

Reaktionsmechanistische Untersuchungen im Dreikomponentensystem Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/acides Nucleophil¹⁾

Rolf Appel* und Klaus Warning

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 1. August 1974

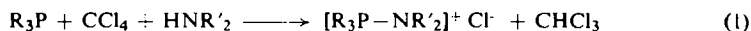
Die Reaktionsabläufe im Dreikomponentensystem Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/acides Nucleophil werden mit Hilfe der quantitativen Gaschromatographie studiert. Insbesondere wird der Einfluß der Drittkomponente, des Phosphins, des Lösungsmittels, der Temperatur, der Konzentration sowie eines Phosphinüberschusses untersucht.

Studies of the Reaction Mechanism in the Three-Component System

Phosphine/Carbon Tetrachloride/Acidic Nucleophile¹⁾

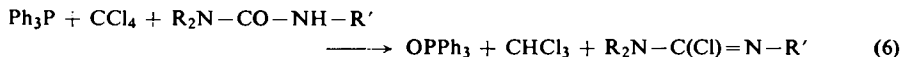
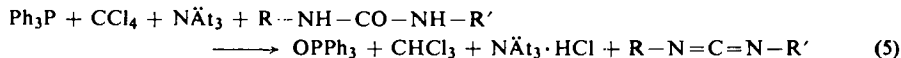
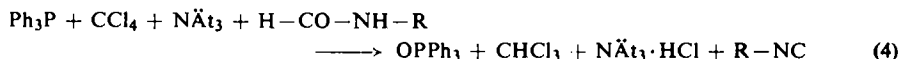
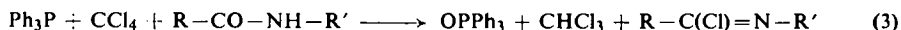
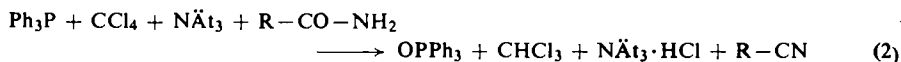
The reactions in the three-component system phosphine/carbon tetrachloride/acidic nucleophile are studied by means of quantitative gaschromatography. The particular influence of the third component, the phosphine, the solvent, the temperature, the concentration, and an excess of phosphine is examined

Das in unserem Arbeitskreis entwickelte Verfahren zur Darstellung von Amino-phosphoniumsalzen, das auf der gemeinsamen Einwirkung von Phosphin und CCl₄ auf Amine²⁾ beruht, erwies sich inzwischen als ein leistungsfähiges Reaktionsprinzip zur Synthese zahlreicher P-N-verknüpfter Substanzen³⁻⁵⁾.

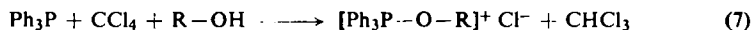


Wendet man dieses Verfahren auf Aminoverbindungen mit einer benachbarten Carbonylgruppe (z. B. Carbonsäureamide, Formamide, Harnstoffe) an, so erhält man an Stelle der zu erwartenden P-N-verknüpften Verbindungen die entsprechenden Dehydratisierungsprodukte⁶⁻⁸⁾ bzw. Substanzen mit der Imidchlorid-Gruppierung -C(Cl)=N-⁹⁻¹¹⁾:

- 1) 19. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile. 18. Mitteil.: R. Appel, K. Warning, K.-D. Ziehn und A. Gilak, Chem. Ber. **107**, 2671 (1974).
- 2) R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).
- 3) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 2250 (1971).
- 4) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **105**, 2476 (1972).
- 5) R. Appel und G. Saleh, Liebigs Ann. Chem. **766**, 98 (1972).
- 6) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).
- 7) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1335 (1971).
- 8) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Angew. Chem. **83**, 143 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 132 (1971).
- 9) R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. **106**, 2093 (1973).
- 10) R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **106**, 3450 (1973).
- 11) R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **107**, 698 (1974).



Die Reaktion von Phosphin/CCl₄ mit OH-aciden Verbindungen (Alkohole, Phenole, Carbonsäuren) ist auch von verschiedenen anderen Arbeitskreisen ausführlich untersucht worden¹²⁻²². Hierbei entsteht primär ein Oxyphosphoniumchlorid (Gl. 7), das sekundär im Sinne einer Arbusow-Umlagerung unter Abspaltung von Alkyl-, Aryl- oder Acylchlorid in Phosphinoxid übergeht (Gl. 8).

