

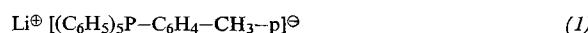
Nucleophile Substitution an Phosphoranen^[*]

Von Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser,
Dipl.-Chem. T. Kadibelban und Dr. G. Steinhoff

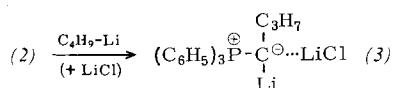
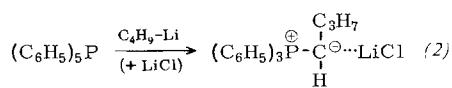
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mit lithiumorganischen Reagentien kann man die organischen Gruppen von Phosphoryliden^[1], Phosphinen^[2], Phosphinoxiden^[3] und -sulfiden^[4] nucleophil austauschen. Entsprechende Substitutionen haben wir nun auch an Pentaorganylphosphor-Verbindungen beobachtet.

Behandelt man eine ätherische Lösung ($c \approx 0,01$ mol/l) Pentaphenylphosphor bei Raumtemperatur z. B. mit 5 Äquivalenten p-Tolylolithium, dann zeigt das nach Säureeinwirkung erhaltene Tetraarylphosphoniumsalz IR-Banden der Tolylgruppe. Das zu 7% freigesetzte Phenyllithium konnte mit 1,2-Dibromäthan in Brombenzol übergeführt werden. Ob dieser Austausch über einen hexacovalenten *at*-Komplex (1)^[5] abläuft, wird gegenwärtig kinetisch und kernresonanzspektroskopisch untersucht.



Läßt man prim. oder sek. Alkyllithium-Verbindungen in Petroläther auf Pentaphenylphosphor einwirken, so resultieren (neben Harzen) Phosphorylide. n-Butyllithium liefert das Triphenylphosphin-n-butylid als LiCl-Addukt (2), das als n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid (Ausb. 12–24%),



$F_p = 233\text{--}236^\circ\text{C}$) charakterisiert wurde, und mit Benzaldehyd 1-Phenyl-1-penten (Ausb. 8%). Überschüssiges Butyllithium metalliert (2) zum Teil nochmals zu (3) (Ausb., bezogen auf Pentaphenylphosphoran, bis zu 14%)^[6]. Mit DBr ließ sich (3) als ([1,1-D₂]-Butyl)-triphenylphosphoniumbromid ($F_p = 232\text{--}234^\circ\text{C}$) abfangen.

Die Strukturen der Phosphorane (4)–(8) wurden durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren oder durch Vergleich mit authentischem Material gesichert. (4)^[7] und (5)^[8] waren bereits bekannt; (6) ($F_p = 185\text{--}186^\circ\text{C}$), (7) ($F_p = 198,5\text{--}200^\circ\text{C}$) und (8) ($F_p = 177,5\text{--}178^\circ\text{C}$) lassen sich analog synthetisieren.

Eingegangen am 18. Juli und 15. September 1966 [Z 329a]

[*] Herrn Prof. Dr. G. Wittig danken wir herzlich für Anregungen und Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Unterstützung.

[1] G. Wittig u. G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953); G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1377 (1961); M. Schlosser, Angew. Chem. 74, 291 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 266 (1962).

[2] H. Gilman u. G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 67, 824 (1945); T. V. Talalaeva u. K. A. Kocheshkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 77, 621 (1951); A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960.

[3] D. Seyerth, D. E. Welch u. J. K. Heeren, J. Amer. chem. Soc. 86, 1100 (1964).

[4] D. Seyerth u. D. E. Welch, J. organomet. Chemistry 2, 1 (1964).

[5] W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 351 (1966); vergl. auch [7].

[6] Kürzlich haben K. Dimroth, G. Pohl u. H. Follmann, Chem. Ber. 99, 635 (1966), ein solches α,α -dimetalliertes Phosphoniumsalz als Zwischenstufe bei einer Wittig-Reaktion diskutiert.

[7] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

[8] G. Wittig u. E. Kochendorfer, Chem. Ber. 97, 741 (1964); G. Wittig u. A. Maercker, Chem. Ber. 97, 747 (1964).

Ligandenaustausch an Verbindungen des pentavalenten Arsens^[*]

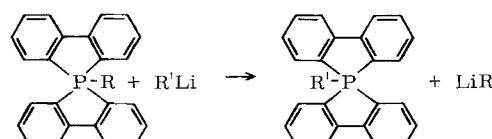
Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dr. G. Kilthau

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Aryl- und Alkyl-bis-2,2'-biphenylen-arsene (1), die aus Bis-2,2'-biphenylen-arsonium-jodid und Aryl-^[1] sowie Alkyllithium-^[2] oder -Grignard-Verbindungen^[3] hergestellt werden können, reagieren mit geeigneten lithiumorganischen Reagentien in Äther ($c \approx 0,05$ mol/l) bei Raumtemperatur unter Ligandenaustausch^[4] (vgl. Tab.).

