

Friedrich Caesar und Wolf-Dieter Balzer

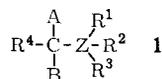
## Magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen bei Phosphoniumsalzen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie sowie dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 6. November 1968)

Die Methylenprotonen der Benzylgruppe einiger Phosphonium- und Arsoniumsalze zeigen magnetische Nichtäquivalenz, die abhängig ist von der Größe der übrigen Substituenten. Nach dem Gang der Temperaturabhängigkeit ist anzunehmen, daß die Liganden des Phosphors und Arsens frei rotieren.

In Verbindungen des Typs **I** mit tetragonalem Zentralatom Z sind A und B diastereotop<sup>1)</sup>, wenn R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> verschieden sind. Hierzu gehören Strukturen mit Z als Chiralitätszentrum sowie Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> gleich C(A,B)–R<sup>4</sup> ist<sup>2)</sup>.



In vielen Fällen sind A und B magnetisch verschieden abgeschirmt, so daß sie mit der magnetischen Kernresonanz getrennt beobachtet werden können.

Es wurde an Phosphoniumsalzen untersucht, wie stark sich die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unterscheiden müssen, damit die Diastereotopie von A und B NMR-spektroskopisch nachweisbar ist<sup>3)</sup>. Am besten geeignet erschienen uns Benzylphosphorverbindungen, da die Resonanz der isolierten Methylengruppe nur selten von anderen Signalen verdeckt wird und der AB-Teil des erwarteten ABX-Systems leicht analysierbar ist<sup>4)</sup>. Als Nachteil mußte eine recht große Linienbreite von 2–4 Hz hingegenommen werden, die sowohl von den aromatischen Protonen der Benzylgruppe<sup>5)</sup> als auch vom Phosphor herrührt. Dadurch konnten bei 90 MHz Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen A und B unter 0.04 ppm – bei 60 MHz unter 0.1 ppm – nicht erkannt werden.

<sup>1)</sup> K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, S. 87, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967.

<sup>2)</sup> M. L. Martin und G. J. Martin, Bull. Soc. chim. France **1966**, 2117.

<sup>3)</sup> Der Einfluß der Diastereotopie auf die magnetische Abschirmung von A und B wird als  $\Delta\delta$ -Wert angegeben, der Differenz der chemischen Verschiebung von A und B.

<sup>4)</sup> D. W. Mathieson, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Academic Press, London und New York 1967.

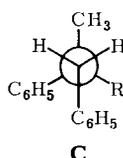
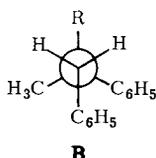
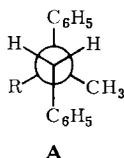
<sup>5)</sup> G. M. Whitesides, D. Holtz und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2628 (1964).

Es wurden im wesentlichen zwei Stoffklassen untersucht: Methyl-phenyl-benzyl-R-phosphoniumsalze (Tab. 1) und Phenyl-dibenzyl-R-phosphoniumsalze (Tab. 3). Um den Einfluß des Lösungsmittels und des Anions<sup>6)</sup> auszuschalten, wurden alle Salze als Bromide in Deuteriochloroform vermessen.

## Ergebnisse und Diskussion

Magnetische Nichtäquivalenz der Benzylprotonen ist grundsätzlich bei freier Rotation um die P-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Achse und gleicher Population der drei Rotameren möglich<sup>7)</sup>, wenn R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> verschieden sind; es ist jedoch wahrscheinlich, daß eine bestimmte Konformation begünstigt ist. Im allgemeinen ist die Form bevorzugt, in der die größten Reste *anti* zueinander stehen und die Substituenten in *gauche*-Stellung sich so wenig wie möglich behindern<sup>8)</sup>. Unter diesen Annahmen lassen sich die  $\Delta\delta$ -Werte der untersuchten Verbindungen qualitativ deuten.

