

## Bildungsweise und Struktur des Pentabromocarbonat-Anions [CBr<sub>5</sub><sup>⊖</sup>]<sub>n</sub> – Zur Oxidation von Enaminen

Franz Effenberger\*, Wolfgang Podszun<sup>1)</sup>, Wolfgang W. Schoeller<sup>2)</sup>,  
Walter G. Seufert und Wolf-Dieter Stohrer<sup>3)</sup>

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 22. Mai 1975

Bei der Oxidation von Enaminen **5** mit Tetrabrommethan entstehen stabile kristalline Pentabromocarbonate **6**, die sich leicht in die entsprechenden Perchlorate **7** überführen lassen. Aus den Pentabromocarbonaten kann Tetrabrommethan weder durch Extraktion mit organischen Solventien noch durch Erhitzen i. Vak. abgespalten werden, mit Silbernitrat kann jedoch aus Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat (**9**) Silberbromid ausgefällt werden. Bei der Umsetzung von markiertem **9** – dargestellt aus [<sup>82</sup>Br]Tetraphenylphosphoniumbromid und Tetrabrommethan – mit Silbernitrat findet man die Gesamtaktivität im Silberbromid-Niederschlag. Dies spricht gegen die Struktur einer trigonalen Bipyramide für das CBr<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Anion.

### Formation and Structure of the Pentabromocarbonate Anion [CBr<sub>5</sub><sup>⊖</sup>]<sub>n</sub> – On the Oxidation of Enamines

Oxidation of enamines **5** with tetrabromomethane yields stable crystalline pentabromocarbonates **6**, which may easily be converted into the corresponding perchlorates **7**. From the pentabromocarbonates, tetrabromomethane cannot be extracted either by organic solvents or by heating *in vacuo*; with silver nitrate, however, silver bromide can be precipitated from tetraphenylphosphonium pentabromocarbonate (**9**). If labelled **9** – prepared from tetraphenylphosphonium [<sup>82</sup>Br]bromide and tetrabromomethane – is treated with silver nitrate, all the activity is found in the silver bromide precipitate. This is clear evidence against a trigonal bipyramidal structure of the pentabromocarbonate anion CBr<sub>5</sub><sup>⊖</sup>.

Bei der Umsetzung elektronenreicher π-Systeme mit Tetrahalogenmethanen erfolgt Oxidation zu salzartigen Verbindungen mit CX<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Anionen. So erhielten wir aus 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1**) sowie aus Ketenaminalen bzw. Keten-*O,N*-acetalen **3** und Tetrabrommethan bereits in der Kälte oxidative Dimerisierung zu den stabilen, kristallinen Pentabromocarbonaten **2** bzw. **4**<sup>4,5)</sup>.

Die Oxidation erfolgt auch mit Tetrachlormethan, jedoch – wie wir am Beispiel der Umsetzung mit **1** zeigten<sup>3)</sup> – wesentlich langsamer.

<sup>1)</sup> W. Podszun, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1970/71.

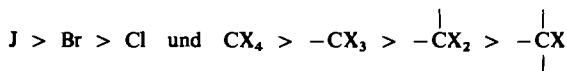
<sup>2)</sup> W. W. Schoeller, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

<sup>3)</sup> W. D. Stohrer, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

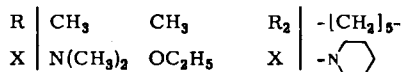
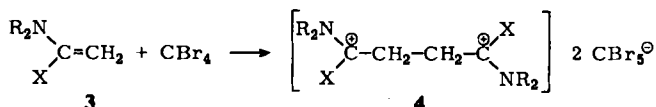
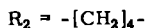
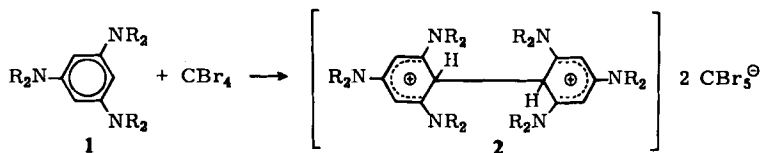
<sup>4)</sup> F. Effenberger, W. Stohrer und A. Steinbach, *Angew. Chem.* **81**, 261 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 280 (1961).

<sup>5)</sup> F. Effenberger und O. Gerlach, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1669.

