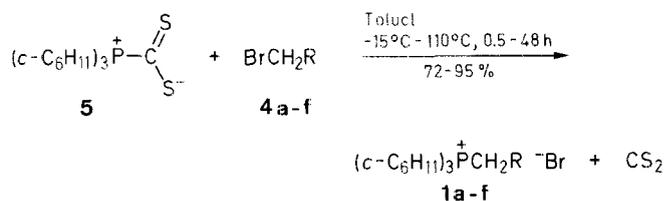


Ethanol und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs freigesetzt. Das luftstabile, betainische Addukt **5** ist auch eine gute Lagerform für das oxidationsempfindliche Phosphin **3**.



1, 4	R	1, 4	R
a	CH ₃	d	C≡CH
b	n-C ₅ H ₁₁	e	CO ₂ Et
c	Ph	f	(E)CH=CBrSiMe ₃

Synthese von Tricyclohexylphosphoniumbromiden aus einem luftstabilen Phosphinderivat

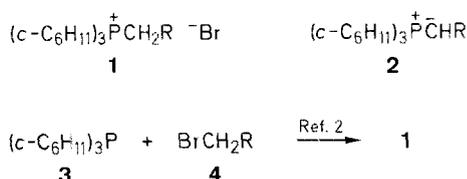
Hans Jürgen Bestmann,* Reinhard Dötzer

Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, Federal Republic of Germany

Synthesis of Tricyclohexylphosphonium Bromides from an Air-Stable Phosphine Derivative

Reaction of tricyclohexylphosphine-carbon disulfide complex **5** with primary alkyl bromides **4** produces tricyclohexylphosphonium bromides **1** in good yields, making isolation of the phosphine **3** unnecessary. In two cases for **4g, h**, rearranged products were obtained.

Tricyclohexylphosphoniumbromide **1** sind von synthetischem Interesse, da die Wittig-Reaktion der korrespondierenden Ylide **2** mit Aldehyden höhere Anteile an *E*-Alken erbringt als die von Alkylditriphenylphosphoranen¹. Die Salze **1** werden meistens durch Umsetzung von Tricyclohexylphosphin (**3**) mit primären Halogeniden **4** hergestellt².



Bei der üblichen Laborsynthese von Tricyclohexylphosphin (**3**) nach Issleib und Brack³ wird **3** in Form seines Schwefelkohlenstoff-Addukts **5**^{3,4} isoliert und daraus durch Erhitzen mit

Es wurde nun gefunden, daß zur Herstellung von Tricyclohexylphosphoniumbromiden **1a-f** die Freisetzung von **3** aus **5** entbehrlich ist. Beim Erwärmen der toluolischen Lösung eines primären Halogenids **4a-e** mit **5** löst sich das rote Addukt unter Entfärbung, und es bilden sich in guten Ausbeuten (72–95%) die farblosen Salze **1a-e**. Das hochreaktive Bromid **1f** reagiert bereits unterhalb von Raumtemperatur. ¹H- und ³¹P-NMR- sowie IR-Spektren belegen die Struktur der Produkte.

Die ¹H-NMR-Spektren weisen drei deutlich abgesetzte Signalgruppen für das dem Phosphor benachbarte Ringproton (bei ca. δ = 2.8) sowie die äquatorialen (bei δ = 1.7–2.1) und axialen (bei δ = 1.2–1.7) Ringprotonen auf. Die Signale des α-Wasserstoffs und der axialen Protonen sind jeweils zu Quartetts aufgespalten ($J_{\text{PH}} \approx J_{\text{ax,ax}} \approx J_{\text{gem}} = 12 \text{ Hz}$). Temperaturänderung (–40 bis +60 °C) ändert die Spektren nicht. Daraus folgt, daß das Phosphoratom am Ring zum ganz überwiegenden Teil die äquatoriale Position einnimmt⁶.

Die Umsetzung von **5** mit 1-Brom-4-methoxy-2-buten **4g**⁷ liefert das erwartete acetylenische Salz **1g** nur als Nebenprodukt (17%) neben dem allenischen Isomer **6** (51%). Die Reaktion ist offenbar empfindlich von der Polarität des Milieus abhängig, denn das freie Phosphin **3** liefert mit **4g** in Toluol selektiv **1g**, in Tetrahydrofuran hingegen **6**⁸.

