

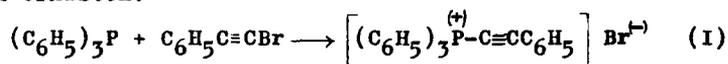
BILDUNGSMECHANISMUS UND EIGENSCHAFTEN
VON PHENYLÄTHINYL-TRIPHENYLPHOSPHONIUMBROMID

H.Hoffmann und H.Förster

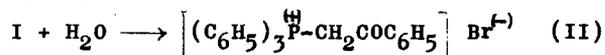
Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 13 March 1964)

PHENYLÄTHINYL-triphenylphosphoniumbromid (I) wurde erstmalig von Viehe und Franchimont¹ durch Umsetzung von Phenylbromacetylen mit Triphenylphosphin in wasserfreiem Tetrahydrofuran erhalten:



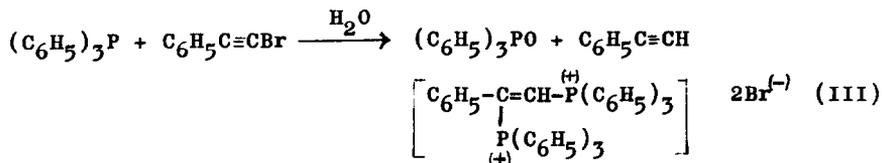
I soll mit Wasser spontan in Phenylacetylen, Triphenylphosphinoxid und HBr zerfallen. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß I in neutraler wässriger Lösung recht stabil ist. Aus der wässrigen Lösung des Bromids kann das Jodid in 98 %iger Ausbeute gefällt werden. (Bromid: Schmp. 206°C, C_{ber} 70,46, C_{gef} 70,56; Jodid: Schmp. 181°C, C_{ber} 63,71, C_{gef} 63,51). Erst bei längerem Kochen der wässrigen Lösung tritt langsame Spaltung ein, hauptsächlich aber wird Phenacyl-triphenylphosphoniumsalz (II) erhalten:



II wird rasch und in hoher Ausbeute beim Kochen von I in (wasserhaltiger) Essigsäure gebildet.

¹ H.G.Viehe und E.Franchimont, Chem.Ber. 95, 319 (1962)

Setzt man hingegen Phenylbromacetylen (1 Äqu.) mit Triphenylphosphin (1,5 Äqu.) in Acetonitril-Wasser (6:1) um, so erhält man Triphenylphosphinoxyd (0,7 Äqu.), Phenylacetylen (0,4 Äqu.) und ein Bisphosphoniumsalz III (0,4 Äqu.), das als Jodid isoliert wurde (Schmp. u. Zers. 205-207°C, C_{ber} 60,02, C_{gef} 59,85). III entsteht, wie sich zeigen läßt, durch Anlagerung von Triphenylphosphinhydrobromid an I beim Erwärmen in Acetonitril².



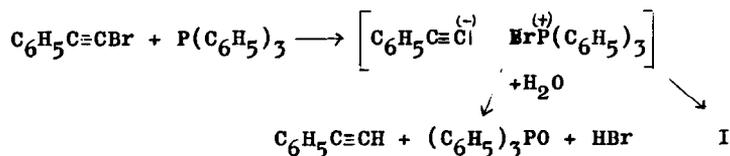
I ist unter den Reaktionsbedingungen unbedingt stabil. Das gebildete Phosphinoxyd kann daher nicht durch Solvolyse von I entstanden sein. Da Phenylbromacetylen nach Arens³ "positiviertes" Halogen enthält, kann auch hier ein ähnlicher Mechanismus in Betracht gezogen werden, wie bei der kürzlich beschriebenen Umsetzung von α -Bromsulfonen mit tertiären Phosphinen⁴: Durch Primärangriff am Halogen wird ein Ionenpaar aus Bromphosphoniumkation und Acetylenidanion gebildet. Dieses gruppiert sich in inerten Lösungsmitteln zum Phosphonium-

² Triphenylphosphinhydrobromid setzt sich unter diesen Bedingungen mit verschiedenen Acetylenverbindungen zu Vinylphosphoniumsalzen um (z.B. mit Phenylpropionsäure und Derivaten, Propionsäure, Phenylpropionaldehyd, Diphenylacetylenketon, Diphenyldiacetylen u.a.). Hierüber soll demnächst mit H.J.Diehr berichtet werden. Vgl. auch H.Hoffmann, Chem.Ber. 94, 1331 (1961).

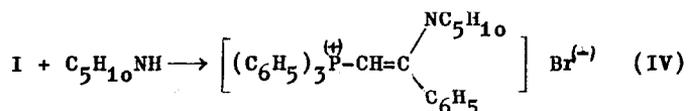
³ J.F.Arens, Rec.Trav.Chim. 2, 183 (1963)

⁴ H.Hoffmann und H.Förster, Tetrahedron Letters, 1547 (1963)

salz um. Bei Anwesenheit von Wasser tritt als Konkurrenzreaktion Solvolyse ein.

