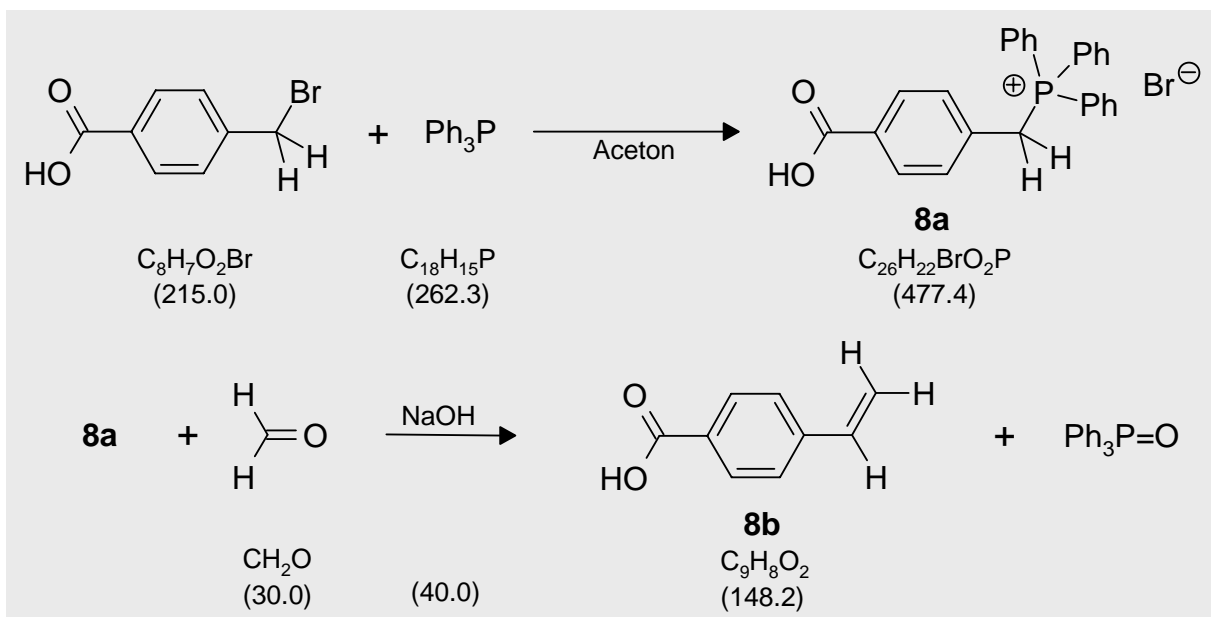


4.3.2.8 Quartärsalzbildung von Triphenylphosphan mit 4-(Brommethyl)-benzoesäure zu (4-Carboxybenzyl)-triphenylphosphoniumbromid (8a), Umsetzung von 8a mit wässriger Formaldehydlösung zu 4-Vinylbenzoesäure (8b)



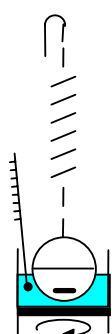
Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Edukt für 6.2.1.1

Chemikalien

4-(Brommethyl)-benzoesäure	Schmp. 223–226 °C, wird in Versuch 1.5.2 dargestellt.
Triphenylphosphan	Schmp. 78–81 °C.
Aceton	Sdp. 56 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Formaldehyd	35proz. wässrige Lösung, $d = 1.08$ g/ml. Cancerogen, giftig, sensibilisierend. Verursacht Verätzungen . Mit viel Wasser abspülen.
Natriumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.

Darstellung von Phosphoniumsalz 8a



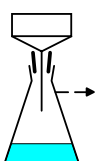
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml Kolben mit Rückflusskühler, Trockenrohr und Magnetrührstab werden 20 mmol (4.30 g) 4-(Brommethyl)-benzoesäure und 20 mmol (5.25 g) Triphenylphosphan in 150 ml trockenem Aceton gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird der Reaktionskolben 1 h im Eisbad gekühlt und der ausgefallene Feststoff über einen Büchnertrichter abgesaugt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingengt ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und noch 30 min im Eisbad gekühlt. Der weiter ausgefallene Feststoff wird auf demselben Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), noch zweimal mit je 25 ml trockenem *tert*-Butylmethylether gewaschen, lufttrocken gesaugt ($\rightarrow \mathbf{R}_2$) und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bestimme Schmelzpunkt und Ausbeute des Rohprodukts. Ausbeute an **8a**: 50–60%, Schmp. 294–298 °C).



