

man 0,05 Mol der Monocarbonylverbindung zu und läßt die Reaktion unter intensivem Rühren ablaufen. Zur Neutralisation wird eine Lösung von 0,1 Mol NH_4Cl in 200 ml Wasser zugefügt.

9-Phenyläthynyl-xanthidrol (39b)

Bei einer Reaktionszeit von 24 Std. wurde die Verbindung (39b) nach Methode E aus ätherischer Lösung in 83-proz. Ausbeute erhalten, $\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$.

Methode F [15]

Die Carbonylverbindung wird in inertem Lösungsmittel (Toluol) in Gegenwart von gepulvertem KOH zur Reaktion gebracht.

1.4-Bis-(3-hydroxy-1-propin-1-yl)cyclohexan-1.4-diol (3), $R = -\text{CH}_2\text{OH}$

10 g Cyclohexan-1.4-dion und 15 g Propargylalkohol werden in 200 ml Toluol gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren setzt man 30 g gepulvertes KOH zu, rührt 2 Std. bei Zimmertemperatur und 3 Std. bei $\approx 100^\circ\text{C}$, nimmt dann mit 200 ml Eiswasser auf und neutralisiert mit 4 N H_2SO_4 . Die Toluolschicht wird verworfen. Die wäßrige Lösung wird mit Tierkohle gereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Den festen Rückstand kocht man 2 Std. unter Rückfluß mit 200 ml absol. Alkohol, filtriert und dampft das Filtrat auf 30 ml ein. Nach 2 bis 3 Tagen bei -15°C fällt das Produkt pulvrig aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 205°C , Ausbeute 2–3 g (10 bis 15 %).

Eingegangen am 28. April 1964 [A 413]

Die Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art

VON PRIV.-DOZ. DR. H. HOFFMANN UND DIPL.-CHEM. H. J. DIEHR

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MAINZ

Organische Verbindungen mit positiviertem Halogen reagieren mit tertiären Phosphinen in Abhängigkeit vom Reaktionsmilieu entweder unter Enthalo-genierung oder Bildung von Phosphoniumsalzen und Quasi-Phosphoniumsalzen. Das Phosphin greift dabei primär am Halogen an.

I. Einführung

II. C-Phosphoniumsalze

1. Mit α -Bromsulfonen
2. Mit α -Bromnitrilen
3. Mit Phenylbromacetylen
4. Mit Polyhalogenmethanen
5. Mit α -Halogenphosphoniumsalzen und α -Halogenphosphinoxyden

III. Quasi-Phosphoniumsalze

1. Mit Bromarylaminen und Bromphenolen
2. Mit α -Halogenketonen und α -Halogenaldehyden
3. Mit α -Halogen-carbonsäureamiden und α -Halogen-carbonsäureestern
4. Mit α,β -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen

I. Einführung

Wegen ihrer hohen Nucleophilität reagieren tertiäre Phosphine mit Alkylhalogeniden im allgemeinen nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. Umfassendere kinetische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution der Halogenverbindung liegen für die Bildung der Phosphoniumsalze nicht vor. Es ist jedoch die gleiche Substituentenabhängigkeit anzunehmen, die für andere $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen gefunden wurde: Grundsätzlich können sowohl Elektronen-Donatoren als auch -Acceptoren die Reaktion beschleunigen. Da gleichzeitig Bindungen gelöst und geknüpft werden, kommt es darauf an, welcher der beiden Prozesse im Übergangszustand weiter vorge-schritten ist.

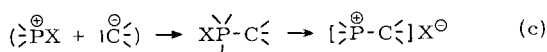
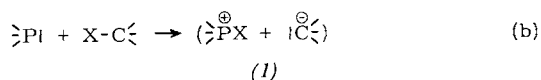
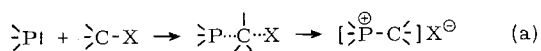
Starke Elektronen-Akzeptoren können aber die Reaktivität der Halogenverbindung grundsätzlich ändern, indem sie die Kohlenstoff-Halogen-Bindung unter relativer Positivierung des Halogens polarisieren und gleich-

zeitig das nach Abspalten eines Halogen-Kations verbleibende Carbeniat-Ion stabilisieren. Dadurch wird ein Angriff nucleophiler Reagentien am Halogen begünstigt. Das Austauschzentrum der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wird also vom Kohlenstoff [Gl. (a)] zum Halogen [Gl. (b)] verlagert.

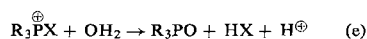
Für die Umsetzung organischer Halogenide mit tertiären Phosphinen heißt dies, daß primär statt eines Alkylphosphonium-Kations und eines Halogen-Anions ein Ionenpaar aus Halogenophosphonium-Kation und Carbeniat-Ion gebildet wird [Gl. (b)]. Wie zuerst von Haszledine [1] ausgeführt, kann sich aus dem Ionenpaar nach Gleichung (c) ein Phosphoniumsalz bilden [2]. Dabei entsteht zunächst ein Assoziat mit penta-covalentem Phosphor, von dem dann das Halogen als Anion dissoziiert.

[1] R. N. Haszledine u. B. O. West, J. chem. Soc. (London) 1956, 3631.

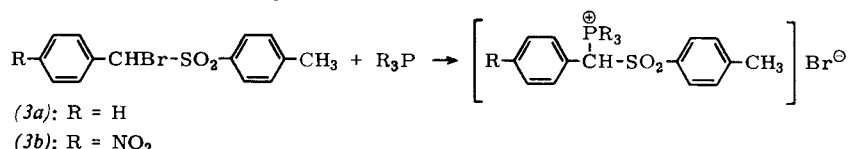
[2] Vgl. L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 437 (1958).



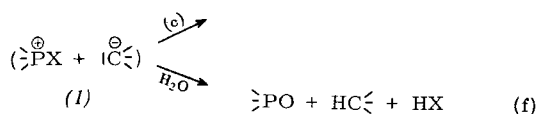
Eine solche *Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art* kann, nach den Gleichungen (b) und (c), über reaktive Zwischenstufen zu dem gleichen Ergebnis führen wie eine direkte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution des Halogens unter primärem Angriff des Phosphins am Kohlenstoff. Zur Unterscheidung kann jedoch die Reaktionsfähigkeit des Halogenophosphonium-Kations herangezogen werden. Dieses



reagiert – wie man von den Phosphindihalogeniden [Gl. (d)] weiß [3] – außerordentlich leicht mit solvolysierenden Agentien, gemäß Gleichung (e).

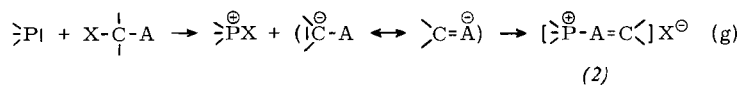


Charakteristisch für Reaktionen unter primärem Angriff am Halogen ist daher, daß die Phosphoniumsalz-Bildung in solvolysierenden Lösungsmitteln, je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Assoziation



und Solvolyse, ganz oder teilweise zugunsten einer reduktiven Enthalogenerung des organischen Halogenids [Gl. (f)] unterdrückt wird.

Phosphoniumsalz-Bildungen zweiter Art sind also stets dann zu erwarten, wenn durch den Primärakt meso-



merie-stabilisierte Carbeniat-Ionen gebildet werden können. Die Mesomerie des Anions aber hat zur Folge, daß bei der Assoziation die Verknüpfung mit dem Phosphor auch über Heteroatome A gemäß Gleichung (g)

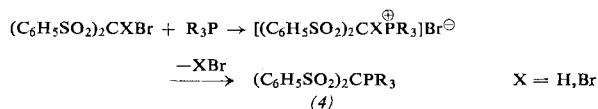
nismus zweiter Art gebildet werden. Einige Beispiele [5] für diese Reaktionsweisen sollen im folgenden besprochen werden.

