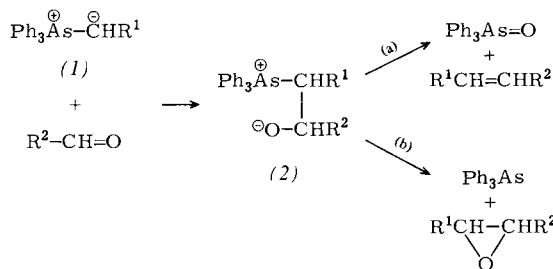


- [7] a) (7): $K_p = 32^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$; $\nu_{\text{PH}} = 2275 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 121.9$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 216.6 \text{ Hz}$. – b) (8): $F_p = 21^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3220 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{PH}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 35.8$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 539.6 \text{ Hz}$. – c) (9): $F_p = 24^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3210 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{PH}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 9.5$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 525.9 \text{ Hz}$.
- [8] Aufgrund der Thermolabilität des Trimethylsilylamins konnten nur die Zerfallsprodukte identifiziert werden; vgl. hierzu: N. Wiberg, W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).
- [9] E. Niecke, C. Ellinghausen, G. Ringel, unveröffentlicht.

Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen – Einfluß der Substituenten am Arsenatom^[1]

Von Ian Gosney, Terence J. Lillie und Douglas Lloyd^[*]

Während die Wittig-Reaktion von Phosphonium-yliden zu Alkenen und die von Sulfonium-yliden zu Epoxiden führt, kann man aus Arsoniumyliden (1) den einen oder den anderen Verbindungstyp oder ein Gemisch aus beiden erhalten^[2] (siehe Schema 1). Das Produktverhältnis hängt von der Natur des Restes R¹ in (1) ab: Stark stabilisierte Arsonium-ylide [R¹ = —C(O)R] ergeben Alkene^[3], weniger stabilisierte (R¹ = H, CH₃, C₆H₅) führen fast ausschließlich zu Epoxiden^[4].



Schema 1. Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen.

Wir zeigen hier erstmalig, daß auch die Struktur der Arsoniumgruppe den Reaktionsverlauf beeinflußt, allerdings in einer Weise, die keinen Zusammenhang mit der Stabilität der Arsonium-ylide erkennen läßt.

Tabelle 1. Produkte der Umsetzung von (3a) bis (3j) mit Benzaldehyd und n-Butyllithium in Tetrahydrofuran.

X	Y	X ₂ YAs [⊕] —CH ₂ Ph Br [⊖] [a] (3)	Ausbeute [b] cis + trans-Stilbenoxid [c] [%]	cis + trans-Stilben [c] [%]
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79	7
(b)	p-CH ₃ O ₆ H ₄	p-CH ₃ O ₆ H ₄	66	10
(c)	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	65	11
(d)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	57	15
(e)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	p-CH ₃ O ₆ H ₄	33	12
(f)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	24	25
(g)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	47	27
(h)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	13	62
(i)	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	18	70
(j)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	87

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren.

[b] Gaschromatographisch bestimmt.

[c] Die trans-Verbindungen überwogen; der Gehalt an cis-Verbindung betrug jeweils nur etwa 1 %.

[*] Dr. I. Gosney, Dr. T. J. Lillie
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Scotland)
Dr. D. Lloyd
Department of Chemistry, University of St. Andrews
Purdie Building, St. Andrews, Fife KY16 9ST (Scotland)

Wir haben die Reaktionen von Verbindungen des Typs (3) mit Benzaldehyd in Tetrahydrofuran untersucht und dabei n-Butyllithium verwendet, um die Ylide zu erzeugen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Man sieht, daß elektronenspendende Substituenten am Arsenatom die Alken-Bildung [Reaktion (a) im Schema 1] begünstigen. Die beiden Extreme sind die Reaktionen von (3j), die fast ausschließlich zum Stilben führt, und von (3a), aus dem man überwiegend Stylenoxid erhält.

Der Reaktionsverlauf wird also nicht nur durch die Natur der Carbanion-Gruppe bestimmt, sondern auch durch den elektronischen Charakter der Substituenten am Arsenatom. Die relative Stärke der beiden Einflüsse läßt sich noch nicht abschätzen.