Das Phosphoniumsalz **8a** kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden.

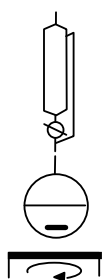
¹ Weshalb muss unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Lösungsmittelgemisch mit halogenhaltigen Verunreinigungen → Entsorgung (RHal).

R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Aceton).

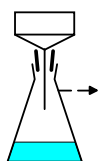
Wittig-Olefinierung von **8a** mit wässriger Formaldehydlösung



Durchführung

In einem 100 ml Kolben mit Tropftrichter und Magnetrührstab werden 10 mmol (4.77 g) (4-Carboxybenzyl)-triphenylphosphoniumbromid in 15 ml Wasser suspendiert und mit 50 ml 35proz. wässriger Formaldehydlösung versetzt. Unter kräftigem Rühren wird innerhalb von 30 min eine Lösung von 80 mmol (3.20 g) Natriumhydroxid in 15 ml Wasser bei Raumtemperatur zugetrofft.² Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Isolierung und Reinigung



Der ausgefallene Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und der Filtrückstand noch dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen (Filtrückstand → **E**₂). Die vereinigten Filtrate werden durch langsames Zutropfen von halbkonz. Salzsäure angesäuert (pH 1).³ Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, dreimal mit je 5 ml Eiswasser gewaschen (→ **E**₃) und lufttrocken gesaugt. Das Produkt wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bestimme Schmelzpunkt und Ausbeute des Produkts. Ausbeute an **8b**: 50–60%, Schmp. 142–145 °C.

² Was ist zu beobachten?

³ Erläutern Sie die Aufarbeitung! Was wird bei der ersten Filtration abgetrennt?

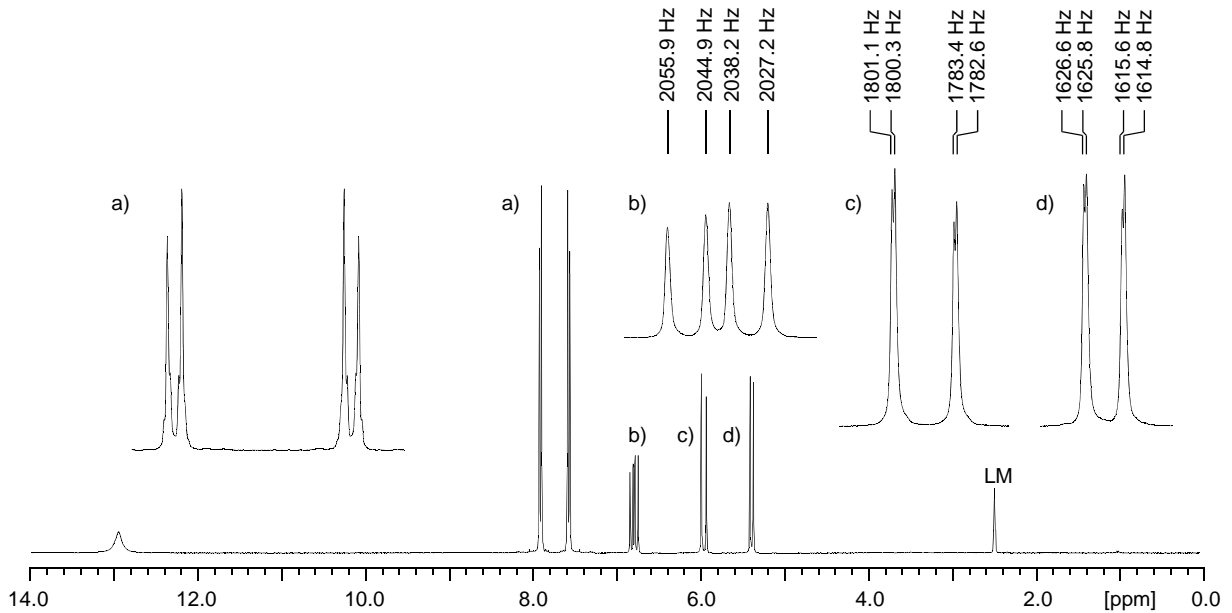
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₂: Filtrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).

