

## 284. Organische Phosphorverbindungen. XXVII

### Die direkte Synthese von Tetramethylphosphoniumhalogeniden [1]

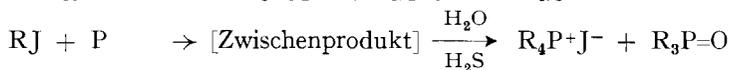
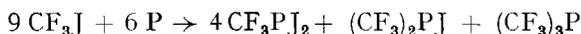
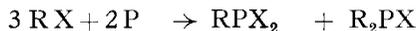
von Ludwig Maier

(23. IX. 66)

In einer früheren Arbeit berichteten wir über die direkte Synthese von Alkyl- und Arylhalogenphosphinen aus rotem oder weissem Phosphor und Alkyl- oder Arylhalogeniden [2] im Durchflussrohr. Bei Ausführung der Reaktion mit weissem Phosphor und Methylbromid im Bombenrohr bei 240–260° wurde neben  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  und  $\text{PBr}_3$  ein bromhaltiger Rückstand erhalten, der grösstenteils wasserlöslich war [2]. Unsere Vermutung, dass das wasserlösliche Produkt grösstenteils aus Tetramethylphosphoniumbromid bestehe, konnte nun bestätigt werden.

Da Tetramethylphosphoniumhalogenide wichtige Ausgangsprodukte zur Darstellung von unsymmetrischen Phosphinoxiden sind, wurden Versuche unternommen, die Bedingungen festzustellen, die diese Produkte mit der höchsten Ausbeute durch die direkte Synthese ergeben. Darüber wird im folgenden berichtet.

In der Literatur wurde bereits mehrfach über die Reaktion von elementarem Phosphor mit organischen Halogenverbindungen berichtet [3]. Je nach den Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien wurden hierbei Alkyl- oder Arylhalogenphosphine, tertiäre Phosphine, quartäre Phosphoniumsalze und tertiäre Phosphinoxide erhalten. Beispiele für die verschiedenen Reaktionstypen sind in den folgenden Gleichungen wiedergegeben.

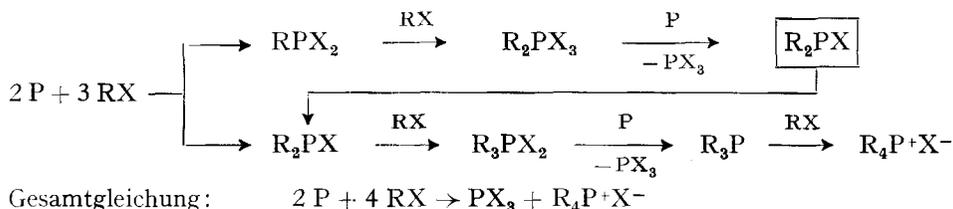


So erhält man Halogenphosphine in der Reaktion von weissem Phosphor mit  $\text{CF}_3\text{J}$  [4],  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}$  [5],  $\text{CCl}_4$  [6],  $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  [7], langkettigen Alkylhalogeniden wie  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  [8] und Arylbromiden [2] [8] sowie mit rotem Phosphor und Alkylhalogeniden in Gegenwart von Kupferpulver [2].

Die Reaktion von rotem oder weissem Phosphor mit Alkyljodiden bei erhöhter Temperatur bleibt dagegen nicht auf der Stufe der Alkylhalogenphosphine stehen, sondern liefert Produkte, die drei oder vier Alkylgruppen an Phosphor gebunden enthalten [9]. So wurde berichtet [9], dass die Behandlung von rotem oder weissem Phosphor mit Äthyljodid ein schwarzes, halbfestes Material gab, das hauptsächlich aus Triäthylphosphindijodid und Tetraäthylphosphoniumtrijodid,  $\text{Et}_3\text{PJ}_2$  und  $[\text{Et}_4\text{P}]^+\text{J}_3^-$ , bestand. Aus diesem Gemisch konnte Tetraäthylphosphoniumjodid,  $\text{Et}_4\text{P}^+\text{J}^-$ , nur nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgetrennt werden (Ausbeute 49%) [9d]. Da diese Reaktion in wässriger Lösung durchgeführt wurde, wurde hierbei  $\text{Et}_3\text{PJ}_2$  gleichzeitig in Triäthylphosphinoxid umgewandelt. Ebenfalls ein Phosphinoxid wurde in der Umsetzung von rotem Phosphor mit Benzyljodid in 81% Aus-

