

# Quarternäre Triphenylphosphoniumverbindungen

VON HANS FÜRST,  
GERDA WETZKE, WERNER BERGER und WALDFRIED SCHUBERT<sup>1)</sup>

## Inhaltsübersicht

Es wurden Triphenylphosphoniumverbindungen durch Quarternisierung von Triphenylphosphin mit Chloressigestern und Chloracetaniliden hergestellt. Die Ergebnisse der biologischen Tests hinsichtlich der Wirksamkeit als Mottenmittel werden mitgeteilt.

---

### 1. Einleitung

Die Darstellung von hochaktiven, modernen Mottenschutzmitteln verlangt von der Forschung die Lösung folgender Fragenkomplexe:

Der Wirkstoff soll eine Dauerschutzwirkung gegen Mottenfraß besitzen, er soll sich durch Waschbeständigkeit und Lichtechttheit, Geruchlosigkeit und durch eine gute chemische Beständigkeit auszeichnen.

Triphenylphosphoniumsalze sind kationenaktive Verbindungen, die sehr große Vorteile bei der Verwendung als Mottenschutzmittel zeigen<sup>2)</sup>. Sie lassen sich aus neutralen, wäßrigen oder alkoholischen Lösungen bei niedrigen Temperaturen waschbeständig auf die Faser aufziehen. Sie eignen sich dadurch auch zur Behandlung fertiger Textilien und verleihen diesen einen Dauerschutz gegen Mottenfraß.

Quarternäre Phosphoniumverbindungen werden nach folgenden bekannten Methoden hergestellt:

Durch direktes Erhitzen der Mischung beider Komponenten bzw. Durchführung der Reaktion in Anwesenheit eines Lösungsmittels. Quarternisierung nach der von HORNER und HOFFMANN entwickelten Diazomethode und der Kobaltsalzmethode<sup>3)</sup>

### 2. Ausgangsverbindungen

Die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Verbindungen konnten nach der ersten Methode hergestellt werden, da es sich bei den Quarterni-

---

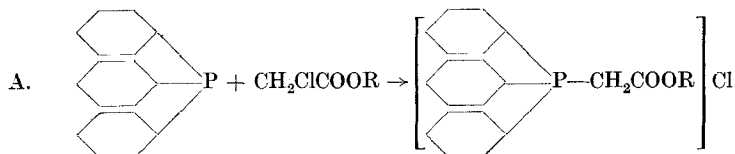
<sup>1)</sup> G. WETZKE, W. BERGER u. W. SCHUBERT, Diplomarbeiten, Dresden 1958/59.

<sup>2)</sup> W. PERKOW, Die Insektizide, S. 364, Hüthig-Verlag, Heidelberg (1958).

<sup>3)</sup> L. HORNER u. H. HOFFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **91**, 45, 50 (1958).

sierungskomponenten um Verbindungen mit reaktionsfähigem, aliphatisch gebundenem Halogen handelt.

Reaktionsschemata:



R = normale und isomere aliphatische Reste sowie deren Substitutionsprodukte



Ar = Phenylrest und substituierter Phenylrest

Triphenylphosphin wurde nach zwei bekannten Verfahren hergestellt. Nach MICHAELIS<sup>4)</sup> analog der WURTZschen Synthese durch Umsetzung von Chlorbenzol und Phosphortrichlorid mit Natrium unter Verwendung von Toluol als Verdünnungsmittel<sup>5)</sup> und nach DODONOW und MEDOX<sup>6)</sup> durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Phosphortrichlorid.

Die benötigten Chloressigsäureester wurden aus Chloracetylchlorid und den entsprechenden Alkoholen hergestellt. Die von HENRY<sup>7)</sup> bei der Darstellung des Chloressigsäure- $\beta$ -chloräthylesters angewandte Methode konnte auf alle hier beschriebenen Ester übertragen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Starttemperatur der Reaktion ist bei den einzelnen eingesetzten Alkoholen sehr unterschiedlich.