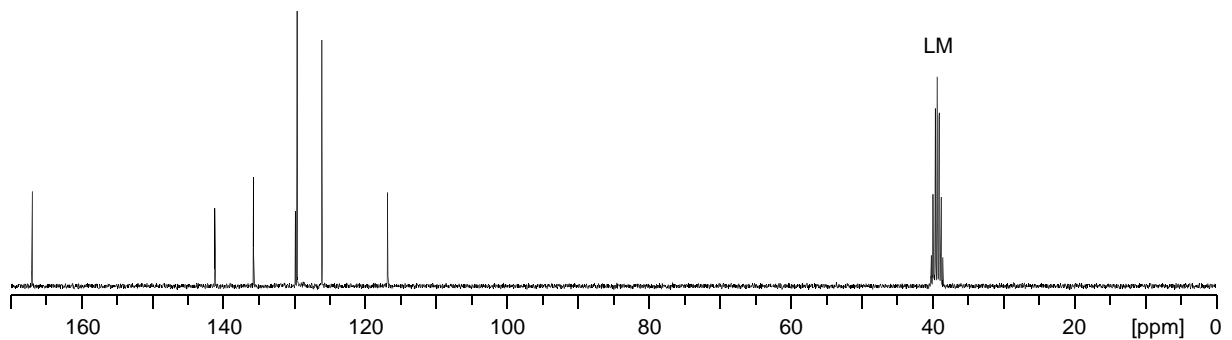
E₃: Wässrige Lösung mit organischen und halogenhaltigen Verbindungen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

Auswertung des Versuchs

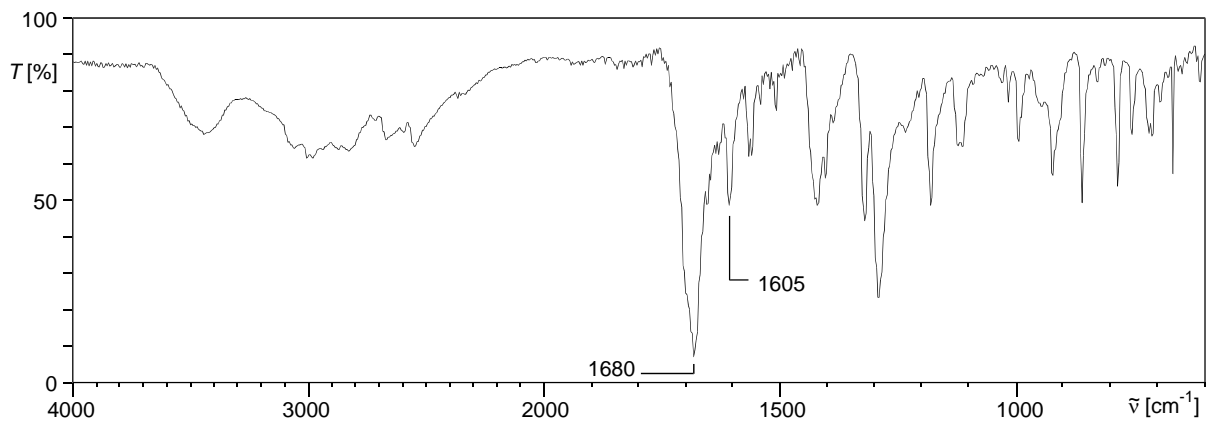
¹H-NMR-Spektrum von **8b** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.40 (1 H), 5.97 (1 H), 6.80 (1 H), 7.58 (2 H), 8.78 (2 H), 12.95 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **8b** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 116.84 (CH₂), 126.10 (CH), 129.57 (CH), 129.85 (C), 135.74 (CH), 141.17 (C), 166.95 (C).

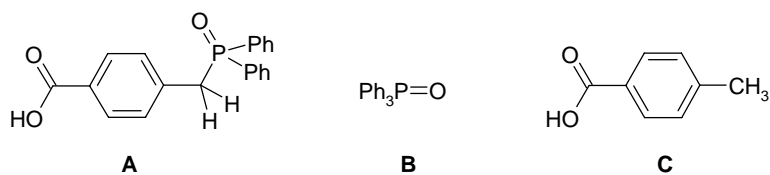


IR-Spektrum von **8b** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **8b** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Der *Wittig*-Reaktion kommt in der präparativen organischen Chemie eine große Bedeutung zu. Eine Übersicht über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten bietet (siehe auch [Übersicht zu Kap. 4.3.2](#)):

H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 85–163.

B.E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.