

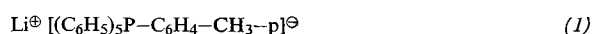
# Nucleophile Substitution an Phosphoranen<sup>[\*]</sup>

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

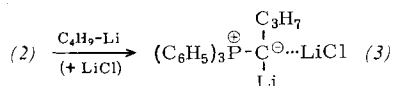
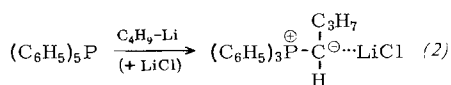
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mit lithiumorganischen Reagentien kann man die organischen Gruppen von Phosphoryliden<sup>[1]</sup>, Phosphinen<sup>[2]</sup>, Phosphinoxiden<sup>[3]</sup> und -sulfiden<sup>[4]</sup> 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 Tolygruppe. Das zu 7% freigesetzte Phenyllithium konnte mit 1,2-Dibromäthan in Brombenzol übergeführt werden. Ob dieser Austausch über einen hexavalenten at-Komplex (1)<sup>[5]</sup> abläuft, wird gegenwärtig kinetisch und kernresonanzspektroskopisch untersucht.



Läßt man prim. oder sek. Alkylolithium-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%,



Fp = 233–236 °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%)<sup>[6]</sup>. Mit DBr ließ sich (3) als ([1,1-D<sub>2</sub>]-Butyl)-triphenylphosphoniumbromid (Fp = 232–234 °C) abfangen.

Die Strukturen der Phosphorane (4)–(8) wurden durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren oder durch Vergleich mit authentischem Material gesichert. (4)<sup>[7]</sup> und (5)<sup>[8]</sup> waren bereits bekannt; (6) (Fp = 185–186 °C), (7) (Fp = 198,5–200 °C) und (8) (Fp = 177,5–178 °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. Seyferth, D. E. Welch u. J. K. Heeren, J. Amer. chem. Soc. 86, 1100 (1964).

[4] D. Seyferth 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  $\alpha, \alpha$ -dimetalliertes Phosphoniumsalz als Zwischenstufe bei einer Wittig-Reaktion diskutiert.

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

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

## Ligandenaustausch an Verbindungen des pentavalenten Arsens<sup>[\*]</sup>

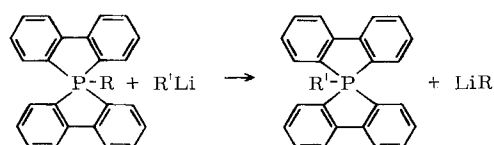
Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dr. G. Kiltthau

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

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

R'	R = CH <sub>3</sub>		R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		R = p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		R = p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		R = p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	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 <sub>3</sub>	—	—	2:1	95	10:1	—	5:1	95	5:1	95	10:1	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10:1	—	—	—	10:1	—	10:1	—	10:1	—	10:1	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1:1	96	1:1	95	—	—	2:1	96	2:1	95	10:1	95
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4:1	92	3:1	96	10:1	—	—	—	10:1	96	10:1	85
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10:1	—	10:1	80	10:1	—	8:1	90	—	—	10:1	—
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	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 : CH<sub>3</sub>

(5), R : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 45%

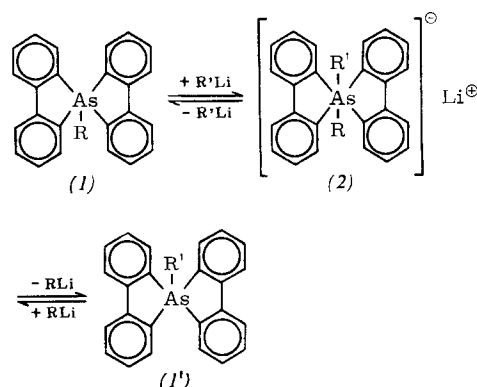
(6), R : p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 10%

(7), R : p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 38%

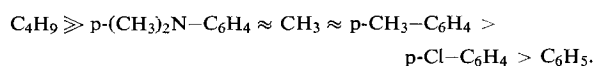
(8), R : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 73%

(5), R : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

(8), R : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 98%



Alle in der Tabelle aufgeführten Ansätze wurden 10 Stunden gerührt 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 at-Komplexe mit hexakoordiniertem Arsen zugänglich geworden sind [3].

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.

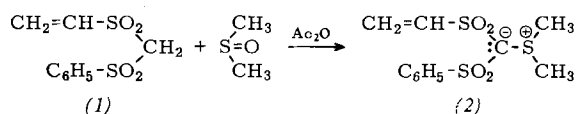
[4] Zum Ligandenaustausch an Triarylsarsinen vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960.

## 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-methylendisulfonen<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> oder methylenaktiven Verbindungen<sup>[3]</sup>.



Beim Erhitzen von 5 g S-Phenyl-S-vinylmethylendisulfon (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)<sup>[4]</sup>. Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur für (2) gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur ( $\text{>C}=\text{S}<$ ) 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-methylendisulfon-Anions,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CH}^--\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , ( $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,85$ ) vergleichbar<sup>[5]</sup>.

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

Tabelle 1. IR-Bandenlagen der  $\text{SO}_2$ -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 ( $\tau$ ) 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].

	$\tau_a$	$\tau_b$	$\tau_c$	$J_{ac}$	$J_{bc}$	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$\tau_{\text{CH}_3}$	$\alpha$ [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

$$[a] \alpha = \frac{J_{bc}}{\nu_b - \nu_c} \cdot \nu_{\text{gl.}} [6].$$

Aus den chemischen Verschiebungen der Vinyl-Protonen sowie dem  $\alpha$ -Wert<sup>[6]</sup> von (2) (Tab. 2) ist die im Vergleich zu (1) erwartete relativ hohe Elektronendichte der Vinylgruppe des Ylids ersichtlich.

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. Böhle, 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).

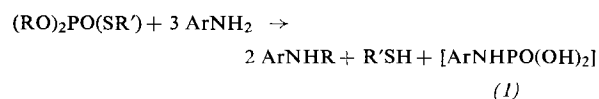
## Arylammonium-polyphosphate aus O,O,S-Trialkylthiophosphaten und Arylaminen

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

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-Alkylarylammin und Alkylmercaptan in hohen Ausbeuten Produkte, die mit den vermeintlichen Arylamidophosphorsäuren (1) – soweit beschrieben – identisch sind.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\beta$ -Naphthyl.