In Methyl-phenyl-benzyl-R-phosphoniumsalzen mit kleinem viertem Rest (R = n-Alkyl, Isopropyl) wird hauptsächlich das Rotamere A vorliegen, in dem die beiden Aromaten *anti* zueinander stehen, während die weniger begünstigten Rotameren B und C etwa gleichberechtigt sein dürften.



Man beobachtet eine geringe magnetische Nichtäquivalenz der Benzylprotonen (**2a**–**2d**, Tab. 1), deren  $\Delta\delta$ -Wert von dem unterschiedlichen Einfluß der beiden Reste in *gauche*-Stellung abhängt. Diese wirken entweder selbst in verschiedener Weise auf die Benzylprotonen ein oder bewirken, daß die aromatischen Kerne im zeitlichen Mittel nicht symmetrisch zu den Benzylprotonen stehen, so daß sie dadurch verschieden abgeschirmt sind. In **2j** und **3a** (Tab. 1 bzw. 2) absorbieren die Benzylprotonen bei gleicher Feldstärke, da die Methyl- und Allylgruppe sowie die Äthyl- und n-Butylgruppe sich kaum unterscheiden. In **2e** (Tab. 1) jedoch beansprucht der tert.-Butylrest mehr Raum, so daß das Rotamere B gegenüber C in den Vordergrund tritt, während die Populationen von A und B sich angleichen. Ist schließlich der Rest R sehr voluminös, so wird auch die Population von A zurückgehen und überwiegend die Form B vorliegen. Im Rotameren B werden die Benzylprotonen durch den Ringstromeffekt des direkt an den Phosphor gebundenen Aromaten stark unterschiedlich abgeschirmt; der  $\Delta\delta$ -Wert ist größer.

Ersetzt man in **2c** die Methylgruppen der Isopropylgruppe durch den Phenylrest, so wird mit steigender Raumbeanspruchung von R die magnetische Nichtäquivalenz größer, wie die Reihe **2c**, **2f** und **2g** zeigt.

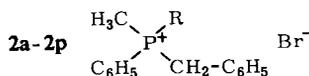
<sup>6)</sup> G. P. Schiemenz, Vortrag in Hamburg (Westdeutsche Chemiedozententagung 5. 4. 1968).

<sup>7)</sup> J. S. Waugh und F. A. Cotton, J. physic. Chem. **65**, 562 (1961); H. S. Gutowsky, J. chem. Physics **37**, 2196 (1962).

<sup>8)</sup> C. A. Kingsbury und W. B. Thornton, J. org. Chemistry **31**, 1000 (1966).

Es gelang nicht, die Tritylgruppe einzuführen. Bei der Umsetzung von Methyl-phenyl-benzyl-phosphin mit Tritylchlorid entstand **2n** (als Chlorid)<sup>9)</sup>.

