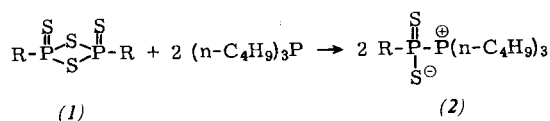


Innere Phosphonium- und Ammonium-dithiophosphonate

Von Doz. Dr. E. Fluck^[1] und Dipl.-Chem. H. Binder

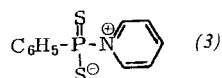
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Versetzt man eine im N₂-Strom siedende Suspension eines Perthiophosphonsäureanhydrids in Benzol mit 2 Mol n-Tributylphosphin (z. B. 5 g [C₆H₅PS₂]₂, 5,9 g (n-C₄H₉)₃P, 50 ml Benzol), so tritt nach ca. 5 Minuten vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen des Gemisches, eventuell nach Einengen der Lösung, werden farblose Kristalle abgeschieden, die nach dem Waschen mit wenig Benzol analysenrein sind. Die entstehenden Verbindungen (2) sind als innere Phosphoniumsalze aufzufassen, die resonanzstabilisiert sind. Sie sind an der Luft beständig und liegen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, Bromoform und Nitrobenzol monomer vor. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten, die für P-P-Bindungen charakteristisch sind.



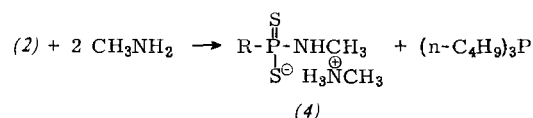
(2), R =	Fp [°C]	δ [ppm]	J [Hz]
C ₆ H ₅ —	97/98	—60,0; —6,8	118
p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	87	—60,0; —7,4	109
p-C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₄ —	85–87	—60,9; —6,8	108

Analog wie Phosphine reagieren stark basische tertiäre Amine mit Perthiophosphonsäureanhydriden zu inneren Ammoniumsalzen. Erhitzt man 1 Mol Phenylperthiophosphonsäureanhydrid mit 10 Mol Pyridin 1 Stunde zum Sieden und versetzt das Gemisch nach dem Abkühlen bis zur Trübung mit Benzol, so wird farbloses, kristallines Pyridin-N-phenylphosphonsäurebetain (3) (Fp = 122–125 °C; δ_P = –82,2 ± 1,0

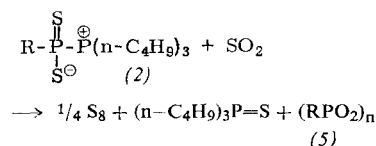


ppm; Ausbeute 80–85 %) abgeschieden. Diese Verbindung reagiert mit Tributylphosphin unter Eliminierung von Pyridin zu (2), R = C₆H₅.

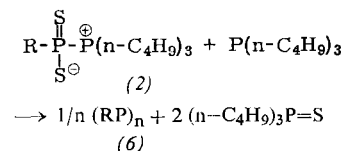
Die inneren Phosphoniumsalze (2) reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen spontan bei 20 °C unter Spaltung der P-P-Bindung zu Ammonium-dithioamidophosphonaten (4) und Tributylphosphin.



Mit flüssigem Schwefeldioxid bilden die Verbindungen (2) Tributylphosphinsulfid, Schwefel und das entsprechende Phosphonsäureanhydrid (5)^[2], während mit überschüssigem



Tributylphosphin (15 Std. bei 80 °C in Benzol) Arylcyclophosphine (6) und Tributylphosphinsulfid entstehen.



Untersuchungen über die Reaktion von Aminen und Phosphinen mit Phosphonsäureanhydriden sind im Gange.

Eingegangen am 21. April und 9. Mai 1966

[Z 234]

[1] Dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

[2] E. Fluck u. H. Binder, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 359 (1965).

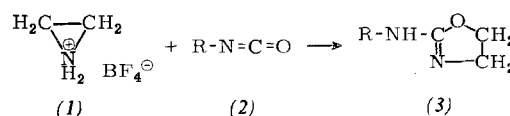
Synthese von 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolinen und 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolinen durch Reaktion von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Von Prof. E. Pfeil und Dipl.-Chem. K. Milzner

Chemisches Institut der Universität Marburg

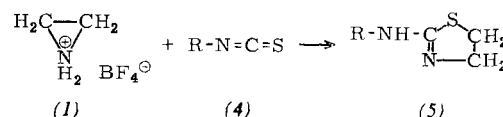
Aziridiniumtetrafluoroborat (1)^[1] addiert sich

(a) an Isocyanate (2) unter Bildung von 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolin (3)



(3), R	Fp [°C]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅ —	117–119	89,6
C ₆ H ₁₁ —	131	44,3

(b) an Isothiocyanate (4) unter Bildung von 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolin (5).



