

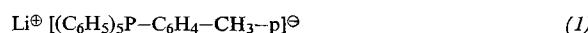
Nucleophile Substitution an Phosphoranen^[*]

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

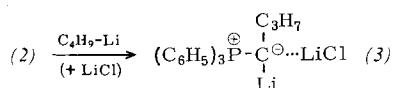
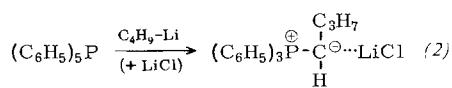
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

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^[*]

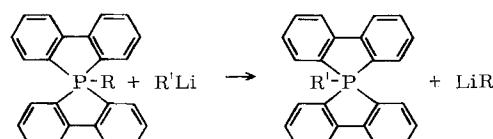
Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dr. G. Kilthau

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%

