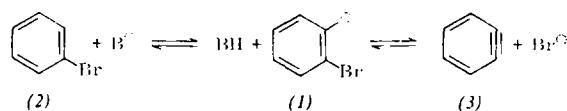


# Basenkatalysierte Fragmentierungen von Azoverbindungen, ein Weg zum o-Bromphenyl-Anion

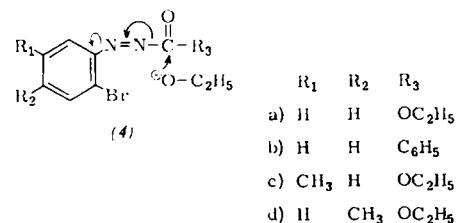
Von Dr. R.W. Hoffmann

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 % Benzoësäure-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 (≈30) gibt einen oberen, das zur Ausbeute an Brom-Ionen (≈10) einen unteren Grenzwert für das Überwiegen der Protonierung 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).

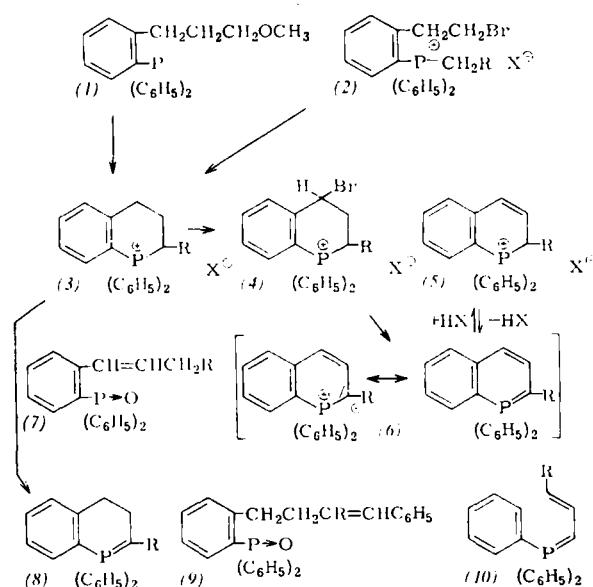
## Cyclische Phosphin-methylene II [1]

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*) (*Fp* = 43–44 °C) mit HBr/Eisessig zu

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



Der direkte Übergang (*4*) → (*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 (R=H, gelb,  $\lambda_{\max}$  420 m $\mu$ , 362 m $\mu$  (in Benzol); R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, orangegegelb,  $\lambda_{\max}$  488 m $\mu$ , 426 m $\mu$ , 387 m $\mu$ ). Im Gegensatz zu der ungewöhnlichen Hydrolysebeständigkeit – erst durch heißes Wasser erfolgt Spaltung zu (*7*) (R=H, *Fp* = 140–142 °C) – ist (*6*) sehr sauerstoffempfindlich. In Methanol (Alkoholat-Methode) bildet (*6*) (R=H) an der Luft in kurzer Zeit mehrere chromatographisch austrennbare stabile rote bis violette Phosphin-methylene.

Die leichte Bildung von (*6*) und deren Stabilität läßt sich im Hinblick auf die vergleichbaren Phosphinmethylene (*10*), R=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nur durch den Gewinn an Mesomerieenergie infolge Ausbildung einer cyclischen Konjugation im P-Ring-System unter Einbeziehung der p- $\pi$ -d- $\pi$ -Doppelbindung des Ylids 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*) (R=H) mit Benzaldehyd glatt zu (*9*) (R=H, Öl), reagiert. Die Phosphin-methylene (*6*) kuppeln glatt mit Diazo-niumsalzen [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).