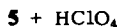
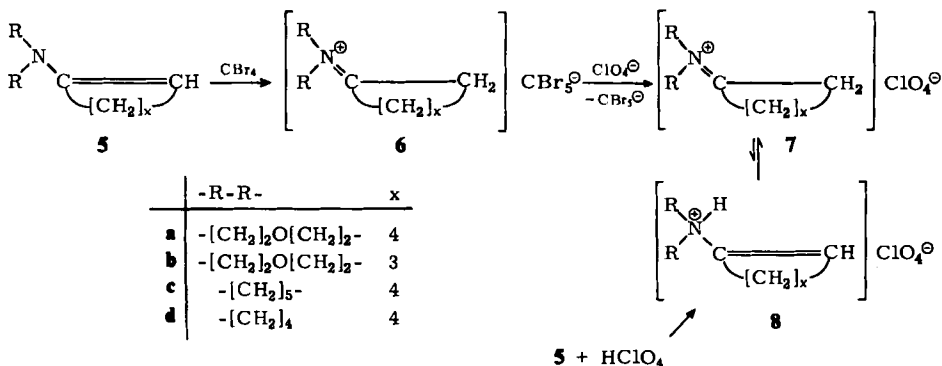
Diese Abstufung in der Oxidationswirkung der Halogenmethane steht im Einklang mit den von *Carpenter*<sup>6)</sup> beschriebenen Ergebnissen bei der Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)äthylen mit Polyhalogenverbindungen, wonach die Ablösung eines Halogens in der Reihenfolge



zunehmend leichter erfolgt.



Wir haben gefunden, daß auch Enamine durch Tetrahalogenmethane oxidiert werden. Bei der Umsetzung der Enamine **5 a–d** mit Tetrabrommethan in absol. Äther bei  $-15^\circ\text{C}$  fielen nach kurzer Zeit die kristallinen Pentabromocarbonate **6** aus, deren Struktur durch Elementaranalyse, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert wurde. Durch Anionenaustausch mit Natriumperchlorat in Acetonitril lassen sich die Salze **6** in die leichter löslichen Perchlorate **7** überführen, deren unabhängige Darstellung auch aus Enamin und Perchlorsäure gelingt.

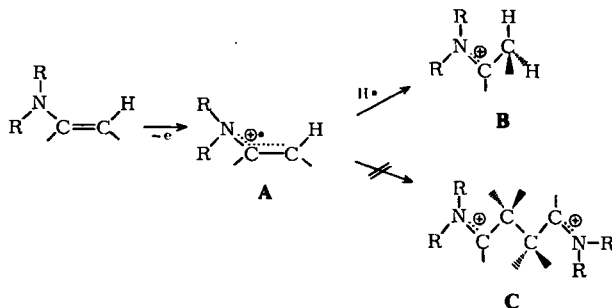


<sup>6)</sup> *W. Carpenter*, *J. Org. Chem.* **30**, 3082 (1965).

Für die Enamin-Perchlorate 7 – dargestellt aus den Pentabromocarbonaten 6 – ergibt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ausschließlich C-Protonierung. Auch für die direkte Umsetzung von 5 mit Perchlorsäure wird nur C-Protonierung beobachtet. Eventuell primär entstehende N-protonierte Salze 8<sup>7)</sup> lagern sich offensichtlich rasch zu den C-protonierten Salzen 7 um.

Im Vergleich zu vielen anderen Reaktionen der Enamine ist ihre gezielte Oxidation noch wenig untersucht worden. Ausführlich wurde über die elektrochemische Oxidation verschieden substituierter Aminoalkene berichtet<sup>8,9)</sup>. Die chemische Oxidation wurde meist nur in speziellen Fällen untersucht<sup>10-12)</sup>. Faßt man die in der Literatur gemachten Angaben über den mechanistischen Verlauf dieser Reaktionen zusammen, so ist an der primären Bildung von Radikalkationen, die dann Folgereaktionen eingehen, wie Dimerisierung<sup>8,12)</sup>, Disproportionierung<sup>9)</sup> oder Umsetzung mit Sauerstoff<sup>10)</sup>, nicht zu zweifeln. Die Art der Folgereaktionen hängt wahrscheinlich von der Stabilität und den sterischen Verhältnissen der gebildeten Radikalkationen ab.