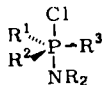


Während sich die bislang zitierten Untersuchungen vorwiegend mit den präparativen Aspekten der Dreikomponentenreaktion Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/acides Nucleophil befaßten, soll an dieser Stelle der Versuch einer reaktionsmechanistischen Deutung der komplexen Vorgänge unternommen werden.

Stereochemie der Dreikomponentenreaktion

Um eine Aussage über die dynamische Stereochemie der Dreikomponentenreaktion treffen zu können, setzten wir in einer früheren Arbeit²³) optisch aktives Methylphenylpropylphosphin mit CCl₄ und verschiedenen Aminkomponenten um, wobei wir in jedem Fall eine rasche Racemisierung der Phosphinkomponente beobachteten.

Dieser Befund veranlaßte uns zu der Annahme einer Zwischenverbindung mit pentavalentem Phosphor, z. B. der folgenden Art:



12) I. M. Downie, J. B. Holms und J. B. Lee, Chem. Ind. (London) 1966, 900.

13) J. B. Lee und T. J. Nolan, Can. J. Chem. 44, 1331 (1966).

14) J. B. Lee und I. M. Downie, Tetrahedron 23, 359 (1967).

15) J. Hooz und S. S. H. Gilani, Can. J. Chem. 46, 86 (1968).

16) I. M. Downie, J. B. Lee und M. F. S. Matough, Chem. Commun. 1968, 1350.

17) B. Castro und C. Selve, Bull. Soc. Chim. France 1971, 2296.

18) B. Castro und C. Selve, Bull. Soc. Chim. France 1971, 4368.

19) R. G. Weiss und E. I. Snyder, Chem. Commun. 1968, 1358.

20) R. G. Weiss und E. I. Snyder, J. Org. Chem. 35, 1627 (1970).

21) J. B. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3440 (1966).

22) R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

23) R. Appel und K. Warning, Phosphorus 4, 29 (1974).

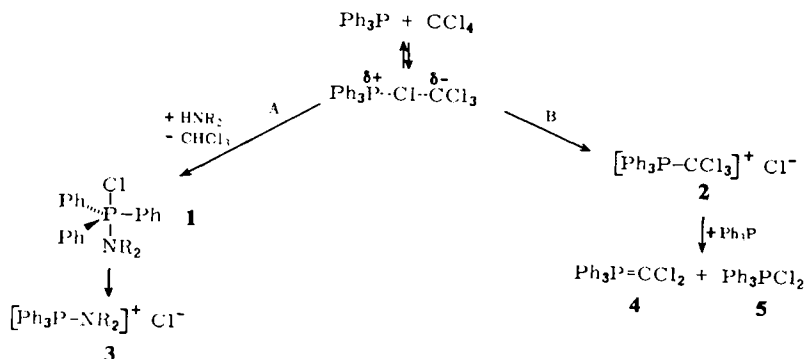
Solche chiralen trigonal-bipyramidalen Strukturen werden durch reguläre²⁴⁾ oder irreguläre^{25, 26)} Umordnungen in die entsprechenden Enantiomeren übergeführt, was im thermodynamischen Gleichgewichtsfall den Verlust der optischen Aktivität bewirkt. Ob in unserem Fall vorwiegend Umordnungen der erstgenannten Art (Berry-Pseudorotation, Turnstile-Rotation) oder solche der letztgenannten Art (Additions-Eliminierungsmechanismus) die Racemisierung bewirken, läßt sich auf Grund unserer Ergebnisse nicht feststellen.

Prinzip der gaschromatographischen Untersuchungen im Dreikomponentensystem

Um tiefer in das reaktionsmechanistische Geschehen eindringen zu können, gingen wir von der Überlegung aus, daß bei allen Dreikomponentenreaktionen Phosphin/ CCl_4 /acides Nucleophil eine flüchtige Komponente, das CCl_4 , im Laufe der Reaktion verbraucht wird, während eine neue, das Chloroform, entsteht. Es lag daher nahe, während der Reaktion in bestimmten zeitlichen Abständen eine quantitative gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung durchzuführen, um die zeitliche CCl_4 -Abnahme und die dazu parallel verlaufende CHCl_3 -Zunahme genau verfolgen zu können.