R'	R = CH ₃		R = C ₆ H ₅		R = C ₄ H ₉		R = p-CH ₃ —C ₆ H ₄		R = p-Cl—C ₆ H ₄		R = p-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	
	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)	Mol- verh. R':R	Aus- tausch (%)
CH ₃	—	—	2:1	95	10:1	—	5:1	95	5:1	95	10:1	70
C ₆ H ₅	10:1	—	—	—	10:1	—	10:1	—	10:1	—	10:1	—
C ₄ H ₉	1:1	96	1:1	95	—	—	2:1	96	2:1	95	10:1	95
p-CH ₃ —C ₆ H ₄	4:1	92	3:1	96	10:1	—	—	—	10:1	96	10:1	85
p-Cl—C ₆ H ₄	10:1	—	10:1	80	10:1	—	8:1	90	—	—	10:1	—
p-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	10:1	97	3:1	95	10:1	—	10:1	90	4:1	90	—	—

In den Phosphoranen (4) und (5) wird — in Äther oder Tetrahydrofuran — jeweils nur der einfach gebundene Ligand R verdrängt (vgl. auch die folgende Zuschrift).



(4), R : CH₃

(5), R : C₆H₅, 45%

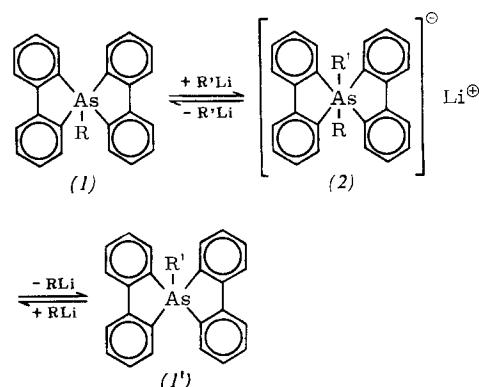
(6), R : p-CH₃—C₆H₄, 10%

(7), R : p-CH₃O—C₆H₄, 38%

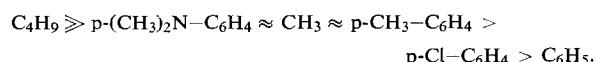
(8), R : C₄H₉, 73%

(5), R : C₆H₅

(8), R : C₄H₉, 98%



Alle in der Tabelle aufgeführten Ansätze wurden 10 Stunden gerhrt und dann hydrolysiert. Die Austauschprodukte (1) und (1') wurden durch Mischproben und IR-Spektrenvergleiche identifiziert. Nach der Tabelle nimmt die Haftfestigkeit der Liganden R in folgender Reihe ab:



Die Formulierung dieser Austauschreaktionen über intermediäre sexiligante Arsenat(v)-Komplexe (2) wird durch die Tatsache gestützt, daß mittlerweile stabile organische Arsen-Komplexe mit hexakoordiniertem Arsen zugänglich geworden sind [3].

Ein eingegangen am 18. Juli und 15. September 1966 [Z 329b]

[*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

[1] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1965).

[2] D. Hellwinkel, Angew. Chem. 76, 382 (1964).

[3] D. Hellwinkel u. G. Kilthau, in Vorbereitung; G. Kilthau, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965.

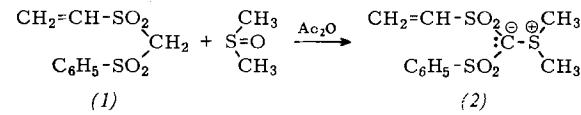
[4] Zum Ligandenaustausch an Triarylsinsen vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960.

Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid

Von Dipl.-Chem. H. Diefenbach und Dr. H. Ringsdorf

Institut für Polymere der Universität Marburg

Bei Versuchen, die Protonen der $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2$ -Gruppe von *S*-Vinyl-methylenidisulfonen^[1] unter Erhaltung der Vinylgruppe zu substituieren, konnte als erster Vertreter eines ungesättigten, polymerisationsfähigen Schwefel-Ylids das Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid (2) dargestellt werden. Die Darstellungsmethode gleicht der zur Kondensation von Sulfoxiden mit Sulfonamiden^[2] oder methylenaktiven Verbindungen^[3].



