

Hellmut Hoffmann¹⁾ und Peter Schellenbeck

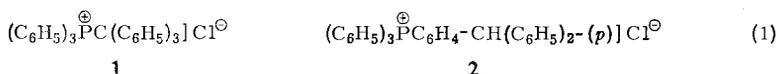
Über die Umsetzung von Tritylhalogeniden mit Phosphorverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 15. Januar 1968)

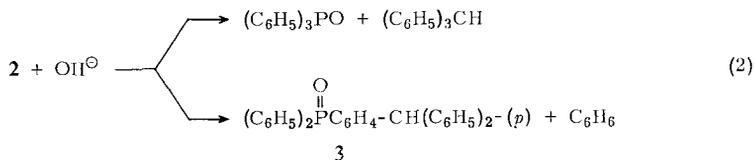
Tertiäre Phosphine reagieren je nach Ligandengröße mit Tritylchlorid entweder zu Tritylphosphoniumsalzen oder zu *p*-Benzhydrylphenyl-phosphoniumsalzen. Tritylphosphoniumsalze werden bereits in neutraler wäßriger Lösung gespalten. Beim Erhitzen ohne Wasser lagern sie sich in *p*-Benzhydrylphenyl-phosphoniumsalze um.

Kürzlich wurde berichtet, daß das aus Triphenylphosphin und Tritylchlorid erhältliche Phosphoniumsalz²⁾ nicht die bisher angenommene Struktur **1** hat. Es ist vielmehr als Triphenyl-*[p*-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid (**2**) anzusehen³⁾.



Den Beweis hierfür liefert das NMR-Spektrum, welches bei $\tau = 4.2$ ein Einprotonen-Singulett aufweist, sowie die Identität von **2** mit der aus Diphenyl-*[p*-chlor-phenyl]-methan und Triphenylphosphin nach der „Komplexsalz-Methode“ von Horner und Mitarbb.⁴⁾ erhaltenen Verbindung.

Im Einklang mit der angenommenen Struktur steht das Ergebnis der alkalischen Spaltung von **2**. Dabei entstehen neben Triphenylmethan und Triphenylphosphinoxid auch Benzol und das Phosphinoxid **3**.



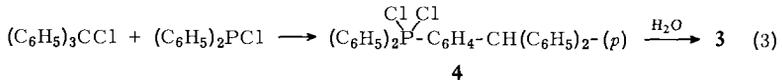
¹⁾ Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld, Pflanzenschutz-Laboratorium.

²⁾ I. G. Farbenind. A.-G. (Erf. W. Lommel und H. Münzel), Dtsch. Reichs-Pat. 730638, C. A. 38, 376 (1944).

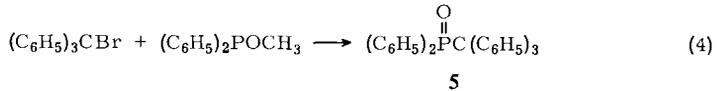
³⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 99, 1134 (1966).

⁴⁾ L. Horner, G. Mummmenthey, H. Moser und P. Beck, Chem. Ber. 99, 2782 (1966).

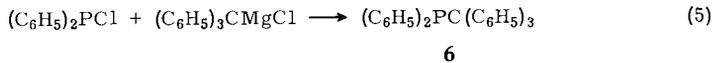
3 kann auch aus Chlor-diphenyl-phosphin und Tritylchlorid nach Hydrolyse des zunächst entstandenen Dichlorphosphorans **4** erhalten werden:



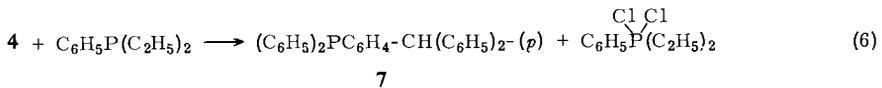
Diphenyl-trityl-phosphinoxid (**5**) entsteht hingegen nach *Arbusow* und *Nikonorow*⁵⁾ aus Tritylbromid und Diphenylphosphinigsäure-methylester:



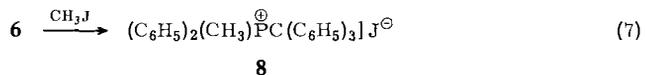
Das NMR-Spektrum von **3** zeigt bei $\tau = 4.3$ ein Einprotonen-Singulett, das bei **5** fehlt. Das **5** entsprechende Diphenyl-trityl-phosphin (**6**) kann nach *Issleib* und *Walther*⁶⁾ aus Chlor-diphenyl-phosphin und Tritylmagnesiumchlorid gewonnen werden.