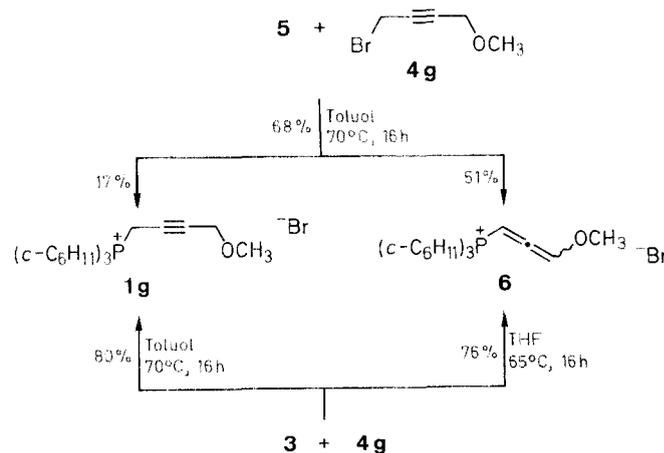


Tabelle 1. Herstellung von Tricyclohexylphosphoniumsalzen **1a-g, 6, 7** aus Tricyclohexylphosphin-Schwefelkohlenstoff-Addukt **5** und primären Alkylbromiden **4a-h**

Alkylbromid	Phosphoniumsalz	T_R (°C)	t_R (h)	Ausbeute (%)	mp (°C) ^a	Summenformel ^b	³¹ P-NMR (CDCl ₃ , H ₃ PO ₄ ext) ^c δ
4a	1a	110	24	75	221–223	C ₂₀ H ₃₈ BrP (389.4)	+ 33.1
4b	1b	110	48	95 ^d	129–131	C ₂₄ H ₄₆ BrP (445.5)	+ 31.8
4c	1c	70	16	77	232–234	C ₂₅ H ₄₀ BrP (451.5)	+ 29.5
4d	1d ^e	50	5	80	157–159	C ₂₁ H ₃₆ BrP (399.4)	+ 32.4
4e	1e	70	16	83	133–136 (dec)	C ₂₂ H ₄₆ BrO ₂ P (447.4)	+ 33.2
4f	1f	–15 → 20	0.5	72	153–155	C ₂₄ H ₄₅ Br ₂ PSi (472.6)	+ 32.6
4g	1g + 6 ^f	70	16	68	132–134; 137–139	C ₂₃ H ₄₀ BrOP (443.4)	+ 28.2; + 32.5
4h	7 ^g	50	5	42	135–145 (dec)	C ₂₂ H ₃₈ BrOP (429.4)	+ 29.6

^a Die Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare im Kuperblock bestimmt, sie sind unkorrigiert.

^b Hinreichende Elementaranalysen (C ± 1, H ± 0.4) der Produkte (mit Ausnahme von Verbindung **1e**^e) wurden erhalten.

^c Aufgenommen mit PS 100 (100 MHz) bzw. JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol.

^d Optimierte Ausbeute.

^e Enthält ein nicht definierbares Nebenprodukt.

^f Siehe Formelschema 3.

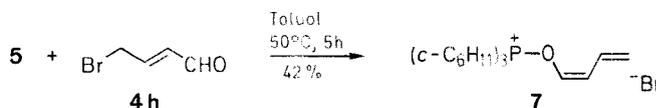
^g Siehe Formelschema 4.