Tab. 1. NMR-Daten von Methyl-phenyl-benzyl-R-phosphonium-bromiden



| R   | $\delta_{\text{AB}}$<br>[ppm] | $\Delta\delta_{\text{AB}}$<br>[ppm] | $J_{\text{AB}}$<br>[Hz] | $J_{\text{AP,BP}}$<br>[Hz] | $\delta_{\text{CH}_3}$<br>[ppm] | $J_{\text{CH}_3,\text{P}}$<br>[Hz] |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| <b>2a</b> Äthyl <sup>a)</sup>                       | 4.63                          | 0.06                                | −14.6                   | 15.6                       | 2.45                            |                                    |
| <b>2b</b> Propyl <sup>a)</sup>                      | 4.64                          | 0.09                                | −15.0                   | 15.6                       | 2.44                            | 13.7                               |
| <b>2c</b> Isopropyl                                 | 4.65                          | 0.04                                | −15.0                   | 14.6                       | 2.32                            | 13                                 |
| <b>2d</b> Butyl                                     | 4.66                          | 0.09                                | −14.4                   | 15.7                       | 2.44                            | 13.5                               |
| <b>2e</b> tert.-Butyl                               | 4.60                          | 0.55                                | −14.4                   | 14.2; 13.1                 | 2.32                            | 12.4                               |
| <b>2f</b> $\alpha$ -Phenyl-äthyl <sup>b)</sup>      | 4.77                          | 0.48                                | −14.4                   | 14.4                       | 2.06                            | 12.7                               |
| <b>2g</b> Benzhydryl <sup>a)</sup>                  | 4.47                          | 1.5                                 | −14.6                   | 14.6                       | 2.14                            | 13.1                               |
| <b>2h</b> Fluorenyl-(9)                             | 4.82                          | 0.58                                | −14.4                   | 15.6; 14.4                 | 1.71                            | 13.0                               |
| <b>2i</b> Cyclohexen-(2)-yl <sup>c)</sup>           | 4.7                           | 0                                   | —                       | 15                         | 2.26; 2.28                      | 12.4                               |
| <b>2j</b> Allyl <sup>a)</sup>                       | 4.72                          | 0                                   | —                       | —                          | 2.46                            | —                                  |
| <b>2k</b> <i>o</i> -Tolyl <sup>d)</sup>             | 4.93                          | 0.49                                | −14.6                   | 14.6                       | 2.62                            | 13.1                               |
| <b>2l</b> 2.4.6-Trimethyl-phenyl                    | 4.96                          | 1.14                                | −14.3                   | 14.3                       | 2.67                            | 13.3                               |
| <b>2m</b> $\alpha$ -Naphthyl <sup>d)</sup>          | 5.11                          | 0.64                                | −14.5                   | 14.5                       | 2.78                            | 13.1                               |
| <b>2n</b> <i>p</i> -Benzhydryl-phenyl <sup>e)</sup> | 4.87                          | 0.09                                | −14.6                   | 15.3                       | 2.69                            | 13.7                               |
| <b>2o</b> <i>p</i> -Nitro-benzyl <sup>a)</sup>      | 4.80<br>5.15                  | 0<br>0                              | —<br>—                  | 15.2<br>15.9               | 2.37                            | 13.1                               |
| <b>2p</b> <i>p</i> -Tolyl <sup>d)</sup>             | 4.91                          | 0                                   | —                       | 15.2                       | 2.66                            | 13.5                               |

a) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 161.

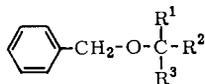
b) Ein Diastereomeres unbekannter Konfiguration.

c) Gemisch zweier Diastereomere, AB-Teil teilweise überdeckt.

d) Geplante Dissertat. R. Luckenbach, Univ. Mainz.

e) Als Chlorid vermessen.

Der Phenylrest unterscheidet sich von *p*-substituierten Aromaten in seiner Wirkung auf die Benzylgruppe nicht oder nur wenig (**2n**, **2p** und **2o**); bei *o*-substituierten Aromaten (**2k**, **2l** und **2m**) vergrößert sich der  $\Delta\delta$ -Wert wieder mit steigender Raumerfüllung von R.

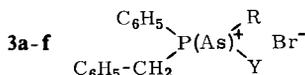


Roberts und Mitarbb.<sup>10)</sup> haben an asymmetrischen Carbinolbenzyläthern wahrscheinlich gemacht, daß die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen hauptsächlich durch eine bevorzugte Konformation des aromatischen Ringes der

<sup>9)</sup> H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **99**, 1134 (1966).

<sup>10)</sup> G. Whitesides, J. Grocki, D. Holtz, H. Steinberg und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1058 (1965).