beute erhalten [10], während aus weissem Phosphor und Benzylbromid neben Benzyl-dibromphosphin auch Tetrabenzylphosphoniumbromid gebildet wurde [11]. Es war ferner bekannt, dass  $\text{RPX}_2$  und  $\text{R}_2\text{PX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Methyljodid und Benzylhalogeniden unter Bildung von  $\text{R}_2\text{PX}_3$ ,  $\text{R}_3\text{PX}_2$  und  $\text{R}_4\text{PX}$  reagieren [12] und dass die fünfwertigen Phosphinhalogenide durch elementaren Phosphor wieder in die dreiwertigen Verbindungen reduziert werden [13]

Wir versuchten nun, quartäre Phosphoniumsalze – neben Phosphortrihalogeniden – direkt aus elementarem Phosphor und Alkylhalogeniden nach folgendem Schema zu erhalten:



A. Die Reaktion von weissem Phosphor mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  unter Druck. Bei der Reaktion von rotem Phosphor mit Methylchlorid im Durchflussrohr erhält man hauptsächlich Methylchlorphosphin und Dimethylchlorphosphin [2]. Bei Ausführung der Reaktion mit weissem Phosphor und unter Druck verläuft sie jedoch anders: Als Hauptprodukt erhält man Tetramethylphosphoniumchlorid,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ , neben  $\text{CH}_3\text{P}^+\text{Cl}_2^-$  und  $\text{PCl}_3$ , wogegen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}^+\text{Cl}^-$  nur in 2 Versuchen (Nr. 7 und 9, Tabellen I und II) in geringer Menge nachgewiesen werden konnte. Je nach den Reaktionsbedingungen wechselt die Ausbeute an den einzelnen Produkten sehr stark (für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  von 60 bis 93%, für  $\text{CH}_3\text{P}^+\text{Cl}_2^-$  von 4,4 bis 22,8% und für  $\text{PCl}_3$  von 10,83 bis 46,86%; jeweils bezogen auf das verbrauchte  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ). Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengestellt.

Aus den Daten der Tabellen I und II lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Unterhalb  $200^\circ$  tritt zwischen  $\text{P}_w$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  keine Reaktion ein (Vers. 1).
- Zwischen  $200$  und  $228^\circ$  ist die Reaktion immer noch sehr langsam. So wurde nach 10stdg. Erhitzen nur ein 52-proz. Umsatz an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  erreicht.
- Bei  $230^\circ$  ist der Umsatz an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  quantitativ. Die hierfür nötige Zeit beträgt jedoch immer noch 10 Std. Die Ausbeute an  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  ist hoch (88% Vers. 3).
- Bei  $250^\circ$  wird bereits nach 5 Std. ein quantitativer Umsatz an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  erreicht. Die Ausbeute an  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  ist hoch (89% Vers. 4).
- Zwischen  $300$  und  $310^\circ$  ist die Reaktion sehr schnell. So wurde schon nach 2,5 Std. ein 92- bis 95,5-proz. Umsatz an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  beobachtet (Vers. 5 und 14). Die Ausbeute an  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  ist hoch (87 bis 93%).
- Ein 3- bis 5stdg. Erhitzen bei  $300^\circ$  vermindert die Ausbeute an  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  wieder. Dies ist wahrscheinlich auf eine Pyrolyse des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zurückzuführen. Es wurde  $\text{HCl}$  als Pyrolyseprodukt beobachtet (Vers. 6, 7, 9, 10, 15 und 16).
- Zufügung von  $\text{PCl}_3$  hat nur einen geringen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion (Vers. 10).
- Sehr schnelles Erwärmen auf  $300^\circ$  hat einen ungünstigen Einfluss auf die Ausbeute an  $\text{CH}_3\text{P}^+\text{Cl}_2^-$ . Ausserdem wird kein 100-proz. Umsatz an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  erreicht. Obwohl