Beim Erhitzen von 5 g *S*-Phenyl-*S*-vinylmethylenidisulfon (1) und 15 g Dimethylsulfoxid in 20 g Acetanhydrid setzte bei 120 °C exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (60 °C/2 Torr) abgezogen. Das Ylid erstarrte nach einigen Tagen und wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (24,2%); Fp: 133,5–134,5 °C.

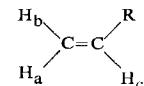
Die Elementaranalyse sowie die Spaltstücke und die höchste Masse (306) nach dem Massenspektrum beweisen die Zusammensetzung und das Molekulargewicht von (2)^[4]. Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur für (2) gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur ($\text{C}=\text{S}\text{---}$) wird durch das UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol) bestätigt. Im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung (1) ist die auf das aromatische System zurückzuführende Feinstruktur ($\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\text{max}} = 2,93$; $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,09$; $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,02$) nicht mehr erkennbar. Das Spektrum von (2) ist vielmehr mit einer breiten Bande hoher Intensität bei $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\text{max}} = 3,93$) dem Spektrum des *S,S'*-Diphenyl-methylenidisulfon-Anions, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-}^{\ominus}\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, ($\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,85$) vergleichbar^[5].

Charakteristische Änderungen des IR- und NMR-Spektrums von (2) gegenüber (1) werden in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1. IR-Bandenlagen der SO_2 -Valenzschwingungen von (1) u. (2).

	(1)	(2)
$\nu_{\text{SO}_2} (\text{cm}^{-1})$	1317/1305	1300/1285
$\nu_{\text{SO}_2} (\text{cm}^{-1})$	1160/1150	1135/1120

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (τ) und Kopplungskonstanten (J) von (1) und (2) [gemessen in $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, TMS als innerer Standard, bei 20 °C und 60 MHz].



	τ_a	τ_b	τ_c	J_{ac}	J_{bc}	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	τ_{CH_3}	α [a]
(1)	3,64	3,68	2,91	9,5	17,0	2,1	—	0,37
(2)	4,23	4,03	3,07	9,8	16,3	2,3	7,07	0,28

$$[\text{a}] \quad \alpha = \frac{J_{bc}}{\nu_b - \nu_c} \quad \text{vgl. [6].}$$

Aus den chemischen Verschiebungen der Vinyl-Protonen sowie dem α -Wert^[6] von (2) (Tab. 2) ist die im Vergleich zu (1) erwartete relativ hohe Elektronendichte der Vinylgruppe des Ylids ersichtlich.

Ein eingegangen am 1. August 1966, ergänzt am 20. September 1966 [Z 330]

[1] H. Diefenbach, F. H. Müller u. H. Ringsdorf, Kolloid-Z., Z. Polymere 209, 141 (1966).

[2] D. S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

[3] W. J. Middleton, E. L. Bühl, J. G. McNally jr. u. M. Zanger, J. org. Chemistry 30, 2384 (1965); R. Gompper u. H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966).

[4] Herrn Dr. U. J. Zahorszky, Bochum, danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

[5] E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 71, 231 (1949).

[6] W. Brügel, Th. Ankel u. F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1121 (1960).

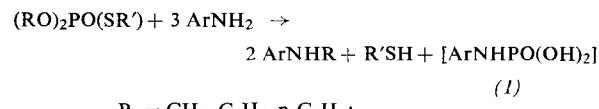
Arylammonium-polyphosphate aus O,O,S -Trialkylthiophosphaten und Arylaminen

Von Prof. Dr. G. Hilgetag, Dr. H. Teichmann und Dr. M. Krüger

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Trialkylphosphate alkylieren primäre aliphatische Amine unter Abgabe nur einer Alkylgruppe, die schwächer basischen primären aromatischen Amine dagegen unter Ausnutzung aller drei Alkylgruppen^[1]. Dialkylphosphorsäurechloride, -amide und -azide sind ebenfalls imstande, beide Alkylgruppen auf Arylamine zu übertragen; diese Reaktion wird zur Darstellung von Arylamidophosphorsäuren (1) empfohlen, die dabei angeblich entstehen sollen^[2].

Bei der analogen Reaktion von O,O,S -Trialkylthiophosphaten mit Arylaminen (Molverhältnis 1:3 bis 1:4,5; Temperatur 130 bis 160 °C) erhielten wir neben *N*-Alkylarylamin und Alkylmercaptan in hohen Ausbeuten Produkte, die mit den vermeintlichen Arylamidophosphorsäuren (1) – soweit beschrieben – identisch sind.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$;

$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$;

$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4, \beta\text{-Naphthyl}$.