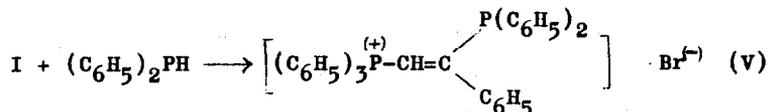


Das Phenyläthynyl-phosphoniumsalz I erwies sich allgemein als sehr anlagerungsfreudig. Mit sekundären Aminen bildet es Enamin-Phosphoniumsalze, z.B. wurde IV durch kurzes Erhitzen von I mit Piperidin erhalten (Ausbeute 95 %, Schmp. 205–206°C, C_{ber} 70,31, C_{gef} 70,21; Br_{ber} 15,18, Br_{gef} 15,69)

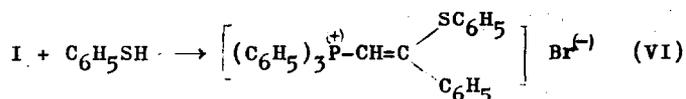


Beim Erwärmen mit wässriger Säure wird IV in das Phenacylphosphoniumsalz II überführt.

Analog wie Piperidin wird Diphenylphosphin angelagert. Es entsteht V, das in 72 %iger Ausbeute erhalten wurde. (Schmp. 195°C, C_{ber} 72,45, C_{gef} 72,71; Br_{ber} 12,69, Br_{gef} 12,81).

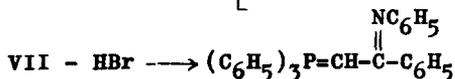
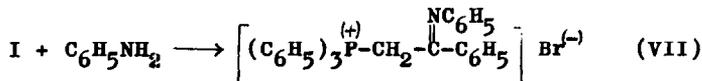


Ferner kann Thiophenol angelagert werden:

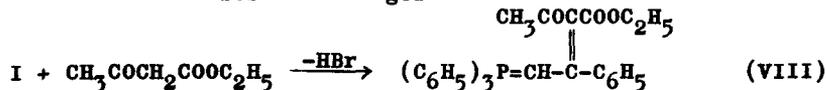


(VI Schmp. 196°C, C_{ber} 69,44, C_{gef} 70,00; Br_{ber} 14,44, Br_{gef} 14,28)

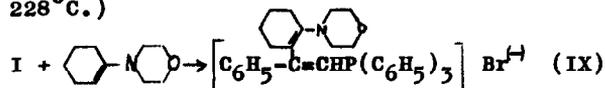
Bei der Umsetzung von I mit Anilin erhält man VII (Ausbeute 80 %, Schmp. 222°C, C_{ber} 71,67, C_{gef} 72,90; Br_{ber} 14,86, Br_{gef} 14,98), das mit wässriger Säure in II und mit Alkali in ein stabiles (gelbes) Ylid überführt werden kann: (Schmp. 214°C.)



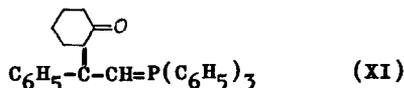
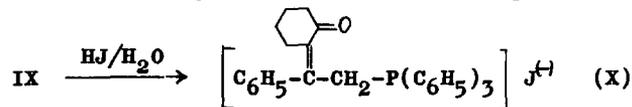
Unter geeigneten Bedingungen können auch Michael-Additionen durchgeführt werden. So entsteht aus I mit Acetessigester in Gegenwart von trockenem Triäthylamin eine halogenfreie Verbindung, der wir die Struktur VIII zuordnen. (Ausbeute 72 %, Schmp. 190°C, C_{ber} 78,00, C_{gef} 77,95)



Durch Umsetzung von I mit Morpholinocyclohexen erhält man ein Additionsprodukt IX (Ausbeute 80,5 %, Schmp. u. Zers. 228°C.)



Mit wässrigen Säuren verseift IX zu X. (Schmp. 225°C, C_{ber} 65,31, C_{gef} 65,15). X enthält auf Grund des IR-Spektrums eine zu einer Doppelbindung konjugierte Carbonylgruppe und geht mit Alkali in ein stabiles gelbes Ylid XI über. (Schmp. 190°C, C_{ber} 83,51, C_{gef} 82,89; H_{ber} 6,29, H_{gef} 6,26)



Bei der alkalischen Spaltung zerfällt IX in Triphenylphosphoxyd und ein (nichtisoliertes) Enamin, das mit Säuren zu einem Keton XII verseift wird. (Ausbeute 71 %, bezogen auf IX, Sdp.₁₁ = 159°C, C_{ber} 83,91, C_{gef} 83,94; 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 165°C, C_{ber} 62,78, C_{gef} 62,60).