Während 4-Chlorbutanol schon bei Zimmertemperatur unter Wärmeentwicklung reagiert, müssen Trichloräthanol und 1.1.1-Trichlorisopropanol längere Zeit auf dem Ölbad erwärmt werden. Am schwierigsten verestert 1.1.1.3-Tetraisopropanol auf Grund der sterischen Hinderung durch die zunehmende Chlorsubstitution an den Methyl- bzw. Methylengruppen.

Die hergestellten Ester sind in Tab. 1 aufgeführt. Die verschiedenen substituierten Chloracetaminobenzolderivate wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Einige Verfahren wurden dabei abgeändert und bisher nicht beschriebene Verbindungen analog gewonnen.

<sup>4)</sup> A. MICHAELIS u. H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 298 (1885).

<sup>5)</sup> DRP 508667 v. 28. 10. 26; C 1930, 3195.

<sup>6)</sup> J. DODONOW u. H. MEDOX, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 910 (1928).

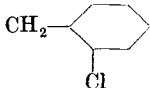
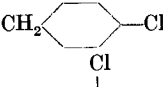
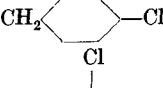
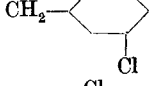
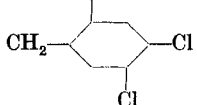
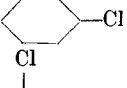

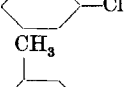

<sup>7)</sup> L. HENRY, Bull. soc. chim. France (2) **42**, 260.

Tabelle 1  
CH<sub>2</sub>ClCOOR

R	Eigenschaften	Brechungsindex n <sub>D</sub> /20 °C	Ausbeute % der Th.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	Kp <sub>20</sub> : 67 °C	1,4255	74
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	Kp <sub>20</sub> : 57 °C	1,4198	70
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	Kp <sub>20</sub> : 81 °C	1,4291	65
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i)	Kp <sub>20</sub> : 74 °C	1,4258	61
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec.)	Kp <sub>20</sub> : 65 °C	1,4248	72
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert.)	Kp <sub>20</sub> : 59 °C	1,4220	59
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	Kp <sub>20</sub> : 96 °C	1,4321	60
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (i)	Kp <sub>20</sub> : 90 °C	1,4309	52
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Kp <sub>20</sub> : 112 °C	1,4349	67
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Kp <sub>20</sub> : 129 °C	1,4388	65
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Kp <sub>20</sub> : 140 °C	1,4413	66
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Kp <sub>20</sub> : 157 °C	1,4433	57
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Kp <sub>20</sub> : 170 °C	1,4466	61
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Kp <sub>20</sub> : 185 °C	1,4490	60
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>160</sub> : 199 °C	1,4645	65
CH <sub>2</sub> —CHCl <sub>2</sub>	Kp <sub>16</sub> : 100—102,5 °C	1,4800	48
CH <sub>2</sub> —CCl <sub>3</sub>	Kp <sub>15</sub> : 100—103 °C	1,4863	66
CH—   CH <sub>2</sub> Cl	Kp: 126—127 °C	1,4558	86
 CH <sub>3</sub>			
CH—   CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>15</sub> : 120—123 °C	1,4860	70
 CHCl <sub>2</sub>			
CH—   CH <sub>3</sub>	Kp <sub>15</sub> : 100—105 °C	1,4754	53
 CCl <sub>3</sub>			
CH—   CH <sub>3</sub>	Kp <sub>10</sub> : 103—105 °C	1,4825	65
 CCl <sub>3</sub>			
CH—   CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>15</sub> : 148 °C	—	35
CH <sub>2</sub> —CHCl—CH <sub>3</sub>	Kp <sub>10</sub> : 98—101 °C	1,4546	85
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>22</sub> : 116—119 °C	1,4615	79
CH <sub>2</sub> —CHCl—CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>15</sub> : 127—130 °C	1,4863	70
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CHCl <sub>2</sub>	Kp <sub>15</sub> : 120—123 °C	1,4813	78
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>15</sub> : 130—140 °C	1,4650	55
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —   CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	Kp <sub>18</sub> : 155—157 °C	1,4635	51
CH <sub>2</sub> —   Cl	Kp <sub>16</sub> : 160—163 °C	1,5400	58
 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			
CH <sub>2</sub> —   Cl	Kp <sub>18</sub> : 165—167 °C	1,5401	65
 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			

