

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

CYCLISCHE PHOSPHONIUM- UND ARSONIUM-SALZE ALS PHASENTRANSFER-KATALYSATOREN BEI DER FINKELSTEIN- UND KOLBE-REAKTION

Samir Samaan^a, Franco Rolla^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz

To cite this Article Samaan, Samir and Rolla, Franco(1978) 'CYCLISCHE PHOSPHONIUM- UND ARSONIUM-SALZE ALS PHASENTRANSFER-KATALYSATOREN BEI DER FINKELSTEIN- UND KOLBE-REAKTION', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 145 — 148

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808076557

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076557>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

CYCLISCHE PHOSPHONIUM- UND ARSONIUM-SALZE ALS PHASENTRANSFER-KATALYSATOREN BEI DER FINKELSTEIN- UND KOLBE-REAKTION

SAMIR SAMAAN und FRANCO ROLLA

Institut für Organische Chemie der Universität D-6500 Mainz

(Received July 1, 1977)

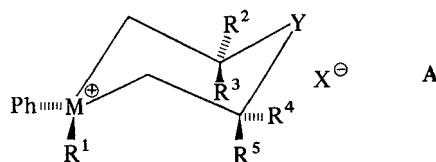
Die 1,4-Heterophosphorinanium- und arsenium-Salze **1-23** werden auf ihre Eignung als Phasentransfer-Katalysatoren bei der Finkelstein- und Kolbe-Reaktion untersucht. Es wurde gefunden:

- 1) Die cyclischen Phosphonium- und Arsonium-Salze sind geeignete Phasentransfer-Katalysatoren von vergleichbarer katalytischer Reaktivität.
- 2) Bei gegebenen Reaktionsmedien hängt die Geschwindigkeit der Umsetzungen hauptsächlich von der Art des eingesetzten Nucleophils ab.
- 3) Methylgruppen am Phosphor bzw. Arsen verringern die katalytische Wirkung der Oniumsalze.

The phase-transfer-catalytic behaviour of the 1,4-heterophosphorinanium and -arsenium salts **1-23** in the Finkelstein- and Kolbe-reaction has been investigated. The results indicate that:

- 1) The cyclic phosphonium and arsonium salts are suitable catalysts and have similar catalytic reactivity.
- 2) For a given reaction medium the reaction rate depends mainly on the nature of the nucleophile used.
- 3) Methyl groups bonded to phosphorus or arsenic reduce markedly the catalytic reactivity of the onium salts.

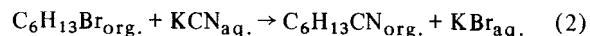
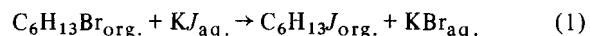
Wie bekannt, haben sich Onium-Salze als Phasentransfer-Katalysatoren bei nucleophilen Substitutionsreaktionen bewährt.¹⁻³ Bei den Phosphonium-Salzen wird üblicherweise Tri-*n*-butyl-hexadecylphosphoniumbromid eingesetzt, da Phosphoniumsalze mit einem Phenyl-, Benzyl- oder Allylrest am Phosphor sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzen.¹ Über die Eignung der entsprechenden Arsoniumsalze als Phasentransfer-Katalysatoren ist wenig bekannt.^{4,5} Im folgenden wird über Erfahrungen berichtet, die mit den jetzt leicht zugänglichen cyclischen Phosphonium- und Arsonium-Salzen⁶⁻⁹ vom Typ A als Phasentransfer-Katalysatoren erhalten wurden:



R^1 = Phenyl, Benzyl, Allyl, Methyl, t -Butyl
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 = H, Methyl
 M = P, As
 Y = O, S, NH, NCH_3
 X^- = Br, J, ClO_4^-

Einige der oben genannten Salze sind Gemische von Stereoisomeren.^{7,9}

Als Standard-Reaktionen haben wir die Umwandlung von *n*-Hexylbromid in *n*-Hexyljodid (Finkelstein-Reaktion), Gl. (1) und von *n*-Hexylbromid in *n*-Hexylcyanid (Kolbe-Synthese) Gl. (2) gewählt:



Hierbei diente *n*-Hexylbromid selbst als organische Phase. Kaliumjodid und -cyanid wurden als gesättigte wässrige Lösungen eingesetzt. Die Ergebnisse der Umsetzungen nach (1) und (2) sind in den Tabellen 1-3 zusammengefaßt.