Tab. 2. NMR-Daten weiterer Phenyl-benzyl-phosphonium- und -arsonium-bromide



| Verbindung  | $\delta_{AB}$<br>[ppm] | $\Delta\delta_{AB}$<br>[ppm] | $J_{AB}$<br>[Hz]   | $J_{AP, BP}$<br>[Hz] | $\delta_{\text{CH}_3}$<br>[ppm] | $J_{\text{CH}_3, P}$<br>[Hz] |
|---|------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------|
| <b>3a</b> Äthyl-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid                              | 4.55                   | 0                            | ---                | 15.0                 | ---                             | ---                          |
| <b>3b<sup>*)</sup></b> Methyl-äthyl-butyl-benzyl-phosphonium-bromid <sup>a)</sup>   | 4.31                   | 0                            | ---                | 15.3                 | 2.04                            | 13.5                         |
| <b>3c</b> Äthyl-tert.-butyl-phenyl-benzyl-arsonium-bromid <sup>b)</sup>             | 4.66                   | 0.10                         | ---13.7            | ---                  | ---                             | ---                          |
| <b>3d</b> Methyl-propyl-phenyl-benzyl-arsonium-bromid <sup>c)</sup>                 | 4.74                   | 0.13                         | ---12.9            | ---                  | 2.39                            | ---                          |
| <b>3e</b> Methyl-[cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-benzyl-arsonium-bromid <sup>d, e)</sup> | 4.62<br>4.65           | 0.25<br>0.40                 | ---13.0<br>---13.0 | ---                  | 2.21<br>2.18                    | ---                          |
| <b>3f</b> Methyl-phenyl-dibenzyl-arsonium-bromid <sup>f)</sup>                      | 4.82                   | 0.18                         | ---13.0            | ---                  | 2.17                            | ---                          |

<sup>\*)</sup> Für Formel **3b** gilt: n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> als Substituent am Phosphor.

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

b) Dissertat. W. Hofer, Univ. Mainz 1966.

c) L. Horner und H. Fuchs, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1573.

d) Gemisch zweier Diastereomerer im Verhältnis von etwa 1:1.

e) Geplante Dissertat. M. Ernst, Univ. Mainz.

f) L. Horner, F. Röttger und H. Fuchs, Chem. Ber. 96, 314f (1963).

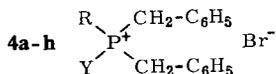
Benzylgruppe hervorgerufen wird. Liegt im günstigsten Fall das eine Proton in der Ebene des Aromaten, so ist nach den Berechnungen von Johnson und Bovey<sup>11)</sup> eine Differenz der chemischen Verschiebung der Benzylprotonen von 0.15 ppm zu erwarten<sup>10)</sup>. In den Phosphoniumsalzen müssen zusätzlich andere Faktoren für den großen  $\Delta\delta$ -Wert verantwortlich sein. Abschätzungen an Dreiding-Modellen über die geometrische Lage der Benzylprotonen zu anderen aromatischen Kernen ergeben, daß ein Phenylkern am Phosphor, der *gauche* zum Ring der Benzylgruppe steht (Rotamerer **B**), maximal einen  $\Delta\delta$ -Wert von 0.25–0.30 ppm hervorrufen kann; ein Phenylkern in *anti*-Stellung (Rotamerer **A**) kann etwa 0.2 ppm zur magnetischen Nichtäquivalenz beitragen, wenn ein Benzylproton genau in der Ebene dieses Ringes liegt. Die beiden aromatischen Kerne der Benzhydrylgruppe können zusammen einen  $\Delta\delta$ -Wert von etwa 1.4 ppm verursachen, wenn die Methylengruppe über der Ebene des einen und in der Ebene des anderen Ringes liegt. Die besonders ausgeprägte magnetische Nichtäquivalenz der Benzhydrylverbindungen wird so verständlich.

Die chemische Verschiebung des Signals der Methylgruppe in **2** hängt in charakteristischer Weise von R ab. Sie liegt etwa bei 2.4 ppm, wenn R ein aliphatischer Rest ist, dagegen bei 2.6–2.7 ppm, wenn R ein aromatischer Substituent ist. Ist der Aromat durch ein C-Atom vom Phosphor getrennt, so wird die Methylgruppe durch den Kreisstromeffekt stärker abgeschirmt. Auffallend ist die starke Verschiebung nach hohem Feld beim Übergang vom Benzhydryl- (**2g**) zum Fluorenylrest (**2h**). Am Modell erkennt man, daß in einem der Rotameren die Methylgruppe in dem abschirmenden Bereich über dem starren Fluorenylrest steht.

<sup>11)</sup> C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. chem. Physics 29, 1012 (1958).