Herausragendes Ergebnis aller dieser Untersuchungen ist die Beobachtung, daß die entstandenen molaren Chloroformmengen stets deutlich hinter den umgesetzten CCl_4 -Mengen liegen, d. h. daß parallel zu den durch die Gleichungen (1) bis (7) beschriebenen Vorgängen noch eine weitere Reaktion ablaufen muß, bei der zwar Phosphin und CCl_4 verbraucht werden, aber kein Chloroform entsteht.

In unserer früheren Untersuchung²³⁾ führten wir bereits aus, daß der Charge-Transfer-Komplex aus Phosphin und CCl_4 entweder von der Drittkomponente nucleophil unter Chloroformbildung angegriffen werden kann oder aber sich intramolekular zum Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid umlagern kann:



Während der erste Weg unter Chloroformbildung über die aus den erwähnten stereochemischen Gründen postulierte pentavalente Zwischenstufe **1** zum Amino-

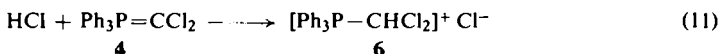
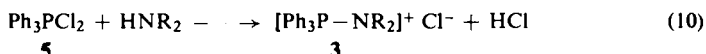
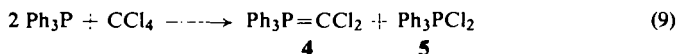
²⁴⁾ P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971).

²⁵⁾ D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **85**, 99 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 91 (1973).

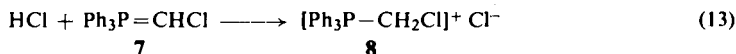
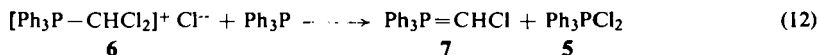
²⁶⁾ J. I. Musher, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1093.

phosphoniumsalz **3** führt, entsteht auf dem zweiten Weg **B** zunächst das inzwischen von *Michel*²⁷⁾ isolierte Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid (**2**), das mit weiterem Triphenylphosphin zu dem Ylid **4** und dem Dichlorphosphoran **5** weiterreagiert.

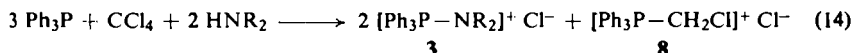
Die Substanz **5** reagiert — wie das entsprechende Brom-Analoga — mit Nucleophilen (Alkohole, Carbonsäuren, Phenole, Amine) ähnlich wie der Komplex aus Phosphin und CCl₄^{28,29)}, wobei das Ylid **4** als Hilfsbase fungiert:



Das (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**6**) wird von weiterem Phosphin unter Bildung von Dichlorphosphoran **5** zum Ylid **7** dehalogeniert; das Dichlorphosphoran greift erneut im Sinne der Gl. (10) in das Reaktionsgeschehen ein, wobei sich der nunmehr entstehende Chlorwasserstoff an das Ylid **7** unter Bildung des (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorids (**8**) anlagert, das analytisch und spektroskopisch bei vielen Ansätzen im Dreikomponentensystem als Nebenprodukt identifiziert wurde.



Die Bruttogleichung für die B-Reaktion erhält man durch Addition der Teilreaktionen (9) bis (13):



Die Gabelung des Reaktionsweges in die Chloroform-liefernde A-Reaktion (Gl. (1)) und in die unter P—C-Verknüpfung ablaufende B-Reaktion (Gl. (14)) läßt sich am besten durch die Angabe der Chloroformausbeute beschreiben. Wenn nur die A-Reaktion am Gesamtgeschehen beteiligt wäre, müßten wir — entsprechend der Stöchiometrie von Gl. (1) — 100% Chloroform finden; das stets zu beobachtende Defizit in der Chloroformausbeute hat seine Ursache im Eingreifen der B-Reaktion.

Da die A-Reaktion durch den nucleophilen Angriff der Drittkomponenten auf den im Komplex mit CCl₄ positivierten Phosphor eingeleitet wird, wird sie durch folgende Faktoren gegenüber der B-Reaktion begünstigt:

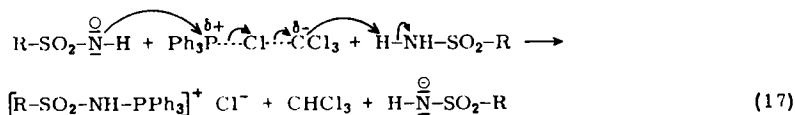
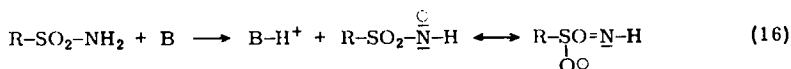
1. Hohe Nucleophilie der Drittkomponenten, 2. Hohe Konzentration der drei Komponenten, 3. Lösungsmittel mit guten Solvatisierungseigenschaften.

