

kryoskopisch in Benzol) sowie eine Kristallstrukturanalyse^[7] sichern Zusammensetzung und Struktur des sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomeren Moleküls.

Arbeitsvorschrift

Zu 1.2 g (5.12 mmol) (2)^[1] in 16 ml Benzol gibt man unter Eiskühlung (ca. 6°C) und Rühren 0.67 g (5.25 mmol) Tellur. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird das überschüssige Tellur abfiltriert (G4-Fritte), das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Produkt (3) am Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute quantitativ.

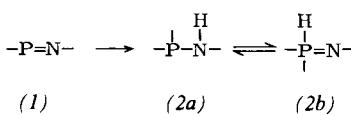
Ein eingegangen am 24. Mai 1977 [Z 747]

- [1] O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 88, 845 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [2] Ebenfalls darstellbar ist *cis*-[RP(Te)NCH₃]₂.
- [3] Beispiele: a) K. J. Irgolic: The Organic Chemistry of Tellurium. Gordon and Breach, New York 1974, S. 256; b) O. J. Scherer, G. Schnabl, Chem. Ber. 109, 2996 (1976); c) W.-W. Du Mont, H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976); d) D. H. Brown, R. J. Cross, D. Millington, ibid. 125, 219 (1977); in [3c] und [3d] wird erstmals auf folgende rasche Gleichgewichte hingewiesen: R₃PTe + R₃P ⇌ R₃PTe + R₃P sowie R₃PTe ⇌ R₃P + Te (Tellur-Übertragung wahrscheinlich bimolekular).
- [4] Die Verbindung (3) kann z. B. in benzolischer Lösung wochenlang, in kristalliner Form monatlang ungesetzet bei Raumtemperatur aufbewahrt (verschlossener Kolben, Tageslicht) werden.
- [5] ¹H-NMR-Spektrum (ca. 15proz. in CH₂Cl₂, TMS int., 35°C): δCH₃C = 1.12 (d), ³J_{PH} = 16.9 Hz; δCH₃N = 2.56 (t), ³J_{PH} = 13.7 Hz; -50°C: δCH₃C (λ³P) = 1.13 (d), ³J_{PH} = 13.7 Hz; δCH₃C (λ⁵P) = 1.12 (d), ³J_{PH} = 19.9 Hz; δCH₃N = 2.49 (dd), ³J_{PPH} = 10.7, ³J_{PPH} = 16.5 Hz. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (ca. 15proz. in CH₂Cl₂, 85proz. H₃PO₄ ext., -60°C): δ(λ³P) = 200.4 (d), δ(λ⁵P) = 119.5 (d), ²J_{PP} = 18.0 Hz.
- [6] Die bei starker Verdünnung meßbare Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur (T_c ≈ -30°C bei 35proz. Lösung und -10°C bei 3.5proz. Lösung) zeigt, daß sowohl ein intra- als auch intermolekularer Platzwechsel stattfinden kann. Eine bei letzterem auch denkbare Bildung eines Gemisches aus (2) und *cis*-[RP(Te)NCH₃]₂ läßt sich weder im ¹H- noch im ³¹P-Tief temperatur-NMR-Spektrum nachweisen.
- [7] Dr. S. Pohl, Bielefeld, persönliche Mitteilung.

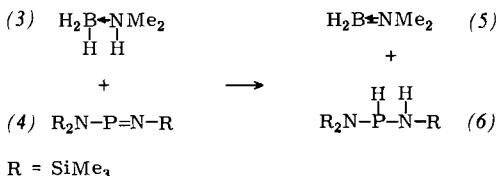
Synthese eines sekundären Aminophosphans^[1]

Von Edgar Niecke und Gerhard Ringel^[*]

Aminoiminophosphane, Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit einer stark polaren 3p_π(P)-2p_π(N)-Bindung (1), reagieren mit Protonendonoren unter Addition zu Aminophosphananen (2a) sowie den dazu tautomeren Iminophosphoranen (2b)^[2].