Bei den Dibenzylphosphoniumsalzen (Tab. 3), von denen weniger Substanzen zur Verfügung standen, werden kleinere Werte für die magnetische Nichtäquivalenz gefunden. In Verbindungen mit  $R = \text{Alkyl}$  ist der  $\Delta\delta$ -Wert sehr klein; offenbar ähneln sich der Alkylrest und die eine Benzylgruppe in ihrer Wirkung auf die zweite. Überraschend werden Phenyl und Naphthyl nicht unterschieden.

Tab. 3. NMR-Daten von Dibenzyl-phosphonium-bromiden



| -dibenzyl-phosphonium-bromid                        | $\delta_{AB}$<br>[ppm] | $\Delta\delta_{AB}$<br>[ppm] | $J_{AB}$<br>[Hz] | $J_{AP,BP}$<br>[Hz] | $\delta_{CH_3}$<br>[ppm] |
|---|------------------------|------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| <b>4a</b> Methyl-phenyl- <sup>a)</sup>              | 4.78                   | 0.12                         | -14.7            | 15.2                | 2.28                     |
| <b>4b</b> Äthyl-phenyl- <sup>a)</sup>               | 4.63                   | 0.09                         | -14.8            |                     | --                       |
| <b>4c</b> tert.-Butyl-phenyl-                       | 4.57                   | 0.11                         | -16.1            | 13.3                | --                       |
| <b>4d</b> Äthoxycarbonylmethyl-phenyl-              | 4.72                   | 0                            | --               | 15                  | --                       |
| <b>4e</b> Phenyl- $\alpha$ -naphthyl- <sup>b)</sup> | 5.00                   | 0                            | --               | 14.7                | --                       |
| <b>4f</b> Phenyl-benzhydryl-                        | 4.53                   | 0.91                         | -15.0            | 15.0                | --                       |
| <b>4g</b> Methyl-äthyl-                             | 4.31                   | 0.11                         | -14.8            | 15.3                | 1.95                     |
| <b>4h</b> Äthyl-propyl-                             | 4.27                   | 0                            | --               | 15.0                | --                       |

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

b) Geplante Dissertat. R. Luckenbach, Univ. Mainz.

Über magnetische Nichtäquivalenz in Verbindungen mit Arsen als Zentralatom ist unseres Wissens noch nicht berichtet worden. Arsoniumsalze zeigen, soweit wir sie untersucht haben, ein den Phosphoniumsalzen ähnliches Verhalten (Tab. 2). Es scheint jedoch, daß der  $\Delta\delta$ -Wert analoger Verbindungen in der Arsenreihe etwas größer ist.

Die magnetische Nichtäquivalenz der untersuchten Stoffe ist stark lösungsmittelabhängig, wie auch an anderen Verbindungsklassen<sup>10,12)</sup> gezeigt wurde (Tab. 4). Auffallend ist, daß die  $\Delta\delta$ -Werte von **2g**, **2l** und **4f**, die in Chloroform sehr groß sind, in Dimethylsulfoxid sehr klein werden oder verschwinden, während die anderen Werte wenig beeinflußt werden. Die für Chloroformlösungen gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich also nicht auf polarere Lösungsmittel übertragen.

Tab. 4. Lösungsmittelabhängigkeit der magnetischen Nichtäquivalenz

| Lösungs-<br>mittel  | <b>2f</b> | <b>2g</b> | <b>2h</b> | <b>2l</b> | <b>3d</b> | <b>3f</b> | <b>4c</b> | <b>4f</b> |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CDCl <sub>3</sub>   | 0.48      | 1.5       | 0.58      | 1.14      | 0.13      | 0.18      | 0.11      | 0.90      |
| DMSO-d <sub>6</sub> | 0.65      | 0.29      | 0.47      | 0.15      | 0         | 0         | 0.24      | 0         |
| CD <sub>3</sub> OD  |           | 0.08      | 0.41      |           |           |           |           |           |

<sup>12)</sup> E. I. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2624 (1963); P. Smith, J. J. McLeskey III und D. W. Slocum, J. org. Chemistry **30**, 4356 (1965).