(5), R: C₆H₅— Fp = 160–161 °C Ausb.: 47,2 %

Die Verbindung (1) wird mit der äquimolaren Menge von (2) bzw. (4) zusammengegeben. Man hält das Gemisch bei (a) 22 h, bei (b) 3 h bei einer Badtemperatur von 130 °C. Nach dem Erkalten wird das nichtumgesetzte Isocyanat oder Isothiocyanat mit Äther extrahiert und das 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolin oder 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolin aus dem Rückstand mit Natriummethylat/Methanol in Freiheit gesetzt. Nach dem Entfernen des Methanols wird mit Diisopropyläther extrahiert und das Produkt aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Die Strukturen der Produkte wurden durch Mischschmelzpunkt, IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalyse bewiesen.

Eingegangen am 13. Mai 1966 [Z 239]

[1] Darstellung: E. Pfeil u. U. Harder, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

Cis-selektive Olefinsynthesen

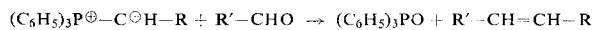
Von Dr. M. Schlosser, G. Müller und Dr. K. F. Christmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Phosphorylide liefern in zahlreichen Fällen mit Aldehyden bevorzugt das thermodynamisch instabilere cis-Olefin^[1]. Ob und wie anwesende Lithiumsalze die Stereochemie der Carbonylolefinierung beeinflussen, war unterschiedlich beurteilt worden^[1c, 1d, 2].

Wir haben gefunden, daß Triphenylphosphin-alkylide generell zur cis-Olefinierung neigen. Dabei ist der Anteil des cis-Olefins im Isomerengemisch dann am höchsten, wenn man das Ylid salzfrei^[3] präpariert. Lithiumsalze fördern die Bil-

dung des trans-Isomeren, und zwar um so mehr, je größer der Radius des Anions ist. Beispielsweise reagiert salzfreies Triphenylphosphin-äthylid mit Benzaldehyd in Benzol/Petroläther (4:1) bei 0 °C^[4] zu cis- und trans-β-Äthylstyrol im Verhältnis 96:4; das cis-trans-Verhältnis beträgt 90:10, 86:14, 83:17 bzw. 52:48, wenn die Umsetzung in Gegenwart äquivalenter Mengen Lithiumchlorid, -bromid, -jodid oder -tetraphenylborat durchgeführt wird. Triphenylphosphinbenzylid und andere Ylide mit mesomeriefähigen Substituenten in α-Position eignen sich nicht zu cis-selektiven Olefinierungen.



R'	R'-CH=CH-R Ausbeute und Verhältnis cis:trans			
	R: -CH ₃	R: -C ₂ H ₅	R: -C ₃ H ₇	R: -C ₆ H ₅
-C ₂ H ₅	—	70%; 97:3	—	61%; 25:75
-C ₃ H ₇	—	49%; 95:5	78%; 95:5	—
-C ₃ H ₁₁	66%; 91:9	—	—	—
trans-C ₆ H ₅ -CH=CH-	77%; 87:13	—	—	—
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	78%; 90:10	95%; 92:8	80%; > 90:10	84%; 19:81
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	88%; 89:11	59%; 95:5	71%; 92:8	88%; 36:64
-C ₆ H ₅	98%; 87:13	88%; 96:4	66%; 94:6	100%; 44:56
p-Cl-C ₆ H ₄	77%; 92:18	54%; > 99:1	64%; > 99:1	72%; 10:90

Arbeitsvorschrift:

Unter Stickstoff werden 200 ml flüssiges Ammoniak von Natrium abdestilliert und über einen Trockeneis-Kühler in einem Dreihalskolben kondensiert. Unter Rühren mit einem Magneten löst man darin 2 g festes Natriumamid und bringt anschließend 50 mMol Alkyl-triphenylphosphoniumbromid ein. Man läßt 1 Std. unter Rückfluß sieden und dampft das Ammoniak danach über ein Quecksilberventil ab. Der Rückstand wird 1 Std. mit 200 ml wasserfreiem Benzol ausgekocht. Nach dem Erkalten läßt man die benzolische Lösung in eine kräftig gerührte, auf 0 °C gekühlte Mischung von 50 mMol Aldehyd in 50 ml Benzol/Petroläther (1:1) fließen. Nach einstündigem Rühren wird das cis-trans-Verhältnis des entstandenen Olefins gaschromatographisch ermittelt; dann isoliert man das Olefin durch Destillation.

Die Strukturen der Produkte wurden durch C-H-Analysen und IR-Spektren oder durch Vergleich mit authentischem Material bewiesen.