Tabelle I. Abhängigkeit der  $[(CH_3)_4P]^+Cl^-$ -Ausbeute von den Reaktionsbedingungen

Vers.	Verhältnis P:CH <sub>3</sub> Cl	Erhitzungszeit in Std.	Temp. in °C	roter P zurückgew. (g)	Cl und C Rückstand (g)	CH <sub>3</sub> Cl zurückgew.
1	0,258:0,297	5	195	8	—	15
2	0,258:0,297	10	195–228	5,77	0,23	7,2
3	0,258:0,297	10	230	3,91	0,79	—
4	0,258:0,297	5	250	3,77	0,82	—
5	0,258:0,297	2,5	300	4,24	0,46	1,2
6	0,258:0,297	5	306–309	3,93	0,07	0,15
7	0,258:0,297	5	310	3,865	0,335	0,7
8	0,194:0,297	14	260–310	2,0	—	0,8
9	0,387:0,594	5	310	3,347	0,953	—
10	0,20 :0,297	5	300	2,49	0,31	0,8
11	0,129:0,297	5	310	0,774	1,434	1,6
12	0,309:0,356	0,5	290	5,84	2,56	2,8
13	0,258:0,297	1	300	5,60	1,20	5,0
14	0,309:0,356	2,5	310–315	5,148	0,372	0,8
15	0,258:0,297	3,0	303–311	5,15	1,35	2,0
16	0,258:0,297	4,0	300–310	5,23	1,77	2,2

Abhängigkeit der  $[(CH_3)_4P]^+Br^-$ -Ausbeute von den Reaktionsbedingungen

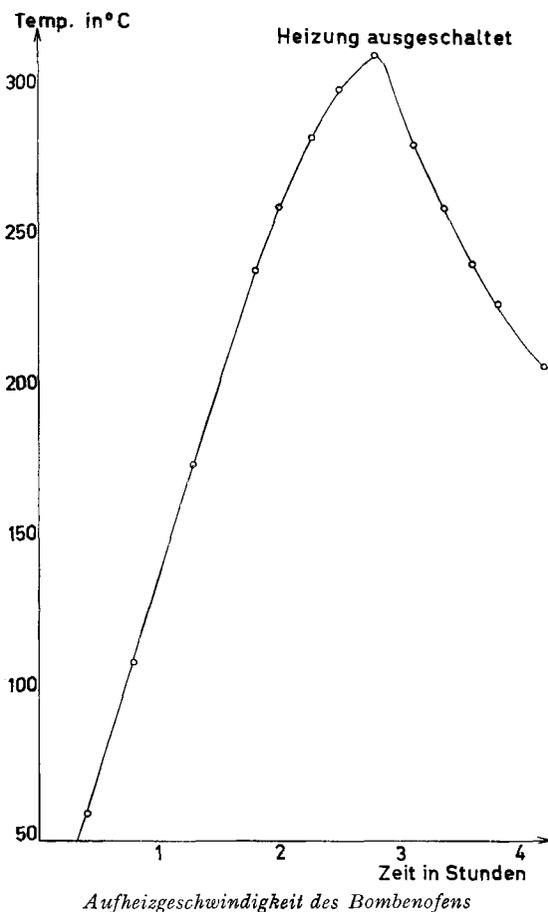
Vers.	Verhältnis P:CH <sub>3</sub> Br	Erhitzungszeit in Std.	Temp. in °C	roter P zurückgew. (g)	CH <sub>3</sub> Br zurückgew.
17	0,129:0,21	7	260	—	—
18	0,135:0,265	8	230	—	—
19	0,2 :0,3	8	230	—	—

Produkte, erhalten bei der Umsetzung von P<sub>w</sub> mit Methylchlorid (in Gramm)