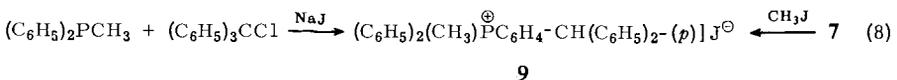
Das isomere Diphenyl-[*p*-Benzhydryl-phenyl]-phosphin (**7**) entsteht dagegen durch Reduktion des Dichlorphosphorans **4** mit Diäthyl-phenyl-phosphin:



Durch Quartärisierung von **6** erhielten *Issleib* und *Walther*⁶⁾ das Tritylphosphoniumsalz **8**:



Setzt man hingegen Methyl-diphenyl-phosphin mit Tritylchlorid um, so entsteht (nach Austausch des Anions) nicht **8**, sondern das isomere **9**⁷⁾, das auch aus **7** mit Methyljodid dargestellt werden kann:

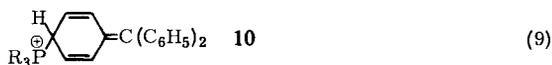


Die Bildung von *p*-Benzhydrylphenyl-phosphoniumsalzen aus Tritylhalogeniden und tertiären Phosphinen verläuft wahrscheinlich über die Zwischenverbindung **10**, die sich durch Protonenwanderung umlagert.

5) *A. E. Arbusow* und *K. V. Nikonorow*, J. allg. Chem. **18**, 2008 (1948), C. A. **43**, 3801 (1949).

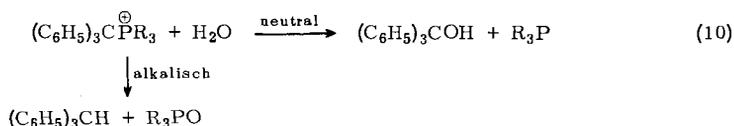
6) *K. Issleib* und *B. Walther*, Chem. Ber. **97**, 3424 (1964).

7) Über eine analoge Reaktion mit Dimethylanilin siehe *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 893 (1919).



10 kann entweder aus dem Trityl-Kation oder nach Art einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion entstehen. Jedenfalls aber kann vermutet werden, daß für den Angriff des Phosphins in der *p*-Stellung sterische Faktoren verantwortlich sind⁸⁾. Ein Angriff am zentralen Kohlenstoffatom unter Bildung von Tritylphosphoniumsalzen ist dann nur bei der Umsetzung mit kleinvolumig substituierten Phosphinen zu erwarten. Die in der Tabelle (S. 2207) zusammengestellten Befunde bestätigen diese Erwartung. Während aus Phosphinen mit tert. Butylgruppen oder mindestens 2 Phenylgruppen *p*-Benzhydrylphenylphosphoniumsalze entstehen, bilden Triäthylphosphin sowie Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin mit Tritylchlorid Tritylphosphoniumsalze. Bezeichnenderweise reagieren auch nur die letztgenannten Phosphine mit Tri-*p*-tolyl-methylchlorid⁹⁾. Aus Triphenylphosphin und Tri-*p*-tolyl-methylchlorid konnte hingegen kein Phosphoniumsalz erhalten werden.