Bei der präparativen Aufarbeitung liegen die Ausbeuten um 5-15% niedriger, als gaschromatographisch bestimmt wurde. Bei der Kolbe-Nitril-synthese konnte der eingesetzte Katalysator teilweise (~30%) kristallin zurückgewonnen werden. Häufig jedoch fielen die rückisolierten Katalysatoren als bräunliche Öle an, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

TABELLE 1

Hexyljodid* aus Hexylbromid und Kaliumjodid nach Gl. 1 in Gegenwart von 1,4-Heterophosphorinanium-Salzen des Typs A (Versuche 1-12) und B (Versuche 13-18) bei 105°



Salz-Nr.	R	Y	X ⁽⁻⁾	mol.% ^a	Zeit (h)	Ausb. an Hexyljodid ^b % d.Th.
1	Ph	O	Br	2	2,7	95
1a	Ph	O	ClO ₄	2	2,2	95
2 ^c	CH ₃	O	Br	2	8,0	90
3 ^c	PhCH ₂	O	ClO ₄	2	6,0	95
4 ^d	<i>t</i> C ₄ H ₉	O	ClO ₄	2	2,5	94
5	Ph	S	Br	2	2,2	95
6 ^c	CH ₃	S	Br	2	5,0	94
6 ^c	CH ₃	S	Br	10	2,5	94
7 ^d	<i>t</i> C ₄ H ₉	S	Br	2	8,0	93
7 ^d	<i>t</i> C ₄ H ₉	S	Br	10	3,0	93
8 ^e	Ph	NH	Br	2	7,0	95
9 ^e	<i>t</i> C ₄ H ₉	NH	Br	2	24,0	91
10	Ph	NCH ₃	Br	2	3,0	95
10	Ph	NCH ₃	Br	10	2,0	95
11 ^d	CH ₃	NCH ₃	J	2	19,0	90
12 ^f	<i>t</i> C ₄ H ₉	NCH ₃	J	2	18,0	91
13 ^e	Ph	O	Br	2	1,25	95
14 ^d	<i>t</i> C ₄ H ₉	O	ClO ₄	2	1,0	94
14 ^d	Ph	S	Br	2	1,33	95
16 ^e	Ph	NH	ClO ₄	2	3,0	93
17 ^e	<i>t</i> C ₄ H ₉	NH	ClO ₄	2	7,0	95
18 ^d	Ph	NCH ₃	J	2	1,42	95
(Tri- <i>n</i> -butyl-hexadecyl-phosphonium-bromid)				2	0,5	95

* Ohne Katalysator betrug die Ausbeute an *n*-Hexyljodid nach 15 h Reaktionszeit > 0,5%.

^a Auf Hexylbromid bezogen.

^b Gaschromatographisch bestimmt.

^c Isomerengemisch in Bezug auf die Substituenten am Phosphor.

^d Reines Isomeres.

^e Isomerengemisch in Bezug auf die Substituenten in 2,6-Stellung.

^f Reines Isomeres mit äquatorialer *t*Butylgruppe und transständigen Methylgruppen.

Diese Öle können ohne größeren Nachteil für die Ausbeute erneut eingesetzt werden. So wird z.B. bei der Nitril-synthese mit 10 als Katalysator (s. Tabelle 3), nach Abtrennung der organischen Phase, die wässrige Phase (nach Zugabe von 0,1 Mol KCN) wieder mit *n*-Hexylbromid 10 min. bei 105° gerührt. Die Ausbeute an *n*-Hexylcyanid liegt immer noch bei 91% d.Th.

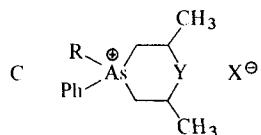
Die Tabellen 1-3 zeigen:

1) Die eingesetzten cyclischen Phosphonium- und Arsonium-Salze sind gute Phasentransfer-Katalysatoren obwohl der Phosphor bzw. Arsen Phenylreste trägt.

2) Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten werden entscheidend durch die Art des eingesetzten Nucleophils und weniger durch die Struktur der Salze bestimmt. So können Onium-Salze, die bei der Finkelstein-Reaktion mäßige bzw. schlechte Katalysatoren sind, den Ablauf der Kolbe-Synthese ausgezeichnet katalysieren.

TABELLE 2

Hexyljodid aus Hexylbromid und Kaliumjodid nach Gl. 1 und Gegenwart von 1,4-Heteroarseniumsalzen des Typs C bei 105°



Salz-Nr.	R	Y	X ⁻	mol.% ^a	Zeit (h)	Ausb. an Hexyljodid ^b (% d.Th.)
19	Ph	O	Br	2	1,17	95
20 ^c	CH ₃	O	Br	2	7,00	90
21	CH ₂ =CH-CH ₂ -	O	Br	2	5,00	94
22	Ph	NCH ₃	ClO ₄	2	9,00	95
23 ^d	PhCH ₂	NCH ₃	Br	2	9,00	94

^a auf Hexylbromid bezogen

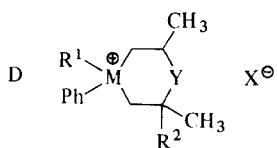
^b Gaschromatographisch bestimmt

^c Reines Isomeres mit äquatorialer Methylgruppe am Arsen

^d In 2,6-Stellung unsubstituiert.