Wir nehmen an, daß bei der oben beschriebenen Oxidation der Enamine mit Tetrabrommethan primär ebenfalls Radikalkationen A entstehen, die dann durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel bzw. dem Substrat die Enamin-Salze B bilden. Eine Dimerisierung der Radikalkationen zu C konnten wir nicht feststellen.



Bei der Oxidation symmetrischer Triaminobenzole<sup>2)</sup> werden H-Abstraktion und Dimerisierung nebeneinander beobachtet<sup>13)</sup>. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Substrate konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß mit zunehmender Stabilität der Radikalkationen die Dimerisierung begünstigt wird<sup>13)</sup>.

Die ausschließlich erfolgende Dimerisierung bei der Oxidation von Keten-O,N-acetalen und Ketenaminalen<sup>5)</sup> und die in guten Ausbeuten anfallenden Salze B bei der Oxidation der Enamine läßt vermuten, daß die Radikalkationenstabilisierung von den Ketenderivaten zu den Enaminen abfällt. Die Bildung von Salzen B durch Disproportionierung der Radikalkationen, wie sie bei elektrochemischen Oxidationen vorgeschlagen wurde<sup>9)</sup>, halten wir aufgrund der über 50% liegenden Ausbeuten an B für unwahrscheinlich. Es müßten in diesem Fall auch andere Produkte, wie z. B. Hydroxy- oder Diketone in nennenswertem Maße gefunden werden<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> E. J. Stamhuis und W. Maas, J. Org. Chem. **30**, 2156 (1965).

<sup>8)</sup> J. M. Fritsch, H. Weingarten und J. D. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4038 (1970).

<sup>9)</sup> S. J. Huang und E. T. Hsu, Tetrahedron Lett. **1971**, 1385.

<sup>10)</sup> S. K. Malhorta, J. J. Hostynek und A. F. Lundin, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6565 (1968).

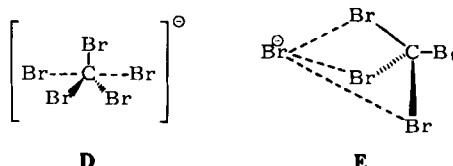
<sup>11)</sup> A. R. Jerussi, J. Org. Chem. **34**, 3648 (1969).

<sup>12)</sup> S. Hünig und F. Linhart, Tetrahedron Lett. **1971**, 1273.

<sup>13)</sup> K. E. Mack, Dissertation Univ. Stuttgart 1974.

Neben dem Pentabromocarbonat-Anion sollten noch andere „Reduktionsprodukte“ des Tetrabrommethans bei der Oxidation der Enamine auftreten. Wir konnten jedoch keine derartigen Folgeprodukte in größeren Mengen nachweisen. Wie vielfältig die Möglichkeiten der Produktbildung beim Zerfall von Tetrahalogenmethanen sein können, zeigt u. a. eine neuere Arbeit über die Halogenierung des 1-Azaadamantans<sup>12, 14)</sup>.

Bemerkenswert bei den geschilderten Umsetzungen ist das Auftreten der stabilen Salze **6** mit  $\text{CBr}_5^-$  als Anion, die auch nach tagelanger Ätherextraktion kein Tetrabrommethan freisetzen und sich mit alkoholischer Natriumperchloratlösung in die entsprechenden Perchlorate **7** überführen lassen. Von Interesse war daher die Strukturaufklärung dieses  $\text{CBr}_5^-$ -Anions, das entweder als trigonale Doppelpyramide mit pentakoordiniertem Kohlenstoff oder aber als Koordinationsverbindung zwischen Bromid-Ionen und Tetrabromkohlenstoffmolekülen vorliegen sollte<sup>15)</sup>. Besondere Bedeutung kommt der Struktur **D** bei der Frage zu, ob die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion synchron oder über Zwischenstufen abläuft.



*Ugi* und Mitarbb.<sup>16)</sup> haben bei speziellen nucleophilen Substitutionen Zwischenstufen mit pentakoordiniertem Kohlenstoff postuliert, MO-Betrachtungen sprechen jedoch dagegen<sup>16a)</sup>.

Eine wellenmechanische Untersuchung zur geometrischen Struktur von  $\text{CF}_5^-$  ergibt die Bevorzugung einer tetraedrischen Struktur<sup>17)</sup> verglichen mit der trigonalen Bipyramide **D**.

