

Reaktionen von Per(chlor,fluor)ethanen mit Aryloxid- und Alkoxid-Ionen unter chlorophilem Angriff an C–Cl-Bindungen

Von Xing-ya Li*, He-qi Pan, Xi-kui Jiang und Zheng-yun Zhan

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Reaktionen von Nucleophilen mit Per(fluor,halogen)alkanen (Halogen = Iod oder Brom) sind intensiv untersucht worden^[1,2]. Höchstwahrscheinlich werden dabei zuerst die C–I- bzw. C–Br-Bindungen angegriffen. Nucleophile Reaktionen an Per(chlor,fluor)alkanen sind dagegen kaum bekannt^[3–6]; diese Verbindungen werden für inert gehalten^[7]. Für Umsetzungen mit wasserstoffhaltigen Nucleophilen kennen wir nur zwei Beispiele^[5,6]. Sawyer et al.^[6] nehmen an, daß der Abbau von Substraten mit Trichlormethylgruppen durch das Hyperoxid-Ion (O_2^-) durch Elektronentransfer initiiert wird. McBee et al.^[5] verwendeten Phenoxid-Ionen in Butanon; diese Reaktionen werden aber wahrscheinlich eher durch Carbanionen (aus Butanon) als durch Sauerstoff-Nucleophile eingeleitet^[5]. Wir berichten nun über den direkten Angriff von Sauerstoff-Nucleophilen an C–Cl-Bindungen sowie über eine nützliche Methode für die Gewinnung von Aryl- und Alkyl-per(chlor,fluor)ethylethern des Typs **2** aus den Per(chlor,fluor)ethanen **1** (siehe Tabelle 1).

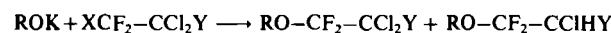


Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion von **1** mit ROK oder ROH/KOH bei Raumtemperatur.

Substrat	Nucleophil	Lösungsmittel	t [h] [a]	2	Ausb. [%] [b]	3
1a $ClCF_2-CCl_2F$	C_6H_5OK	DMSO	1	89 (79)	< 1	
	$C_6H_5CH_2OK$	Diglyme [c]	3	61 (53)	< 1	
	$C_6H_5C(CH_3)_2OK$	Triglyme	1	79 (75)	< 1	
1b CF_3-CCl_3	C_6H_5OK	DMSO	1	90 (78)	< 1	
	$p\text{-CH}_3OC_6H_4OH/KOH$	DMF	30	89 (76)	1	
	$C_6H_5CH_2OK$	Diglyme [c]	3	76	2	
	$C_6H_5C(CH_3)_2OK$	Triglyme	1	41	< 1	
1c $ClCF_2-CCl_3$	C_6H_5OK	DMSO	1	(88)	2	
	$p\text{-CH}_3C_6H_4OH/KOH$	DMF	40	(91)	4	
	$p\text{-NH}_2C_6H_4OH/KOH$	DMF	40	(74)	2.4	
	$p\text{-ClC}_6H_4OH/KOH$	DMF	30	(70)	3.7	
	$C_6H_5CH_2OK$	Triglyme	3	61	2.4	
	$C_6H_5C(CH_3)_2OK$	Triglyme	1	41	< 1	

[a] Nicht optimiert. [b] Bezogen auf ROK, durch GC bestimmt; in Klammern isolierte Ausbeute. [c] Enthält $2 \cdot 10^{-3} M$ Dibenzo[18]kronen-6.

Die Verbindungen **1** reagieren mit Kaliumalkoxiden und -phenoxiden ROK bei Raumtemperatur oder darunter spontan zu den Ethern **2**; die Ausbeuten sind mäßig bis gut. Die sorgfältig gereinigten und getrockneten Edukte werden im Molverhältnis 2:1 bis 3:1 umgesetzt. Durch Destillation nach Aufarbeitung können die Produkte **2** in hoher Reinheit erhalten werden. Kleine Anteile wasserstoffhaltiger Produkte **3** entstehen in jedem Fall^[8]. Die Reaktion kann in vielen aprotischen Lösungsmitteln stattfinden, die jedoch Geschwindigkeit und Ausbeute stark beeinflussen. Beschleunigend wirken meistens polare aprotische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) und Hexamethylphosphorsäuretria-

mid (HMPA), die bei Aryloxiden auch zu höheren Ausbeuten an **2** führen. Bei Alkoxiden werden dagegen bessere Ausbeuten in schwach polaren Solventien wie Diglyme und Triglyme erhalten. Wenn ROH/KOH anstelle von ROK verwendet wird, verzögert sich die Reaktion drastisch, doch ist in einigen Fällen die Ausbeute trotzdem gut. Wasser und andere protonenabgebende Spezies stören, während Licht, Sauerstoff und Dinitrobenzol anscheinend keinen Einfluß haben.