Wir vermuten, daß die Richtung der heterolytischen Spaltung der As—C-Bindung in (2) über die Art des Produktes entscheidet: Fällt die Bindungselektronen dem Kohlenstoffatom zu, so bildet sich ein Alken, anderenfalls ein Epoxid. Demnach sollten elektronenspendende Substituenten am Arsen das Verhältnis von Alken zu Epoxid erhöhen. Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Resultate stützen diese Auffassung.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.0 mmol (3) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man 0.70 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan, röhrt das Gemisch unter Stickstoff bei Raumtemperatur und versetzt die entstehende tieffarbige Lösung mit 1.0 mmol Benzaldehyd, woraufhin eine rasche Entfärbung auftritt^[5]. Man läßt 24 Stunden stehen, füllt mit Chloroform auf 50 ml auf und analysiert die Lösung gaschromatographisch (2% 20 M-Carbowax-Säule; 180°C) mit α-Methylstilben als Standard. Die Produkte wurden durch Eindringen der Lösung im Vakuum und Chromatographie an SiO₂ isoliert.

Eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 728]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 7516-59-8 / (3b): 36260-15-0 / (3c): 62882-52-4 / (3d): 62882-53-5 / (3e): 62882-54-6 / (3f): 62882-55-7 / (3g): 62882-56-8 / (3h): 2629-42-7 / (3i): 62882-57-9 / (3j): 62882-58-0 / cis-Stylenoxid: 1689-71-0 / trans-Stylenoxid: 1439-07-2 / cis-Stilben: 645-49-8 / trans-Stilben: 103-30-0 / Benzaldehyd: 100-52-7.

[1] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

[2] A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966.

[3] A. W. Johnson, H. Schubert, J. Org. Chem. 35, 2678 (1970); N. A. Nesmeyanov, V. V. Praedina, O. A. Reutov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1965, 1474.

[4] S. Trippett, M. A. Walker, J. Chem. Soc. C 1971, 1114; I. Gosney, D. Lloyd, Tetrahedron 29, 1697 (1973).

[5] Die Verbindungen (3g) bis (3j) wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Regiospezifische Synthese von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols

Von Guy Félix, Jacques Dunoguès, Françoise Pisciotti und Raymond Calas^[*]

Das zur Herstellung aromatischer Iod-Verbindungen meist angewendete Verfahren besteht in der Substitution einer Nitrogruppe (über Amino- und Diazo-Verbindungen als Zwischenstufen) durch ein Iod-Atom. Dieses Verfahren ist schon

[*] Dr. G. Félix, Dr. J. Dunoguès, Dr. F. Pisciotti, Prof. R. Calas [+] Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

für die Monoiodierung nicht immer bequem; für die Polyiodierung ist es problematisch, denn hier erfordert es viele Schritte sowie Ausgangsstoffe, die oft nur schwierig zu erhalten sind. Andererseits ist bekannt, daß sich in Aryl(trimethyl)silanen die Me_3Si -Gruppe mit Iod^[1] oder Iodchlorid^[2] durch Iod ersetzen läßt, und wir haben kürzlich über Verfahren zur Herstellung polysilylierter aromatischer Verbindungen berichtet^[3].

Wir beschreiben hier die regiospezifische Bildung von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols aus den entsprechenden im Handel erhältlichen Chlorverbindungen über die Trimethylsilyl-Derivate als Zwischenstufen. Diese Synthesen verlaufen rasch und mit hohen Ausbeuten und sind leicht auszuführen.

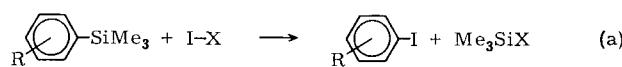
Drei Reagenzien wurden verwendet:

I_2 (Verfahren A)

ICl (Verfahren B)

IBr (Verfahren C).

Die Reaktionen folgen den Gleichungen (a) und (b). Ergebnisse enthält Tabelle 1.