TABELLE 3

Hexylcyanid* aus Hexylbromid und Kaliumcyanid nach Gl. 2 in Gegenwart von 1,4-Heterophosphorinanium- bzw.-arsenium-Salzen des Typs D bei 105°



Salz-Nr. ^a	M	Y	R ¹	R ²	X ⁻	mol.%	Zeit (Min.)	Ausb. an Hexylcyanid (% d.Th.)
1	P	O	Ph	H	Br	10	10	99
2	P	O	CH ₃	H	Br	10	22	98
3	P	O	PhCH ₂	H	ClO ₄	10	30	97
10	P	NCH ₃	Ph	H	Br	10	10	98
13 ^c	P	O	Ph	CH ₃	Br	10	15	98
14	P	O	tC ₄ H ₉	CH ₃	ClO ₄	10	20	97
19	As	O	Ph	H	Br	10	13	99
20	As	O	CH ₃	H	Br	10	24	97
22	As	NCH ₃	Ph	H	ClO ₄	10	8	98
(Tri-n-butyl-hexadecylphosphonium-bromid)						10	8	98

* Ohne Katalysator fand nach 1 h keine Umsetzung statt.

^a s.Fußnoten in den Tabelle 1 und 2.

^b Gaschromatographisch bestimmt.

^c auch mit NaCN das gleiche Ergebnis.

3) Die Katalysatorqualität wird durch Methylgruppen am Phosphor bzw. Arsen herabgesetzt.

4) Das eingesetzte Anion des Onium-Salzes ist nur dann von Einfluß, wenn es dem Austauschgleichgewicht

mit dem Nucleophil z.B. durch Ausfällung entzogen wird (1 und 1a in Tabelle 1).

5) Für die Kolbe-Synthese gilt, daß die Katalyse schneller als eine eventuelle Zersetzung der Onium-Salze abläuft.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Herstellung der 1,4-Heterophosphorinanum- und arsenium-Salze **1–23** ist bereits beschrieben.^{6–9}

Der Verlauf der Umsetzungen wurde gaschromatographisch (SE-30-Säule, 130°, N₂, 1,05 Atm.) verfolgt.

Allgemeine Vorschrift zum Halogen austausch nach Finkelstein (Gl. 1); *n*-Hexyljodid aus *n*-Hexylbromid: Eine Mischung aus 12,4 g (0,075 mol) *n*-Hexylbromid, 61,4 g (0,37 mol) Kaliumjodid in 40 ml Wasser und 0,57 g (1,5 mMol) 2,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl-1,4-oxaphosphorinanum-bromid **13** wird 75 min. bei 106° gerührt. Extraktion mit Äther liefert 14,1 g (88,3% d.Th.) *n*-Hexyljodid; Sdp.30: 80–82°, *n*_D¹⁹: 1,4900; Lit.:¹⁰ Sdp.31: *n*_D²⁰: 1,4926.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Kolbe-Synthese (Gl. 2); *n*-Hexylcyanid aus *n*-Hexylbromid: Eine Mischung aus 0,1 Mol *n*-Hexylbromid, 0,5 Mol Natriumcyanid (bzw. Kaliumcyanid) in 30–40 ml Wasser und 10 mMol **13** werden 15 Min. bei 105° geröhrt. Es wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb.: 10,3 g (92% d.Th.) *n*-Hexylcyanid; Sdp.10 72–73°, *n*_D²⁴: 1,4135; Lit.¹¹: Sdp. 160°, *n*_D²⁰: 1,4115. Aus dem Destillationsrückstand und der wässrigen Phase lassen sich nach Versetzen mit Perchlorsäure 0,3 g **13** als kristallines Perchlorat isolieren.

DANK

F. Rolla dankt sich bei der A.v. Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

LITERATUR

1. C. M. Stark, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).
2. J. Dockx, *Synthesis* 1973, 441.
3. E. V. Dehmlov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 170 (1974), und dort zitierte Literatur.
4. D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl, K. Ulm und F. Nerdel, *Chem.-Ing. Tech.* **39**, 1024 (1967).
5. C. M. Stark, Franz, P. 1573 164; *C.A.* **72**, p. 115, 271 (1970).
6. S. Samaan, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3927.
7. S. Samaan, *Chem. Ber. z.Z.* im Druck.
8. L. Horner und S. Samaan, *Phosphorus* **4**, 1 (1974).
9. S. Samaan, *Z. Naturforsch.* **32b**, 908 (1977).
10. Beilstein, Bd. I, 146.
11. *Handbook of Chemistry and Physics*, 47th Ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1966–1967).