²⁷⁾ W. Michel, Dissertation, Univ. Bonn 1974

²⁸⁾ L. Horner, H. Ödiger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 (1959).

²⁹⁾ L. Horner und H. Ödiger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

formausbeuten (20.7 bzw. 26.7%), d. h. auch sie werden offensichtlich nicht primär vom Komplex Phosphin/CCl₄ unter Chloroformabspaltung deprotoniert, sondern reagieren als Nucleophile mit dem Phosphoratom. Die deutlich höhere Chloroformausbeute des Benzolsulfonamids gegenüber der des Methansulfonamids spricht dafür, daß diese Verbindungen schon gar nicht mehr wie Basen, sondern wie Säuren reagieren. Sie geben nämlich primär ihr acides Proton an eine systemimmanente Base (z. B. die Ylide 4 und 7) ab und gehen in ein resonanzstabilisiertes Anion über, das seinerseits den Komplex Phosphin/CCl₄ nucleophil angreift und dabei die Basizität der CCl₃-Gruppe derart erhöht, daß diese nunmehr weiteres Sulfonamid unter CHCl₃-Abspaltung deprotonieren kann. Wegen der erhöhten Mesomeriemöglichkeiten ist dieser Mechanismus beim Benzolsulfonamid in besonderem Maße begünstigt, wodurch sich die im Vergleich zum Methansulfonamid höhere Chloroformausbeute erklären läßt.



Die Zugabe einer Hilfsbase (Triäthylamin) bewirkt ebenfalls eine primäre Deprotonierung der stark N-H-aciden Verbindung C₆H₅SO₂NH₂, sie führt daher zu einer deutlichen Erhöhung der Chloroformausbeute (40.2 gegenüber 26.7% ohne Base).

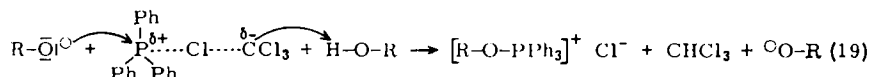
Alle anderen aciden Verbindungen weisen bei der Umsetzung mit Phosphin/CCl₄ prinzipiell das gleiche Verhalten auf. Stets nimmt die Chloroformausbeute — und damit das Ausmaß der A-Reaktion — mit zunehmender Säurestärke ab:

Tab. 2. Chloroformausbeuten in Abhängigkeit von der Säurestärke

Säure	Chloroformausbeuten (%)	Acidität
ClCH ₂ CO ₂ H	17.6	↑
C ₆ H ₅ CO ₂ H	20.6	
CH ₃ CO ₂ H	27.8	
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -OH	41.2	
C ₆ H ₅ OH	56.0	
<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	61.6	
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	45.8	
(Lösungsmittel: Dichlormethan, <i>t</i> = 35°C)		

Aus diesen Befunden läßt sich der Schluß herleiten, daß der entscheidende Primärschritt nicht etwa der elektrophile Angriff des Säureprotons auf das präformierte Trichlormethyl-Carbanion im Komplex Phosphin/CCl₄ sein kann, weil in diesem Fall die starken Säuren begünstigt wären. Vielmehr müssen wir davon ausgehen, daß primär ein nucleophiler Angriff auf das positiviertete Phosphoratom stattfindet, wobei natürlich die zu den starken Säuren korrespondierenden Basen (Anionen) weniger

nucleophil sind als die entsprechenden Anionen der schwachen Säuren und daher letztlich zu einer geringeren Chloroformausbeute führen. Beim nucleophilen Angriff auf das Phosphoratom wird im Komplex Phosphin/ CCl_4 die Elektronendichte entlang der Achse $\text{P}-\text{Cl}-\text{CCl}_3$ erhöht, so daß die stärker basisch gewordene CCl_3 -Gruppe nun in der Lage ist, das Säureproton zu akzeptieren und den Komplex als CHCl_3 zu verlassen.



Auf diese Weise wird in einer Kettenreaktion ständig neues Carboxylat bzw. Phenolat nachgebildet. Um diesen Kreislauf einmal in Gang zu bringen, müssen zunächst die Anionen auf anderem Wege entstehen. Als deprotonierende Basen kommen hier insbesondere die Ylide **4** und **7** der Zweikomponentenreaktion Phosphin/ CCl_4 in Betracht.

