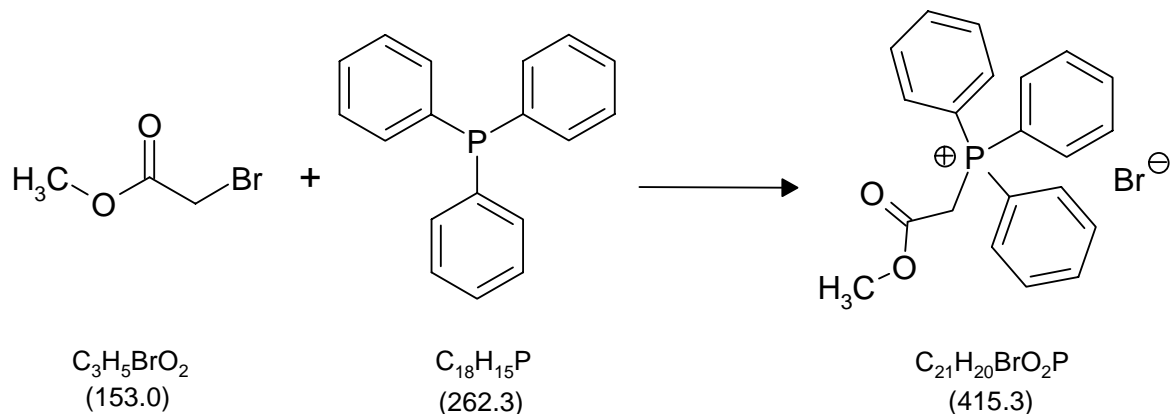


2029 Reaktion von Triphenylphosphan mit Bromessigsäuremethylester zu Carbomethoxymethyltriphenylphosphoniumbromid



Literatur

G.P. Schiemenz, H. Engelhard, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 578

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Nucleophile Substitution

Phosphororganische Verbindung, Phosphoniumsalz, Phosphan, Halogencarbonsäureester

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 150 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, 1 L Rundkolben oder zwei 500 mL Rundkolben, 500 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, Absaugflasche, Büchnertrichter (Durchmesser 110 cm), Rotationsverdampfer, Exsikkator

Chemikalien

Bromessigsäuremethylester (Sdp. 144-146 °C)	23.0 g (13.9 mL, 150 mmol)
Triphenylphosphan (Schmp. 78-81 °C)	39.3 g (150 mmol)
Toluol (Sdp. 111 °C)	225 mL
Wasser	2.7 mL (0.15 mmol)
Methanol (Sdp. 65 °C)	60 mL
<i>n</i> -Heptan (Sdp. 98 °C)	etwa 480 mL

Durchführung der Reaktion

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetührstab wird eine Lösung von 39.3 g (150 mmol) Triphenylphosphan in 150 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren lässt man eine Lösung von 23.0 g (13.9 mL, 150 mmol) Bromessigsäuremethylester in 75 mL Toluol zutropfen (Zutropfzeit 20-30 Minuten), dabei tritt bereits nach Zugabe von ca. 10 mL eine milchig weiße Trübung auf, die Innentemperatur steigt um 5-10 °C. Man setzt dann unter Rühren 2.7 mL (150 mmol) Wasser zu und anschließend 60 mL Methanol, dabei wird die Reaktionsmischung klar und farblos. Sie bleibt 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird in einen 1 L Rundkolben überführt (oder auf zwei 500 mL Rundkolben verteilt) und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert. Als farbloser fester Rückstand bleibt das rohe Phosphoniumsalz.

Rohausbeute: 62.3 g; Schmp. 153-155 °C

Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Digerieren mit *n*-Heptan von löslichen Verunreinigungen befreit:

Dazu wird das Rohprodukt in einem 500 mL Erlenmeyerkolben mit 120 mL *n*-Heptan etwa 10 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt und dann abgesaugt. Von der *n*-Heptanlösung wird das Lösungsmittel abrotiert, es bleibt ein fester farbloser Rückstand, Triphenylphosphan mit wenig Triphenylphosphanoxid. Mit dem verbliebenen Rohprodukt wird diese Prozedur so oft wiederholt, bis von der *n*-Heptanlösung nach Abrotieren des Lösungsmittels kaum noch ein Rückstand bleibt.