Vers.	$[(CH_3)_4P]^+Cl^-$ in g	Destillat (in g)		Zusammensetzung des Destillates in % (nach der quantitativen <sup>31</sup> P-NMR.-Analyse)		
		roh	gereinigt Sdp. 72–83°	PCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PCl
1	—	—	—	—	—	—
2	4	12,2	5,0	34	66	—
3	8,3	8,9	8,4	48,4	51,6	—
4	8,4	9,8	9,0	58,7	41,3	—
5	7,5	10,8	8,0	58,4	41,6	—
6	6,0	12,0	10,5	42	58	—
7	5,5	—	10,8	25	69	6
8	7,8	—	8,6	66	34	—
9	13,4	23,3	20,7	24	68,2	7,8
10	7,4	8,8	7,5	67	33	—
11	6,8	—	6,7	80	20	—
12	7,0	11,6	8,7	74,3	25,7	Spur
13	5,7	9,2	4,3	76,3	23,7	—
14	10,0	10,7	8,3	58,4	41,6	—
15	6,0	9,2	5,9	73,6	26,4	—
16	4,8	9,5	6,6	55,9	44,1	—

Tabelle I (Fortsetzung)

	Produkte erhalten bei der Umsetzung von $P_w$ mit Methylbromid (in Gramm)					
	$[(CH_3)_4P]^+Br^-$ in g		Sdp. 137– 175°	$PBr_3$	$CH_3PBr_2$	$(CH_3)_2PBr$
17	7,6	12	10	45,8	54,2	—
18	10,2	10,5	10,3	50	50	—
19	10,9	14,9	14,6	37	63	—



in einem Versuch (Nr. 14) bei 95,5% Umsatz an  $CH_3Cl$  eine 93-proz. Ausbeute an  $(CH_3)_4PCl$  erzielt wurde, werden wegen der Explosionsgefahr bei dieser hohen Temperatur diese Bedingungen nicht empfohlen.

i) Das Verhältnis von  $P : CH_3Cl$  ist nicht kritisch. So werden bei den Verhältnissen von  $P : CH_3Cl = 1 : 1,1$  bis  $1 : 2,3$  vergleichbare Ausbeuten an  $(CH_3)_4PCl$  erhalten (Vers. 4, 8, 10 und 11).

k) Die die Ausbeute bestimmenden Reaktionsparameter sind hauptsächlich die Reaktionstemperatur und die Erhitzungszeit.

Tabelle 11. *Produkte erhalten bei der Umsetzung von P<sub>w</sub> mit Methylchlorid bzw. Methylbromid (in % bezogen auf verbrauchtes Methylhalogenid)*  
Die Versuchsnummern sind die der Tabelle I

Vers.	% Methylgruppen in den Produkten, isoliert als			A. Mit Methylchlorid			Gesamtausbeute an Chlorgruppen in %	Umsatz an CH <sub>3</sub> Cl in %
	CH <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PCl	%	% Chlor in den Produkten isoliert als				
				PCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PCl		
1	—	—	—	—	—	—	—	0
2	18,3	82,2	100,5	25,1	36,5	20,4	82,0	52
3	12,4	88,4	100,8	29,8	24,8	22,0	76,7	100
4	10,6	89,3	100,0	38,7	21,3	22,3	82,4	100
5	10,4	87,0	97,4	37,3	20,7	21,7	79,7	92
6	17,7	64,6	82,3	32,7	35,4	16,3	84,3	99
7 <sup>a)</sup>	22,8 <sup>d)</sup>	61,5	89,1	20,8	45,0 <sup>f)</sup>	15,3	83,5	95,3
8	8,9	87,9	96,8	43,4	17,7	21,8	83,0	94,6
9	20,3 <sup>e)</sup>	71,4	97,4	18,2	40,6 <sup>g)</sup>	17,8	79,4	100
10 <sup>b)</sup>	18,3	83,3	101,6	10,8	36,5	20,7	68,1	94,6
11	4,3	81,1	85,4	44,0	8,6	20,2	72,8	89,3
12 <sup>c)</sup>	6,3	73,7	80,0	46,8	12,6	18,3	77,8	84,4
13 <sup>c)</sup>	4,4	91,1	95,5	36,0	8,8	22,7	67,5	66,6
14 <sup>c)</sup>	8,6	93,1	101,7	30,9	17,3	23,2	71,5	95,5
15 <sup>c)</sup>	5,1	73,8	79,0	36,8	10,3	18,4	65,6	86,6
16 <sup>c)</sup>	9,8	60,0	69,8	31,7	19,6	14,9	66,3	85,3

