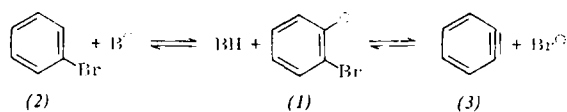


# Basenkatalysierte Fragmentierungen von Azoverbindungen, ein Weg zum o-Bromphenyl-Anion

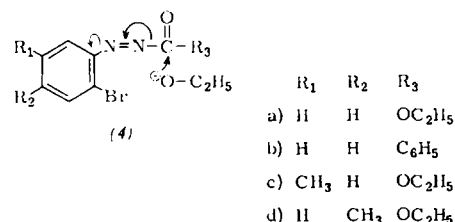
Von Dr. R.W. Hoffmann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Das o-Bromphenyl-Anion (1) tritt als Zwischenstufe des Gleichgewicht-Systems



auf [1]. Um das Verhalten von (1) im Hinblick auf die Bildung von Brombenzol (2) und Dehydrobenzol (3) zu untersuchen, ist es zweckmäßig, (1) unabhängig von (2) und (3) sowie unter Bedingungen zu erzeugen, die keine Rückbildung von (1) aus (2) und (3) erlauben. Dies gelang durch eine Äthylat-katalysierte Fragmentierung von Verbindungen des Typs (4) in Äthanol.



Die Umsetzung von (4a) bei 40 °C und von (4b) bei 20 °C mit je einem halben Äquivalent Natrium-äthylat-Lösung führte zu einer stürmischen Stickstoff-Entwicklung, wobei jeweils 7 % ionogenes Brom freigesetzt wurden. Unter den Produkten ließen sich gaschromatographisch neben 58 % Kohlensäure-diäthylester, bzw. 92 % Benzoesäure-äthylester jeweils 75–85 % Brombenzol und 2–3 % Phenetol nachweisen. Daß letzteres nur durch Äthanol-Addition an Dehydrobenzol gebildet wurde, folgt aus der Fragmentierung von (4c) und (4d), die 3- und 4-Äthoxytoluol im gleichen Verhältnis 3:2 lieferte [2].

Das Verhältnis der Brombenzol- zur Phenetol-Ausbeute ( $\approx 30$ ) gibt einen oberen, das zur Ausbeute an Brom-Ionen ( $\approx 10$ ) einen unteren Grenzwert für das Überwiegen der Protonisierung von (1) über den Verlust von Brom-Ionen aus (1) [3]. Der Protonenübergang zu einem Phenyl-Anion ist äußerst rasch. Deswegen muß auch der Verlust von Brom-Ionen, da nur um 1–2 Zehnerpotenzen langsamer, sehr schnell eintreten. Dies ist mit älteren Befunden [3,4] im Einklang.

Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 425]

[1] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2729 (1962).

[2] Dies Isomerenverhältnis stimmt mit dem überein, das G. Wittig u. G. Vargas durch die Äthanol-Addition an 3,4-Dehydrotoluol erhalten haben (unveröffentlicht).

[3] Vgl. J. D. Roberts et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 601 (1956).

[4] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2217 (1956); 79, 2625 (1957).

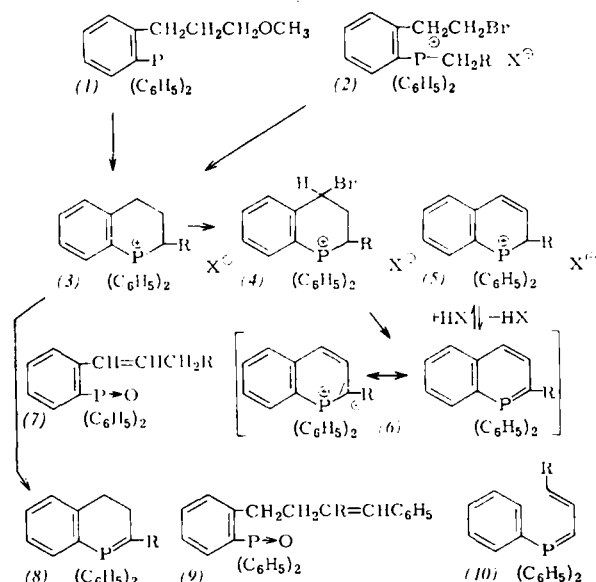
## Cyclische Phosphin-methylene II [1]

