

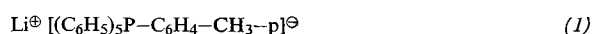
# Nucleophile Substitution an Phosphoranen<sup>[\*]</sup>

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

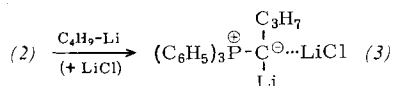
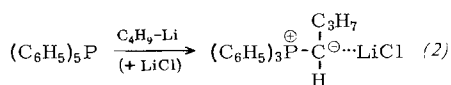
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

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>

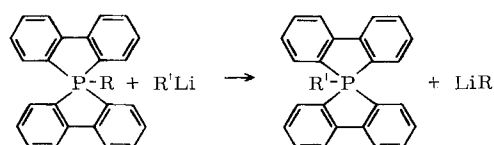
Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dr. G. Kiltthau

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%