Eine einfache Unterscheidung zwischen Tritylphosphoniumsalzen und den *p*-Benzhydrylphenylphosphoniumsalzen erlaubt das NMR-Spektrum, in welchem letztere ein Einprotonen-Singulett im Bereich zwischen $\tau = 4.0$ und $\tau = 4.4$ zeigen. Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden Klassen isomerer Phosphoniumsalze sehr auffällig durch ihr Hydrolyseverhalten. Die *p*-Benzhydrylphenylphosphoniumsalze sind — wie fast alle Phosphoniumsalze — in neutraler wäßriger Lösung stabil. Triphenylmethylphosphoniumsalze hingegen zerfallen beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen in Triphenylcarbinol und tertiäres Phosphin:

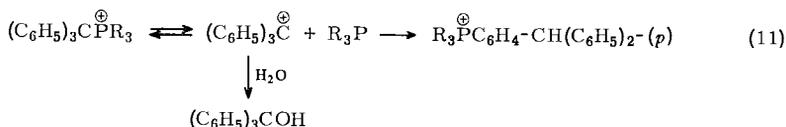


In stark alkalischer Lösung verläuft auch bei Tritylphosphoniumsalzen die bekannte Phosphinoxid-Spaltung.

Aus diesen Befunden geht hervor, daß offenbar die Tritylphosphoniumsalze in Trityl-Kationen und tertiäre Phosphine zerfallen können. Das Trityl-Kation reagiert dann mit Wasser zu Triphenylcarbinol. Rascher als dieser monomolekulare Zerfall verläuft in alkalischer Lösung die Reaktion mit Hydroxyl-Ionen, die zur Phosphinoxid-Spaltung führt. In Abwesenheit von Wasser kann das Trityl-Kation mit dem Phosphin entweder zum Tritylphosphoniumsalz oder aber auch zum *p*-Benzhydrylphenylphosphoniumsalz zusammentreten. Da letztere Reaktion irreversibel ist, lagern sich Tritylphosphoniumsalze beim Erhitzen in der Schmelze oder in inerten Lösungsmitteln in *p*-Benzhydrylphenylphosphoniumsalze um.

⁸⁾ Auf eine mögliche Mitbeteiligung anderer Einflüsse weist der auffällige Unterschied zwischen Methylphenylphosphin und Diphenylphosphonigsäure-methylester hin.

⁹⁾ Vgl. auch L. Horner und B. Nippe, Chem. Ber. **91**, 67 (1958).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. J. Eichhoff danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alkalische Spaltung von Triphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumchlorid (2): 2.1 g (3.9 mMol) **2** werden mit 5 ccm 4*n* NaOH 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dabei tritt Geruch nach *Benzol* auf (in einem größeren Ansatz wurden 60% *Benzol* nachgewiesen). Danach werden die ausgeschiedenen Feststoffe abgetrennt, in Methylenechlorid gelöst und an Aluminiumoxid (Akt.-St. 2) chromatographiert. Es werden die folgenden Fraktionen erhalten: 0.134 g (14%) *Triphenylmethan*, Schmp. und Misch-Schmp. 93–94°, 0.795 g (46%) *Diphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphinoxid (3)*, Schmp. und Misch-Schmp. 160–162°, 0.30 g (ca. 25%) unreines *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. ab 150°.

Diphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphinoxid (3): 2.1 g (9.6 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin* und 2.65 g (9.6 mMol) *Tritylchlorid* werden 12 Stdn. auf 120° erhitzt, nach dem Abkühlen mit *Benzol* versetzt und mit 2*n* NaOH verrührt. Aus der Benzolphase erhält man durch Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther 3.8 g (90%) **3** vom Schmp. 161°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{OP}$ (444.5) Ber. C 83.78 H 5.67 P 6.97 Gef. C 83.25 H 5.50 P 7.02

NMR: $\tau = 1.9-3.0$ [24] (m), $\tau = 4.3$ [1] (s).

Diphenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphin (7): 2.2 g (10 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin* und 2.8 g (10 mMol) *Tritylchlorid* werden 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach werden 1.7 g (10 mMol) *Diäthyl-phenyl-phosphin* zugegeben und weitere 48 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2*n* NaOH und Chloroform behandelt, die Chloroformschicht abgetrennt und eingedampft. Der Eindampfrückstand liefert aus Aceton/Methanol 2.56 g (60%) **7**, Schmp. 140–142°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{P}$ (428.5) Ber. C 86.89 H 5.88 Gef. C 86.37 H 6.12

NMR: $\tau = 2.4-3.0$ [24] (m), $\tau = 4.45$ [1] (s).