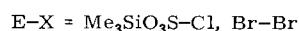
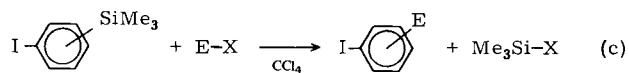


Die Ausbeuten liegen bei oder über 80 %, einerlei ob die Trimethylsilyl-Gruppen teilweise oder gänzlich gegen Iod ausgetauscht werden. Nahezu quantitative Ausbeuten erhält man nach Verfahren B.

Orientierend wirkende Substituenten haben kaum einen Einfluß auf das Reaktionsergebnis. Beispielsweise erhält man *o*-, *m*- und *p*-Iodtoluol mit vergleichbaren Ausbeuten, und die Ausbeuten an *o*- und *p*-Iodbenzolsulfinsäure sind nur wenig kleiner als die Ausbeute des *m*-Derivates.

Auch gemischte Dihalogenbenzole sind leicht zu synthetisieren, selbst wenn die Halogenatome *m*-ständig sind.

Die beiden Beispiele am Schluß der Tabelle 1 zeigen, daß die Me_3Si -Gruppe in Iod(trimethylsilyl)benzolen gemäß Gleichung (c) auch durch Elektrophile ersetzt werden kann.



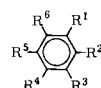
Arbeitsvorschriften

Arylsilane erhält man mit hohen Ausbeuten aus Chlorarenen mit Hilfe der Grignard-Reaktion in Tetrahydrofuran (alle Monosilyl-Verbindungen wurden auf diese Weise synthetisiert). Polysilyl-Derivate gewinnt man aus Chlorarenen mit $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg/HMPt}$ ^[3] als Silylierungsmittel. Direkt aus Benzol kann das 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol dargestellt werden^[4]. Als Sulfonierungsreagens in Reaktion (c) verwendeten wir $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ ^[5] unter den bereits beschriebenen Bedingungen^[3a, b]. Bei der Bromierung nach Gleichung (c) verwendeten wir gleichfalls ein schon bekanntes Verfahren^[6].

Synthese von *m*-Iodtoluol (Verfahren A): Ein Gemisch aus 16.4 g (0.05 mol) Trimethyl-(*m*-tolyl)silan, 25.4 g (0.05 mol) Iod und 100 mg Aluminium wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 100 ml Ether auf, wäscht mit 50 ml einer 0.3 M wäßrigen Natrium-thiosulfat-Lösung und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man *m*-Iodtoluol ab. Ausbeute: 19.6 g (90 %), $K_p = 95$ bis $97^\circ\text{C}/25$ Torr.

Synthese von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (Verfahren B): Zu einer Lösung von 1.85 g ($0.5 \cdot 10^{-2}$ mol) 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol^[3b] in 50 ml CCl_4 gibt man langsam 3.25 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) ICl , läßt $\frac{1}{2}$ Stunde bei Raumtemperatur stehen und erhitzt dann 1 Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen läßt sich 1,2,4,5-Tetraiodbenzol abfiltrieren. Es wird aus Benzol umkristallisiert und bildet weiße Nadeln vom $F_p = 253^\circ\text{C}$. Ausbeute: 2.7 g (95 %).

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.