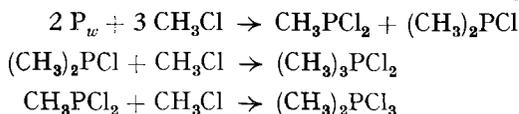
  

Vers.	% Methylgruppen in den Produkten, isoliert als			B. Mit Methylbromid			Gesamtausbeute an Bromgruppen in %	Umsatz an CH <sub>3</sub> Br in %
	CH <sub>3</sub> PBr <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PBr	%	% Br in den Produkten isoliert als				
				PBr <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> PBr <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PBr		
17	15	85,0	100	28,9	29,9	21,1	79,9	100
18	9,6	90,4	100	21,8	19,2	22,4	63,5	100
19	14,9	85,1	100	21,0	29,8	21,2	72,0	100

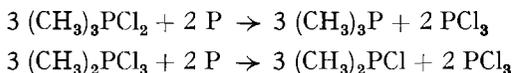
a) Enthält Spuren Wasser; b) plus 10,6 g PCl<sub>3</sub>; c) die Rohre 12 bis 15 wurden bei der angegebenen Temperatur in den Ofen gebracht; d) 4,74% der Methylgruppen wurden als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl isoliert; e) 5,63% der Methylgruppen wurden als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl isoliert; f) 2,36% der Chlorgruppen wurden als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl isoliert; g) 2,81% der Chlorgruppen wurden als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl isoliert.

l) Zur Herstellung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}\text{Cl}$  ist ein Verhältnis von  $\text{P} : \text{CH}_3\text{Cl} = 1 : 1$  bis  $1 : 2$ , eine Reaktionstemperatur von  $250\text{--}260^\circ$  und eine Reaktionszeit von ungefähr 5 Std. am günstigsten.

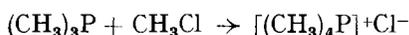
Der Befund, dass unter diesen Bedingungen hauptsächlich  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$  und  $\text{PCl}_3$ , jedoch nur kleine Mengen  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  und Spuren  $(\text{CH}_3)_2\text{P}\text{Cl}$  gebildet wurden, besagt, dass  $(\text{CH}_3)_2\text{P}\text{Cl}$  sehr viel schneller und  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  wenigstens genau so schnell, aber wahrscheinlich ebenfalls schneller als weisser Phosphor durch  $\text{CH}_3\text{Cl}$  alkyliert werden:



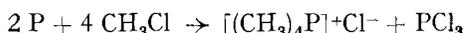
Da  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$  durch roten Phosphor bereits bei  $70^\circ$  in hoher Ausbeute zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}\text{Cl}$  reduziert wird [13], ist die Annahme sicherlich berechtigt, dass die Reduktion der 5wertigen Chlorphosphine durch elementaren Phosphor bei der hohen Temperatur sehr schnell vor sich geht.



Alkylierung von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  ergibt schliesslich  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$

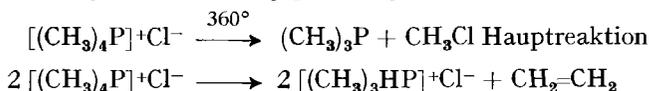


Damit ergibt sich folgende Gesamtgleichung:

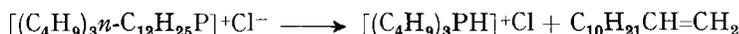


Bei der Umsetzung von weissem Phosphor mit  $\text{CH}_3\text{Br}$  unter Druck erhält man als Hauptprodukte ebenfalls  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Br}^-$  und  $\text{PBr}_3$ . Daneben wird aber auch etwas  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  isoliert (Tabelle I und II).