II. C-Phosphoniumsalze

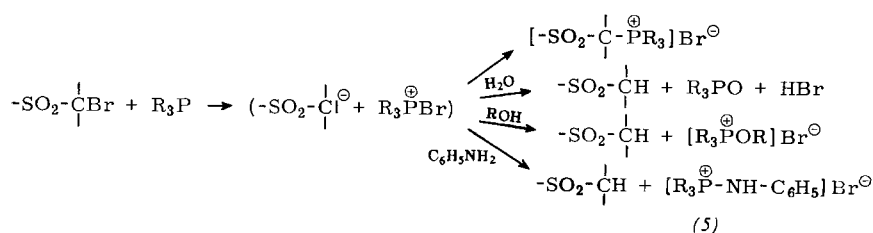
1. Mit α -Bromsulfonen

Wegen ihres stark elektronen-anziehenden Effekts acidifizieren Sulfongruppen benachbarte C-H-Bindungen. Aus dem gleichen Grunde wird das Halogen in α -Halogensulfonen leicht kationisch übertragen, aber nur schwer anionisch substituiert [6]. Die Umsetzungen von α -Halogensulfonen mit tertiären Phosphinen sind daher anschauliche Beispiele für Phosphoniumsalz-Bildungen zweiter Art [7]. Bezeichnenderweise nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Positivierung des Halogens stark zu: Das Sulfon (3a) bildet in Toluol erst nach längerem Kochen ein Phosphoniumsalz, während die nitrierte Verbindung (3b) praktisch momentan reagiert.

Ebenfalls sehr rasch reagieren Di-(phenylsulfonyl)-brommethan und -dibrommethan. In beiden Fällen sind jedoch die primär gebildeten Phosphoniumsalze nicht stabil. Sie spalten spontan Bromwasserstoff bzw. Brom ab zu einem sehr beständigen Ylid (4).



Obwohl die Phosphoniumsalze und Ylide hydrolyse-stabil sind, werden nach Umsetzen der Komponenten in Gegenwart von Wasser ausschließlich enthalogeniertes Sulfon, Phosphinoxid und Bromwasserstoff gefunden. Entsprechend verläuft die Umsetzung in Gegenwart anderer Agentien, die



erfolgen kann. Es können daher unter Umständen auch Quasi-Phosphoniumsalze (2) [4] nach einem Mecha-

[3] Siehe z. B. L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).

[4] Als Quasi-Phosphoniumsalze werden Onium-Verbindungen des Phosphors bezeichnet, bei denen Reste über Heteroatome

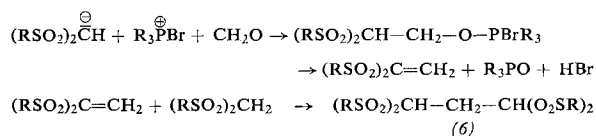
mit dem Phosphor verbunden sind, z. B. $[\text{R}_3\text{P-OR}']\text{X}$ und $[\text{R}_3\text{P-NHR}']\text{X}$.

[5] Es werden dabei nur Umsetzungen mit C-Halogenverbindungen erwähnt.

[6] T. Thomson u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1932, 69; W. M. Ziegler u. R. Connor, J. Amer. chem. Soc. 62, 2596 (1940).

[7] H. Hoffmann u. H. Förster, Tetrahedron Letters 1963, 1547.

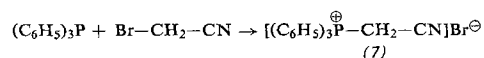
Auf eine Abfangreaktion eines Sulfoncarbeniat-Ions ist das Tetrasulfon (6) zurückzuführen, das sich bildet, wenn man Di-(phenylsulfonyl)-brommethan mit Triphenylphosphin in Gegenwart von Formaldehyd umsetzt. Die gleiche Verbindung (6) entsteht aus dem Sulfon $(\text{RSO}_2)_2\text{CH}_2$ und Formaldehyd bei Basenzusatz [8].



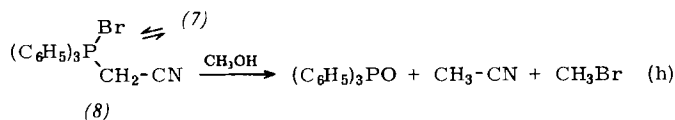
Der Möglichkeit, mit dem System Bromsulfon/Phosphin die gleichen Kondensationen durchzuführen wie mit dem System Sulfon/Base, sind jedoch enge Grenzen gesetzt. In der Regel reagieren die Carbeniat-Ionen rascher mit dem Bromphosphonium-Kation als mit der zugesetzten Carbonyl-Verbindung.

2. Mit α -Bromnitrilen

Nach Schiemenz und Engelhard [9] bildet sich aus Bromacetonitril und Triphenylphosphin in Benzol ein Cyanomethyl-phosphoniumsalz (7).

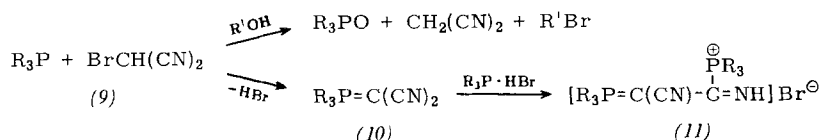


Obwohl (7) mit Alkoholen nicht reagiert, geht die Ausbeute in methanol-haltigem Benzol stark zurück; überwiegend tritt Enthalo-genierung ein. Schiemenz konnte einen radikalischen Verlauf dieser Reaktion ausschließen und nahm an, daß sich direkt eine Verbindung (8) mit penta-covalentem Phosphor bildet, die dann entweder dissoziiert oder solvolysiert [Gl. (h)]. Wegen des Gleichgewichts $(7) \rightleftharpoons (8)$ ist aber diese



Annahme mit der Alkoholysebeständigkeit des Phosphoniumsalzes nicht verträglich. Vielmehr muß auch hier die Solvolyse bei dem vorgelagerten Carbeniat-Bromphosphonium-Ionenpaar einsetzen [10].

Auffällig ist, daß – im Gegensatz zum Verhalten der Bromsulfone – die Phosphoniumsalz-Bildung mit Bromacetonitril auch bei Anwesenheit von Alkohol nicht ganz unterdrückt wird. Solvolyse und Assoziation müssen also in diesem Fall vergleichbar schnell ablaufen. Durch eine zweite Cyangruppe kann jedoch die Beständigkeit des Carbeniat-Ions erhöht und damit die



Geschwindigkeit der Assoziation erniedrigt werden. Brommalodinitril reagiert daher in Alkohol mit Phosphinen unter vollständiger Enthalo-genierung [11]. In Acetonitril ist die Reaktion des Brommalonsäure-di-

[8] A. Kötze, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1120 (1900).

[9] G. P. Schiemenz u. H. Engelhard, Chem. Ber. 94, 578 (1961).

[10] A. J. Speziale u. L. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 84, 1868 (1962).

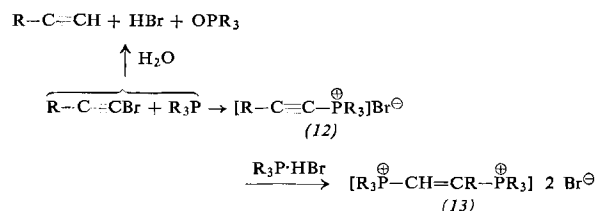
[11] H. Hoffmann u. H. Beller, unveröffentlicht.

nitrils (9) durch Sekundärreaktionen kompliziert: Durch Anlagerung von Phosphin-hydrobromid an ein zunächst entstehendes Ylid (10) bildet sich eine Verbindung der mutmaßlichen Konstitution (11).