R^1	R^2	Ausgangsverbindung	R^3	R^4	R^5	R^6	Produkt [a]	Ausb. [%] (Verfahren)	K_p [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$] (F_p [$^\circ\text{C}$])
CH_3	Me_3Si	H	H	H	H	H	$\text{R}^2 = \text{I}$	87 (A), 96 (B)	97–100/25
CH_3	H	Me_3Si	H	H	H	H	$\text{R}^3 = \text{I}$	90 (A), 96 (B)	95–97/25
CH_3	H	H	Me_3Si	H	H	H	$\text{R}^4 = \text{I}$	93 (A), 97 (B)	98–100/25 (35.5)
Me_3Si	Me_3Si	H	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{I}$	87 (A), 96 (B)	A: 158–160/25, B: 171–176/30
Me_3Si	H	Me_3Si	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{I}$	85 (A), 95 (B)	A: 155/25 (39) B: 170–172/30 (39.5)
Me_3Si	H	H	Me_3Si	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{I}$	90 (A), 97 (B)	A: 155/25 (130) B: 170–172/30 (129)
Me_3Si	Me_3Si	H	Me_3Si	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{I}$	95 (B)	(91.5)
Me_3Si	Me_3Si	H	Me_3Si	Me_3Si	H	H	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{I}$	95 (B)	(253)
Me_3Si	Cl	H	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	92 (B)	130/30
Me_3Si	H	Cl	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	90 (B)	125–127/30
Me_3Si	H	H	Cl	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	94 (B)	125/30
Me_3Si	Me_3Si	H	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	81 (C)	154–158/30
Me_3Si	H	Me_3Si	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	85 (C)	146–150/30
Me_3Si	H	H	Me_3Si	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{I}$	82 (C)	146–150/30 (112–115)
$\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{S}$	Me_3Si	H	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{SO}_3\text{Na}, \text{R}^2 = \text{I}$	85 (B)	
$\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{S}$	H	Me_3Si	H	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{SO}_3\text{Na}, \text{R}_3 = \text{I}$	93 (B)	
$\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{S}$	H	H	Me_3Si	H	H	H	$\text{R}^1 = \text{SO}_3\text{Na}, \text{R}^4 = \text{I}$	89 (B)	
Reaktion (c), $\text{E-X} = \text{Me}_3\text{SiO}_3\text{S-Cl}$							80		
E-X = Br-Br							80	$\text{o}: 104–105/30$	
								m, p: 96–97/30	

[a] Genannt sind nur die Substituenten, mit denen sich das Produkt vom Ausgangsmaterial unterscheidet.

Synthese von *m*-Iodphenyl(trimethyl)silan: Bei 0°C tropft man eine Lösung von 11.4 g (0.055 mol) IBr in 30 ml CCl₄ langsam zu einer Lösung von 11.1 g (0.05 mol) *m*-Bis(trimethylsilyl)benzol in 80 ml CCl₄ und lässt das Gemisch 1 bis 2 Stunden ohne Kühlung stehen. Man destilliert Me₃SiBr und CCl₄ ab, nimmt den Rückstand in Ether auf und arbeitet weiter wie bei Verfahren A. Ausbeute: 11.5 g (85 %).

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 737]

CAS-Registry-Nummern:

Trimethyl(*o*-tolyl)silan: 7450-03-5 / Trimethyl(*m*-tolyl)silan: 3128-44-7 / Trimethyl(*p*-tolyl)silan: 3128-43-6 / 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol: 17151-09-6 / 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol: 2060-89-1 / 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol: 13183-70-5 / 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)benzol: 17864-15-2 / 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol: 17156-61-5 / *o*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 15842-76-9 / *m*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 4405-42-9 / *p*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 10557-71-8 / Trimethylsilyl-*o*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-92-0 / Trimethylsilyl-*m*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-93-1 /

Trimethylsilyl-*p*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 1899-77-0 / Tabelle 1, Produkte von oben nach unten: 615-37-2 / 625-95-6 / 624-31-7 / 615-42-9 / 626-00-6 / 624-38-4 / 615-68-9 / 636-31-7 / 615-41-8 / 625-99-0 / 637-87-6 / Na-2-Iodbenzolsulfonat: 62973-69-7 / Na-3-Iodbenzolsulfonat: 51119-76-7 / Na-4-Iodbenzolsulfonat: 22067-89-6 / I₂: 7553-56-2 / ICl: 7190-99-0 / IBr: 7789-33-5 / Me₃SiO₃S—Cl: 4353-77-9 / Br₂: 7726-95-6.

- [1] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 433 (1948); C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1949, 2755; 1969, 3077; C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15.
- [2] L. M. Stock, A. R. Spector, J. Org. Chem. 28, 3272 (1963); W. G. L. Aalbersberg, A. J. Borkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 833.
- [3] a) P. Bourgeois, Thèse d'Etat, Bordeaux 1970; b) P. Bourgeois, R. Calas, J. Organomet. Chem. 84, 16 (1975); c) R. Calas, J. Dunoguès, J. Organomet. Chem. Library 2, 277 (1976).
- [4] J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoïn, J. Organomet. Chem. 43, 127 (1972); M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas, N. Duffaut, ibid. 112, 49 (1976).
- [5] N. Duffaut, R. Calas, J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 512.
- [6] R. A. Benkeser, A. Torkelson, J. Am. Chem. Soc. 76, 1252 (1954).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der Bibliographic Guide for Editors and Authors, erhältlich vom Verlag Chemie.