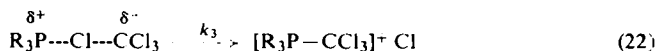
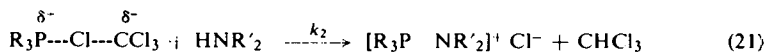
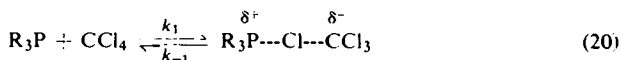
Eine gewisse Sonderrolle bei den OH-aciden Verbindungen spielen die Alkohole. Wegen der hohen Basizität der korrespondierenden Anionen sollte man hier eine nahezu quantitative Chloroformausbeute erwarten. Tatsächlich findet man aber in verschiedenen Versuchsreihen stets geringere Werte als bei Umsetzungen mit Phenolen.

Eine der beiden möglichen Ursachen hierfür liegt in der hohen Nucleophilie des Alkoholmoleküls. Es ist denkbar, daß der Alkohol — im Gegensatz zu den Carbonsäuren und den Phenolen — schon in der protonierten Form nucleophil genug ist, um den Komplex aus Phosphin und CCl_4 anzugreifen.

Wenn jedoch das Alkoholmolekül analog dem Reaktionsschema (18) und (19) zunächst deprotoniert wird, so ist zu bedenken, daß wegen der geringen Acidität der Alkohole die aktuelle Konzentration an Alkoholat stets sehr gering ist und die intramolekulare nucleophile Substitution (B-Reaktion) daher an Boden gewinnt.

Einfluß der Temperatur

Nach den bereits diskutierten Vorstellungen bildet sich aus einem Molekül CCl_4 und einem Molekül Phosphin zunächst ein Charge-Transfer-Komplex, der von einem Molekül Amin im Sinne der A-Reaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 angegriffen werden kann oder sich mit der Geschwindigkeitskonstanten k_3 zum Trichlormethyl-phosphoniumchlorid umlagert:



Der Komplex aus Phosphin und CCl₄ kann in der kinetischen Betrachtung als kurzlebige Zwischenprodukt angesehen werden, dessen Konzentration sehr klein und beinahe zeitunabhängig ist („steady-state-Näherung“). Unter dieser vereinfachenden Annahme ergibt sich für die Chloroform-Bildungsgeschwindigkeit folgender Zusammenhang:

$$\frac{d}{dt} [\text{CHCl}_3] = k [\text{R}_3\text{P}] [\text{CCl}_4] [\text{HNR}'_2] \text{ mit } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{HNR}'_2] + k_3}$$

Analog läßt sich der Differentialquotient für die zeitliche CCl₄-Abnahme bestimmen:

$$-\frac{d}{dt} [\text{CCl}_4] = \frac{d}{dt} [\text{CHCl}_3] + k' [\text{R}_3\text{P}] [\text{CCl}_4] \text{ mit } k' = \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_2 [\text{HNR}'_2] + k_3}$$

Hierbei beschreibt der erste Summand den CCl₄-Verbrauch für die A-Reaktion, der zweite Summand die CCl₄-Abnahme für die B-Reaktion.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und k' lassen sich bestimmen, indem man in die obigen Differentialgleichungen neben den Anfangskonzentrationen der drei Komponenten noch die Tangentensteigungen der gaschromatographisch erhaltenen Kurven [CHCl₃] bzw. [CCl₄] gegen die Reaktionszeit t im Punkte $t = 0$ einsetzt. Die verbleibenden Unbekannten k und k' lassen sich dann ohne weiteres aus den beiden Gleichungen ermitteln.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten, so läßt sich daraus in bekannter Weise die Aktivierungsenergie errechnen. Diese liegt — je nach der Art der Drittkomponenten und der Menge des verwendeten Lösungsmittels — zwischen 5 und 20 kcal/mol, also in einem für chemische Reaktionen dieser Art durchaus üblichen Bereich.