3. Mit Phenylbromacetylen

Theoretische Überlegungen sowie das von Arens [12] studierte Verhalten von Phenylbromacetylen gegenüber Mercaptanen lassen vermuten, daß die von Viehe und Franchimont [13] beschriebene Bildung von Phenyl-äthynyl-triphenylphosphoniumbromid (12) ebenfalls unter primärem Angriff am Halogen abläuft.

Auch (12) wird wie fast alle bisher bekannten Phosphoniumsalze durch Wasser (neutral oder sauer) nicht gespalten. Setzt man aber Phenylbromacetylen mit Triphenylphosphin in wäßrigem Acetonitril um, so wird nur die Hälfte der eingesetzten Acetylenverbindung in ein Phosphoniumsalz übergeführt. Die andere Hälfte wird zu Phenylacetylen enthalogeniert. Bei der Enthalo-genierung entsteht Bromwasserstoff, unter dessen Einfluß sich überschüssiges Phosphin an das Äthynyl-phosphoniumsalz zu einem Bis-phosphoniumsalz (13) anlagert [14]:



Auch in diesem Fall wird die Phosphoniumsalz-Bildung in wäßrigem Medium nur teilweise unterdrückt. Dies kann durch gleiche Geschwindigkeiten für Solvolyse und C-Phosphoniumsalz-Bildung erklärt werden. Eine alternative Deutung wäre eine gleichzeitige Phosphoniumsalz-Bildung erster und zweiter Art. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten in trockenem und wasserhaltigem Acetonitril praktisch gleich sind, kann eine Enthalo-genierung nach dem für α -Halogen-phosphinoxyde und α -Bromcampher beschriebenen Mechanismus (vgl. Abschn. II. 5 und III. 2) ausgeschlossen werden.

4. Mit Polyhalogenmethanen

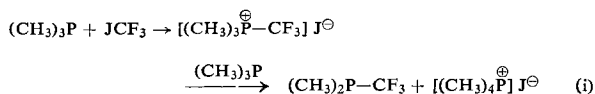
Wie erwähnt, wurde eine C-Phosphoniumsalz-Bildung unter primärem Angriff des Phosphins am Halogen erstmalig von Haszledine [1] für die Umsetzung von Trifluorjodmethan mit Trimethylphosphin diskutiert. Es

entsteht dabei neben geringen Mengen Trifluormethan hauptsächlich Trifluormethyl-dimethylphosphin, da das primär gebildete Trifluormethyl-trimethylphosphoniumjodid überschüssiges Trimethylphosphin methyliert [siehe Gl. (i)].

[12] J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 182 (1963).

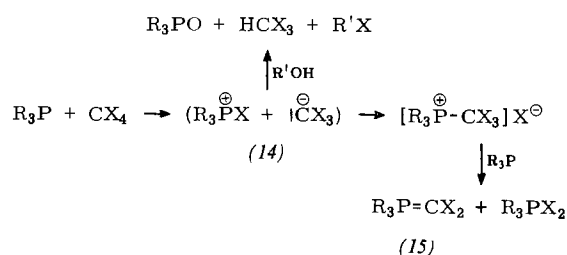
[13] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

[14] H. Hoffmann u. H. Förster, Tetrahedron Letters 1964, 983.



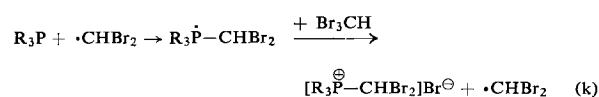
Die Annahme eines primären Angriffs am Halogen steht im Einklang mit verschiedenen anderen Umsetzungen des Trifluorjodmethans; beispielsweise entsteht mit Hydroxyl-Ionen Trifluormethan und Hypojodit [15]. Auch tertiäre Amine greifen am Jod an. Da jedoch am Stickstoff keine Möglichkeit zur Oktetaufweitung besteht, wird kein quar-täres Ammoniumsalz gebildet; das Trifluormethyl-Anion reagiert mit dem Lösungsmittel, und es entsteht Trifluormethan [1].

Trotz der schwächeren Positivierung des Halogens werden auch Tetrabromkohlenstoff [16] und Tetrachlorkohlenstoff [17, 18] von Triphenylphosphin primär am Halogen angegriffen. In inerten Lösungsmitteln entstehen zunächst Trihalogenmethyl-phosphoniumsalze, die mit weiterem Phosphin Ylide (15) bilden. In Alkohol solvolysiert das primäre Ionenpaar (14) zu Trihalogenmethan, Phosphinoxyd und Alkylhalogenid [18]:

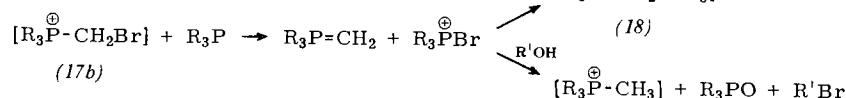


Für die Umsetzung des Tetrachlorkohlenstoffs konnte *Rabinowitz* [17] einen radikalischen Ablauf ausschließen. Auch ein Carben-Mechanismus ist unwahrscheinlich, denn in Gegenwart von Tetramethyläthylen wird kein Cyclopropanderivat gebildet, obwohl das Olefin ein besserer Carbenfänger als Triphenylphosphin ist [17].

Im Gegensatz zu den Tetrahalogenmethanen scheint Bromoform mit Triphenylphosphin nach einem Radikalkettenmechanismus (k) zu reagieren [19]:

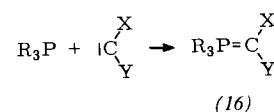


Die Umsetzung, die bei höheren Temperaturen spontan verläuft, wird bei Zimmertemperatur durch Be-



lichtung oder Initiatoren ausgelöst. Anders entstehen aus Bromoform, Chloroform oder Methylenechlorid mit

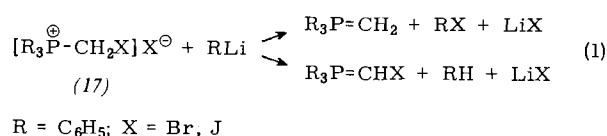
- [15] R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1952, 4259.
 [16] F. Ramirez, N. P. Desai u. N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. 84, 1745 (1962).
 [17] R. Rabinowitz, J. Amer. chem. Soc. 84, 1312 (1962).
 [18] A. J. Burn u. J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. (London) 1963, 5788.
 [19] F. Ramirez u. N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. 79, 5829 (1957).



tertiären Phosphinen in Gegenwart starker Basen nach einem Carben-Mechanismus Ylide (16) [20].

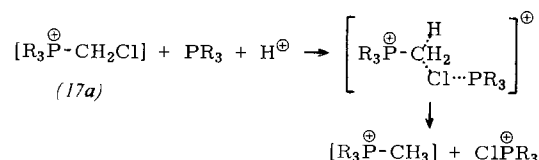
5. Mit α -Halogenphosphoniumsalzen und α -Halogenphosphinoxyden

Der Acidifizierung der dem Phosphor benachbarten CH-Bindungen in Phosphoniumsalzen und Phosphinoxyden entspricht eine gewisse Positivierung des Halogens in der α -Position. Eine Folge hiervon ist, daß z. B. aus dem Brom- und Jodmethyl-triphenylphosphonium-Kation (17) mit Phenyllithium nicht nur Protonen, sondern auch Halogen-Kationen abgespalten werden. Es entstehen nebeneinander Methylid und Halogenmethylid [siehe Gl. (l)] [20, 21]:



Aus dem entsprechenden Chlormethyl-phosphoniumsalz hingegen werden ausschließlich Protonen abgespalten [22], da das Chlor nucleophil schwerer angegriffen wird als Brom, Chlor andererseits aber die C-H-Bindung stärker acidifiziert.

Chlormethylphosphonium-Kationen (17a) reagieren mit tertiären Phosphinen nur in saurer Lösung, und zwar unter Enthalo-genierung [23].



