch festgestellt werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel des *Bundeswirtschaftsministeriums* und des *Verbandes der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie)* unterstützt, wofür wir aufrichtig danken.

Beschreibung der Versuche

Die als Lösungsmittel verwendeten Äther müssen gut getrocknet sein. Nach Entfernung der Peroxide mit Eisen(II)-sulfat läßt man sie einige Tage über Kaliumhydroxid stehen, kocht sie dann zunächst über Diphosphorpentoxid, dann über Natriumdraht unter Rückfluß. Tetrahydrofuran wird in einer Umlaufapparatur über einer Kalium-Natriumlegierung getrocknet¹⁷⁾.

Trocknung der Kobaltsalze: Die wasserhaltigen Kobaltsalze werden im Vakuumtrockenschrank bei 150°/15 Torr entwässert, gepulvert und so lange weiter getrocknet, bis sich in ihrer Gegenwart frisches Diphosphorpentoxid nicht mehr verändert. Diese schnelle und wirksame Methode wurde der Entwässerung mit Thionylchlorid¹⁸⁾ vorgezogen.

Triäthylphosphin¹⁹⁾, Tri-n-butylphosphin²⁰⁾, Phenyl-dibenzyl-phosphin²¹⁾, Diäthyl-phenylphosphin²²⁾, Di-n-propyl-phenyl-phosphin²³⁾ und Äthyl-diphenyl-phosphin²⁴⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Phosphoniumsalzen nach der Kobaltsalz-Methode

Zur Umsetzung dient ein 250-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich. Man arbeitet unter Reinstickstoff, der noch durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und ein Phosphorpentoxid-Rohr geleitet wird. Die Apparatur wird durch eine Schwefelsäure-Waschflasche oberhalb des Rückflußkühlers abgeschlossen. In einer Lösung von 25 mMol tertiärem Phosphin und 50 mMol Arylhalogenid in 40 ccm

17) L. Horner und H. Güsten, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 99 (1962).

18) H. Hecht, *Z. anorg. allg. Chem.* **254**, 37 (1947).

19) H. Hibbert, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **39**, 161 (1906).

20) W. C. Davies und W. J. Jones, *J. chem. Soc. [London]* **1929**, 33.

21) F. G. Mann, J. T. Millar und F. H. C. Stewart, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2839.

22) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 227 (1926).

23) W. C. Davies, P. L. Pearse und W. J. Jones, *J. chem. Soc. [London]* **1929**, 1262.

24) J. Meisenheimer, J. Caspar, M. Höring, W. Lauter, W. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 229 (1926).

Diäthyläther suspendiert man 1.25 mMol wasserfreies *Kobaltchlorid*, läßt unter Stickstoff 50 mMol einer äther. *Äthylmagnesiumbromid*-Lösung zutropfen, rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend 3 Stdn. zum Sieden. Dann setzt man etwa 30 bis 40 ccm $2n$ HCl zu, filtriert und zieht den meist geringen Filtrerrückstand mit heißem Wasser aus. Im Filtrat trennt man die wäßr. Schicht ab, fällt durch Zugabe von *Natriumjodid* das *Phosphoniumjodid* aus und kristallisiert aus Äthanol/Wasser oder Wasser allein um. Art und Menge der jeweilig eingesetzten Verbindungen können den Tabellen im theoretischen Teil entnommen werden. Detaillierte Angaben über die Arylierung in Tetrahydrofuran, in Mischungen aus Tetrahydrofuran/Diäthyläther, in Di-*n*-propyl-, Diisopropyl- und in Di-*n*-butyläther finden sich in l. c.¹⁾.

Arylierung mit homogen gelöstem Kobaltchlorid in Dialkyläther

In einen 250-ccm-Dreihalskolben mit eingebauter Fritte werden 80 ccm Diäthyläther, 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* und 6.6 g (25 mMol) *Triphenylphosphin* gegeben. Dazu wird die Grignard-Lösung aus 7.0 g (64 mMol) *Äthylbromid* und 1.6 g (66 mg-Atom) *Magnesium* in 25 ccm Äther getropft, noch 2 Stdn. kräftig gerührt und dann unter peinlichem Luftausschluß durch die Fritte filtriert. Zum Filtrat läßt man 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* unter kräftigem Rühren tropfen, rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur, erhitzt anschließend 3 Stdn. zum Sieden und erhält nach der üblichen Aufarbeitung 8.8 g (76%) *Tetraphenylphosphoniumjodid*.

Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumjodid von der Reihenfolge der Substanzzugabe

In den Dreihalskolben wurden 40 ccm Äther, 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* und *Äthylmagnesiumbromid* aus 3.5 g (32 mMol) Äthylbromid und 0.8 g (33 mg-Atom) *Magnesium* in 15 ccm Äther gegeben. Nach Zugabe von 6.6 g (25 mMol) *Triphenylphosphin* wurde 1 Stde. gerührt, dann wurden 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* zugetropft, wieder $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt und anschließend 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 8.3 g (71%) *Tetraphenylphosphoniumjodid*.

Tetraphenylphosphoniumjodid aus Dimesitylkobalt, Triphenylphosphin und Brombenzol

Man löst in einem Frittenkolben²⁵⁾ bei -50° (Methanol/Trockeneis) 0.650 g (5 mMol) *Kobaltchlorid* in 250 ccm trockenem Tetrahydrofuran. Zur tiefblauen Lösung tropft man *Mesitylmagnesiumbromid* aus 1.5 g (61.7 mg-Atom) *Magnesium* und 12 g (60 mMol) *Mesitylbromid* in 32 ccm Tetrahydrofuran. Dabei färbt sich die Lösung langsam grün. Es wird noch 6 Stdn. bei -50° gerührt und dann abgesaugt. Auf der Fritte bleibt ein dünner Belag des hellgrünen *Dimesitylkobalts*, der, um eventuell noch vorhandene Grignard-Verbindung zu entfernen, mit 50 ccm tiefgekühltem Tetrahydrofuran gewaschen wird.

Zum *Dimesitylkobalt* in Äther werden 6.6 g (25 mMol) *Triphenylphosphin* und 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* in 45 ccm Diäthyläther gegeben, kräftig gerührt und die Kühlung entfernt. Nach 2 Stdn. hat sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann mit $2n$ HCl hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 0.69 g *Tetraphenylphosphoniumjodid* (6%, bez. auf *Triphenylphosphin*), identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Arylierungsversuch in Gegenwart von Naphthalin-Natrium

In einem Frittenkolben wurde unter Reinstickstoff eine Lösung von *Naphthalin-Natrium* aus 6.4 g (50 mMol) *Naphthalin* und 1.2 g (52 mg-Atom) *Natrium* in 50 ccm Tetrahydrofuran dargestellt¹⁷⁾. Diese Lösung ließ man zu 6.6 g (25 mMol) *Triphenylphosphin*, 7.8 g (50 mMol)

²⁵⁾ K. Weber, Diplomarb., Univ. Mainz 1961.

Brombenzol und 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* in 40 ccm Diäthyläther tropfen. Anschließend wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur gerührt und noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel ab, gab zum Rückstand 60 ccm Äther, hydrolysierte mit 2*n* HCl und arbeitete nach der allgemeinen Vorschrift auf. Es konnte kein Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden.

Arylierung aliphatisch- und aliphatisch-aromatisch substituierter, tertiärer Phosphine (vgl. Tab. 5)

Auch diese Versuche wurden in der in der allgemeinen Vorschrift beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Grignard-Verbindung wurde einheitlich aus 1.6 g (66 mg-Atom) Magnesium und 7.8 g (64 mMol) Äthylbromid in 25 ccm Äther dargestellt und langsam zu einer Lösung von 25 mMol tertiärem *Phosphin*, 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* und 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* in 40 ccm Äther getropft. Danach wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 Stdn. unter Rühren gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes richtet sich nach den Eigenschaften der gebildeten *Phosphoniumsalze*.

*Umsetzung mit Tri-*n*-butylphosphin*: Die Reaktionslösung wurde mit 30 ccm 2*n* HCl versetzt und so lange heftig geschüttelt, bis alles gelöst war, die äther. Schicht abgetrennt und die wäßr. Phase mit NaJ versetzt. Vom ausgeschiedenen, grüngelben Öl, das in der Kälte fest wurde, wurde das Lösungsmittel dekantiert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Kohle versetzt, filtriert und fraktioniert kristallisiert. Ausb. 1.2 g *Tetraphenylphosphoniumjodid* (10%), Schmp. und Misch-Schmp. 337°, und *Tri-*n*-butyl-phenyl-phosphoniumjodid*, Schmp. 156°, Ausb. 2.0 g (20%).