Tab. 3. Aktivierungsenergien der Dreikomponentenreaktion Triphenylphosphin/CCl₄/Amin

Amin	ml Lösungsmittel	E_{akt} (kcal/mol)
Diäthylamin	10 CH ₂ Cl ₂	21.4
Diäthylamin	20 CH ₂ Cl ₂	9.8
Morpholin	20 CH ₂ Cl ₂	12.8
Anilin	20 CH ₂ Cl ₂	5.5

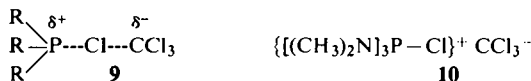
Temperaturerhöhung beschleunigt aber nicht nur die A-, sondern auch die B-Reaktion in fast gleichem Ausmaß, so daß bei erhöhter Temperatur nicht etwa eine Steigerung der Chloroformausbeute zu beobachten ist. Man kann daher durch Variation der Reaktionstemperatur im allgemeinen keine Optimierung der Ausbeuten erreichen.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Chloroformausbeuten

Triphenylphosphin/CCl ₄ /HN(C ₂ H ₅) ₂ in 20 ml CH ₂ Cl ₂				
t (°C)	25	30	35	40
% CHCl ₃	48.9	43.1	48.2	47.4

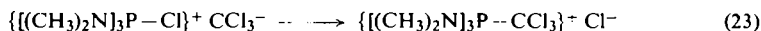
Einfluß des Phosphins

Nach unserer Vorstellung vom Aufbau des Charge-Transfer-Komplexes aus Phosphin und CCl_4 ist davon auszugehen, daß das Ausmaß der Ladungsübertragung vom Phosphin auf das CCl_4 mit steigender Basizität des Phosphins zunimmt. Daraus folgt, daß nun der elektrophile Angriff einer aciden Verbindung auf die basische CCl_3 -Gruppe erleichtert ist. Hingegen ist die Elektrophilie des Phosphoratoms nicht wesentlich erhöht, eventuell sogar erniedrigt, da die positive Teilladung hier weitgehend von den elektronendrückenden Phosphinliganden kompensiert wird:



Die weitestgehende Ladungsübertragung liegt im Komplex $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4$ vor, der nach gängiger Ansicht^{17,30,31)} praktisch als Ionenpaar **10** formuliert werden kann. Wegen der ausgeprägten Mesomeriemöglichkeiten ist die positive Ladung im Kation so weitgehend delokalisiert, daß es einem äußeren nucleophilen Angriff (z. B. eines Anions) nicht mehr ausgesetzt ist.

Die Chloroformausbeuten bei der Umsetzung dieses Komplexes mit Diäthylamin liegen — je nach Versuchsbedingungen — bei 70,5 bzw. 77,9%. Unter ähnlichen Bedingungen liefert die Reaktion $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4/\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ etwa die gleiche Menge, nämlich 73,8% CHCl_3 . Im Falle des Tris(dimethylamino)phosphins entsteht das Chloroform durch die Reaktion des CCl_3 -Anions mit der extrem schwachen Säure Diäthylamin. Das hierbei gebildete Diäthylamid-Anion ist dann dem Kation von **10** zugeordnet. Wegen der sehr geringen Acidität des Diäthylamins verläuft seine Deprotonierung unter Chloroformbildung aber nicht quantitativ, sondern eben nur zu 70,5 bzw. 77,9%. Der verbliebene Teil des Komplexes lagert sich um:



Verbindungen mit acideren Protonen werden hingegen beinahe quantitativ deprotoniert. So liefert die Reaktion $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 97,0% CHCl_3 .

Bei den weniger basischen Phosphinen (z. B. Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphin, Trimorpholinophosphin) ist ein einheitlicher Einfluß des verwendeten Phosphins auf die Chloroformausbeute nicht zu erkennen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß bei der Verwendung von basischen Phosphinen sowohl die A- als auch die B-Reaktion beschleunigt abläuft, so daß sich das Ausmaß der Konkurrenz beider Teilreaktionen in unterschiedlicher, nicht vorhersehbarer Weise ändert.

Einfluß der Konzentration

Im Dreikomponentensystem konkurrieren eine intermolekulare A- und eine intramolekulare B-Reaktion miteinander. In einem solchen Fall ist zu erwarten, daß hohe Konzentrationen die intermolekulare, starke Verdünnung hingegen die intramolekulare Reaktion begünstigen. Dies läßt sich an Hand der Chloroformausbeuten belegen.

³⁰⁾ G. Lavielle, J. C. Combret und J. Villieras, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 2047.

³¹⁾ J. C. Combret, J. Villieras und G. Lavielle, Tetrahedron Lett. **1971**, 1035.