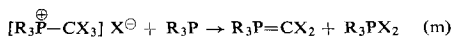
Hier ist offenbar eine Grenze erreicht: die Positivierung ist so gering, daß das Halogen nur dann abgespalten werden kann, wenn gleichzeitig ein Proton zur Kom-pensation der Carbeniat-Ladung bereitsteht (push-pull-reaction).

Das Brommethyl-triphenylphosphonium-Kation (17b) ist ausreichend reaktionsfähig, um durch Triphenylphosphin in Alkohol enthalogeniert zu werden [24] oder in

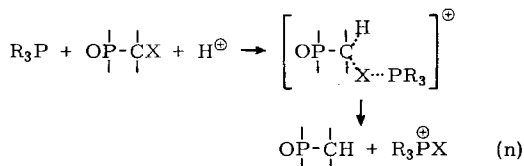
- [20] A. J. Speziale, G. J. Marco u. K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 (1960); u. a. vgl. [22].
 [21] D. Seyferth, J. K. Herren u. S. O. Grimm, J. org. Chemistry 26, 4783 (1961); vgl. G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962).
 [22] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).
 [23] H. Hoffmann, Habilitation, Universität Mainz, 1962.
 [24] D. W. Grisley jr., Tetrahedron Letters 1963, 435.

inerten Lösungsmitteln ein Bisphosphoniumsalz zu bilden [25].

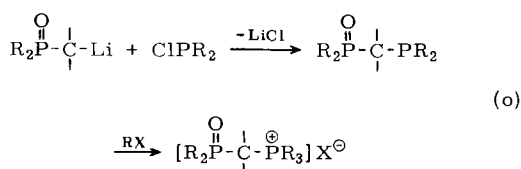
Das Bisphosphoniumsalz sollte sich nach dieser Formulierung aus einem Ylid und einem Bromphosphonium-Kation bilden. Eine solche Reaktion ist aber offenbar nur bei sehr reaktionsfähigen Yliden möglich. Aus Trichlormethyl- und Tribrommethyl-triphenylphosphoniumsalzen entstehen daher – wie aus Befunden von Ramirez [16] und Rabinowitz [17] geschlossen werden kann – keine Bisphosphoniumsalze, da die Reaktion (m) auf der Ylid-Stufe stehenbleibt.



Da die elektronen-anziehende Wirkung der Phosphinoxyd-Gruppe schwächer ist als die der Phosphonium-Gruppe, werden sowohl α -Chlor- als auch α -Bromphosphinoxyde in den bisher untersuchten Fällen nur in saurer Lösung durch Phosphine enthalogeniert [siehe Gl. (n)] [23].



Phosphinoxyd-phosphoniumsalze wurden bei diesen Umsetzungen nicht erhalten. Sie sind jedoch auf dem durch Gleichung (o) angedeuteten Wege darstellbar [23].



III. Bildung von Quasi-Phosphoniumsalzen

1. Mit Bromarylaminen und Bromphenolen

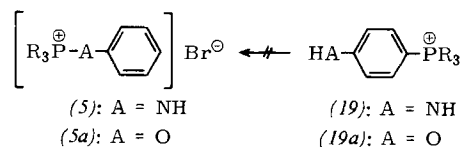
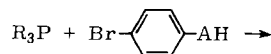
Bei den bisher erwähnten Beispielen für Phosphoniumsalz-Bildungen zweiter Art waren C-Phosphoniumsalze entstanden. Das Endergebnis entsprach dabei dem einer direkten Substitution des Halogens durch das Phosphin. Wie erwähnt, können aber, wenn nach Abspaltung des Brom-Kations ein mesomeriefähiges System entsteht, auch Quasi-Phosphoniumsalze (2) erhalten werden. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung der α (p)-Brom-(Jod)-arylamine und -phenole [26, 27]. Diese bilden in inerten Lösungsmitteln oder in der Schmelze mit tertiären Phosphinen Arylaminophosphoniumsalze bzw. Aryloxyphosphoniumsalze, z. B. (5) bzw. (5a).

Hier zeigt bereits die Konstitution der Endprodukte, daß kein direkter nucleophiler Ersatz des Halogens stattgefunden haben kann. Die unwahrscheinliche Hypothese

[25] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. 83, 3539 (1961).

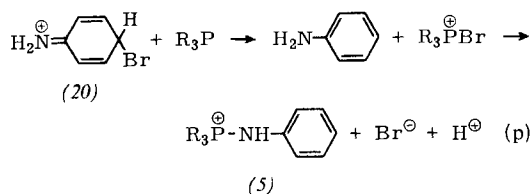
[26] H. Hoffmann, L. Horner, H. G. Wippel u. D. Michael, Chem. Ber. 95, 523 (1962).

[27] H. Hoffmann u. D. Michael, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).



einer primären Bildung und anschließenden Umlagerung von Aminoaryl- bzw. Hydroxyarylphosphoniumsalzen konnte leicht widerlegt werden: die auf anderen Wegen zugänglichen Verbindungen (19) und (19a) sind nicht umlagerungsfähig.

In Gegenwart von Wasser oder Alkohol entstehen aus Bromarylaminen und Phosphinen die enthalogenierten Amine neben Phosphinoxyd und Bromwasserstoff bzw. Alkylhalogenid – und zwar auch unter Bedingungen, unter denen die Aminophosphoniumsalze solvolyse-stabil sind. Entscheidend für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist, daß die Umsetzung der halogenierten Arylamine durch sehr geringe Mengen Säure, die sich beim Erhitzen bildet, katalysiert wird. Diese Beobachtung legt nahe, daß nicht das Amin selbst, sondern das nach Addition eines Protons an die o- oder p-Stellung gebildete Kation (20) reagiert. Aus diesem entfernt das Phosphin – je nach seiner Nucleophilität mit unterschiedlicher Geschwindigkeit – ein Halogen-Kation. Das so gebildete Bromphosphonium-Kation reagiert dann entweder mit dem Lösungsmittel oder in bekannter Weise mit dem Amin (oder Phenol) gemäß Gleichung (p).

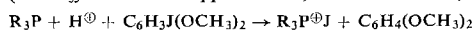


Bei einem tertiären Amin, z. B. p-Brom-dimethylanilin, ist keine Bildung von Quasi-Phosphoniumsalzen möglich, wohl aber die primäre Enthalogenierung [27a]. Setzt man daher p-Brom-dimethylanilin in Gegenwart von Anilin mit tertiären Phosphinen um, so erhält man das Phenylamino-phosphoniumsalz (5) neben Dimethylanilin.

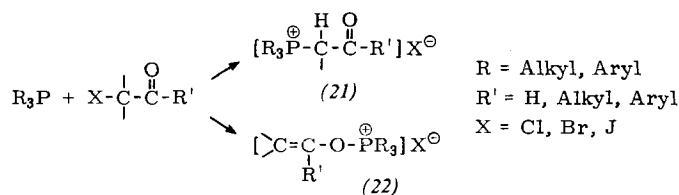
2. Mit α -Halogenketonen und α -Halogenaldehyden

Besonderes Interesse beanspruchen die Reaktionen der α -Halogen-carbonyl-Verbindungen. Einerseits sind hier die Voraussetzungen für eine Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art gegeben, denn das Halogen steht unter dem Einfluß der stark elektronen-anziehenden Carbonylgruppe, und nach Abspaltung eines Halogen-Kations bleibt ein mesomeriefähiges Anion. Andererseits befindet sich das α -ständige Halogen in einer allyl-ähnlichen Position und sollte daher auch anionoid leicht

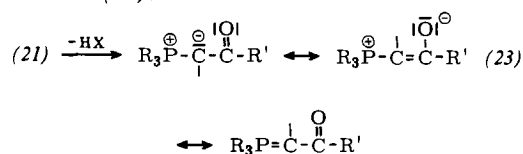
[27a] Jodresorcin-dimethyläther wird ebenfalls enthalogeniert. (H. Hoffmann u. E. Oppenheimer, unveröffentlicht):



bereits in wäßriger Lösung durch die Ketogruppe stabilisierte Ylide (23).



entsprechen: In Abhängigkeit von der Konstitution werden entweder β -Keto(Aldo)phosphoniumsalze (21) oder Enolphosphoniumsalze (22) gebildet (s. Tab. 1) [28–30]; in Grenzfällen können auch Gemische entstehen.



