

## Notiz über begrenzt wasserlösliche Triphenylphosphoniumsalze

VON GÜNTHER DREFAHL, DIETER LORENZ und ROLF BRENG

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von Mono- und Bis-triphenylphosphoniumsalzen und ihre Wasserlöslichkeit berichtet.

Zur Untersuchung ihrer Eigenschaften als Fluoreszenzstoffe bzw. Szintillatoren wurden Mono- bzw. Bis-triphenylphosphoniumsalze des 1-[Styryl]-4-[4-brommethyl-styryl]-benzols, des [4-Brommethyl-styryl]-4-biphenyls, des 1,4-Bis-[4-brommethyl-styryl]benzols und des 1,4-Bis-[4-brommethyl-phenäthynyl]-benzols dargestellt. Diese Verbindungen besitzen in Alkohol und in Dioxan/Wasser ein hohes Fluoreszenzvermögen, das in seinen spektralen Eigenschaften mit dem entsprechender Kohlenwasserstoffe übereinstimmt. Die Absorptionsspektren entsprechen sich in der Lage der Hauptbanden ebenfalls.

Die Löslichkeit der Verbindungen wird bestimmt durch den großen Kohlenwasserstoffanteil einerseits und die Phosphoniumsalzgruppen andererseits. Das Löslichkeitsdiagramm im System Dioxan/Wasser (Abb. 1) zeigt für die Monophosphoniumsalze ein Löslichkeitsmaximum bei 30% Wasser, für

Löslichkeitsdiagramme in Dioxan/Wasser

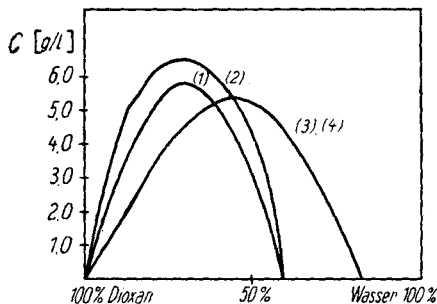


Abb. 1. (1) Triphenyl-[4-methyl-styryl]-4-biphenyl-phosphoniumbromid; (2) [4-(4-Styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid; (3)  $\omega, \omega'$ -Bis-triphenylphosphonio-1,4-bis-[4-methyl-styryl]-benzol-dibromid; (4)  $\omega, \omega'$ -Bis-triphenyl-phosphonio-1,4-bis-[4-methyl-phenäthynyl]-benzol-dibromid

<sup>1)</sup> XLIV. Mitteil. G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. im Druck.

die Bis-phosphoniumsalze bei 45% Wasser. Diese schwach gelb gefärbten Lösungen zeigen starke blaue Fluoreszenz.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgt in allen Fällen durch Bromierung der entsprechenden Methylstilbene bzw. Tolane mit N-Bromsuccinimid. Ohne Isolierung werden die Bromierungsprodukte durch Kochen mit Triphenylphosphin zur Reaktion gebracht, wobei gleichzeitig, auf Grund der stark abweichenden Löslichkeit, die Abtrennung der nicht bromierten Anteile erfolgen kann. Die Herstellung der Zwischenprodukte erfolgt unter Anwendung der WITTIG-Synthesen, so daß sich das Ausgangsmaterial auf p-Xylylendichlorid, p-Tolylaldehyd und 4-Chlormethyl-biphenyl beschränkt.

## Beschreibung der Versuche

### I. Darstellung von Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid

a) Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid: Man löst 20 g Methylstilben in 600 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff, gibt 18,5 g N-Bromsuccinimid und 0,5 g Dibenzoylperoxyd dazu und erhitzt 5 Stunden zum Sieden. Es wird filtriert, die Lösung mit Wasser extrahiert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in etwa 500 cm<sup>3</sup> Benzol, gibt 27 g Triphenylphosphin zu und erhitzt unter Rühren 3 Stunden zum Sieden. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umgefällt. Farblose Nadeln vom Schmp. 279–281 °C<sup>2</sup>), Ausbeute: 56% d. Th.

b) 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol: 20 g Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid werden in 700 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst und 4,9 g p-Tolylaldehyd zugesetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,86 g Natrium in absolutem Äthanol fällt sofort ein schwach gelbes Produkt aus, das nach kurzem Stehen abgesaugt und aus Benzol oder Toluol umkristallisiert wird. Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 271 °C<sup>3</sup>) Ausbeute 70% d. Th.

c) Triphenyl-4-[4-styryl-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid: 2 g 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol werden in 700 cm<sup>3</sup> heißem, trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 1,2 g N-Bromsuccinimid und 0,1 g Dibenzoylperoxyd zugesetzt und 5–6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden setzt man nochmals 0,1 g Dibenzoylperoxyd zu. Es wird heiß vom unumgesetzten N-Bromsuccinimid und Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Toluol aufgenommen.

Man fügt 1,7 g Triphenylphosphin hinzu und kocht 6 Stunden am Rückfluß. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umgefällt. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 264–265 °C<sup>2</sup>) Ausbeute: 33% d. Th. UV-Absorptionsmaximum:  $\lambda$  358 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,69) in Methanol.

<sup>2</sup>) G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **94**, 907 (1961).

<sup>3</sup>) G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1274 (1958).



mittel abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in 200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid auf, gibt 1,7 g Triphenylphosphin zu und erhitzt 4 Stunden zum Sieden. Durch Fällen mit Äther erhält man das Phosphoniumsalz als bräunlichen Niederschlag, der nach Umfällen aus Äthanol/Äther farblose Nadelchen vom Schmp. 349–351 °C (Zers.) ergibt. Ausbeute 38% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum:  $\lambda$  325 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,68$ ) in Methanol

C<sub>60</sub>H<sub>46</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (988,81)      ber.: Br 16,17;  
   gef.: Br 15,72.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1962.