B. *Zersetzung von Phosphoniumsalzen.* INGOLD und Mitarb. [14] haben bei der thermischen Zersetzung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$  bei  $360^\circ$  hauptsächlich  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  erhalten, neben einer sehr kleinen Menge Sublimat im Kühler, das sie für Trimethylphosphoniumchlorid hielten. Bei Wiederholung dieser Versuche beobachteten wir neben  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auch sehr kleine Mengen  $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]^+\text{Cl}^-$  und konnten ausserdem im Gasstrom IR.-spektroskopisch auch kleine Mengen Äthylen nachweisen. Damit ergeben sich folgende Zersetzungsgleichungen:



Im Gegensatz hierzu gibt Tributyl-dodecylphosphoniumchlorid bei der thermischen Zersetzung bei  $350^\circ$  ausschliesslich Dodecen und Tributylphosphoniumchlorid nach:



Die alkalische Zersetzung dieses Phosphoniumsalzes dagegen ergibt, wie erwartet [15], Dibutyl-dodecylphosphinoxid. Dieses Phosphinoxid ist stark oberflächenaktiv (Oberflächenspannung einer 0,01-proz. wässrigen Lösung =  $31,2 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und zeigt ausgezeichnete bakteriostatische und herbicide Eigenschaften [16].

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>

A. *Reaktion von weissem Phosphor mit Methylhalogeniden.* – 1. *Darstellung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$  (I):* Zwei dickwandige Bombenrohre aus Pyrexglas werden mit je 4 g  $\text{P}_w$  gefüllt und im Vakuum auf 50° erwärmt (hierbei ist der Phosphor geschmolzen) um Spuren Wasser zu entfernen. Dann werden in jedes Bombenrohr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 7,5 g Methylchlorid einkondensiert und die Rohre unter Vakuum abgeschmolzen. Nachdem die Rohre Raumtemperatur erreicht haben, werden sie im Bombenofen nach der in der Figur angegebenen Temperatur-Zeit-Kurve erwärmt.

So betrug die Ofentemperatur z. B. nach 2 Std. 250°. Nach weiteren 3 Std. bei 250° wurde die Heizung ausgeschaltet. Innerhalb von  $\frac{1}{2}$  Std. fiel die Temperatur auf 230° und nach einer weiteren Std. auf 170°. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurden die Bombenrohre mit flüssigem Stickstoff gekühlt, geöffnet und mit dem Hochvakuumsystem verbunden. Die flüchtigen Produkte wurden in einen mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Kolben abdestilliert, wobei die Bombenrohre auf 100° erwärmt wurden<sup>2)</sup>. Nochmalige Destillation des Rohdestillates (9,8 g) gab 9 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 74,5–75,5°/722 Torr,  $d_4^{20} = 1,4302$ ; die Flüssigkeit besteht nach der quantitativen <sup>31</sup>P-NMR-Analyse aus 58,7%  $\text{PCl}_3$  und 41,3%  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ . Das Methylchlorid wurde bei diesem Ansatz vollständig verbraucht.

Extraktion des Destillationsrückstandes (13,0 g) mit Alkohol gab 4,6 g unlöslichen rot-schwarzen Rückstand und 8,4 g (89,3%)  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$ , das durch Zufügung von Äther zum Alkoholextrakt erhalten wurde. (Durch Subtraktion des Phosphorgehaltes der isolierten Produkte von der eingesetzten Menge ergibt sich, dass der Rückstand (4,6 g) 3,77 g roten Phosphor enthält; der Rest besteht aus Kohlenstoff und Chlor ( $\text{Cl}^-$  wurde qualitativ nachgewiesen).)  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$  schmilzt nicht bis 345°.