Enolphosphoniumsalze (22) hingegen sind – ganz analog den konstitutionell ähnlichen Aryloxyphosphoniumsalzen – außerordentlich solvolysenempfindlich. Sie zerfallen mit Wasser in die (einfach) enthalogenierte Carbonyl-Verbindung, Phosphinoxid und Halogenwasserstoff, gemäß Gleichung (q).

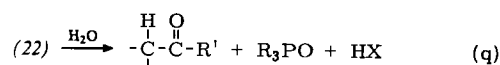


Tabelle 1. Umsetzungen von α -Halogenaldehyden und -ketonen mit tertiären Phosphinen.

α -Halogenaldehyd (-keton)	Phosphin	Reaktionsprodukt [*]	Lit.
$\text{ClCH}_2\text{—CHO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	A (in Wasser E)	[43]
$\text{Cl}_3\text{C—CHO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[28, 30]
$\text{Cl}_3\text{C—CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	E	[30]
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Br}$		K	[31]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	K	[36]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{Br}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	K (in Alkohol E)	[36]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHCl—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	K (26 %), E (64 %) (in Äthanol)	[11], vgl. [28, 30]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHCl—C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	K (82 %), E (17 %) (in Äthanol)	[11]
		K (77 %), E (21 %) (in Benzol)	[11]
		K (94 %) (in Acetonitril)	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHCl—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	K (77 %), E (20 %) (in Benzol)	[11]
		K (50 %), E (38 %) (in Äthanol)	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHBr—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	K (85—95 %) (in Äthanol, Benzol)	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHBr—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$	K (49 %), E (46 %) (in Methanol)	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CCl}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[30]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CClBr—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E (Bromid)	[30]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CBr}_2\text{—CO—CHBr—C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	E	[11]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl—CO—C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[44]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CHBr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[30]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CBr}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[30]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH=CH—CCl}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E (80 %)	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH=CH—CCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	E (45 %), K (50 %) (in Äther od. Alkohol)	[11]
2-Bromcyclohexanon	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[29]
2-Bromdimedon	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[29]
2-Brom-2-methylcyclohexanon	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[29]
2- α -Bromcholestanon	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[29]
2-Brom-2-phenylindan-1.3-dion	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	E	[11]

[*] K = β -Ketophosphonium-Salz.
A = β -Aldophosphonium-Salz.
E = Enolphosphonium-Salz (oder Enthalogenierungsprodukte).

Die beiden Klassen isomerer Phosphoniumsalze sind durch ihr Verhalten bei der Solvolyse leicht zu unterscheiden. Die seit langem bekannten Ketophosphoniumsalze (21) sind als C-Phosphoniumsalze in neutralem und saurem Medium stabil. Mit Basen bilden sie

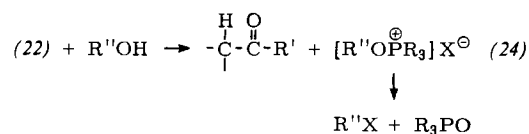
[28] S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 2337.

[29] I. J. Borowitz u. L. I. Grossmann, *Tetrahedron Letters* 1962, 471.

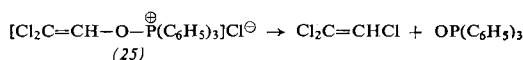
[30] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Tetrahedron Letters 1962, 583.

[31] *S. T. D. Gough u. S. Trippett*, J. chem. Soc. (London) 1962, 2533.

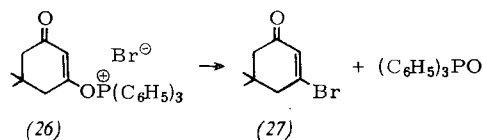
Beim Behandeln von (22) mit Alkohol wird der Enolat-Rest gegen einen Alkoholat-Rest ausgetauscht. Es entsteht ein Alkoxyphosphoniumsalz (24), das sofort unter Alkylhalogenid-Bildung zerfällt.



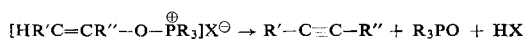
Ohne solvolysierende Agentien sind die Enolphosphoniumsalze (22) mitunter recht stabil. Das aus Chloral und Triphenylphosphin erhaltene Enolphosphoniumsalz (25) zerfällt erst beim Erhitzen auf 300 bis 350 °C in Trichloräthylen und Triphenylphosphinoxid [30].



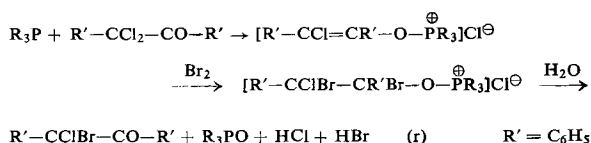
Eine analoge, von *Borowitz* und *Grossmann* [29] beschriebene Spaltung von (26) in (27) läuft offenbar bereits bei tiefer Temperatur ab.



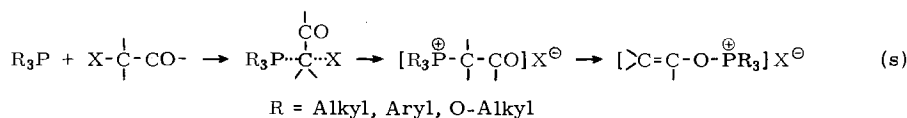
Enolphosphoniumsalze mit β -ständigem Wasserstoff können thermisch oder durch Basen zu Acetylen-Derivaten [31, 30] zersetzt werden.



Als Enolderivate addieren die Enolphosphoniumsalze Brom [30]. Diese Addukte solvolysieren gleichfalls sehr leicht, wobei ein Keton vom Halogenierungsgrad der ursprünglichen Verbindung entsteht. Dieser Umstand erlaubt einen partiellen Austausch von Chlor gegen Brom, z. B. nach Gleichung (r):

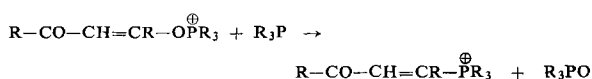


Erwähnt sei, daß in den Enolphosphoniumsalzen nicht nur der Enolat-Rest leicht ausgetauscht werden kann, sondern auch der Phosphinrest. Setzt man daher ein mit



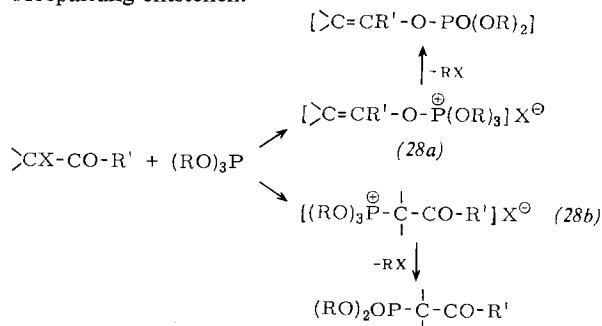
Triphenylphosphin dargestelltes Enolphosphoniumsalz mit einem nucleophileren Phosphin, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, um, so wird Triphenylphosphin freigesetzt und das Enolphosphoniumsalz des nucleophileren Phosphins ge-

bildet [11]. Mit überschüssigem Phosphin entstehen aus einigen Enolphosphoniumsalzen Vinylphosphoniumsalze [11], z. B. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$):



Der Umsetzung der α -Halogen-carbonyl-Verbindungen mit Phosphinen zu den Keto- und Enolphosphoniumsalzen entsprechen zwei ähnliche Reaktionen mit tertiären Phosphiten: Die Ketophosphonester-Bildung –

ein Spezialfall der Michaelis-Arbuzow-Reaktion – und die Enolphosphat-Bildung nach *Perkow* [32]. Die Analogie zwischen diesen beiden Paaren konkurrierender Reaktionen wird vollkommen, wenn man annimmt, daß die Endprodukte aus vorgelagerten Quasi-Phosphoniumsalzen (28a) und (28b) durch Alkylhalogenid-Abspaltung entstehen.