Tab. 5. Einfluß der Konzentration auf die Chloroformausbeuten

Drittkomponente	ml Lösungsmittel	t (°C)	% CHCl_3
Diäthylamin	10 CH_2Cl_2	35	61.0
Diäthylamin	20 CH_2Cl_2	35	48.2
Morpholin	10 CH_2Cl_2	35	43.4
Morpholin	20 CH_2Cl_2	35	39.8
Anilin	10 CH_2Cl_2	35	31.5
Anilin	20 CH_2Cl_2	35	26.1
Diäthylamin	10 CH_2Cl_2	25	60.8
Diäthylamin	20 CH_2Cl_2	25	48.9
Diäthylamin	10 C_6H_6	70	88.2
Diäthylamin	20 C_6H_6	70	35.8
Morpholin	10 C_6H_6	70	30.1
Morpholin	20 C_6H_6	70	10.7
Anilin	10 C_6H_6	70	19.7
Anilin	20 C_6H_6	70	7.6

Einfluß des Lösungsmittels

Bei der Dreikomponentenreaktion spielt das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung des Komplexes aus Phosphin und CCl_4 . Grundsätzlich sind polare Solventien geeignete Stabilisatoren dipolarer Strukturen. Allerdings kommen polare protische Lösungsmittel bei der Dreikomponentenreaktion nicht in Betracht, weil sie gegenüber dem Komplex Phosphin/ CCl_4 nicht inert sind. Bei allen präparativen Untersuchungen hat sich das Lösungsmittel Acetonitril als sehr geeignet herausgestellt. Mit einigem Abstand folgt Dichlormethan, während das unpolare Benzol im allgemeinen weniger günstig ist. Diese Erfahrungen werden durch die Chloroformbestimmungen bei Ansätzen mit den verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt.

Tab. 6. Lösungsmittleinfluß auf die Chloroformausbeute

ml Lösungsmittel	t (°C)	Drittkomponente	% CHCl_3
20 C_6H_6	70	Diäthylamin	35.8
20 CH_2Cl_2	35	Diäthylamin	48.2
20 CH_3CN	35	Diäthylamin	73.8
20 C_6H_6	70	Anilin	7.6
20 CH_2Cl_2	35	Anilin	26.1
20 CH_3CN	35	Anilin	65.2
20 C_6H_6	70	Benzoessäure	19.4
20 CH_2Cl_2	35	Benzoessäure	20.6
20 CH_3CN	35	Benzoessäure	58.0

Einfluß eines Phosphinüberschusses

Aufgrund der Chloroformbestimmungen läßt sich feststellen, daß ein 20–30proz. Überschuß an Phosphin aus zwei Gründen für den Reaktionsablauf von Vorteil ist:

1. Er kompensiert den Mehrverbrauch an Phosphin für die B-Reaktion (vgl. Stöchiometrie von (14) mit der von (1)).

2. Die polaren Phosphinmoleküle stabilisieren den Charge-Transfer-Komplex aus Phosphin und CCl_4 , dadurch wird dessen rasche Umlagerung in das Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid (**2**) verhindert.

Zusammenfassung

Aus unseren gaschromatographischen Untersuchungen läßt sich der Schluß ziehen, daß der Charge-Transfer-Komplex aus Triphenylphosphin und CCl_4 sowohl von Stickstoffbasen als auch von OH-aciden Verbindungen (z. B. Carbonsäuren, Phenole, Alkohole) bzw. deren korrespondierenden Anionen nucleophil am Phosphor angegriffen wird.

Ein primär elektrophiler Angriff auf die Trichlormethylgruppe im Komplex findet nur bei den stark basischen Phosphinen statt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann die Aktivierungsenergie der Dreikomponentenreaktion – je nach Art der Dreikomponenten und der Menge des Lösungsmittels – zu 5 – 20 kcal/mol bestimmt werden.

Während die Chloroformausbeute von der Temperatur nur unwesentlich beeinflußt wird, wirken sich folgende Faktoren ausgesprochen günstig aus:

1. Hohe Konzentration der drei Komponenten, 2. Acetonitril als Lösungsmittel, 3. Phosphinüberschuß (20–30%).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Gaschromatographen des Typs 104 der Firma W. G. Pye & Co., Ltd., Cambridge, durchgeführt. Säulenlänge: 2 m. Säulenmaterial: Carbowax 20 M (bei Ansätzen mit Dichlormethan als Lösungsmittel). Carbowax 300 M (bei Ansätzen mit Acetonitril oder Benzol als Lösungsmittel). Säulentemperatur: 90°C. Trägergas: Helium (40 ml/min). Detektor: WLD-Zelle (220 mA Brückenstrom).