Beispiel für viermaliges Digerieren:

Lösungscharge	Menge Rückstand (mg) aus der <i>n</i> -Heptan-Lösung	Schmp.	Verhältnis PPh ₃ : POPh ₃ (GC)
1	253	77-79 °C	92 : 8
2	236	75-78 °C	87 : 13
3	110	74-77 °C	87 : 13
4	21.0	71-76 °C	75 : 25

Der in *n*-Heptan nicht lösliche Rückstand ist das Phosphoniumsalz. Es wird im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 60.2 g (145 mmol, 97%), Schmp. 154-157 °C

Anmerkungen

Das Phosphoniumsalz wird in Versuch 2030 als Edukt eingesetzt.

Die geringe Menge Triphenylphosphanoxid muss bei der Reaktion entstanden sein, das eingesetzte Triphenylphosphan enthielt kein Triphenylphosphanoxid (siehe auch Literatur).

Abfallbehandlung

Recycling

Das abdestillierte *n*-Heptan wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abdestilliertes Lösungsmittelgemisch (Toluol, Methanol, wenig Wasser)	Lösungsmittel-Gemische, halogenfrei
fester Rückstand aus den <i>n</i> -Heptanlösungen	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

2 Stunden, dann Stehen über Nacht, dann noch 5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach der Zugabe von Wasser und Methanol jederzeit

Schwierigkeitsgrad

leicht

Analytik**GC vom Rückstand aus einer *n*-Heptanlösung (Lösungscharge 1)**

Probenvorbereitung:

25 mg Substanz wurden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst.

GC-Bedingungen:

Säule: Zebtron ZB-1, Länge 15 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 µm
(Phenomenex, Torrance, CA, USA)

Aufgabesystem: Injektortemperatur 280 °C; Splitinjektion; eingespritzte Menge 0.1 µL

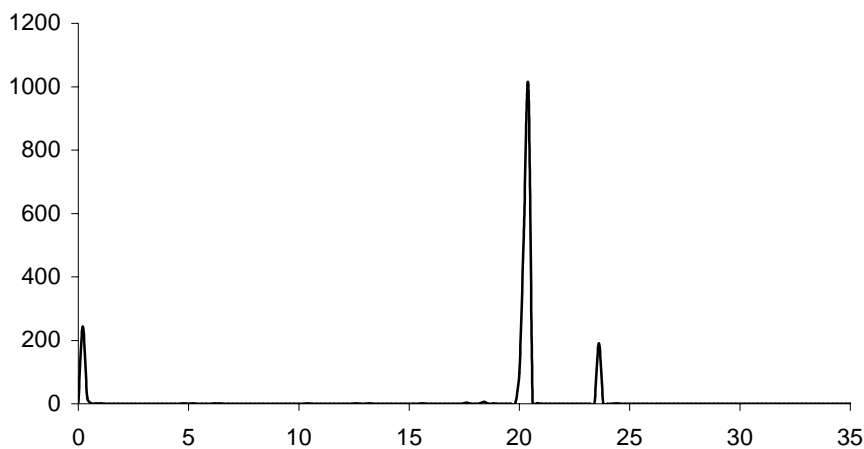
Trärgas: H₂, Säulenvordruck 150 kPa

Ofentemperatur: Starttemperatur 30 °C (2 min), 8 °C/min auf 250 °C (2 min)

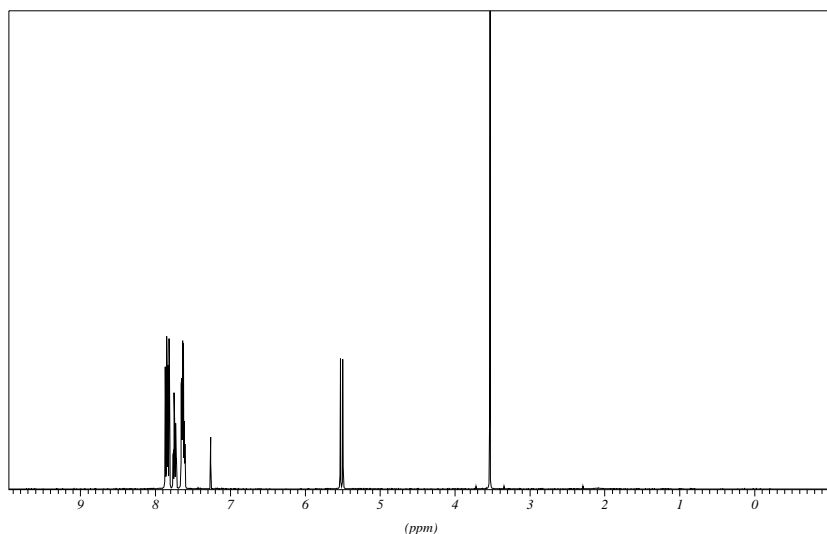
Detektor: FID, 300 °C, H₂ 25.1 mL/min; Synth Luft 393 mL/min