C₁₈H₃₂PJ (406.0) Ber. C 53.23 J 31.25 Gef. C 52.94²⁶⁾ J 30.80

Umsetzung mit Triäthylphosphin: Nach analoger Aufarbeitung konnten durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden: *Tetraphenylphosphoniumjodid*, Ausb. 0.3 g (2.6%), Schmp. und Misch-Schmp. 339°, und *Diäthyl-diphenyl-phosphoniumjodid*, Ausb. 1.0 g (11%), Schmp. und Misch-Schmp. 207°.

C₁₆H₂₀PJ (192.1) Ber. C 51.92 J 34.29 Gef. C 52.42²⁶⁾ J 34.73

Umsetzung mit Diäthyl-phenyl-phosphin: Durch fraktionierte Kristallisation konnten *Tetraphenylphosphoniumjodid*, Ausb. 1.6 g (13%), Schmp. und Misch-Schmp. 337°, und *Diäthyl-diphenyl-phosphoniumjodid*, Ausb. 4.5 g (48%), Schmp. und Misch-Schmp. 207°, isoliert werden.

C₁₆H₂₀PJ (192.1) Ber. C 51.92 J 34.29 Gef. C 51.90²⁶⁾ J 34.45

*Umsetzung mit Di-*n*-propyl-phenyl-phosphin*: Das Gemisch der Phosphoniumsalze konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser in *Tetraphenylphosphoniumjodid*, Ausb. 0.6 g (5%), Schmp. und Misch-Schmp. 335°, und *Di-*n*-propyl-diphenyl-phosphoniumjodid*, Ausb. 5.1 g (57%), Schmp. und Misch-Schmp. 161–163°, aufgetrennt werden.

C₁₈H₂₄PJ (398.0) Ber. C 54.30 Gef. C 53.80²⁶⁾

Umsetzung mit Äthyl-diphenyl-phosphin: Es wurden gefunden: 1.2 g *Tetraphenylphosphoniumjodid* (10%), Schmp. 337°, sowie 7.3 g *Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid* (70%), Schmp. 164–169°. Trotz mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Verbindung unscharf. Misch-Schmp. mit authent. Material 167–169°.

1 g des mit wenig Tetraphenylphosphoniumjodid verunreinigten Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodids wurde mit 80 ccm *n*/₁₀ NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Tetraphenylphosphoniumsalz in Triphenylphosphinoxid übergeführt, das Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid aber noch nicht verändert wird. Die alkalische Lösung wird mit Chloroform

²⁶⁾ C-Wert bestimmt nach Wösthoff.

ausgeschüttelt und dem nach Abdestillieren des Chloroforms verbleibenden Rückstand mit siedendem Petroläther Triphenylphosphinoxid entzogen. Das verbleibende *Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid* (aus Wasser) schmilzt bei 168°. Durch zweistdg. Kochen mit 2*n* NaOH erhält man hieraus *Äthyl-diphenyl-phosphinoxid*, aus hochsiedendem Petroläther Schmp. 124°.

$C_{14}H_{15}OP$ (230.1) Ber. C 73.06 H 6.51 Gef. C 72.87 H 6.54

Umsetzung mit n-Propyl-diphenylphosphin: Nach der üblichen Aufarbeitung wurden erhalten: 1.1 g (9.4%) *Tetraphenylphosphoniumjodid*, Schmp. 337°, und 6.2 g (57%) *n-Propyl-triphenyl-phosphoniumjodid*, das noch unscharf bei 192–195° schmolz. Zur Entfernung geringerer Anteile an *Tetraphenylphosphoniumjodid* wurden 0.5 g des Rohprodukts 2 Stdn. mit 40 ccm *n*/₁₀ NaOH unter Rückfluß gekocht. Nach analoger Aufarbeitung (vgl. oben) erhält man nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser reines *n-Propyl-triphenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 204°.

$C_{21}H_{22}PJJ$ (432.1) Ber. C 58.36 J 29.37 Gef. C 58.39²⁶ J 29.27

Umsetzung mit Phenyl-dibenzyl-phosphin: Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir lediglich 2.25 g (19%) *Tetraphenylphosphoniumjodid*. Das erwartete Diphenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid konnte nicht aufgefunden werden. Der Ätherauszug wurde mit Benzol verdünnt und die etwas eingeeengte Lösung mit Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 30 Min. trennte man die überschüss. Wasserstoffperoxidlösung ab, verdampfte das restliche Benzol und erhielt 4.8 g eines hochviskosen Öles, das in hochsiedendem Petroläther aufgenommen wurde. Beim Stehenlassen schieden sich 1.3 g (18%) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 192° ab.