Eingegangen am 17. Mai 1966 [Z 240]

[1] Beispiele: a) P. C. Wailes, Chem. and Ind. 1958, 1086, und dort zitierte Arbeiten; b) H. Pommer, Angew. Chem. 72, 817 (1960); c) L. D. Bergelson u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron 19, 149 (1963); d) L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669; e) P. A. Chopard, R. F. Hudson u. R. J. G. Searle, Tetrahedron Letters 1965, 2357.

[2] H. O. House, V. K. Jones u. G. A. Frank, J. org. Chemistry 29, 3327 (1964).

[3] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958); vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 613 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 587 (1965).

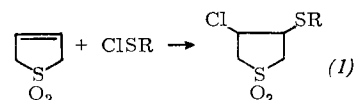
[4] Unter diesen Bedingungen ist die Betain-Bildung in diesem System irreversibel (M. Schlosser und K. F. Christmann, unveröffentlicht).

Synthese von 2-Alkylthio- und 2-Arylthio-1,3-butadienen

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und
Dipl.-Chem. P. Holtmann^[1]

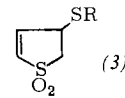
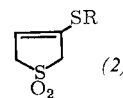
Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie,
Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

Wir fanden, daß sich Alkylsulfenylchloride und Benzolsulfenylchlorid bei 0 bis 5 °C in Tetrahydrofuran glatt an 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid zu 3-Alkyl(aryl)thio-4-chlor-tetrahydrothiophen-1,1-dioxiden (1) addieren.

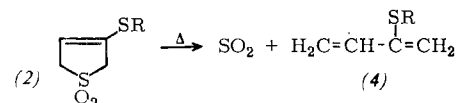


R	(1), Ausb. [%]	(1), Fp [°C]
-CH ₃	88	52–53
-C ₂ H ₅	80	25
-C ₆ H ₅	87	59

Durch 2-stündiges Erwärmen von (1) in Dimethylsulfoxid mit äquivalenten Mengen Triäthylamin auf 90 °C entstehen die 3-Alkylthio- bzw. 3-Arylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxide (2) (Ausb. 60–90 %), deren Strukturen aus den NMR-Spektren folgen^[2].

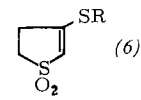
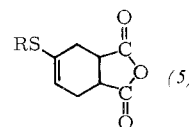


Läßt man die Alkylthio-Verbindungen (1) 15 Std. mit Triäthylamin in benzolischer Lösung stehen, so bilden sich die 4-Alkylthio-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxide (3) (Ausb. 80 %). Sie werden durch einstündiges Erwärmen mit Triäthylamin in DMSO auf 90 °C zu 2,5-Dihydrothiophenen (2) isomerisiert. Nur die Verbindungen (2) spalten beim Erwärmen auf 105 bis 110 °C bei 100 Torr in Gegenwart von tert.-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor SO₂ ab, unter Bildung der Butadiene (4).



(4), R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰	(5), Fp [°C]
-CH ₃	79	62/90	1,5241	117
-C ₂ H ₅	55	67/70	1,5123	104
-C ₆ H ₅	64	65/0,3	1,5922	87

Analysendaten, IR- und NMR-Spektren bestätigen die Struktur der Verbindungen (4), die bei 0 °C unter Stickstoff wochenlang haltbar sind. Beim einstündigen Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Benzol liefern sie mit 63 bis 80 % Ausbeute die Diels-Alder-Addukte vom Typ (5). Durch fünfständiges Erwärmen der Butadiene auf 90 °C ohne Lösungsmittel entstehen Dimere, die bei der Entschwefelung mit Raney-Nickel in Methanol bei 50 °C Äthylcyclohexan neben wenig trans-1,2-Diäthylcyclobutan und Cyclooctadien ergeben.



Die Dihydrothiophene (2) und (3) werden durch zweistündiges Erwärmen in 1-proz. Natriummethylat-Lösung zu 3-Alkylthio-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxiden (6) umgelagert, deren IR-Spektrum durch eine besonders intensive C—C-Bande bei 1565 cm⁻¹ charakterisiert ist.

Eingegangen am 17. Mai 1966 [Z 241]

[1] P. Holtmann, Vortrag bei der Nordwestdeutschen Chemie-dozenten-tagung, Clausthal-Zellerfeld, am 12. Juni 1965; K.-D. Gundermann, Second Organic Sulphur Symposium, Groningen 1966, Abstracts S. 21.

[2] E. N. Prilezhayeva erhielt kürzlich Dihydrothiophene vom Typ (2) aus 3-Chlor-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid. (Persönliche Mitteilung vom 9. Mai 1966.)