Eine trigonale Bipyramide diskutieren *Lugt* und *Ros*<sup>18)</sup> beim  $\text{CH}_5^-$ -Anion, da hierbei die geringste Abstoßung zwischen den Elektronen der fünf um das C-Atom verteilten Elektronenpaare gefunden wird. Die Existenz des  $\text{CCl}_5^-$ -Anions erwähnen *Daniel* und *Deiters*<sup>19)</sup>, die bei der Umsetzung von Tetrabutylammoniumchlorid mit Tetrachlormethan aufgrund von Dampfdruckmessungen eine Verbindung  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl} \cdot 0,5\text{CCl}_4$  postulieren.

*Creighton* und *Thomas*<sup>20)</sup> haben Komplexe aus Tetraalkylammoniumhalogeniden mit Tetrahalogenmethan der allgemeinen Form  $\text{Me}_4\text{NX} \cdot \text{CX}_4$  und  $\text{Me}_4\text{NX} \cdot 2\text{CX}_4$  (wobei  $\text{Me} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) synthetisiert und spektroskopisch gezeigt, daß in den festen Verbindungen Koordination über alle vier Tetraederspitzen erfolgt, während in Lösungen 1:1-Komplexe der Struktur **E** vorliegen.

Offensichtlich kommen also Verbindungen mit  $\text{CX}_5^-$ -Anionen allgemeiner vor, ihre Strukturen wurden z. T. bisher nur nicht erkannt bzw. bewiesen. So könnte es sich z. B. bei

<sup>14)</sup> *W. N. Speckamp* und *A. W. J. D. Dekkers*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1857.

<sup>15)</sup> *H. J. Lindner* und *B. Kitschke-von Gross*, *Chem. Ber.* **109**, 314 (1976), nachstehend.

<sup>16)</sup> *P. Gillespie* und *I. Ugi*, *Angew. Chem.* **83**, 493 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 503 (1971); *T. ElGomati*, *D. Lenoir* und *I. Ugi*, *Angew. Chem.* **87**, 66 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 59 (1975).

<sup>16a)</sup> *W.-D. Stohrer*, *Chem. Ber.* **107**, 1795 (1974); *W.-D. Stohrer* und *K. R. Schmieder*, *Chem. Ber.* **109**, 285 (1976), vorstehend.

<sup>17)</sup> *S. J. Wang*, *Z. Naturforsch.* **28A**, 1832 (1973).

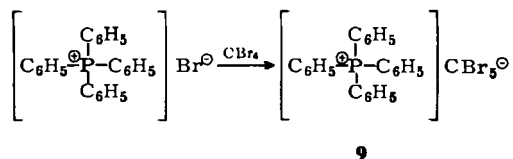
<sup>18)</sup> *W. Th. A. M. van der Lugt* und *P. Ros*, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 389 (1969).

<sup>19)</sup> *D. H. McDaniel* und *R. M. Deiters*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2607 (1966).

<sup>20)</sup> *J. A. Creighton* und *K. M. Thomas*, *J. Mol. Struct.* **7**, 173 (1971).

den von *Ott* und *Weissenburger*<sup>21)</sup> aus Dibrommalononitril und Alkalihalogeniden erhaltenen Salzen der allgemeinen Formel  $\text{MX} \cdot 4\text{Br}_2\text{C}(\text{CN})_2$  (wobei  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) ebenfalls um Verbindungen mit einem  $\text{CX}_3^\ominus$ -Anion handeln. Auch in der bei der Darstellung von Tetracyanäthylen aus Malononitril, Brom und Kaliumbromid anfallenden Zwischenverbindung<sup>22)</sup> könnte  $\text{C}(\text{CN})_2\text{Br}_3^\ominus$  vorliegen.

Um für die Strukturbestimmung des  $\text{CX}_3^\ominus$ -Anions ein Salz mit einem einfacheren Kation als in den oben beschriebenen Verbindungen zu erhalten, stellten wir das farblose Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat (**9**) aus Tetrabrommethan und Tetraphenylphosphoniumbromid in Acetonitril dar.



Aus der Lösung von **9** in absol. Acetonitril läßt sich mit Silbernitrat quantitativ 1 mol Silberbromid ausfällen.