## Fortsetzung von Tabelle 1

CH<sub>2</sub>ClCOOR

R	Eigenschaften	Brechungsindex n <sub>D</sub> /20 °C	Ausbeute % der Th.
	Kp <sub>16</sub> : 165—167 °C	1,5407	50
	Kp <sub>15</sub> : 181—185 °C	1,5570	55
	Kp <sub>16</sub> : 185—189 °C	1,5551	63
	Kp <sub>14</sub> : 178—182 °C	1,5555	65
	Fp: 71 °C	—	81
	Kp <sub>18</sub> : 150—153 °C Fp: 35 °C	—	72
	Kp <sub>12</sub> : 104—142 °C	1,5386	60
	Fp: 39 °C	—	78
	Kp <sub>13</sub> : 154—157 °C	1,5409	61

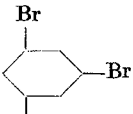
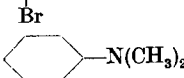
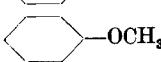

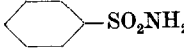
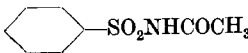
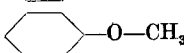
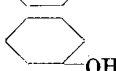
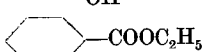
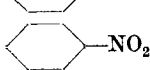



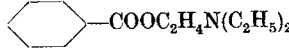
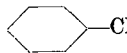
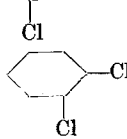
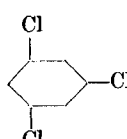
Bei der in der Literatur beschriebenen Darstellung von Chloracetyl-p-phenetidin<sup>8)</sup> konnten nur Ausbeuten von 30 bis 40% erhalten werden. Gute Ergebnisse erhielten wir, wenn das Amin in einer Mischung von 45proz. Essigsäure und gesättigter Natriumacetatlösung in der Kälte tropfenweise mit Chloracetylchlorid versetzt wurde.

Bei Chloroessigsäure-m-toluidid könnte eine Ausbeuteerhöhung von 75 auf 92% erzielt werden, wenn wir statt Benzol<sup>9)</sup> Toluol verwendeten.

<sup>8)</sup> A. BISTRZYCKI, F. ULFFERS, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2790 (1898).

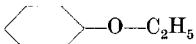
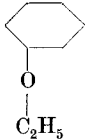

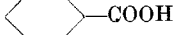

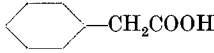
<sup>9)</sup> W. JONES, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1534 (1927).

Tabelle 2  
CH<sub>2</sub>ClCONHR

R	Schmelzpunkt °C	Ausbeute % d. Th.
	219—220	70
	154	76
	91	67
		
	214	69
	229	63
	—	—
	134—135	90
	121	68
	153	85
	110	38
		
	109	89
	59	30
	97	89
	108	65
	74	60

Fortsetzung von Tabelle 2

CH<sub>2</sub>ClCONHR

R	Schmelzpunkt °C	Ausbeute % d. Th.
	145	47
	63	68
	87	92
	237	79
	228 (Z)	80
	158	75

Chloracetamino-3-methyl-4-methoxybenzol konnte von uns ebenfalls durch Arbeiten in Eisessig-Natriumacetatlösung, zum anderen durch Reaktion des Amins mit Chloracetylchlorid unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel in seinem Herstellungsverfahren verbessert werden.

Die hergestellten Chloracetaminobenzolverbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt.