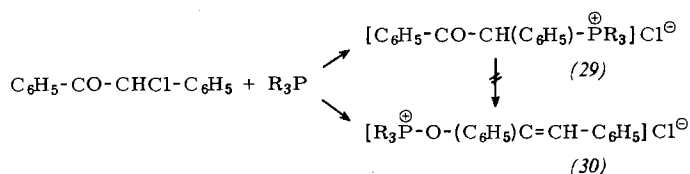
Es wird daher meist angenommen, daß die Enolphosphoniumsalz-Bildung und der erste Schritt der *Perkow*-Reaktion nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Dieser Mechanismus selbst ist aber trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch umstritten. Grundsätzlich kann das Phosphin oder Phosphit primär an einer der vier folgenden Stellen angreifen:

a) am α -Kohlenstoff, b) am Carbonyl-Kohlenstoff, c) am Carbonyl-Sauerstoff, d) am Halogen.

Für die *Perkow*-Reaktion sind alle diese Möglichkeiten diskutiert worden.

Ein primärer Angriff am α -Kohlenstoff würde bedeuten, daß sich die Enolphosphoniumsalze durch Umlagerung primär entstandener Ketophosphoniumsalze bilden müßten [siehe Gl. (s)].

Für die *Perkow*-Reaktion ($\text{R} = \text{O-Alkyl}$) wurde ein derartiger Mechanismus (s) von *Cramer* [33] vorgeschlagen, konnte aber wegen der Instabilität der Keto-Quasiphosphoniumsalze nicht direkt geprüft werden. Für die Bildung der Enolphosphoniumsalze ist dieser Mechanismus sicher auszuschließen.



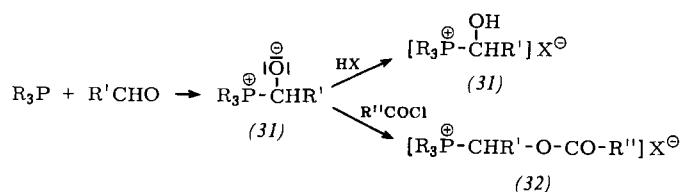
ben. Aus Desoxybenzoinylhalogeniden beispielsweise werden neben den Enolphosphoniumsalzen (30) auch Ketophosphoniumsalze (29) gebildet [30, 11], die stabil sind und nicht umgelagert werden können.

Gewichtigere Argumente lassen sich für einen primären Angriff am Carbonyl-Kohlenstoff anführen. Z. B. bilden sich aus halogenfreien Aldehyden (und Ketonen) mit tertiären Phosphinen in Gegenwart elektrophiler Agentien unter Verknüpfung über den Carbonyl-

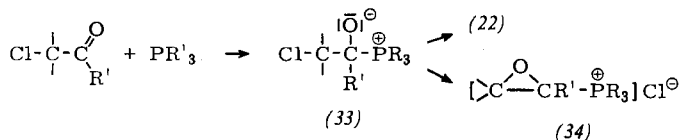
[32] Zusammenfassung siehe *F. W. Lichtenthaler*, *Chem. Reviews* 61, 607 (1961).

[33] *F. Cramer*, *Angew. Chem.* 72, 236 (1960).

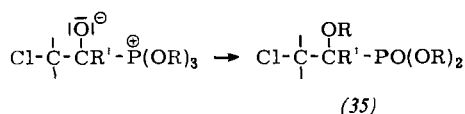
Kohlenstoff Phosphoniumsalze wie (31) und (32) [34, 35].



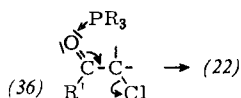
Aus Halogenketonen (-aldehyden) und Phosphinen oder Phosphiten könnten daher durchaus Addukte wie (33) entstehen, die dann durch synchrone Umgruppierung in das Enolphosphoniumsalz (22) übergehen.



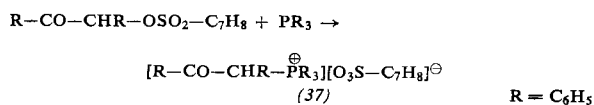
Gegen einen Mechanismus dieser Art kann eingewendet werden, daß aus Verbindungen der Struktur (33) mindestens zum Teil auch Epoxyde (34), oder im Fall der Phosphite auch α -Alkoxyphosphonate (35) entstehen sollten.



Andere Autoren lassen daher die Annahme einer primären Adduktbildung fallen und postulieren einen direkten Angriff am Carbonyl-Sauerstoff, der nach (36) unter Elektronenverschiebung zum gleichzeitigen Austritt des Halogen-Anions führen soll.

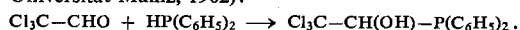


Modell eines solchen Prozesses wären die bekannten $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen der Allyl-Verbindungen. Bei der Übertragung der dort entwickelten Vorstellungen auf α -Halogen-carbonyl-Verbindungen muß aber der Angriff des nucleophilen Reagens an einem Ort hoher Elektronendichte angenommen werden. Die Analogie scheint daher fragwürdig. Ferner kann eingewendet werden, daß $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen nicht nur mit Halogeniden, sondern auch – besonders leicht – mit den Tosylaten ablaufen könnten. Auch aus den Tosylaten der α -Hydroxyketone sollten daher „Perkow-Ester“ oder Enolphosphoniumsalze entstehen. Aus dem Tosylat des Benzoin aber bildet sich mit Triphenylphosphin das Ketophosphoniumsalz (37) [11], während aus Desoxybenzoinylchlorid hauptsächlich Enolphosphoniumsalz entsteht.

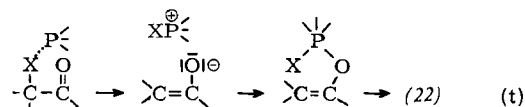


[34] Siehe z.B. H. Hoffmann, Angew. Chem. 72, 77 (1960).

[35] Zu erwähnen ist auch die Bildung eines Hydroxyphosphins aus Diphenylphosphin und Chloral (H. Diehr, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1962):

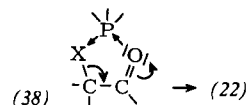


Den Mechanismus der Enolphosphoniumsalz-Bildung kann man zwangloser deuten, wenn man bedenkt, daß auch in den α -Halogen-carbonyl-Verbindungen das Halogen unter dem Einfluß einer stark elektronenziehenden Gruppe steht. Diese erleichtert ohne Zweifel einen Angriff des Phosphins am Halogen. Die Ablösung des Halogens ist dann ganz analog der Ablösung eines Protons mit Basen [siehe Gl. (t)].