Umsetzung tertiärer Phosphine mit Tritylchlorid: Die Reaktionsbedingungen sind aus der Tabelle (S. 2207) ersichtlich. Die entstehenden Chloride werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von *Natriumjodid* in die *Jodide* übergeführt. Phosphoniumsalz Nr. 5 wird auch unter den folgenden Bedingungen erhalten: a) 10 Min. bei Raumtemp. in Acetonitril, Ausb. 94%, b) 2 Stdn. bei Raumtemp. in Dimethylformamid, Ausb. 94%, c) 3 Stdn. in flüssigem SO_2 , Ausb. 58%.

[Tri-p-tolyl-methyl]-triäthyl-phosphoniumjodid: 0.7 g (6 mMol) *Triäthylphosphin* und 2.0 g (6 mMol) *Tri-p-tolyl-methylchlorid* werden in 5 ccm *Benzol* 19 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Phosphoniumsalz abfiltriert, in Wasser gelöst und mit *Natriumjodid* gefällt. Ausb. 2.4 g (75%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{PJ}$ (530.5) Ber. C 63.39 H 6.84 J 23.92 Gef. C 63.41 H 6.97 J 23.63

Phosphoniumsalze aus tertiären Phosphinen und Tritylchlorid $RR'R''P + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow RR'R''PCl(bzw. X)$

Nr.	R	R'	R''	R'''	Reaktionsbedingungen	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	Analyse P	Hal	NMR-Einprotonen-Singulett (τ)
1	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	24h, 50°, DMF*)	50	240–242°					4.2
2	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	17h, 60°, Acetonitril	69	80–85° (Zers.)	$C_{13}H_{10}PJ$ (584.5)	Ber. 67.81 Gef. 67.36	—	—	4.0
3	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	17h, 60°, Acetonitril	91	145° (Zers.)	$C_{12}H_{28}PJ$ (570.5)	Ber. — Gef. —	5.34 5.51	22.25 21.70	4.4
4	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_3)_3C$	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	10h, 60°, Acetonitril	75	200° (Zers.)	$C_{15}H_{34}PJ$ (612.5)	Ber. — Gef. —	5.06 5.72	20.72 20.40	4.2
5	C_6H_5	$(CH_3)_3C$	CH_3	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	22h, 110°, ohne Lösungsmittel	64	122°	$C_{10}H_{12}PJ$ (350.3)	Ber. 65.47 Gef. 65.20	—	—	4.1
6	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	C_2H_5	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	12h, 60°, DMF	64	220°	$C_{20}H_{18}PJ$ (344.3)	Ber. 63.97 Gef. 64.25	—	23.31 23.44	nicht bestimmt
7	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	CH_3	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	14h, 80°, Benzol	83	227°	$C_{20}H_{15}PBr$ ***)	Ber. 69.56 Gef. 69.34	—	—	4.3
8	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	$(C_6H_5)_3C$	24h, 80°, Benzol	82	150–160°	$C_{20}H_{30}PJ$ (536.4)	Ber. 64.93 Gef. 64.61	—	23.66 23.46	—
9	C_6H_5	CH_3	CH_3	$(C_6H_5)_3C$	1h, 30°, DMF	96	188°	$C_{27}H_{26}PCL$ (416.9)	Ber. — Gef. —	—	8.50 8.88	—
10	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	$(C_6H_5)_3C$	1h, 30°, Acetonitril	88	183°	$C_{25}H_{30}PJ$ (488.4)	Ber. 61.48 Gef. 61.02	—	25.98 25.68	—
11	$(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$	$(C_6H_5)_3C$	5h, 70°, Acetonitril	77	95–100°	$C_{25}H_{33}N_3PJ$ (533.5)	Ber. 56.59 Gef. 56.16	—	23.79 24.06	—
12	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	H	$C_6H_4-CH(C_6H_5)_2-(p)$	48h, 60°, Acetonitril****)	62						

*) Zur präparativen Darstellung ist die in l.c.³⁾ angegebene Methode geeigneter.**) Kein Signal zwischen $\tau = 3.5$ und $\tau = 5$.

