

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON TERTIÄREN PHOSPHINEN
AUF α -HALOGENSULFONE

H. Hoffmann und H. Förster

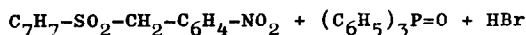
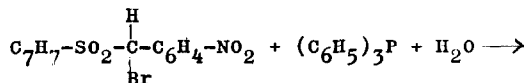
Aus dem Institut für Organische Chemie der Uni-
versität Mainz

(Received 7 July 1963)

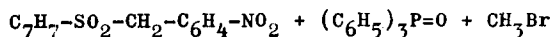
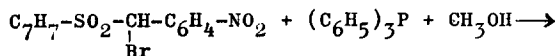
IN neuester Zeit ist von verschiedenen Autoren die Bildung von Enolphosphoniumsalzen aus tertiären Phosphinen und α -Halogen-carbonylverbindungen beobachtet worden.¹ Der Verlauf dieser Reaktion läßt sich u. E. befriedigend erklären, wenn man primär einen SN_2 -analogen Angriff des Phosphins am Halogen, welches durch den Einfluß der benachbarten Carbonylgruppe "positiviert" ist, annimmt. Einen ähnlichen Primärschritt sollte man bei der Reaktion von α -Halogensulfonen mit tertiären Phosphinen erwarten. Eine orientierende Untersuchung dieser Umsetzung ergab die folgenden Resultate:

1) p-Toluylsulfonyl-p-nitrophenyl-brommethan reagiert in wäßrigem Alkohol mit Triphenylphosphin oder Phenyl-diäthylphosphin nahezu quantitativ unter Bildung von Triphenylphosphinoxid, enthalogeniertem Sulfon und HBr.

¹ S. Trippett, J.chem.Soc. 1962, 2337
I. J. Borowitz, L. I. Grossman, Tetrahedron Letters 11, 471 (1962)
H. Hoffmann u. H. Diehr, Tetrahedron Letters 13, 583 (1962)
vgl. ferner A. J. Speziale, L. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 84,
1868 (1962)

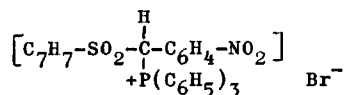


2) Wird die Umsetzung in absolutem Methanol vorgenommen, so bildet sich kein HBr, sondern Methylbromid



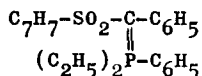
3) Die Enthalogenerung des Bromsulfons ist eine protonenunabhängige Reaktion, sie verläuft in Eisessig vergleichbar schnell wie in Alkohol und wird durch Basenzusatz nicht inhibiert.

4) In hydroxyfreien Lösungsmitteln bildet sich aus Bromsulfon und Triphenylphosphin ein Phosphoniumsalz der folgenden Konstitution:



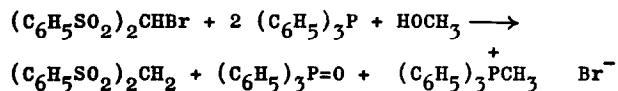
Dieses Phosphoniumsalz wird beim Kochen mit Methanol oder Eisessig nicht gespalten.

5) Die unter 1)-4) aufgeführten Reaktionen verlaufen mit dem unnitrierten p-Toluylsulfon-phenyl-brommethan wesentlich langsamer, jedoch in gleicher Weise. Ein Phosphoniumsalz konnte nur mit Phenyldiäthylphosphin erhalten werden. Es geht mit Alkali in ein stabiles Ylid über:

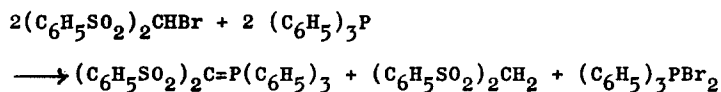


Durch Alkohol und Eisessig wird das Phosphoniumsalz nicht verändert.

6) Di-phenylsulfonyl-monobrommethan wird mit Triphenylphosphin oder Phenyl-diäthylphosphin in absol. Methanol leicht enthalogeniert:



7) Bei der Umsetzung von Di-phenylsulfonyl-monobrommethan mit Triphenylphosphin in Toluol entstehen gleichmolekulare Mengen an enthalogeniertem Sulfon und einem Ylid:

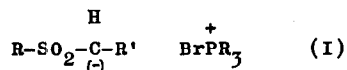


8) Aus Di-phenylsulfonyl-dibrommethan und Triphenylphosphin entsteht das gleiche Ylid wie aus Di-phenylsulfonyl-monobrommethan.

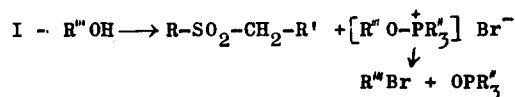
Diese Befunde können erklärt werden, wenn man die folgenden Annahmen macht:

a) Das Halogen ist in den α -Halogensulfonen unter dem elektronenanziehenden Einfluß der Sulfonylgruppe positiviert. Die beobachtete Reaktivitätszunahme in der Reihe p-Toluyl-sulfonyl-phenyl-brommethan < p-Toluyl-sulfonyl-p-nitrophenyl-brommethan < Di-phenylsulfonyl-monobrommethan entspricht der Stärke dieser Positivierung.

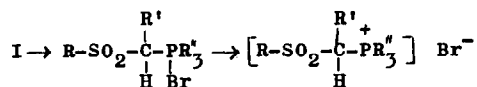
- b) Durch tertiäre Phosphine wird daher aus α -Halogensulfonen formal ein Bromkation abgespalten. Hierbei bildet sich ein Ionenpaar aus Carbeniation und Bromphosphoniumkation:



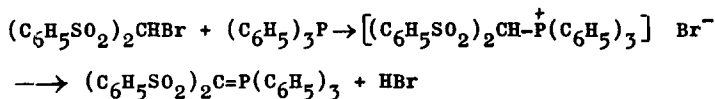
- c) Dieses Ionenpaar solvolysiert in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln nach dem folgenden Schema:



- d) In hydroxylfreien Lösungsmitteln kollabiert das Ionenpaar, wobei über eine instabile pentakovalente Zwischenverbindung ein Phosphoniumsalz entsteht:

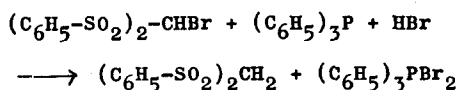


- e) Aus Triphenylphosphin und Di-phenylsulfonyl-monobrommethan entsteht ein Phosphoniumsalz, welches spontan HBr verliert:

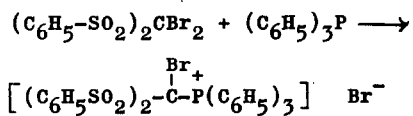


Mit dem entstandenen HBr läuft gleichzeitig folgende

Reaktion ab:



f) Aus Triphenylphosphin und Di-phenylsulfonyl-dibrommethan bildet sich in hydroxylfreien Lösungsmitteln ein Phosphoniumsalz der folgenden Konstitution:



(II)

Dieses wird durch weiteres Triphenylphosphin zu dem als Endprodukt gefaßten Ylid enthalogeniert.