Um zu untersuchen, ob das Bromid im Silberbromid aus dem Tetraphenylphosphoniumbromid oder dem Tetrabrommethan stammt, haben wir diese Reaktion auch mit dem aus <sup>82</sup>Br-markiertem Tetraphenylphosphoniumbromid und Tetrabrommethan erhaltenen <sup>82</sup>Br-markierten Phosphoniumsalz **9** bei 20–50°C durchgeführt. In dem ausgefallenen Silberbromidniederschlag findet man nahezu die gesamte Aktivität.

Das aus der Lösung aufgearbeitete Tetrabrommethan zeigt nur geringe Aktivität (< 1%), was wir auf mitgeschlepptes Silberbromid zurückführen. Demnach findet bei Temperaturen bis zu 50°C kein Brom austausch zwischen  $\text{Br}^\ominus$  und Tetrabrommethan in **9** statt. Die Struktur einer trigonalen Bipyramide **D** für das  $\text{CBr}_5^\ominus$ -Anion ist deshalb auszuschließen.

Die von *Lindner* und *von Gross*<sup>15)</sup> durchgeführte Strukturbestimmung des  $\text{CBr}_5^\ominus$ -Anions durch Röntgenbeugung am Einkristall des kristallinen Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonats (**9**) schließt das Vorliegen eines Anions mit pentakoordiniertem C-Atom ebenfalls aus, sie führt vielmehr zu der Erkenntnis, daß der Kristall aus polymeren Anionenbändern und Tetraphenylphosphonium-Kationen aufgebaut ist, wobei die Anionenbänder aus Tetrabrommethan-Tetraedern und über deren Spitzen koordinierten Bromid-Ionen (Struktur **E**) zusammengesetzt sind. Diese Struktur steht im Einklang mit den von uns beschriebenen chemischen Befunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>21)</sup> E. Ott und H. Weissenburger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1829 (1937).

<sup>22)</sup> R. A. Carboni, Organic Synth., Coll. Vol. IV, S. 877 (1963).

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Kernresonanzspektrometer Varian A 60 (TMS als int. Standard). — IR-Spektren: Spektralphotometer Modell 457 der Fa. Perkin Elmer. — Aktivitätsmessungen: Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer.

### Pentabromocarbonate 6

*Allgemeines:* Zu den Lösungen von Tetrabrommethan in absol. Äther läßt man bei  $-15^\circ\text{C}$  unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß das frisch dest. Enamin in absol. Äther tropfen, saugt nach 2 h bei Raumtemp. den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit absol. Äther, trocknet i. Hochvak. und kristallisiert aus absol. Acetonitril um.

*N-Cyclohexyldenmorpholinium-pentabromocarbonat (6a):* Aus 7.0 g (21 mmol) Tetrabrommethan in 50 ml absol. Äther und 1.67 g (10 mmol) 1-Morpholino-1-cyclohexen (**5a**) in 8 ml absol. Äther Rohausb. 3.8 g, Schmp. ca.  $170^\circ\text{C}$ , nach Umkristallisieren von 0.5 g Reinausb. 0.42 g (55%) hellbraune Nadeln, Schmp.  $178^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.06$  ( $\text{NCH}_2$  und  $\text{OCH}_2$ , m), 3.26 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 1.80 ppm (6H, m). — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-Br}}$  670,  $\nu_{\text{C=N}^\oplus}$  1635  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}]\text{CBr}_5$  (579.8) Ber. C 22.79 H 3.13 Br 68.91 N 2.42  
Gef. C 22.77 H 3.07 Br 68.85 N 2.44

*N-Cyclopentylidenmorpholinium-pentabromocarbonat (6b):* Zu 1.57 g (10 mmol) 1-Morpholino-1-cyclopenten (**5b**) in 50 ml absol. Äther läßt man bei  $-15^\circ\text{C}$  unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6.64 g (20 mmol) Tetrabrommethan in 70 ml absol. Äther tropfen und arbeitet wie oben auf. Rohausb. 3.4 g, Schmp. ca.  $198^\circ\text{C}$ , nach Umkristallisieren von 0.5 g Reinausb. 0.31 g (37%) gelbliche Nadeln, Schmp.  $201^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.15$  ( $\text{NCH}_2$  und  $\text{OCH}_2$ , m), 3.16 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 2.20 (4H, m). — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-Br}}$  665,  $\nu_{\text{C=N}^\oplus}$  1665  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}]\text{CBr}_5$  (565.8) Ber. C 21.23 H 2.85 Br 70.62 N 2.48  
Gef. C 21.18 H 2.81 Br 70.54 N 2.53