### 3. Quarternisierung von Triphenylphosphin

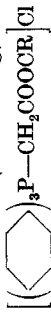
#### A. Quaternisierung von Triphenylphosphin mit Chloressigsäureestern

Die Ester der Chloressigsäure wurden ohne Verwendung von Lösungsmitteln direkt mit Triphenylphosphin umgesetzt. Bei 60 bis 70 °C bildeten die Mischungen eine homogene Lösung. Die Reaktion setzte je nach Art des Esters zwischen 65 und 80 °C ein. Sie machte sich durch zunehmende Zähigkeit der Lösung oder Bildung von Kristallnestern bemerkbar. Die Reaktions- und Kristallisationszeiten sind sehr unterschiedlich.

Besonders reaktionsfähig erwiesen sich in der Reihe der halogenfreien Alkohole die Ester des tert.-Butyl-, Allyl-, iso-Propyl- und sec.-

Tabelle 3  
 $\left[ \left( \langle \text{Hexagon} \rangle \right)_3 \text{P} - \text{CH}_2\text{COOR} \right] \text{Cl}$

R =	Eigenschaften	Ausbeute % d. Th.	Reaktionszeit/ -temperatur		Summenformel	Mol- gewicht	Analyse	
			min	°C			ber.	gef.
$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_3 \end{array}$		89	30	65	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	419,28	16,91	17,0 % Cl
		95	30	65	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	453,73	23,44	23,5 % Cl
		95	120	75	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{P}$	488,18	29,05	—
$\begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CHCl}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$		88	30	70	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	433,31	16,37	16,0 % Cl
		81	30	80	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	467,76	22,74	23,0 % Cl
$\begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array} \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CHCl}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$		91	30	75	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	467,76	22,74	23,4 % Cl
		92	60	85	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{P}$	502,21	28,24	28,9 % Cl
$\begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \\ (\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	Fp: 165 °C Fp: 131 °C Fp: 135 °C Fp: 125 °C Fp: 135—137 °C Fp: 138 °C	85	30	75	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	433,31	16,37	16,1 % Cl
		85	5	60	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{ClP}$	412,8	8,61	8,60% Cl
		79	180	90	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{ClP}$	426,8	8,32	8,50% Cl
		60	180	90	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{ClP}$	426,8	8,32	8,50% Cl
		65	150	95	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{ClP}$	440,8	8,05	8,15% Cl
		90	20	75	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{ClP}$	396,8	8,95	8,74% Cl
		87	60	95	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{ClP}$	438,8	8,10	8,26% Cl

Tabelle 3 (Fortsetzung)  


$$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_{10} \right)_3 \text{P}-\text{CH}_2\text{COOCR} \right] \text{Cl}$$

R =	Eigenschaften	Ausbeute % d. Th.	Reaktionszeit/ -temperatur		Summenformel	Mol- gewicht	Analyse	
			min.	°C			ber.	gef.
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$		81	30	75	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	433,31	16,37	16,4% Cl
$\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$		83	30	75	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	467,76	22,74	22,5% Cl
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$		75	30	70	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	467,76	22,74	22,3% Cl
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$		70	30	70	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	447,33	15,85	15,6% Cl
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$		68	30	70	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	461,36	15,37	14,4% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{o})$		60	120	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	481,35	Pikrat	
						5,26	5,26	2,7% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$		86	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	481,35	14,73	15,1% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{m})$		93	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	481,35	14,73	14,5% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(2,4)$		65	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	515,80	20,62	20,1% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(3,4)$		91	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	515,80	20,62	19,0% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(2,5)$		85	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	515,80	20,62	21,0% Cl
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3(2, 4, 5)$		90	30	75	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{P}$	550,25	25,87	26,0% Cl
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$		25	60	75	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	467,32	15,17	—
							Pikrat	
						5,37	5,37	4,7% Cl
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{o})$		85	30	70	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$	467,32	15,17	15,7% Cl
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(2,4)$		51	60	75	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	501,77	21,20	—
							Pikrat	
						10,21	10,21	8,1% Cl
						481,53	14,73	—
							Pikrat	
						5,26	5,26	4,8% Cl

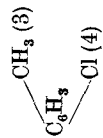
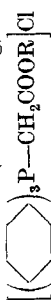




Tabelle 3 (Fortsetzung)