<sup>31</sup>P chem. Versch. (in EtOH) – 24,4 ppm (Kopplungskonst.  $J_{\text{P-CH}} = 15,1$  cps) (85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Ref.). Das IR.-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten [17] überein.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClP}$  (126,58) Ber. C 37,95 H 9,56 Cl 28,01% Gef. C 38,14 H 9,52 Cl 27,7%

Die Versuche 1 bis 11 (Tabelle I und II) wurden in gleicher Weise mit der in der Figur wiedergegebenen Erhitzungsgeschwindigkeit ausgeführt. Die Erhitzungszeit (Tabelle I und II) schliesst die Zeit vom Einschalten des Ofens bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur mit ein. In den Versuchen 12 bis 16 wurden die Rohre in den auf 300° erhitzten Ofen gegeben und für die in Tabelle I angegebenen Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde die Heizung ausgeschaltet.

2. *Darstellung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Br}^-$  (II)* (Versuch 19 in Tabelle I und II): In zwei dickwandige Bombenrohre aus Pyrexglas werden je 3,1 g weisser Phosphor und 14,25 g  $\text{CH}_3\text{Br}$  wie in I eingefüllt und dann 7 Std. auf 230° erwärmt. Bei der Aufarbeitung wie in I gab die Destillation des Rohdestillates (14,9 g) 9,2 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  Sdp. 137–150°/722 Torr (Lit. [2]: Sdp. 140,5°/760 Torr) und 5,4 g  $\text{PBr}_3$ , Sdp. 160–175°/720 Torr.

Extraktion des Destillationsrückstandes (20,5 g) mit Alkohol gab 1,0 g unlösliches rot-schwarzes Material (das Brom enthält), und 19,5 g Lösliches, das bei wiederholtem Umfällen aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Äther}$  10,9 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Br}^-$  als hygroskopischen weissen Festkörper, Smp. 160–180°, lieferte.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BrP}$  (171,02) Ber. Br 46,73% Gef. Br 45,4%

Die Versuche 17 und 18 in Tabelle I und II wurden in gleicher Weise ausgeführt.

B. *Zersetzung von Phosphoniumsalzen.* – 1. *Thermische Zersetzung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$ :* Eine Probe  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  (~ 6 g) wurde im Ölbad auf 400° erhitzt bis Gasentwicklung aufhörte. Das Gas wurde bei 0° durch verd. Salzsäure geleitet, die nach dem Basischmachen  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  ergab. Das nicht absorbierte Gas wurde getrocknet und IR.-spektroskopisch untersucht. Es zeigte die Anwesenheit von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Spuren Äthylen, beide identifiziert durch Vergleich mit authentischen Proben.

<sup>1)</sup> Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg AG, ausgeführt.

<sup>2)</sup> Unterlässt man das Erwärmen der Rohre auf 100°, so enthält der Rückstand Chlorphosphine, und man erhält bei der anschliessenden Aufarbeitung ein Öl, aus dem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  nur sehr schwer abzutrennen ist.

Eine kleine Menge, die in den oberen Teil der Zersetzungsapparatur sublimiert war, gab beim Basischmachen ebenfalls  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , bestand also aus dessen Hydrochlorid.

2. *Thermische Zersetzung von*  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P}]^+\text{Cl}^-$ : Eine kleine Probe  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P}]^+\text{Cl}^-$ , auf  $350^\circ$  erhitzt, gab ein Destillat, das sich in 2 Schichten trennte. Die obere Schicht lieferte bei nochmaliger Destillation noch unreines Dodecen, Sdp.  $190\text{--}195^\circ/720$  Torr, das durch Zugabe einer ätherischen  $\text{CH}_3\text{J}$ -Lösung von Spuren Tributylphosphin befreit wurde. Destillation der ätherischen Lösung gab reines Dodecen vom Sdp.  $203\text{--}210^\circ/720$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4320$  (Lit.  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4300$ ); IR.-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe.

Die untere Schicht gab nach dem Basischmachen unter Äther bei der Destillation  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  vom Sdp.  $104\text{--}108^\circ/10$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4631$  (Lit. [15]: Sdp.  $109\text{--}110^\circ/10$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4616$ ).