**3d**, das als Bromid in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung einen  $\Delta\delta$ -Wert von 0.13 ppm hat, zeigt als Perchlorat oder Tetrafluoroborat keine magnetische Nichtäquivalenz. Die Änderung von NMR-Spektren von Phosphoniumsalzen in Abhängigkeit vom Anion ist schon früher beobachtet worden<sup>6)</sup>.

Um die Frage zu klären, ob für das Auftreten der magnetischen Nichtäquivalenz eingefrorene Konformere verantwortlich sind, wurden mehrere Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen vermessen (Tab. 5). Sowohl in Chloroform als auch in Dimethylsulfoxid verringert sich mit steigender Temperatur kontinuierlich der  $\Delta\delta$ -Wert, ohne in den Grenzen, die durch das Lösungsmittel gegeben sind, Null zu werden; beim Abkühlen bis auf  $-70^\circ$  verstärkt sich die magnetische Nichtäquivalenz. Dies deutet auf freie Rotation um die Benzyl-P-Achse, bei der sich der unterschiedliche Besetzungsgrad der drei Rotameren mit steigender Temperatur ausgleicht. In keinem Fall wurde bei hohen Temperaturen ein konstanter, temperaturunabhängiger Wert gefunden, der ein Hinweis für den „intrinsic factor“ gewesen wäre<sup>2, 13)</sup>.

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Nichtäquivalenz

| $T(^{\circ}\text{C})$ | <b>2f</b> <sup>a)</sup> | <b>2g</b> <sup>a)</sup> | <b>2g</b> <sup>b)</sup> | <b>2h</b> <sup>a)</sup> | <b>3d</b> <sup>b)</sup> | <b>4c</b> <sup>a)</sup> | <b>4f</b> <sup>b)</sup> |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 180                   | 0.329 <sup>c)</sup>     |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 160                   |                         | 0.125                   |                         |                         |                         | 0.175                   |                         |
| 150                   | 0.370                   |                         |                         | 0.330                   |                         |                         |                         |
| 110                   |                         |                         |                         | 0.369                   |                         | 0.187                   |                         |
| 100                   | 0.466                   | 0.155                   |                         |                         |                         |                         |                         |
| 92                    |                         |                         |                         | 0.388                   |                         | 0.198                   |                         |
| 82                    |                         | 0.184                   | 0.94 <sup>c)</sup>      |                         |                         |                         | 0.813 <sup>c)</sup>     |
| 67                    |                         |                         |                         | 0.417                   | 0.110                   | 0.210                   |                         |
| 60                    |                         | 0.216                   | 1.05                    |                         |                         |                         |                         |
| 38                    | 0.616                   | 0.258                   | 1.20                    | 0.452                   |                         | 0.229                   | 0.922                   |
| 22                    |                         | 0.286                   |                         | 0.469                   | 0.127                   | 0.238                   |                         |
| 15                    | 0.675                   |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 0                     |                         |                         | 1.38                    |                         |                         |                         | 1.051                   |
| -31                   |                         |                         | 1.65                    |                         |                         |                         | 1.080                   |
| -40                   |                         |                         |                         |                         |                         |                         | 1.123                   |
| -50                   |                         |                         |                         |                         | 0.189                   |                         |                         |
| -60                   |                         |                         | 1.85                    |                         |                         |                         | 1.191 <sup>d)</sup>     |
| -70                   |                         |                         |                         |                         | 0.232 <sup>d)</sup>     |                         |                         |

a) In Dimethylsulfoxid- $d_6$ .

b) In Deuteriochloroform.

c) Siedend.

d) Linien stark verbreitert, ohne Feinaufspaltung.

An **2c** läßt sich auf andere Art die freie Rotation beweisen. Die Methylgruppen der Isopropylgruppe sind diastereotop mit  $\Delta\delta = 0.10$  ppm. Wäre die magnetische Nichtäquivalenz auf eine behinderte Rotation um die P- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Achse zurückzuführen, so müßten in **2e** die Methylprotonen der tert.-Butylgruppe nicht, wie beobachtet, als Dublett, sondern als dreifaches Dublett erscheinen, da bei größerem Rest keine geringere Behinderung erwartet werden kann.