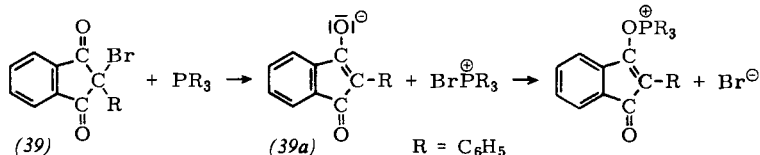


Ein Mechanismus nach Gl. (t) erlaubt vor allem auch, die beobachtete Konstitutionsabhängigkeit des Verhältnisses Enolphosphoniumsalz zu Ketophosphoniumsalz zu deuten: Es wird um so mehr Enolphosphoniumsalz gebildet, je stärker positiviert das Halogen ist und je stabiler das Enolat-Ion ist. So entsteht z.B. aus Phenacylchlorid mit Triphenylphosphin nur Ketophosphoniumsalz, aus Desoxybenzoinylchlorid ein Gemisch von Keto- und Enolphosphoniumsalz und aus Dichlor-desoxybenzoin nur Enolphosphoniumsalz (weitere Beispiele siehe Tab. 1).

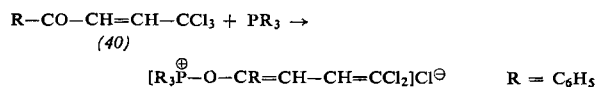
Nimmt man einen primären Angriff des Phosphins am Halogen an, dann erhebt sich die zusätzliche Frage, ob das Ablösen des Halogens und das Schließen der O–P-Bindung stufenweise – wie in Gl. (t) – oder synchron geschehen.



Ein synchroner Ablauf nach (38) setzt eine enge Nachbarschaft zwischen Carbonylgruppe und Halogen voraus. Es zeigte sich aber, daß Enolphosphoniumsalze auch aus solchen cyclischen Ketonen gebildet werden können, bei denen eine coplanare Einstellung von Kohlenstoff-Halogen-Bindung und Carbonylgruppe nicht mehr ohne weiteres möglich ist. Als Beispiele seien 2- α -Bromcholestanon [29, 3] und Brom-phenyl-indandion [11] angeführt. Beim Brom-phenyl-indandion (39) spricht auch das kurzzeitige Auftreten der für das Enolat-Ion (39a) charakteristischen tiefroten Farbe für einen Stufenmechanismus:

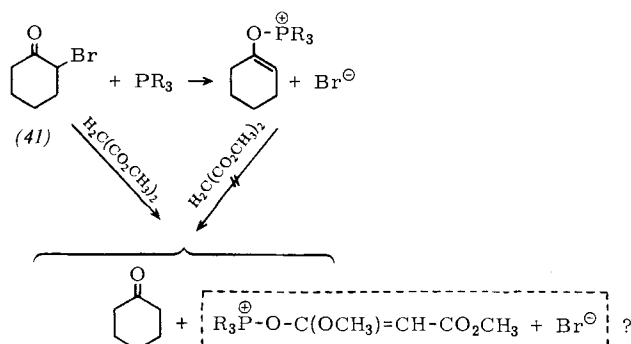


Sehr unwahrscheinlich ist ein synchroner Ablauf auch bei vinylogenen Halogenketonen wie (40), das mit Triphenylphosphin ein Enolphosphoniumsalz bildet [11].

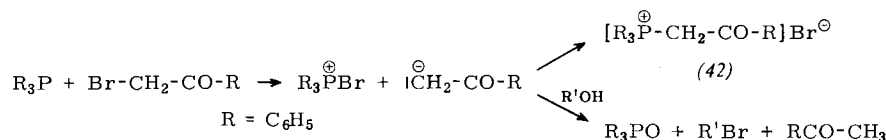


Ein sehr wichtiges Argument für das intermediäre Auftreten eines Ionenpaares ist die Beobachtung von Boro-

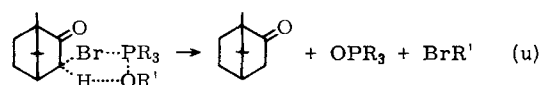
witz und Virkhaus [36], daß sich aus 2-Bromcyclohexanon (41) und Triphenylphosphin kein Enolphosphoniumsalz bildet, wenn man in Gegenwart von Malonester umsetzt. Malonester ist acid genug, um das Carbeniat-Ion zu protonieren, ist aber nicht in der Lage, einmal gebildetes Enolphosphoniumsalz zu zersetzen.



Dagegen kann allerdings eingewendet werden, daß in Gegenwart acider Verbindungen α -Halogenketone nach einem ähnlichen „push-pull“-Mechanismus enthalogeniert werden könnten wie α -Halogenphosphinoxyde. Unabhängig hiervon ist man aber sicher berechtigt anzunehmen, daß ein synchroner Ablauf zum mindesten nicht in jedem Fall auftreten muß. Wenn aber ein Ionenpaar aus Enolat-(Carbeniat-)Ion und Halogenophosphonium-Kation auftritt, dann besteht die Möglichkeit, daß bei der Assoziation nicht nur Enolphosphoniumsalze, sondern auch Ketophosphoniumsalze nach zweiter Art gebildet werden. Dieser Bildungsmechanismus kann für solche Ketophosphoniumsalze diskutiert werden, die nur in Abwesenheit solvolysierender Agentien entstehen. So wird u. a. aus Triphenylphosphin und Phenacylbromid nur in inerten Lösungsmitteln ein Phenacylphosphoniumsalz (42) gebildet, in Gegenwart von Alkohol tritt Enthalogenierung ein [36]:



Allerdings darf bei schwacher Positivierung des Halogens die Möglichkeit eines aktiven Eingreifens des Alkohols nicht außer acht gelassen werden. So wird α -Bromcampher durch Phenyl-diäthylphosphin in Alkohol nach Gleichung (u) glatt enthalogeniert, während in Acetonitril unter vergleichbaren Bedingungen keine Reaktion erfolgt [11].

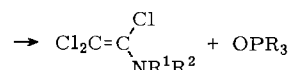
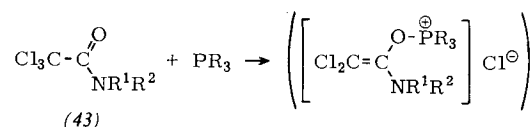


Mit einer Bildung der Ketophosphoniumsalze nach einem S_N2 -Mechanismus erster Art kann man jedenfalls dann rechnen, wenn die Enthalogenierung durch Alkohol nicht wesentlich begünstigt wird. Dies ist z. B. bei der Umsetzung von Desoxybenzoinylchlorid mit Phenyl-diäthylphosphin der Fall: In Äthanol und Benzol sowie Gemischen beider Lösungsmittel beträgt das Verhältnis Ketophosphoniumsalz zu Enolphosphoniumsalz (oder Enthalogenierungsprodukten) ziemlich konstant 4:1.

[36] I. J. Borowitz u. R. Virkhaus, J. Amer. chem. Soc. 85, 2184 (1963).

3. α -Halogencarbonsäureamide und α -Halogencarbonsäureester

Den gleichen Einflüssen wie in den α -Halogenketonen unterliegt das Halogen in etwas geringerem Maße in den Derivaten der α -Halogencarbonsäuren. Eingehender untersucht wurden in den umfassenden Arbeiten *Speziale* [37, 38] die α -Chlorcarbonsäureamide. *Speziale* fand, daß sich hier einem der Enolphosphoniumsalz-Bildung analogen Primärschritt ein sekundärer Austausch des Phosphinoxy-Restes durch Chlor anschließt. Man erhält daher aus N-disubstituierten Trichloramiden (43a) mit tertiären Phosphinen halogenierte Enamine (44a). Aus N-mono- oder N-unsubstituierten Amiden werden über analoge Primärstufen Imidchloride (45) bzw. Nitrile (46) gebildet:



(44a): $R^1 = R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$

(44b): $R^1 = \text{H}; R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$

(44c): $R^1 = R^2 = \text{H}$

(44b) $\rightarrow \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CCl}=\text{NR}^2$ (45)

(44c) $\rightarrow \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CN}$ (46)

Auch die Halogencarbonsäureamide zeigen eine sehr deutliche Strukturabhängigkeit der Reaktivität. Ary-

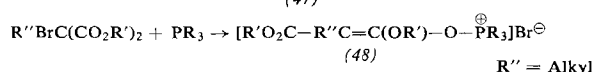
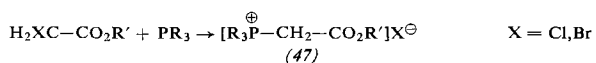
lierung am Stickstoff oder am α -Kohlenstoff steigert die Reaktionsfähigkeit, da in beiden Fällen die Bildung einer Carbeniatform begünstigt wird: bei C-Arylierung durch direkte Wechselwirkung des Arylrestes mit den Carbeniat-Elektronen, bei N-Arylierung durch Herabsetzung des Donatorcharakters der Aminogruppe. Es liefern daher auch die arylierten Dichloramide noch gute Ausbeuten an Enaminen, während andere Dichloramide nur träge oder unter C-Phosphoniumsalz-Bildung reagieren. Interessanterweise ist auch das N,N-Diäthyl-dichlorfluoracetamid wenig reaktionsfähig. Dies entspricht der von *Hine* [39] gefundenen geringeren Carbeniat-Stabilisierung durch Fluor.

