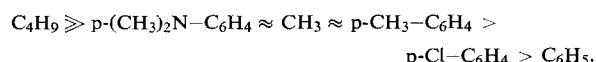


Alle in der Tabelle aufgeführten Ansätze wurden 10 Stunden gerhrt und dann hydrolysiert. Die Austauschprodukte (1) und (1') wurden durch Mischproben und IR-Spektrenvergleiche identifiziert. Nach der Tabelle nimmt die Haftfestigkeit der Liganden R in folgender Reihe ab:



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.

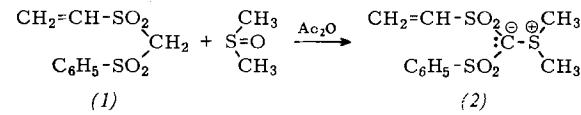
[4] Zum Ligandenaustausch an Triarylsinsen vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960.

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.

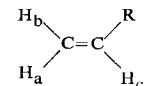
Die Elementaranalyse sowie die Spaltstücke und die höchste Masse (306) nach dem Massenspektrum beweisen die Zusammensetzung und das Molekulargewicht von (2)^[4]. Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur für (2) gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur ($\text{C}=\text{S}\text{---}$) wird durch das 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).

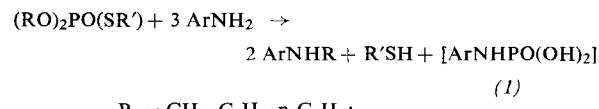
Arylammonium-polyphosphate aus O,O,S -Trialkylthiophosphaten und Arylaminen

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.



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

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

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