<sup>13)</sup> J. C. Randall, J. J. McLeskey III, P. Smith und M. E. Hobbs, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3229 (1964).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung der Kernresonanzspektrographen und für Sachbeihilfen, Herrn Professor *L. Horner* für die Überlassung verschiedener Substanzen.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60-Gerät und dem KIS 2-Spektrographen der Firma Spectrospin/Bruker aufgenommen. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Verbindungen bei 22–25° vermessen. Der Fehler in den chemischen Verschiebungen, die als  $\delta$ -Werte (TMS = 0 als innerer Standard) angeführt sind, liegt bei  $\pm 0.02$  ppm; der Fehler der  $\Delta\delta$ -Werte beträgt  $\pm 0.004$  ppm. Die Kopplungskonstanten haben eine Unsicherheit von  $\pm 0.3$  Hz; ihre relativen Vorzeichen wurden nicht bestimmt, sondern aus der Literatur übernommen<sup>14)</sup>. Die Meßtemperaturen wurden nach dem von Varian (V-6057) angeführten Verfahren mit Methanol und Äthylenglykol bestimmt; die Werte sind auf  $\pm 3^\circ$  genau.

*Methyl-isopropyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (2c)*: *Methyl-phenyl-benzyl-phosphin*<sup>15)</sup> wird mit überschüss. *Isopropylbromid* 4 Tage auf 50° erwärmt. Das *Phosphoniumsalz* wird mit Äther ausgefällt und aus Methanol/Äther umgefällt. Schmp. 186°.

$C_{17}H_{22}P]Br$  (337.3) Ber. C 59.86 H 6.57 Gef. C 60.07 H 6.29

Die folgenden Phosphoniumsalze werden ebenfalls durch Quartärisierung von *Methyl-phenyl-benzyl-phosphin* gewonnen:

*Methyl-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (2d)*: Aus *n-Butylbromid*, Schmp. 184°.

$C_{18}H_{24}P]Br$  (351.3) Ber. C 61.55 H 6.89 Gef. C 61.89 H 6.80

*Methyl-[ $\alpha$ -phenyl-äthyl]-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (2f)*: Aus *1-Brom-1-phenyl-äthan*, Schmp. 197°.

$C_{22}H_{24}P]Br$  (399.3) Ber. C 66.17 H 6.06 Gef. C 65.82 H 5.91

*Methyl-phenyl-benzyl-fluorenyl-(9)-phosphonium-bromid (2h)*: Aus *9-Brom-fluoren*, Schmp. 237°.

$C_{27}H_{24}P]Br$  (459.4) Ber. C 70.60 H 5.27 Gef. C 70.61 H 5.38

*Methyl-[cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (2i)*: Aus *3-Brom-cyclohexen(1)*, Schmp. 206°.

$C_{20}H_{24}P]Br$  (375.3) Ber. C 64.00 H 6.45 Gef. C 63.65 H 6.11

*Methyl-phenyl-[p-benzhydryl-phenyl]-benzyl-phosphonium-bromid (2n)*: Aus *Tritylchlorid*; Überführung ins *Bromid* mit *KBr*, Schmp. 257°.

$C_{33}H_{30}P]Br$  (537.5) Ber. C 73.74 H 5.63 Gef. C 73.33 H 5.64

*Methyl-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-benzyl-phosphonium-bromid (2l)*: Äquimolare Mengen von *Methyl-phenyl-benzyl-phosphin*, *2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol* und *Nickel(II)-bromid* werden 10 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Danach wird mit Wasser zersetzt und das *Phosphoniumsalz* mit Chloroform extrahiert. Das Salz läßt sich aus Methanol/Äther umfällen. Schmp. 162°.