*N-Cyclohexyldenpiperidinium-pentabromocarbonat (6c):* Aus 6.6 g (20 mmol) Tetrabrommethan in 50 ml absol. Äther und 1.65 g (10 mmol) 1-Piperidino-1-cyclohexen (**5c**) in 8 ml absol. Äther Rohausb. 4.9 g, Schmp. ca.  $170^\circ\text{C}$ , nach Umkristallisieren von 1.0 g Reinausb. 0.75 g (63%) gelbliche Nadeln, Schmp.  $182^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.97$  ( $\text{NCH}_2$ , m), 2.95 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 1.77 ppm (12H, m). — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-Br}}$  660,  $\nu_{\text{C=N}^\oplus}$  1635  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}]\text{CBr}_5$  (577.9) Ber. C 24.94 H 3.49 Br 69.14 N 2.43  
Gef. C 24.73 H 3.36 Br 69.09 N 2.32

*N-Cyclohexyldenpyrrolidinium-pentabromocarbonat (6d):* Aus 6.6 g (20 mmol) Tetrabrommethan in 50 ml absol. Äther und 1.51 g (10 mmol) 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen in 8 ml absol. Äther Rohausb. 4.6 g, Schmp. ca.  $125^\circ\text{C}$  (Zers.), nach Umkristallisieren von 1.0 g Reinausb. 0.73 g (59%) hellbraune Kristalle, Schmp.  $145-155^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.95$  ( $\text{NCH}_2$ , m), 3.11 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 2.09, 1.85 ppm (10H, m). — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C-Br}}$  660,  $\nu_{\text{C=N}^\oplus}$  1640  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}]\text{CBr}_5$  (563.8) Ber. C 23.43 H 3.22 Br 70.87 N 2.48  
Gef. C 23.22 H 3.08 Br 71.05 N 2.20

### Perchlorate 7

*N-Cyclopentylidenmorpholinium-perchlorat (7b):* 566 mg (1 mmol) **6b** werden in 50 ml absol. Acetonitril in der Wärme gelöst und mit einer Lösung von 122 mg (1 mmol) Natriumperchlorat in 10 ml absol. Acetonitril versetzt. Nach Abfiltrieren von Natriumbromid wird das Filtrat auf 10 ml eingeeengt, mit absol. Äther **7b** ausgefällt und aus absol. Chloroform umkristallisiert. Ausb. 203 mg

(80%) farblose Plättchen, Schmp. 192–194°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.91$  ( $\text{NCH}_2$  und  $\text{OCH}_2$ , s), 2.87 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 1.98 ppm (4H, m). — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1685  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}]\text{ClO}_4$  (253.7) Ber. C 42.61 H 6.36 Cl 13.97 N 5.52  
Gef. C 42.58 H 6.35 Cl 14.00 N 5.40

*N-Cyclohexylidenpiperidinium-perchlorat (7c)*

a) 1.156 g (2 mmol) **6c** werden in 100 ml absol. Acetonitril wie oben mit 245 mg (2 mmol) Natriumperchlorat in 50 ml absol. Acetonitril umgesetzt. Aus absol. Chloroform Ausb. 0.385 g (72%) farblose Plättchen, Schmp. 243–245°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.08$  ( $\text{NCH}_2$ , m), 2.89 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 1.89 ppm (12H, m).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}]\text{ClO}_4$  (265.7) Ber. C 49.72 H 7.59 Cl 13.34 N 5.27  
Gef. C 49.59 H 7.54 Cl 13.57 N 5.16

b) Zu der Lösung von 3.3 g (20 mmol) **5c** in 50 ml Äther läßt man bei  $-10^\circ\text{C}$  1.79 ml 70proz. Perchlorsäure tropfen, filtriert den feinkristallinen farblosen Niederschlag ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Hochvak.; Rohausb. 4.65 g, Schmp. 187–192°C, nach Umkristallisieren von 1.0 g aus absol. Chloroform Reinausb. 0.65 g (57%), Schmp. 243–245°C.