R =	Eigenschaften	Ausbeute % d. Th.	Reaktionszeit/ temperatur		Summenformel	Mol- gewicht	Analyse	
			min.	°C			ber.	gef.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp: 140°C	75	120	75	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ClP	398,8	9,27	9,26% Cl
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp: 165 °C	75	10	80	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> ClP	398,8	8,91	9,06% Cl
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Fp: 151 °C	75	180	85	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> ClP	412,8	8,61	8,68% Cl
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp: 159 °C	75	300	95	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> ClP	412,8	8,61	9,02% Cl
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Fp: 139—141°C	85	15	75	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> ClP	412,8	8,61	8,85% Cl

Butylalkohols. Mit zunehmender Kettenlänge der n-aliphatischen Alkohole (ab C<sub>7</sub>) widersetzten sich die Ester der Quarternisierung. Es trat Zersetzung während der Reaktion ein unter Bildung von Methyl-triphenylphosphoniumchlorid.

Bei den Chloressigestern der chlorierten Alkohole kristallisierten die chlorreichsten Verbindungen am schwersten. Es konnte stets nur eine Quarternisierung durch das Chloratom der Chloressigsäure festgestellt werden, obwohl grundsätzlich alle im Molekül enthaltenen Chloratome für die Reaktion in Betracht zu ziehen sind.

Die hergestellten quarternären Verbindungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

### B. Quarternisierung von Triphenylphosphin mit Chloracetaminobenzolderivaten

Die direkte Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chloracetaniliden erfordert Temperaturen von 200 °C und Reaktionszeiten von 4 bis 7 Stunden. Bei diesen Bedingungen tritt häufig Zersetzung bzw. Polymerisation der Chloracetanilide ein.

Es wurden deshalb verschiedene Lösungsmittel auf ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung hin untersucht. Wir konnten feststellen, daß sich besonders Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante dazu eignen. Sie aktivieren die Kohlenstoff-Chlorbindung und setzen die Reaktionszeit und -temperatur herab. Sehr gute Ergebnisse konnten mit Nitromethan und Dimethylformamid erhalten werden. Während die Quarternisierung mit Chloressigsäure-3.4-dichloranilid eine Reaktionszeit von 6 Stunden bei 180 bis 200 °C erfordert, benötigt die Reaktion bei Anwesenheit von Nitromethan nur 2 Stunden bei 100 °C.

Die hergestellten quarternären Verbindungen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Die Substanzen wurden durch Bestimmung des Chlorgehaltes nach einer von FÜRST und PRAEGER<sup>10)</sup> modifizierten SCHÖNIGER-Methode bzw. nach WURZSCHMITT und ZIMMERMANN<sup>11)</sup> identifiziert.

Entsprechend den Ammoniumsalzen entstanden bei den dargestellten Phosphoniumsalzen mit Pikrinsäure ebenfalls in Wasser schwer lösliche Fällungen. Es wurde dadurch möglich, die nicht kristallin faßbaren Verbindungen zu reinigen und ebenfalls zu analysieren. Außerdem gestattet die Pikrinsäurereaktion eine schnelle Entscheidung der Frage, ob überhaupt Quarternisierung stattgefunden hat.

<sup>10)</sup> H. FÜRST u. K. PRAEGER, Chem. Technik 9, 538 (1958).

<sup>11)</sup> B. WURZSCHMITT u. W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forschung 1, 485 (1950).