3. *Alkalische Zersetzung von*  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P}]^+\text{Cl}^-$ : 40 g (0,1 Mol)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P}]^+\text{Cl}^-$ , dargestellt durch 1stdg. Erhitzen, von 20,2 g  $\text{Bu}_3\text{P}$  und 20,4 g  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$  im Bombenrohr bei  $300^\circ$ , wurden mit 40 ml 20-proz. NaOH rückfließend gekocht. Da die Zersetzung sehr langsam war, wurde die Lösung durch Abdestillieren von 20 ml Wasser konzentriert und das Kochen  $8\frac{1}{2}$  Std. fortgesetzt. Neben Butan wurden kleine Mengen (1,5 g) Dodecan (identifiziert durch Sdp.  $212^\circ/720$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4207$  und IR.-Spektrum) als Destillat erhalten. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt fraktioniert. Man erhielt zunächst 11,6 g (33%)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}$ , Sdp.  $185^\circ/0,01$  Torr, Smp.  $46^\circ$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{OP}$  (330,5) Ber. C 72,68 H 13,11% Gef. C 72,95 H 12,64%

Eine 2. Fraktion von 6,8 g ging als gelbes Öl bei  $200\text{--}250^\circ/0,01$  Torr über.

#### SUMMARY

The reaction of methyl chloride and methyl bromide with white phosphorus is studied under a variety of conditions, and the conditions giving a high yield of tetramethylphosphonium chloride and bromide are established. Thermal decomposition of  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$  gives  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  and  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , and alkaline decomposition of  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{P}]^+\text{Cl}^-$  gives  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  and  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{P}=\text{O}$ .

MONSANTO RESEARCH S. A., 8045 Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXVI. Mitt. L. MAIER, *Helv.* 49, 1718 (1966).
- [2] L. MAIER, *Helv.* 46, 2026 (1963).
- [3] M. M. RAUHUT, in «Projects in Phosphorus Chemistry», John Wiley & Sons, Vol. I, Seite 7.
- [4] F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS & R. N. HASZELDINE, *J. chem. Soc.* 1953, 1565.
- [5] H. J. EMELÉUS & J. D. SMITH, *J. chem. Soc.* 1959, 373.
- [6] V. D. PERNER & A. HENGLEIN, *Z. Naturforsch.* 17b, 703 (1962).
- [7] K. D. ASMUS, A. HENGLEIN, G. MEISSNER & D. PERNER, *Z. Naturforsch.* 19b, 549 (1964).
- [8] K. A. PETROV, V. V. SMIRNOV & V. I. EMEL'YANOV, *J. obšč. Chim.* 37, 3027 (1961), *Chem. Abstr.* 55, 7356 g (1961).
- [9] a) A. W. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem., Suppl.* 7, 1 (1861); b) L. CARIUS, *Liebigs Ann. Chem.* 137, 117 (1866); c) J. M. CRAFTS & R. SILVA, *J. chem. Soc.* 24, 629 (1871); d) O. MASSON & J. B. KIRKLAND, *J. chem. Soc.* 55, 135 (1889).
- [10] E. S. LEVCHENKO, YA. V. PIVEN & A. V. KIRSANOW, *J. obšč. Chim.* 30, 1976 (1960).
- [11] A. I. TITOV & P. O. GITEL, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 158, 1380 (1964).
- [12] C. DÖRKEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1505 (1888); V. ANGER, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 739, 671 (1904); H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD & L. HORNER, *Chem. Ber.* 93, 861 (1960); V. S. TSIVUNIN, G. K. KAMAI & V. V. KORMACHEV, *J. obšč. Chim.* 35, 1819 (1965).
- [13] C. STUEBE, W. M. LESUER & G. F. NORMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3526 (1955).
- [14] G. F. FENTON, L. HEY & C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.* 1933, 989.
- [15] L. MAIER, in «Progress in Inorganic Chemistry», John Wiley & Sons, Vol. V, Seite 112.
- [16] L. MAIER, in Vorbereitung.
- [17] R. BAUMGÄRTNER, W. SAWODNY & J. GOUBEAU, *Z. anorg. allgem. Chem.* 333, 171 (1964).