$C_{19}H_{17}OP$ (292.1) Ber. C 78.10 H 5.81 Gef. C 78.39 H 5.90

Gaschromatographische Analyse der Gasphase bei Arylierung tertiärer Phosphine mit Ligandenaustausch

Die Umsetzungen wurden nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Lediglich an Stelle des normalen Rückflußkühlers wurde ein kleiner Intensivkühler verwendet, um das Gasvolumen möglichst klein zu halten. Das *Phenylmagnesiumbromid*, bereitet aus 1.6 g (66 mg-Atom) Magnesium und 10 g (64 mMol) Brombenzol in 25 ccm des jeweiligen Dialkyläthers, wurde zu einer Lösung von jeweils 25 mMol des tertiären *Phosphins*, 1.25 mMol *Kobaltchlorid* und 50 mMol *Brombenzol* in 40 ccm des gleichen Äthers getropft. Nach 30 Min. Kochen führte man durch Spülen mit Stickstoff die Gasphase in eine Gasbürette über. Die Trennung der Komponenten gelang mit einer 10-m-Silicagelsäule (Perkin-Elmer Jo) bei 100° und Wasserstoff als Trägergas. Die Ergebnisse enthält Tab. 7.

Kontrollversuche zum Ligandenaustausch mit aliphatisch-aromatisch substituierten Phosphoniumsalzen

a) *Mit Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid:* Zu einer Aufschlammung von 9.28 g (25 mMol) *Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* in 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* und 40 ccm Äther wurde eine Lösung von *Äthylmagnesiumbromid* aus 3.5 g (32 mMol) Äthylbromid und 0.8 g (33 mg-Atom) Magnesium in 15 ccm Diäthyläther getropft. Die durch das Kobaltchlorid schwach blau gefärbte Reaktionslösung wurde bei Zugabe der Grignard-Lösung dunkelblau. Nach dreistdg. Erhitzen unter Rückfluß und Rühren schied sich beim Stehenlassen über Nacht ein brauner Bodenkörper ab, der sich bei der Hydrolyse des Reaktionsansatzes in 50 ccm 2*n* HCl quantitativ auflöste. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, die wäßr. Phase mit *Natriumjodid* versetzt und mit Chloroform extrahiert. Im Chloroform befanden sich 10.3 g (98%) *Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 168°. *Tetraphenylphosphoniumjodid* konnte nicht isoliert werden.

b) Mit *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid*: In der üblichen Versuchsanordnung (siehe allgemeine Vorschrift) wurden in 80 ccm Äther und 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* 8.45 g (25 mMol) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* und 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid* suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von *Äthylmagnesiumbromid* aus 1.6 g (66 mg-Atom) Magnesium und 7.0 g (64 mMol) Äthylbromid in 25 ccm Äther getropft. Nach dreistdg. Kochen unter Rückfluß und Rühren schied sich beim Stehenlassen über Nacht ein brauner Bodenkörper ab. Aus diesem konnten nach Behandeln mit 50 ccm 2*n* HCl 10.8 g (90%) *Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 256° herausgearbeitet werden. Tetraphenylphosphoniumjodid war nicht nachweisbar.

c) Mit *Triphenyl-äthyliden-phosphoran*: Phenyllithium wurde nach *Gilman* und *Miller*²⁷⁾ aus 0.490 g (70 mg-Atom) Lithium und 6.28 g (40 mMol) *Brombenzol* in 70 ccm Äther dargestellt. In die von unverbrauchtem Lithium befreite *Phenyllithium*-Lösung wurden 9.27 g (25 mMol) *Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid* eingetragen. Gab man zur roten Lösung²⁸⁾, die noch 3 Stdn. gerührt wurde, 7.8 g (50 mMol) *Brombenzol* und 0.162 g (1.25 mMol) *Kobaltchlorid*, so änderte sich die Farbe nicht. Anschließend wurde die Lösung von *Äthylmagnesiumbromid* aus 1.6 g (66 mg-Atom) Magnesium und 7.0 g (64 mMol) Äthylbromid in 25 ccm Diäthyläther hinzugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Nach Aufarbeitung mit 2*n* HCl und *Natriumjodid* erhielt man 6.35 g (60%) der eingesetzten Menge an *Äthyl-triphenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. 168°. Tetraphenylphosphoniumjodid konnte jedoch nicht gefunden werden.

27) H. Gilman und S. Miller, *Org. Reactions*, Bd. VI, S. 353.

28) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959).