Die quantitativen Analysen wurden durch Vergleich der Peakhöhen von CCl_4 bzw. CHCl_3 mit denen eines inneren Standards (z. B. Benzol) durchgeführt, wobei man den Umrechnungsfaktor mit Hilfe eines Eichgemisches aus CCl_4 , CHCl_3 , Standard und Lösungsmittel bestimmt.

Zur gaschromatographischen Untersuchung einer Dreikomponentenreaktion werden die drei Komponenten (je 20 mmol) exakt eingewogen, in 20 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst und mit einer genau eingewogenen Menge des inneren Standards versetzt. Die Reaktionsmischung wird thermostatisiert, nach 5 min kann die erste Probe aus dem Reaktionsgefäß entnommen (ca. 0.5 μl) und in den Gaschromatographen injiziert werden. In bestimmten zeitlichen Abständen (z. B. alle 10 min) wird die Reaktionsmischung erneut einer GC-Analyse unterzogen, bis sich an den herrschenden Konzentrationsverhältnissen im Rahmen der Meßgenauigkeit nichts mehr ändert. Dann wird die Reaktion als beendet angesehen.

Jede GC-Analyse liefert einen Punkt der Kurve $[\text{CCl}_4]$ bzw. $[\text{CHCl}_3]$ gegen die Reaktionszeit. Aus diesen graphischen Darstellungen lassen sich – wie unter 3. beschrieben – die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und k' ermitteln.

Als Beispiel wird im folgenden eine solche Rechnung durchgeführt.

$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4/\text{HN}\dot{\text{A}}\text{t}_2$ in 20 ml CH_3CN , $t = 35^\circ\text{C}$

1. Einwaage

Substanz	Masse	Volumen	mmol
Ph_3P	5.2391 g		20.00
$\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	1.4880 g	2.09 ml	20.38
CH_3CN	15.5582 g	20.0 ml	
C_6H_6	1.7451 g	2.0 ml	
CCl_4	3.0838 g	2.0 ml	20.02
Reaktionsvolumen:		26.09 ml	

2. Auswertung

Restmenge CCl_4 : 0.42 g = 2.74 mmol } aus dem GC
 entstandenes CHCl_3 : 1.76 g = 14.75 mmol } ermittelt

	Ph_3P	CCl_4	$\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$
eingesetzt	20.00	20.02	20.38 mmol
(A)	14.75	14.75	14.75 mmol
(B)	5.25	1.75	3.50 mmol
(A) + (B)	20.00	16.50	18.25 mmol
Rest ber.	0.0	3.52	2.13 mmol
gef.		2.74	mmol

Chloroformausbeute: 73.8%

Ausbeute Aminophosphoniumsalz: 89.6%

3. Kinetik

$$[\text{Ph}_3\text{P}] - 0.766 \frac{\text{mol}}{\text{Liter}} [\text{CCl}_4] = 0.766 \frac{\text{mol}}{\text{Liter}} [\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2] = 0.780 \frac{\text{mol}}{\text{Liter}}$$

$$\frac{d}{dt} [\text{CHCl}_3] = k [\text{Ph}_3\text{P}] [\text{CCl}_4] [\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2] = \frac{0.900 \text{ mol}}{50 \cdot 60 \text{ Liter sec}} = 30.0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Liter sec}}$$

$$k - 65.6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Liter}^2}{\text{mol}^2 \text{ sec}}$$

$$- \frac{d}{dt} [\text{CCl}_4] = \frac{d}{dt} [\text{CHCl}_3] + k' [\text{Ph}_3\text{P}] [\text{CCl}_4] = \frac{0.570 \text{ mol}}{20 \cdot 60 \text{ Liter sec}} = 47.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Liter sec}}$$

$$k' = 29.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Liter}}{\text{mol sec}}$$

$$k/k' = 2.20 \text{ Liter/mol}$$

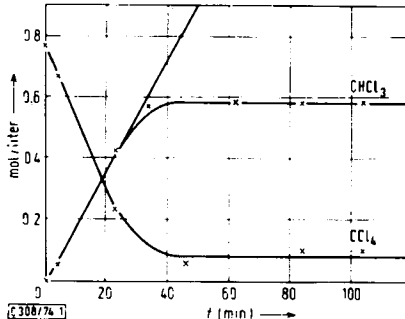


Abb. Abnahme von $[\text{CCl}_4]$ und Zunahme von $[\text{CHCl}_3]$ in Abhängigkeit von der Zeit