Über pflanzliche Phenethylamine und Tryptamine sowie verwandte Verbindungen hat T. A. Smith Übersichten zusammengestellt. Diese Verbindungen lassen sich zu chemotaxonomischen Studien verwenden, besitzen jedoch auch praktisches Interesse, da viele von ihnen beträchtliche physiologische Wirkungen auf höhere Tiere ausüben. [Phenethylamine and Related Compounds in Plants. Phytochemistry 16, 9–18 (1977); 183 Zitate. Tryptamine and Related Compounds in Plants. Ibid. 16, 171–175 (1977); 119 Zitate] [Rd 951 –R]

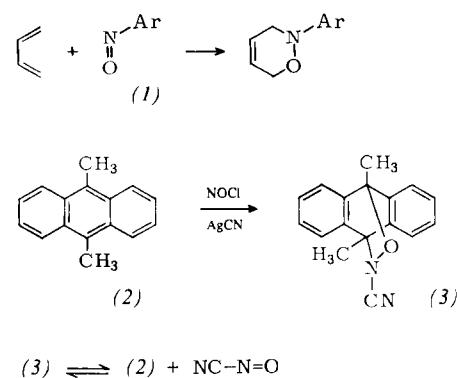
Über Phosphate in der Keramik berichtet A. E. R. Westman in einer umfassenden Übersicht. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Struktur von Phosphaten, Phosphorsäuren und Phosphoroxiden werden die vier wichtigsten Zweistoff- und Dreistoffsysteme besprochen: Na₂O—P₂O₅, CaO—P₂O₅, K₂O—Na₂O—P₂O₅ und CaO—Al₂O₃—P₂O₅, speziell auch die Zusammensetzung der flüssigen Phasen. Den technischen Gläsern und ihren Anwendungen ist breiter Raum gewidmet. Weitere Kapitel befassen sich mit feuerfestem Material, Porzellan, Keramik-Metall-Systemen, Zementen und ähnlichen Stoffen. [Phosphate Ceramics. Top. Phosphorus Chem. 9, 231–405 (1977); 963 Zitate] [Rd 952 –L]

Micellen von ionischen Detergentien in wässriger Lösung bilden das Thema einer Zusammenfassung von L. R. Fisher und D. G. Oakenfull. Die Detergentien lagern sich in konzentrierten Lösungen zu Aggregaten aus 10 bis 100 Molekülen zusammen. Diese Micellen haben die Form abgeflachter Kugeln.

Innen befinden sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten, während die polaren Gruppen nach außen weisen. In dieser Schicht liegen auch die „gebundenen“ Gegenionen; die „ungebundenen“ sind weiter entfernt. Die Detergensmoleküle und ihre Gegenionen stehen im dynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung; die mittlere Verweilzeit eines Moleküls in einer Micelle beträgt 10⁻⁵ s. [Micelles in Aqueous Solution. Chem. Soc. Rev. 1, 25–42 (1977); 89 Zitate]

[Rd 954 –F]

Mit elektrophilen C-Nitrosoverbindungen (1) befasst sich G. W. Kirby in einer Übersicht (Tilden Lecture). Die NO-Verbindungen sind reaktionsfähiger als die entsprechenden NO₂-Verbindungen. Schon länger bekannt sind die Dimerisierung, die



Umlagerung zu Oximen und die Diels-Alder-Reaktion mit Dienen. – Besonders stark elektrophil ist Nitrosylcyanid, das relativ gefahrlos mit (2) abgefangen und aus dem Addukt (3) freigesetzt werden kann. C-Nitrosocarbonylverbindungen lassen sich durch Oxidation von Hydroxamsäuren erzeugen, mit (2) abfangen und aus (3), —COR statt —CN, freisetzen. [Electrophilic C-Nitroso-compounds. Chem. Soc. Rev. 6, 1–24 (1977); 45 Zitate]

[Rd 953 –F]