$C_{23}H_{26}P]Br$  (413.4) Ber. C 66.83 H 6.34 Gef. C 67.02 H 6.64

*Methyl-tert.-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (2e)*: Zu einer Grignard-Verbindung aus 120 g (1.3 Mol) *tert.-Butylchlorid* und 31.6 g (1.3 g-Atom) *Magnesium* wird unter Kühlung

<sup>14)</sup> J. W. Emsley, J. Feeny und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, S. 682, 1061, Pergamon Press 1966.

<sup>15)</sup> L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).

eine Ätherlösung von 179 g (1 Mol) *Dichlor-phenyl-phosphin* gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach fügt man 1.3 Mol *Methylmagnesiumjodid* zu und erwärmt 5–6 Stdn. zum Sieden. Man zersetzt mit Ammoniumchloridlösung und extrahiert dann das *Phosphin* mit Äther (Stickstoff). Der Rückstand des Ätherextraktes reagiert mit *Benzylbromid* zu **2e**. Schmp. 245–246°.

$C_{18}H_{24}P]Br$  (351.3) Ber. C 61.55 H 6.89 Gef. C 61.59 H 6.64

*tert.-Butyl-phenyl-dibenzyl-phosphonium-bromid (4c)*: *Chlor-tert.-butyl-phenyl-phosphin*, das aus *tert.-Butyl-magnesiumchlorid* und *Dichlor-phenyl-phosphin* erhalten wird (s. Darstellung von **2e**), reagiert mit *Benzylmagnesiumchlorid* zu *tert.-Butyl-phenyl-benzyl-phosphin*. Man zersetzt die Reaktionsmischung mit Ammoniumchloridlösung, extrahiert dann das *Phosphin* mit Äther und setzt es mit *Benzylbromid* zu **4c** um. Schmp. 207°.

$C_{24}H_{28}P]Br$  (427.4) Ber. C 67.45 H 6.60 Gef. C 67.70 H 6.67

*Äthyl-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (3a)*: *Äthyl-phenyl-benzyl-phosphin*<sup>15)</sup> wird mit *Butylbromid* bei 80° über Nacht quartärisiert. Umfällen aus Methanol/Äther. Schmp. 142–143°.

$C_{19}H_{26}P]Br$  (365.3) Ber. Br 21.88 Gef. Br 22.03

*Äthoxycarbonylmethyl-phenyl-dibenzyl-phosphoniumbromid (4d)*: *Phenyl-dibenzyl-phosphin*<sup>16)</sup> reagiert in Acetonitril mit *Bromessigsäure-äthylester* zu **4d**. Aus Methanol/Äther Schmp. 147°.

$C_{24}H_{26}O_2P]Br$  (457.4) Ber. C 63.02 H 5.73 Gef. C 63.28 H 5.72

*Phenyl-dibenzyl-benzhydryl-phosphonium-bromid (4f)* entsteht durch Quartärisierung von *Phenyl-dibenzyl-phosphin* mit *Brom-diphenyl-methan*. Schmp. 248°.

$C_{33}H_{30}P]Br$  (537.5) Ber. C 73.74 H 5.63 Gef. C 73.68 H 5.70

*Methyl-äthyl-dibenzyl-phosphonium-bromid (4g)* gewinnt man durch Quartärisierung von *Methyl-dibenzyl-phosphin* (entsteht bei der Elektrolyse von *Methyl-tribenzyl-phosphonium-bromid*<sup>17)</sup>) mit *Äthylbromid*. Schmp. 134°.

$C_{17}H_{22}P]Br$  (337.3) Ber. C 60.55 H 6.58 Gef. C 60.48 H 6.62

*Äthyl-propyl-dibenzyl-phosphonium-bromid (4h)*: Man quartärisiert *Äthyl-dibenzyl-phosphin* mit *Propylbromid*. Schmp. 99°.

$C_{19}H_{26}P]Br$  (365.3) Ber. C 62.47 H 7.17 Gef. C 62.90 H 7.31

<sup>16)</sup> F. G. Mann, I. T. Millar und F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2832.

<sup>17)</sup> J. Bailey und S. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3567 (1957).