In allen Fällen sind die Aryloxy- und Alkoxygruppen an die CF_2 -Gruppe gebunden. Da ein direkter S_N2 -Angriff von RO^- auf ein Kohlenstoffatom in einer CF_2-X -Gruppe ($X = Cl, F$) unwahrscheinlich ist^[9a] und die Bildung des wasserstoffhaltigen Produkts **3** sich mit diesem Angriff nicht vereinbaren läßt, können unsere Resultate am besten durch einen anionischen Kettenmechanismus erklärt werden (Schema 1).



Schema 1.

Dieser Mechanismus ähnelt dem von zwei bekannten Reaktionen, die unter chlorophilem Angriff von PhS^{\ominus} ^[3] und bromophilem Angriff von PhO^{\ominus} -Ionen^[2] verlaufen, nur daß es sich hier erstmals um einen gesicherten chlorophilen Angriff durch Sauerstoff-Nucleophile an C–Cl-Bindungen handelt. Die vorgeschlagenen Schritte (2) und (3) werden durch GC-Nachweis von kleinen Anteilen des Olefins $CF_2=CClY$ und speziell durch die ausschließliche Verknüpfung der RO-Gruppe mit CF_2 gestützt, denn es ist wohlbekannt, daß alle Nucleophile sich regiospezifisch an dieses Ende der polyhalogenierten Doppelbindung addieren^[9b]. Daß sowohl **1b** als auch **1c** das gleiche Produkt $RO-CF_2-CCl_3$ liefern, ist ebenfalls ein guter Hinweis auf das postulierte Auftreten von $CF_2=CCl_2$. Die Kettenreaktion wird auch dadurch gestützt, daß zugesetztes $CF_2=CClY$ die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht. Beispielsweise setzt sich **1a** mit C_6H_5OK in Diglyme so langsam um, daß **2** nach 24 h nur in Spuren nachzuweisen

[*] Prof. Xing-ya Li, He-qi Pan, Prof. Xi-kui Jiang, Zheng-yun Zhan
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica
345 Lingling Lu, Shanghai (China)

ist; bei Zusatz von 5 Mol-% $\text{CF}_2=\text{CClF}$ (bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$) bilden sich dagegen 15% **2** und 3% **3** in 20 min.

Die hier beschriebenen Reaktionen eröffnen einen einfachen Weg zu Ethern, deren eine Alkylgruppe vollständig halogeniert ist; solche Ether lassen sich anders nicht leicht herstellen. Außerdem liegen hier erstmals sichere Hinweise auf den chlorophilen Angriff von Sauerstoff-Nucleophilen an C-Cl-Bindungen vor.

Eingegangen am 10. Juni,
in veränderter Fassung am 26. Juli 1985 [Z 1345]

- [1] B. Haley, R. N. Haszeldine, B. Hewitson, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 525; V. I. Popov, V. N. Boiko, L. M. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* 21 (1982) 365; C. A. Postovoi, L. T. Lantseva, Yu. V. Zeifman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1982, 2531; P. Bey, J. P. Vevert, U. V. Dorsselaer, M. Kolb, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2732; I. Rico, D. Cantacuzene, C. Wakselman, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1979; A. E. Feiring, *ibid.* 48 (1983) 347; D. J. Burton, J. L. Hahnfeld, *Fluorine Chem. Rev.* 8 (1977) 119.
- [2] Xing-ya Li, He-qi Pan, Xi-kui Jiang, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4937.
- [3] Xing-ya Li, He-qi Pan, Xi-kui Jiang, *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sin.)* 42 (1984) 297.
- [4] A. E. Platt, B. Tittle, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1150; A. W. Frank, C. F. Baranaukas, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3970; M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2575; P. Johncock, *Synthesis* 1977, 551.
- [5] Die Reaktion von **1c** mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in Butanon zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$ in 30% Ausbeute ist von E. T. McBee und R. O. Bolt [*Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 412] erwähnt worden. Wir haben diese Reaktion überprüft und gefunden, daß sie durch ein Carbanion initiiert wird. Dieser Befund wird durch Untersuchungen der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ mit dem weniger reaktiven Substrat **1a** in Gegenwart von Pinakolon gestützt.
- [6] J. L. Roberts, Jr., T. S. Calderwood, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7691.
- [7] M. Hudlicky: *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 559.
- [8] Alle $^1\text{H-NMR}$ -, $^{19}\text{F-NMR}$ - und Massenspektren sowie Elementaranalysen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen der Produkte.
- [9] R. D. Chambers: *Fluorine in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1973; a) S. 99; b) S. 150.