Tabelle 2. ¹H-NMR-Spektren der Phosphoniumsalze **1a-g, 6, 7**

Verbindung	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^a δ, J (Hz)
1a	1.2–1.6 (m, 18H, Ring-HCH _{ax} und CH ₂ CH ₃); 1.7–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.5–2.7 (m, 5H, Ring-PCH und CH ₂ CH ₃)
1b	0.89 (m _s , 3H, CH ₃); 1.3–1.6 (m, 23H, Ring-HCH _{ax} und CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃); 1.8–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.44 (m _s , 2H, PCH ₂ C ₅ H ₁₁); 2.68 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 12, Ring-PCH)
1c	1.2–1.6 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.7–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.73 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 12, Ring-PCH); 4.28 (d, 2H, J _{PH} = 13.9, CH ₂ C ₆ H ₅); 7.3–7.6 (m, 5H, C ₆ H ₅)
1d	1.2–1.7 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.7–2.2 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.42 (dt, 1H, J _{PH} = 5.2, J _{1,3} = 2.9, C≡CH); 2.83 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 13, Ring-PCH); 3.90 (dd, 2H, J _{PH} = 14.0, J _{1,3} = 2.9, PCH ₂ C≡C)
1e	1.2–1.6 (m, Ring-HCH _{ax}), überlagert mit 1.33 (t, J = 7.1, CO ₂ CH ₂ CH ₃ ; zusammen 18H); 1.7–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.85 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 12, Ring-PCH); 4.02 (d, 2H, J _{PH} = 8.3, PCH ₂ CO ₂ Et); 4.24 (q, 2H, J = 7.1, CO ₂ CH ₂ CH ₃)
1f	0.23 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1.2–1.7 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.8–2.2 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.72 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 12.5, Ring-PCH); 3.93 (dd, 2H, J _{PH} = 15.0, J _{1,2} = 7.5, PCH ₂ CH=C); 6.39 (dt, 1H, J _{1,2} = 7.5, J _{PH} = 3.5, PCH ₂ CH=C)
1g	1.2–1.7 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.7–2.2 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.86 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 12.5, Ring-PCH); 3.37 (s, 3H, OCH ₃); 3.98 (dt, 2H, J _{PH} = 13.4, J _{1,4} = 2.0, PCH ₂ C≡C); 4.10 (dt, 2H, J _{PH} = 4.3, J _{1,4} = 2.0, C≡CCH ₂ OCH ₃)
6	1.2–1.6 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.6–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 2.73 (br q, 3H, J _{PH} = J _{ax,ax} = 11, Ring-PCH); 3.38 (s, 3H, OCH ₃); 4.08 (m, 2H, CH ₂ OCH ₃); 5.94 (m, 1H, PCH=C=CH); 6.82 (m, 1H, PCH=C=CH)
7	1.2–1.7 (m, 15H, Ring-HCH _{ax}); 1.7–2.1 (m, 15H, Ring-HCH _{eq}); 3.26 (m _s , 3H, Ring-PCH); 5.15 (d, 1H, J _{cis} = 10.7, CH=CH ₂); 5.25 (d, 1H, J _{trans} = 16.7, CH=CH ₂); 6.16 (t, 1H, J _{cis} = J _{vic} = 11.3, OCH=CHCH=CH ₂); 6.57 (br dt, 1H, J _{trans} = 16.7, J _{cis} ≈ J _{vic} = 11, OCH=CHCH=CH ₂); 7.85 (dd, 1H, J _{cis} = 11.3, J _{PH} = 4.3, OCH=CHCH=CH ₂)

^a Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf dem Spektrometer JNM-GX 400 (400 MHz) aufgenommen.

4-Bromcrotonaldehyd **4h**⁹ reagiert mit **5** (wie auch mit **3**⁸) zu einem umgelagerten Produkt. ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt, daß durch Angriff des Phosphors am Carbonylsauerstoff das Oxyphosphoniumsalz **7** entstanden ist.



Tricyclohexylphosphoniumbromide **1a-g, 6 und 7**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Tricyclohexylphosphin-Schwefelkohlenstoff-Addukt **5** (3.6 g, 10 mmol) wird unter Stickstoff in abs. Toluol (50 mL) suspendiert, das entsprechende Alkylbromid **4a-h** (12 mmol) zugegeben und die Mischung bei der angegebenen Temperatur gerührt (s. Tabelle 1). Die Salze **1a-g, 6, 7** fallen aus oder werden durch Eintropfen von Hexan in die Lösung gefällt und nötigenfalls durch Anreiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht, unter Stickstoff abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Received: 18 October 1988

- Bestmann, H.J., Kratzer, O. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1894.
- Beck, P., in: *Organic Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, Kosolapoff, G.M., Maier, L. (eds.), New York, 1972, p. 189.
- Issleib, K., Brack, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 258.
- Jensen, K.A. *J. Prakt. Chem.* **1937**, *148*, 101.
- Issleib, K., Brack, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 271.
- Zeibig, T. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1987.
- Sohar, P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. II, Boca Raton, 1983, p. 27, und dort angegebene Literatur.
- Dötzer, R. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1987.
- Bestmann, H.J., Dötzer, R., unveröffentlichte Ergebnisse.
- Berenguer, M.J., Castells, J., Fernández, J., Galard, R.M. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 493.