Tabelle 4



R =	Eigen- schaften Fp. °C	Ausbeute % d. Th.	Reaktionszeit/ -temperatur		Lösungsmittel	Summenformel	Mol- gewicht	Analyse	
			min	°C				ber.	gef.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	240	94	164	—	—	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> OClNP	431	3,20	3,39% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	230	91	110	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> CINP	461	3,10	3,26% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	239	87	150	—	—	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> CINP	475	3,50	3,57% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (o)	209	75	120	—	—	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> CINP	475	3,03	3,01% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	214	94	130	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> OClNP	445	3,14	3,24% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (m)	147	55	360	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> OClNP	445	3,14	3,27% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (o)	170 (211)	49	240	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> OClNP	445	3,14	3,70% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	142	75	180	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> NOIP	475	2,95	3,20% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (m)	172	68	420	—	—	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> CINP	475	2,95	3,07% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH	160	85	240	—	—	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> CINP	489	2,86	3,06% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>	218	94	10	115	—	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> CINP	473	2,96	3,02% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH (m)	260	87	120	170	—	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> CINP	447	3,13	3,04% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	91	120	121	—	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> CINP	503	2,78	2,98% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	79	94	120	128	—	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> CIP	476	5,90	6,10% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (m)	221	90	10	150	—	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> CIN <sub>2</sub> P	476	5,90	6,12% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	220	70	20	180	—	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> OCl <sub>2</sub> NP	465	3,01	3,16% N
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (o)	217	68	120	175	—	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> OCl <sub>2</sub> NP	465	3,01	3,09% N
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2,5)	280 (Z)	70	60	160	—	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> OCl <sub>3</sub> NP	499	2,81	3,20% N
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2,4)	176	84	60	100	Nitromethan	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> OCl <sub>3</sub> NP	499	2,81	2,87% N
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	221	89	120	100	Nitromethan	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> OCl <sub>3</sub> NP	499	2,81	3,01% N
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (2, 4, 6)	107	79	120	100	Nitromethan	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> OCl <sub>4</sub> NP	533	2,63	2,84% N
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (2,4)	191	88	20	150	—	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> OClBr <sub>2</sub> NP	589	2,37	2,44% N
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> (8)	95	60	54	100	Nitromethan	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> OClBr <sub>3</sub> NP	668	2,10	2,60% N

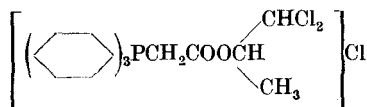
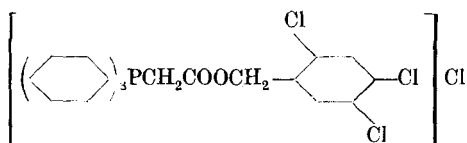
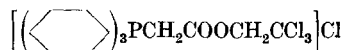
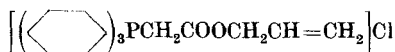
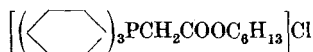
Tabelle 4 (Fortsetzung)



R =	Eigenschaften Fp. °C	Ausbeute % der Th.	Reaktionszeit/ -temperatur		Lösungsmittel	Summenformel	Mol- gewicht	Analyse	
			min.	°C				ber.	gef.
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	229	50	60	100	Nitromethan	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClP}$	474	5,92	6,04% N
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3, \text{CH}_3$	218	76	120	100	Nitromethan	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{ClNP}$	475	2,95	3,01% N
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	275 (Z)	68	120	180	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{ClN}_2\text{SP}$	510	5,52	5,70% N
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	340 (Z)	71	120	—	Dimethylformamid	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSP}$	511	2,74	3,15% N
$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3, \text{OH}$	285 (Z)	68	30	100	Nitromethan	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{ClNP}$	461	3,03	3,70% N
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$	240	60	60	100	Nitromethan	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{ClN}_2\text{SP}$	552	5,07	5,24% N
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$	244	38	30	100	Nitromethan	$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{OClN}_3\text{P}$	508	8,34	8,26% N
$\text{NC}_5\text{H}_5$	218	45	30	100	Nitromethan	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{OClN}_2\text{P}$	401	6,38	6,73% N

## 4. Biologischer Test

Die Verbindungen wurden zum Teil auf ihre Dauerschutzwirkung gegen Mottenfraß an Wollstoffproben untersucht. Von den hergestellten Phosphoniumverbindungen zeigten folgende einen guten Wollschutz:



## 5. Beschreibung der Versuche

## Quaternisierung von Triphenylphosphin mit Chloressigsäure-1,3-dichlorisopropylester

2,5 g des Esters und 2 g Triphenylphosphin wurden in ein dicht schließendes Wäagegläschen eingewogen und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Temperatur wurde so gewählt, daß gerade eben keine Gasbildung im Reaktionsgemisch zu erkennen war (75 °C Wasserbadtemperatur). Nachdem die Temperatur 3 h gehalten worden war, wurde das Wäagegläschen nach dem Erkalten kurz geöffnet und die entstandene harzartige Masse mit dem Spatel geritzt. Nach mehreren Tagen war der Inhalt kristallisiert. Er wurde mit Äther verrieben und mehrmals mit Äther ausgewaschen. Die Ausbeute an rein weißem quarternären Produkt betrug 89%.