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Zur Synthese ungesättigter 6-Ring-Phosphin-methylene (6) wurden die cyclischen Phosphoniumsalze (3) dargestellt: a) durch direkte innermolekulare Quaternierung [2] bei der Ätherspaltung von (1) ( $\text{Fp} = 43\text{--}44^\circ\text{C}$ ) mit  $\text{HBr}$ /Eisessig zu

(3),  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Fp} = 193\text{--}195^\circ\text{C}$ , Ausb. 74 %; b) durch innermolekulare C-Alkylierung [1,3] der aus (2) ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{Fp} = 225\text{--}227^\circ\text{C}$ ) nur intermediär entstehenden Phosphin-methylene (3),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Fp} = 248$  bis  $250^\circ\text{C}$ , Ausb. 68 %). Die cyclischen Quartärsalze (3) lassen sich mit N-Bromsuccinimid in sied.  $\text{CHCl}_3$  glatt in die bromierten Phosphoniumsalze (4) ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$ , Ausb. 91 %;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Fp} = 195\text{--}197^\circ\text{C}$ , Ausb. 86 %) überführen. Aus (4) erhält man nach den üblichen Methoden mit  $\text{NaNH}_2$ /flüss.  $\text{NH}_3$ , Toluol oder  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  in Dimethylformamid unter gleichzeitiger Dehydrobromierung die gelben ( $\text{R}=\text{H}$ ) bzw. orangeroten ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )-Lösungen der Phosphin-methylene (6). Mit gasf.  $\text{HCl}$  bilden sich hieraus die Salze (5),  $\text{X} = \text{Cl}$  ((5),  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{Fp} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Fp} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$ ).



Der direkte Übergang (4)  $\rightarrow$  (5) gelingt nicht, da (4) bereits in wäßriger Lösung mit 2n-NaOH (6) bildet. Aus Wasser scheiden sich die Phosphin-methylene (6) als nichtkristallisierende Pulver ab ( $\text{R}=\text{H}$ , gelb,  $\lambda_{\text{max}}$  420 m $\mu$ , 362 m $\mu$  (in Benzol);  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , orangegelb,  $\lambda_{\text{max}}$  488 m $\mu$ , 426 m $\mu$ , 387 m $\mu$ ). Im Gegensatz zu der ungewöhnlichen Hydrolysebeständigkeit – erst durch heißes Wasser erfolgt Spaltung zu (7) ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Fp} = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ ) – ist (6) sehr sauerstoffempfindlich. In Methanol (Alkoholat-Methode) bildet (6) ( $\text{R}=\text{H}$ ) an der Luft in kurzer Zeit mehrere chromatographisch auftrennbare stabile rote bis violette Phosphin-methylene.

Die leichte Bildung von (6) und deren Stabilität läßt sich im Hinblick auf die vergleichbaren Phosphinmethylene (10),  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , nur durch den Gewinn an Mesomerieenergie infolge Ausbildung einer cyclischen Konjugation im P-Ringsystem unter Einbeziehung der  $p\pi$ - $d\pi$ -Doppelbindung des Ylens deuten. Entsprechend dem geringen Gewicht der Ylid-Form in (6) bleibt die Betainbildung mit Benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd und somit deren Olefinierung auch unter energischen Bedingungen aus, während die Dihydroverbindung (8) ( $\text{R}=\text{H}$ ) mit Benzaldehyd glatt zu (9) ( $\text{R}=\text{H}$ , Öl), reagiert. Die Phosphin-methylene (6) kuppeln glatt mit Diazoniumsalzen [4] zu blauen Mono- und Disazoverbindungen.

Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 427]

[1] I. Mitteilung: G. Märkl, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] Siehe F. G. Mann, J. Chem. Soc. (London) 1951, 411.

[3] H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. 17b, 787 (1962).

[4] G. Märkl, Tetrahedron Letters 22, 807 (1961).