$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}(2,4,6-\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ ($\text{M}=\text{Fe, Ru}$), die ersten Diphosphenylkomplexe**

Von Lothar Weber* und Klaus Reizig

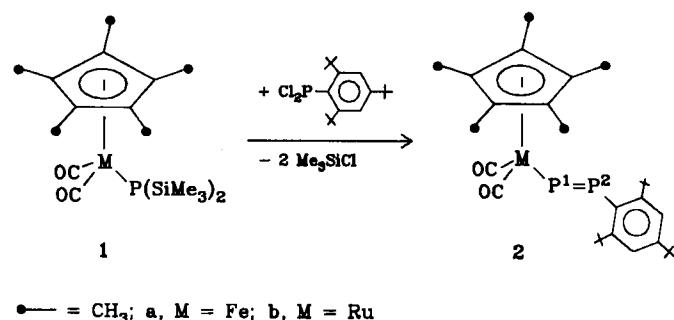
Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit der Herstellung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen, dem ersten stabilen Phosphoranalogon der lange bekannten Azoverbindungen^[11], hat sich die Chemie von Diphosphenen und ihren höheren Homologen sehr schnell entwickelt^[2]. Als Liganden können Diphosphene terminal σ - und π -gebunden sein^[2], aber auch als Brücken^[2,3] und Clusterbausteine auftreten^[2,4]. Alle Diphosphenkomplexe weisen dabei ein intaktes $\text{R}^1\text{P}=\text{P}\text{R}^2$ -Grundgerüst auf. Es ist denkbar, die Gruppen R^1 und R^2 eines Diphosphens durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu ersetzen, was zu den Komplextypen **A** und **B** führt. Hier sollen nun erstmals Diphosphenylkomplexe von Eisen und Ruthenium, die dem Typ **A** angehören, vorgestellt werden.



[*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fa. Degussa unterstützt.



● = CH_3 ; a, $\text{M} = \text{Fe}$; b, $\text{M} = \text{Ru}$

Wir haben die Synthese von Diphosphenen^[5] aus Disilylphosphanen und Dichlorphosphanen auf die Disilylphosphidokomplexe von Eisen **1a**^[6] und Ruthenium **1b**^[7] als Edukte übertragen. **1a**, **b** reagiert mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylchlorphosphan^[11] (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C glatt zu den orangegelben Titelverbindungen **2a**, **b**^[8].

Konstitution und Konfiguration der isolierten Komplexe wurden durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung sowie spektroskopisch gesichert. Die $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppen geben sich im IR-Spektrum durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. Das Vorliegen unsymmetrisch substituierter Diphosphene wird durch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **2a**, **b** zweifelsfrei belegt. Zwei Dubletts bei sehr tiefem Feld mit sehr großen Kopplungskonstanten^[8] sind diagnostisch für unsymmetrische Diphosphene^[2]. Die bisher größte Tieffeldverschiebung in unkomplexierten Diphosphenen wurde in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{P}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)$ ($\delta = 599.7$) registriert^[9]. Von Niecke et al. wurde über $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}-\text{N}(\text{iBu})(\text{SiMe}_3)$ als unsymmetrisches Diphosphen mit der größten bisher bekannten Kopplungskonstante berichtet ($^1\text{J}_{\text{PP}} = 670$ Hz)^[10]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** zeigt, daß der Komplex wie die meisten Diphosphene in der *E*-Konfiguration vorliegt [$\text{P}-\text{P}$ 2.019(15) Å; $\text{Fe}-\text{P}1-\text{P}2$ 109.9(4)°, $\text{P}1-\text{P}2-\text{C}(\text{Aryl})$ 103.5(8)°]^[11].

Die Titelverbindungen können als Übergangsmetallsubstituierte Diphosphene oder als die ersten Diphosphenylkomplexe verstanden werden. Sie sind damit die Phosphorhomologe jener Diazenylkomplexe, in denen der Ligand als 1e-Donor fungiert und somit eine doppelt gewinkelte $\text{M}=\text{N}=\text{N}-\text{R}$ -Anordnung vorliegt^[12]. Versuche, Diphosphenylkomplexe aus **1** und dem weniger sperrigen Mesityldichlorphosphan zu synthetisieren, scheiterten^[13].

Eingegangen am 13. Juni,
ergänzt am 12. Juli 1985 [Z 1349]

- [1] M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [2] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389, zit. Lit.
- [3] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.
- [4] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [5] a) J. Escudie, C. Courte, J. D. Andriamizaka, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 76; b) C. N. Smit, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2031.
- [6] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1193.
- [7] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
- [8] Arbeitsvorschrift **2a**: Zu einer Lösung von 2.05 g (4.83 mmol) **1a** in 40 mL THF werden bei 0°C 1.67 g (4.83 mmol) festes 2,4,6-Tri-*tert*-butylchlorphosphan gegeben. Die rotbraune Lösung wird bei 20°C 30 min gerührt und dann im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 25 mL Hexan aufgenommen und abfiltriert. Der ocker-gelbe Frittenrückstand wird mit Hexan gewaschen (2 x 3 mL) und im Vakuum getrocknet. Umfällen aus THF/Pentan liefert 1.43 g (59%) **2a**, $\text{Fp} = 165-167^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , C_6D_6 , 22°C): $\delta = 1.33$ (s, 9 H, p -*tBu*), 1.34 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.73 (s, 18 H, σ -*tBu*), 7.65 (s, 2 H, *m*-Phenyl-H). - $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta = 9.32$ (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.60 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.84 (s, σ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.94 (s, p -