Die Quarternisierung von Triphenylphosphin mit den in Tab. 1 aufgeführten Chloressigsäureestern erfolgte nach der gleichen Arbeitsweise. Triphenylphosphin und Ester wurden im Molverhältnis 1:1,2 eingesetzt. Die Reaktionszeiten, -temperaturen, Ausbeuten, Analysenwerte und physikalischen Daten sind in Tab. 3 aufgeführt.

### Quaternisierung von Triphenylphosphin mit p-Chloracetaminochlorbenzol

2,65 g Triphenylphosphin und 2 g p-Chloracetamino-chlorbenzol wurden in einem Kolben unter Rückflußkühlung 20 Minuten auf 180 °C erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther wieder gefällt. Die Ausbeute betrug 70%.

#### Ergebnisse der biologischen Tests<sup>12)</sup>

Quartäre Verbindungen aus Triphenylphosphin (TPP) und Halogenessigsäure-Derivaten:

	Wollstoff im	
	Original- zustand	gewasche- nen Zu- stand
TPP + Tetradecylbromid . . . . .	0	1
TPP + Chloressigsäuredodecylester . . . . .	1	3
TPP + $\alpha$ -Brompropionsäure-i-propylester . . . . .	2	3
TPP + $\alpha$ -Brompropionsäure-i-butylester . . . . .	3	3
(s. Tab. 3):		
TPP + Chloressigsäure-propylester . . . . .		1
TPP + Chloressigsäure-hexylester . . . . .		1
TPP + Chloressigsäure-allylester . . . . .		1
TPP + Chloressigsäurecyclohexanolester . . . . .	1	3
TPP + Chloressigsäure- $\omega$ -chlorhexylester . . . . .	2	3
TPP + Chloressigsäure- $\beta$ -trichloräthylester . . . . .	1	1
TPP + Chloressigsäure- $\beta,\gamma$ -dichlorpropylester . . . . .		4
TPP + Chloressigsäure- $\beta,\beta'$ -dichlorisopropylester . . . . .		1
TPP + Chloressigsäure-p-chlorbenzylester . . . . .		1
TPP + Chloressigsäure-3,4-dichlorbenzylester . . . . .	1	2
TPP + Chloressigsäure-2,4,5-trichlorbenzylester . . . . .	1	1
TPP + Chloressigsäure-4-chlor-m-kresolester . . . . .	4	4
(s. Tab. 4):		
TPP + Chloracetamid . . . . .	3	3
TPP + 4-Chloracetaminobenzoessäureäthylester . . . . .		3
TPP + Chloracet-3,4-dichloracetanilid . . . . .		4
TPP + Chloracet-p(essigsäure)-anilid . . . . .	1	2
TPP + Butylenbromid . . . . .		1
TPP + Chloracet-p-phenetidin . . . . .		4

0 = Wollschutz sehr gut

1 = Wollschutz gut

2 = Wollschutz noch ausreichend

3 = Wollschutz nicht ausreichend

4 = Wollschutz ungenügend

<sup>12)</sup> Die biologischen Prüfungen wurden im Biologischen Institut des VEB Farnefabrik Wolfen durchgeführt.

Die Quarternisierung von Triphenylphosphin mit den in Tab. 2 aufgeführten Chlor-essigsäureamiden erfolgte analog. Es wurden äquimolare Mengen der Ausgangsprodukte eingesetzt. Die Reaktionszeiten, -temperaturen, Ausbeuten, Analysenwerte und physikalischen Daten sind in Tab. 4 aufgeführt.

Dresden, Institut für organisch-technische Chemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1961.