Integration: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

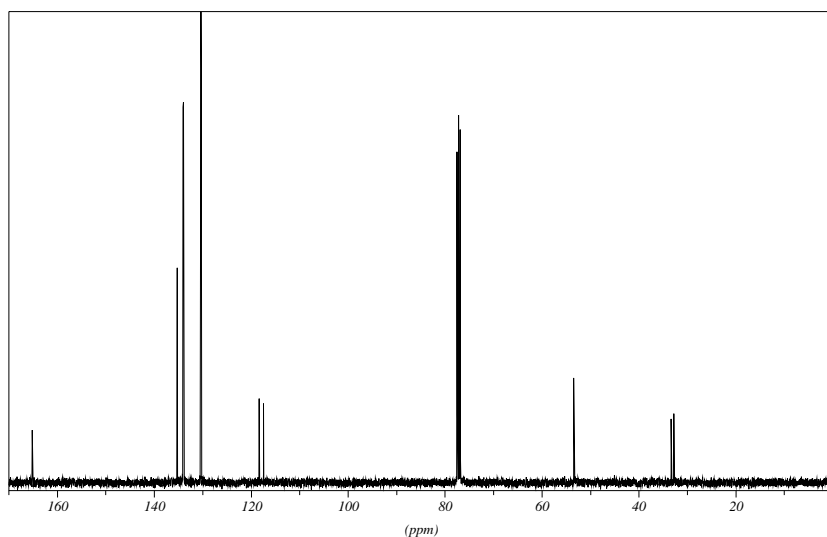
Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.



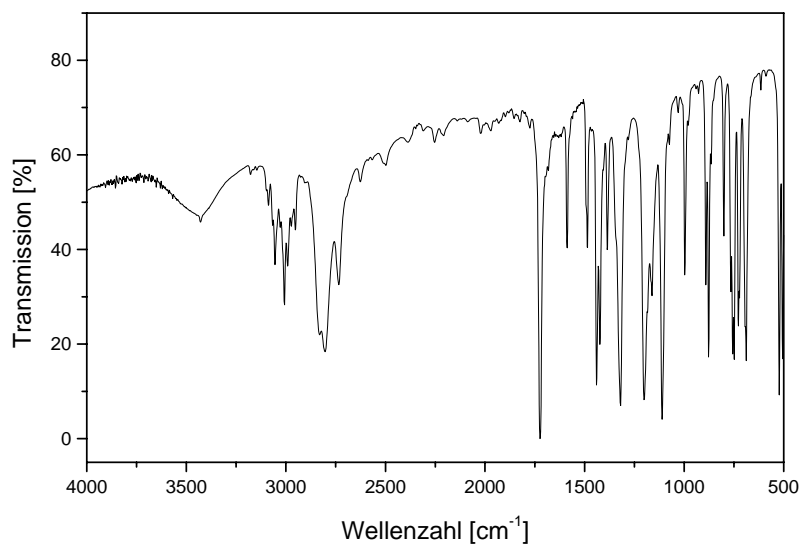
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
20.5	Triphenylphosphan	91.6
23.5	Triphenylphosphanoxid	8.4

^1H NMR-Spektrum vom gereinigten Phosphoniumsalz (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
3.53	s	3	O – CH_3
5.43 $J(\text{H,P}) = 13.6$ Hz	d	2	P – CH_2
7.6–7.9	m	15	CH Aromat
7.26			Lsgm.

 ^{13}C NMR-Spektrum vom gereinigten Phosphoniumsalz (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Zuordnung
31.87 $J(\text{C,P}) = 57.7$ Hz	d	CH_2
53.44	s	O – CH_3
117.88 $J(\text{C,P}) = 89.3$ Hz	d	P – C Aromat
130.33 $J(\text{C,P}) = 12.9$ Hz	d	CH Aromat
133.98 $J(\text{C,P}) = 10.7$ Hz	d	CH Aromat
135.23 $J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz	d	CH Aromat
165.12 $J(\text{C,P}) = 3.6$ Hz	d	O – C = O
76.5–77.5		Lsgm.

IR-Spektrum vom gereinigten Phosphoniumsalz (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3050, 3005	C – H – Valenz, Aromat
2810, 2730	C – H – Valenz, Alkan
1730	C = O – Valenz, Ester
1590, 1490	C = C – Valenz, Aromat

IR-, ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektrum des rohen Phosphoniumsalzes sind mit denen des gereinigten Salzes identisch.