Die Enolphosphoniumsalz-Bildung nimmt mit steigender Positivierung des Halogens auch bei den α -Halogen-carbonestern deutlich zu; Chlor- und Bromessigester bilden C-Phosphoniumsalze (47) [40], Brommalonester hingegen enol-artige Quasi-Phosphoniumsalze (48) [9, 30].

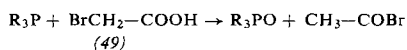
[37] A. J. *Speziale* u. R. C. *Freeman*, J. Amer. chem. Soc. 82, 903 (1960).

[38] A. J. *Speziale* u. L. R. *Smith*, J. Amer. chem. Soc. 84, 1868 (1962).

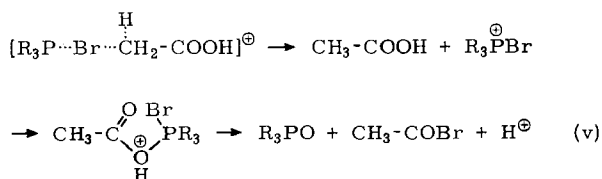
[39] J. *Hine*, M. W. *Burske*, M. *Hine* u. P. B. *Langford*, J. Amer. chem. Soc. 79, 1406 (1957).



Über das Verhalten der freien α -Halogen-carbonsäuren geben bisher nur wenige Versuche Aufschluß: Chlor-essigsäure bildet mit Triphenylphosphin ein Phosphoniumsalz [40], Bromessigsäure (49) hingegen Acetyl-bromid und Phosphinoxyd [41].



Vermutlich findet bei (49) – ähnlich wie bei α -Halogen-phosphinoxyden – eine protonen-induzierte Enthalo-genierung gemäß Gleichung (v) statt.



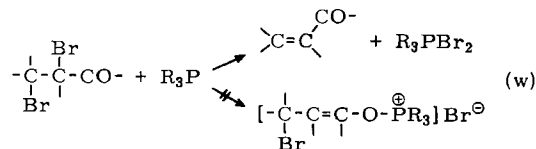
4. Mit α,β -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen

Daß die Entfernung α -ständigen Halogens durch Phosphin nicht unbedingt zur Phosphoniumsalz-Bildung führen muß, zeigen die α,β -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen. Auch hier löst das Phosphin primär das α -

[40] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 293, 193 (1896).

[41] D. B. Denney u. L. C. Smith, J. org. Chemistry 27, 3404 (1962); Chem. and Ind. 1961, 290; G. Aksnes, Acta chem. scand. 15, 438 (1961).

ständige Halogen als Kation ab. Dieser Prozeß ist aber – genau wie die Ablösung des α -Protons durch Basen – von einem synchronen Austritt des β -Halogens begleitet. Aus Benzal-acetophenon-dibromid entsteht daher mit Triphenylphosphin kein Enolphosphoniumsalz, sondern Benzalacetophenon und Triphenylphosphin-dibromid. Ganz analog wird meso-Dibrombernsteinsäure durch Triphenylphosphin zu Fumarsäure enthalogeniert [siehe Gl. (w)] [30].



Die Abspaltung des Halogens sollte, wenn die dargelegte Auffassung richtig ist, eine stereospezifische trans-Eliminierung sein [42]. Da aber bisher nur aus erythro-Verbindungen trans-substituierte Äthylene erhalten wurden, aber keine Beispiele für die Bildung von cis-Verbindungen aus threo-Bromiden vorliegen, steht der endgültige Beweis noch aus.

Für die Förderung unserer in dieser Zusammenfassung zitierten Experimentalarbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 4. Juni 1964 [A 397]

[42] A. J. Speziale u. C. C. Tung, J. org. Chemistry 28, 1353, 1521 (1963).

[43] S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266.

[44] A. J. Speziale u. R. D. Partos, J. Amer. chem. Soc. 85, 3312 (1963).

ZUSCHRIFTEN

Synthese von Tris-pentafluorphenylarsin, -stibin und -phosphin sowie von Trimethyl-pentafluorphenylsilan

Von Dipl.-Chem. M. Fild, Prof. Dr. O. Glemser und cand. chem. G. Christoph

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Zu dem durch Umsetzung von Pentafluorbrombenzol mit Magnesium in Äther hergestellten Pentafluorphenyl-magnesiumbromid [1] wird bei -10 bis -20°C unter kräftigem Rühren die entsprechende Menge von AsCl_3 , SbCl_3 , PCl_3 oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ getropft. Anschließend läßt man die Lösung innerhalb vier Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere zwei Stunden. Dann wird die Mischung auf etwa 0°C abgekühlt, mit Eiswasser versetzt und 3 N HCl bis zur sauren Reaktion zugegeben. Nachdem die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert worden ist, wird der Rückstand aus Methanol oder Petroläther umkristallisiert. Die Produkte wurden durch Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektren identifiziert.

Tris-pentafluorphenylarsin $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: farblose Blättchen, $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$ (Ausbeute 39 %). IR-Spektrum [2]: 6,08 (s);

6,58 (ss); 6,73 (ss); 7,2 (s); 7,75 (s); 9,22 (ss); 10,25 (ss) μ . Tris-pentafluorphenylstibin $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: farblose Nadeln, $\text{Fp} = 74^\circ\text{C}$ (Ausbeute 32 %). IR-Spektrum: 6,08 (s); 6,58 (ss); 6,76 (ss); 7,23 (s); 7,78 (s); 9,2 (ss); 10,31 (ss) μ .

Die Reaktion mit PCl_3 führt nicht zum $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PS}$, sondern zu der bereits bekannten Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ [3] (Ausbeute 25 %). Während die Phosphor- und Arsenverbindung gegen Wasser, Natronlauge und Methanol stabil sind, hydrolysiert $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ langsam unter Verlust der Pentafluorphenylgruppen. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität dieser perfluorierten Verbindungen.

Aus Trimethylchlorsilan erhält man Trimethylpentafluorphenylsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$, eine farblose Flüssigkeit, $\text{Kp} = 60^\circ\text{C}/14$ Torr (Ausbeute 42 %). IR-Spektrum 6,1 (s); 6,61 (ss); 6,82 (ss); 7,96 (ss); 9,21 (ss); 10,31 (ss); 11,8 (ss); 12,31 (ss) μ . Analoge Versuche mit Dimethyldichlor- und Methyl-trichlorsilan lieferten polymere Produkte.

Eingegangen am 12. Oktober 1964 [Z 840]

[1] E. Nield, R. Stephens u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1959, 166.

[2] Leitz 072, s = stark, ss = sehr stark.

[3] L. A. Wall, R. E. Donadio u. W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. 82, 4846 (1960).