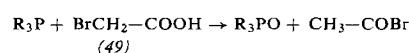
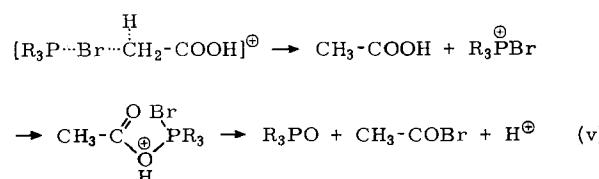


Über das Verhalten der freien  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren geben bisher nur wenige Versuche Aufschluß: Chloressigsäure bildet mit Triphenylphosphin ein Phosphoniumsalz [40], Bromessigsäure (49) hingegen Acetyl-bromid und Phosphinoxyd [41].



Vermutlich findet bei (49) – ähnlich wie bei  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren – eine protonen-induzierte Enthalogenierung gemäß Gleichung (v) statt.



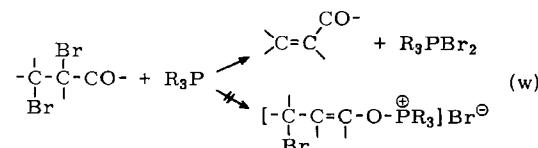
#### 4. Mit $\alpha,\beta$ -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen

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

[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  $\alpha$ -Protons durch Basen – von einem synchronen Austritt des  $\beta$ -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  $-20^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren die entsprechende Menge von  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $PSiCl_3$  oder  $(CH_3)_3SiCl$  getropft. Anschließend läßt man die Lösung innerhalb vier Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch weitere zwei Stunden. Dann wird die Mischung auf etwa  $0^\circ\text{C}$  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  $As(C_6F_5)_3$ : farblose Blättchen,  $Fp = 106^\circ\text{C}$  (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)  $\mu$ . Tris-pentafluorphenylstibin  $Sb(C_6F_5)_3$ : farblose Nadeln,  $Fp = 74^\circ\text{C}$  (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)  $\mu$ .

Die Reaktion mit  $PSiCl_3$  führt nicht zum  $(C_6F_5)_3PS$ , sondern zu der bereits bekannten Verbindung  $(C_6F_5)_3P$  [3] (Ausbeute 25%). Während die Phosphor- und Arsenverbindung gegen Wasser, Natronlauge und Methanol stabil sind, hydrolysiert  $Sb(C_6F_5)_3$  langsam unter Verlust der Pentafluorphenylgruppen. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität dieser perfluorierten Verbindungen.

Aus Trimethylchlorsilan erhält man Trimethylpentafluorphenylsilan  $(CH_3)_3SiC_6F_5$ , eine farblose Flüssigkeit,  $K_p = 60^\circ\text{C}/14$  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)  $\mu$ . Analoge Versuche mit Dimethyldichlor- und Methyltrichlorsilan 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).