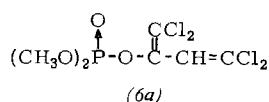
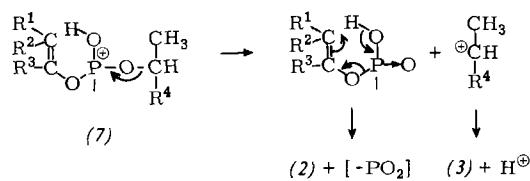


Spaltung der Isopropyl- und sek.-Butylester (5) bei 170 °C lieferte dagegen innerhalb weniger Minuten (2a) in über 70-proz. Ausbeute.



Wahrscheinlich zerfällt das durch Protonierung intermediär gebildete Phosphoniumion (7) über Enol-phosphorsäure und ein Carboniumion in das Keton (2), Meta-phosphat, Olefin (3) und ein Proton:



Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279a]

[*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

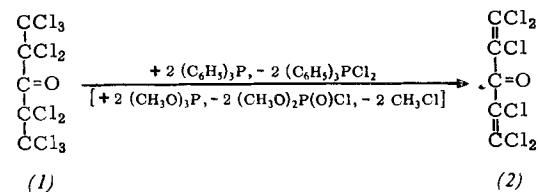
[**] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

Enthalogenierung von Perchlorketonen mit Triphenylphosphin, Trialkyl- und Triarylphosphiten

Von Dr. K. Pilgram [*] und Dr. H. Ohse [**]

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloß Birlinghoven/Siegkreis

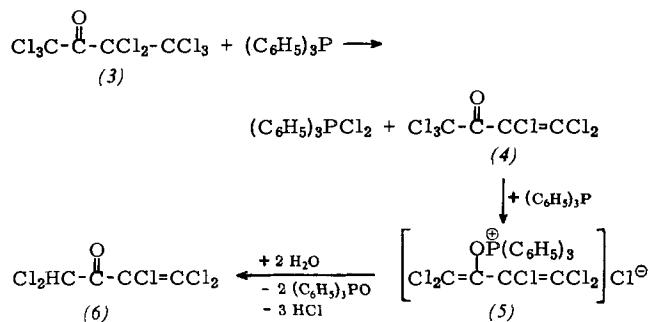
Durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf Perchlorpentan-3-on (1) bei 5 bis 35 °C in Äther ist Perchlor-divinylketon (2) leicht zugänglich (Ausb. = 91,2%, Kp = 69 °C/0,3 Torr, nD²⁰ = 1,5661, d²⁰ = 1,6963; [1]: Kp = 94–95 °C/0,6 Torr, nD¹⁵ = 1,5682). Triphenylphosphindichlorid wird vor der Isolierung von (2) zweckmäßig durch Wasserzugabe in Triphenylphosphinoxid übergeführt. Aus (1) und Trimethylphosphit entsteht neben (2) (Ausb. = 95,3%) auch Phosphorsäure-dimethylester-chlorid (Ausb. 100%). Bei



beiden Enthalogenierungsmethoden tritt als Zwischenstufe eine Verbindung auf, deren Retentionszeit im Gaschromatogramm zwischen der von (1) und (2) liegt; es handelt sich dabei wahrscheinlich um Perchlor-äthyl-vinyl-keton.

Nach den Anschauungen über den Enthalogenierungsmechanismus [2] von α,β-Dibromverbindungen mit Trialkylphosphiten [3,4] und Triphenylphosphin [5] nehmen wir an, daß das Phosphin (Phosphit) primär das zur Carbonylgruppe α-ständige Chloratom als Kation ablöst, gefolgt von dem Austritt eines β-Chloratoms als Anion.

Perchlorbutanon (3) reagiert in ätherischer Triphenylphosphin-Lösung ebenfalls glatt und liefert nach Wasserzugabe 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6) (Ausb. = 82,1%, Kp = 89 °C/9 Torr, nD²⁰ = 1,5440, d²⁰ = 1,6628; [6]: Kp = 99 bis 100 °C, nD²⁰ = 1,5442). Im ersten Schritt wird Perchlor-methylvinyl-keton (4) gebildet. Ein zweites Mol Triphenylphosphin bildet mit (4) ein Enolphosphoniumsalz (5), welches außerordentlich solvolysempfindlich ist und mit Wasser zu 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6), Triphenylphosphinoxid und



HCl zerfällt. (4) ist mit einem auf anderem Wege leicht zugänglichen Präparat identisch. Trialkylphosphite reagieren mit (3) in erster Stufe analog zu (4), Alkylchlorid und Phosphorsäure-dialkylester-chlorid. Mit einem zweiten Mol Trialkylphosphit tritt Perkow-Reaktion ein.

Triphenylphosphit setzt sich mit (3) bei Raumtemperatur glatt zu Triphenoxyphosphordichlorid und (4) (Ausb. = 96,3%, Kp = 44 °C/0,2 Torr, nD²⁰ = 1,5319) um. Ein Triphenylphosphit-Überschuß bleibt ohne Einfluß, so daß man (4) aus der im Ölbad erwärmten Mischung kontinuierlich abdestillieren kann.

Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279b]

[*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

[**] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

[1] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 1726 (1956).

[2] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 737 (1964).

[3] V. S. Abramov u. S. Pall, Chem. Abstr. 52, 9949 (1958).

[4] S. Dershowitz u. S. Proskauer, J. org. Chemistry 26, 3595 (1961).

[5] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Tetrahedron Letters 13, 583 (1962).

[6] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 906 (1956).

Über eine neuartige Umlagerung in der Liginchemie

Von Dr. H. Nimz

Organisch-Chemisches Institut der Universität und Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Nach gegenwärtigen Vorstellungen besteht das Lignin aus Phenylpropan-Bausteinen, die durch C–C- und C–O-Bindungen miteinander verknüpft sind. Zu den wichtigsten Bindungstypen gehören Glycerin-β-aryläther-Bindungen und Phenylcumaran-Einheiten.

Bei Modellversuchen zum Ligninabbau haben wir eine bisher nicht bekannte Umlagerung zwischen diesen beiden Bindungstypen gefunden: Wird der Guajacylglycerin-β-dihydroconiferyläther (1) (300 mg) mit Wasser (70 ml) im zugeschmolzenen Rohr unter Stickstoff 7 Tage auf 100 °C erhitzt, so bilden sich das Phenylcumaran (3) [1] (32%) und Dihydroconiferylalkohol (4) (41%). Als Nebenprodukte lassen sich chromatographisch zwei höhermolekulare Phenoole nachweisen, deren Strukturen noch nicht bestimmt wurden. Das Verhältnis der Ausbeuten von (3) und (4) steigt mit der Verdünnung des Ausgangsmaterials an. Ein entsprechendes Ergebnis erhält man, wenn man Guajacylglycerin-β-coniferyläther [Verbindung (1), aber mit ungesättigter Seitenkette] mit Wasser erhitzt. Dagegen wird der Methyläther (2) unter gleichen Bedingungen nicht verändert.

Die Umlagerung von (1) in (3) ist bisher nur unter den beschriebenen Bedingungen beobachtet worden. Beim Erhitzen mit 2 N NaOH ergibt (1) unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd einen Styryläther [2,3]. Auch mit heißer, ver-