*N-Cyclohexylidenpyrrolidinium-perchlorat (7d)*: 564 mg (1 mmol) **6d** werden in 50 ml absol. Acetonitril in der Wärme gelöst und mit 122 mg (1 mmol) Natriumperchlorat in 10 ml absol. Acetonitril versetzt. Nach Abfiltrieren von Natriumbromid wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 60 mg (15%), Schmp. 228–230°C (Lit.<sup>23)</sup> 230–231°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.00$  ( $\text{NCH}_2$ , m), 2.80 (=  $\text{CCH}_2$ , m), 1.80 + 2.22 ppm (10H, m), identisch mit l. c.<sup>23)</sup>. — IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1660  $\text{cm}^{-1}$  (Lit.<sup>23)</sup> 1665  $\text{cm}^{-1}$ ).

*Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat (9)*: 1.0 g (2.4 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid in 150 ml absol. Acetonitril werden mit 10.0 g (30 mmol) Tetrabrommethan versetzt. Nach 2 h wird auf ca. 50 ml eingengt. Nach Zugabe von 50 ml absol. Äther wird der farblose Niederschlag abfiltriert (1.9 g) und aus absol. Methylenchlorid mit Äther umgefällt. Ausb. 0.94 g (52%), Schmp. 235°C.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{CBr}_5$  (750.9) Ber. Br 53.20 Gef. Br 52.99

*Fällung von Silberbromid aus 9*: 600 mg **9** werden in 40 ml absol. Acetonitril unter gelindem Erwärmen (ca. 50°C) gelöst und mit einer leicht erwärmten Lösung von 180 mg Silbernitrat in 30 ml absol. Acetonitril versetzt. Das ausgefallene Silberbromid wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 150 mg (100%).

*Tracerversuch an 9 mit  $^{82}\text{Br}$*

a) [ $^{82}\text{Br}$ ]Tetraphenylphosphoniumbromid: 1.0 g (2.4 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid und 100 mg Ammoniumbromid werden in 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 0.5 ml radioaktiver Ammoniumbromidlösung (Gesamtaktivität = 0.25 mCi; spez. Aktivität = 300 mCi/g Br) versetzt. Aus 10 ml dieser Lösung wird mit Silbernitrat Silberbromid ausgefällt. Die übrige Lösung wird bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 150 ml absol. Acetonitril versetzt und vom Ungelösten abfiltriert.

b)  $^{82}\text{Br}$ -markiertes **9**: Die Lösung aus a) wird mit 10.0 g (30 mmol) Tetrabrommethan versetzt und nach 2 h auf ca. 50 ml eingengt. Nach Zugeben von 50 ml absol. Äther fällt ein farbloser Niederschlag aus (1.2 g), der zweimal aus absol. Methylenchlorid/Äther umgefällt wird. Ausb. 0.85 g, Schmp. 235°C.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{CBr}_5$  (750.9) Ber. Br 53.20 Gef. Br 53.04

<sup>23)</sup> N. J. Leonard und K. Jann, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4806 (1962).

c) *Fällung von Silberbromid aus  $^{82}\text{Br}$ -markiertem 9*: 600 mg des nach b) erhaltenen 9 werden bei  $50^\circ\text{C}$  in 40 ml absol. Acetonitril gelöst und mit 180 mg Silbernitrat in 30 ml absol. Acetonitril versetzt. Das ausgefallene Silberbromid wird durch Lösen in konz. ammoniakalischer Lösung und Fällern mit Salpetersäure gereinigt.

d) *Isolierung von Tetrabrommethan*: Das Filtrat der Silberbromid-Fällung nach c) wird bis auf wenige ml eingeeengt, nochmals filtriert und mit 30 ml Wasser versetzt, wobei Tetrabrommethan ausfällt.

e) *Radioaktivitätsmessungen*

Substanz	Meßprobe	Ipm	Ipm/mmol
AgBr aus a)	1.2 mg AgBr in Suspension	88 143	$1.374 \times 10^8$
AgBr aus c)	1.2 mg AgBr in Suspension	87945	$1.372 \times 10^8$
$\text{CBr}_4$ aus d)	10 mg $\text{CBr}_4$ gelöst in Dioxanzintillator- lösung	6073	$1.94 \times 10^5$

[228/75]