***) Mit Tritylbromid dargestellt.

****) Das primär entstandene tert.-Phosphin-hydrochlorid wurde mit Methyljodid in das Nr. 7 entsprechende Phosphoniumjodid übergeführt.

Dimethyl-[tri-p-tolyl-methyl]-phenyl-phosphoniumchlorid: 1.4 g (10 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphin* und 3.2 g (10 mMol) *Tri-p-tolyl-methylchlorid* werden in 10 ccm Dimethylformamid vereinigt. Nach 1 Stde. wird mit Äther 4.5 g (97%) Phosphoniumsalz vom Schmp. 185–190° gefällt.

$C_{30}H_{32}P]Cl$ (459.0) Ber. C 78.50 Cl 7.72 Gef. C 78.21 Cl 7.54

Spaltung von Triarylmethyl-phosphoniumsalzen

a) *in neutraler Lösung*: 1.8 g (4 mMol) *Diäthyl-phenyl-trityl-phosphoniumchlorid* werden in 10 ccm Wasser gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit 2 n HCl versetzt und das *Triphenylcarbinol* abgetrennt, 1.05 g (99%). Schmp. und Misch-Schmp. 162°. Die wäßrige Phase wird alkalisch gestellt, das Phosphin mit wenig Äther aufgenommen und mit *Methyljodid* versetzt. Dabei fallen 1.0 g (81%) *Methyl-diäthyl-phenyl-phosphoniumjodid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 109° aus.

Analog liefert *Triäthyl-trityl-phosphoniumchlorid* nach 10 Min. Erhitzen 85% und *Dime-thyl-phenyl-trityl-phosphoniumchlorid* nach 30 Min. Erhitzen 79% an *Triphenylcarbinol*. Gleichartig verhalten sich die entsprechenden *Tris-[p-tolyl-methyl]-phosphoniumchloride*. *Tris-dimethylamino-trityl-phosphoniumchlorid* wird unter diesen Bedingungen nicht gespalten.

b) *in alkalischer Lösung*: 0.4 g (1 mMol) *Triäthyl-trityl-phosphoniumchlorid* werden mit 5 ccm konz. *Natronlauge* 4 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei scheiden sich 0.21 g (86%) *Triphenylmethan* vom Schmp. und Misch-Schmp. 94° aus. Analog verhält sich *Diäthyl-phenyl-trityl-phosphoniumchlorid*.

Triäthyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumjodid: 1.0 g (2.5 mMol) *Triäthyl-trityl-phosphoniumchlorid* werden 6 Stdn. unter Luftausschluß auf 150–170° erhitzt. Danach wird in Wasser gelöst und 30 Min. auf 100° erhitzt, um unumgelagertes Phosphoniumsalz zu spalten. Anschließend wird ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit *Natriumjodid* versetzt. Es werden 0.65 g (56%) *Triäthyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumjodid* erhalten. Schmp. 171° (aus Methanol/Äther).

$C_{25}H_{30}P]J$ (488.4) Ber. C 61.48 J 25.98 Gef. C 61.56 J 25.25

Das NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Einprotonen-Singulett bei $\tau = 4.0$.

Diäthyl-phenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-phosphoniumjodid: 0.5 g (1.1 mMol) *Diäthyl-phenyl-trityl-phosphoniumchlorid* werden in 5 ccm 2-Nitro-propan 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Dann wird mit Äther gefällt und das ausgefallene Chlorid mit *Natriumjodid*-Lösung in das Jodid übergeführt, 0.3 g (51%), Schmp. u. Zers. 180–185° (aus Methanol/Äther). Bei der Umlagerung in der Schmelze beträgt die Ausb. 56%.

$C_{29}H_{30}P]J$ (536.4) Ber. C 64.93 J 23.66 Gef. C 64.78 J 23.59

Das NMR-Spektrum zeigt ein Einprotonen-Signal bei $\tau = 4.3$.