Durch Verwendung von Dimethylamin-Boran (3), eines zugleich zur Protonen- und Hydrid-Übertragung befähigten Agens, gelang uns nun die Synthese eines sekundären Aminophosphans (6). Verbindungen dieses Typs galten bisher als im freien Zustand nicht existenzfähig^[3].

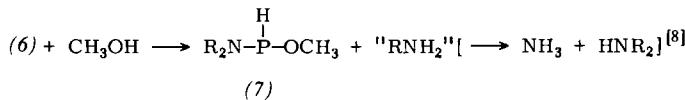


[*] Priv.-Doz. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. G. Ringel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

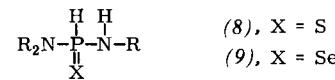
Die Reaktion von (3) mit Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan (4) ergibt bereits bei 0°C quantitativ (Dimethylamino)boran (5) und *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)-diaminophosphan (6), die sich durch Destillation trennen lassen.

Zusammensetzung und Konstitution von (6) sind durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektren gesichert. Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt charakteristische Absorptionen bei 3400 m, 3180 m, br^[5] (vNH) und 2265 st (vPH) cm⁻¹. Das ³¹P-NMR-Spektrum (30proz. in CH₂Cl₂, 85proz. H₃PO₄ ext.) beweist das Vorliegen eines sekundären Phosphans: δ = 33.8 (d), ¹J_{HP} = 220 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum (30proz. in CH₂Cl₂, TMS int.) treten die zu erwartenden vier Signalgruppen auf: δ = 0.12, ⁴J_{HP} = 0.75 Hz [N(SiMe₃)₃]; 0.21, ⁴J_{HP} = 1.18 Hz [N(SiMe₃)₂]; 1.22 [NH]; 6.93 [PH] (¹J_{HP} = 220.2 Hz, ³J_{HH} = 6.65 Hz).

Das farblose Diaminophosphan ist thermisch gegen eine α-Eliminierung am Zentralatom bemerkenswert beständig. Dieser, für sekundäre Phosphane mit dem Skelett —PH—X (X = elektronegativer Ligand) überraschende Befund, läßt sich durch die sterisch und elektronisch stabilisierende Wirkung der Trimethylsilylgruppen im Molekül interpretieren. Gegen Hydrolyse erweist sich (6) praktisch als inert^[6], hingegen spaltet Methanol glatt die RHN—P-Bindung unter Bildung des Bis(trimethylsilyl)amino-methoxyphosphans (7)^[7a].



Die hohe Reaktionsbereitschaft von (6) bei einem oxidativen Angriff am Phosphoratom [(6) ist in feiner Verteilung pyrophor] äußert sich z. B. in der schon bei Raumtemperatur ablaufenden Addition von Schwefel oder Selen zu den Phosphoranen (8)^[7b] und (9)^[7c].



Das chemische Verhalten des sekundären Aminophosphans wird darüber hinaus durch die labile P—H-Bindung bestimmt^[9].

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 30.6 g (0.11 mol) (4) in 100 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 5.9 g (0.1 mol) (3) in 50 ml Ether getropft. Man erwärmt unter Rühren auf Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel sowie einen großen Teil des entstandenen Aminoborans (5) im Ölpumpenvakuum bei 30°C ab. Zweimalige fraktionierende Destillation des Rückstands ergibt bei 60°C/0.5 Torr 23 g (82 %) reines Aminophosphoran (6).

Ein eingegangen am 24. Mai 1977 [Z 748]

[1] 12. Mitteilung über Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3. – 11. Mitteilung: E. Niecke, G. Ringel, S. Pohl, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[2] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975).

[3] Als Komplexliganden stabilisierte sekundäre Aminophosphane sind bekannt: G. Huttner, H. D. Müller, Angew. Chem. 87, 596 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 571 (1975).

[4] Massenspektrum (70eV): Molekül-Ion bei m/e = 280 (73 %), charakteristische Fragmente {M - H} 279 (100), {M - CH₃} 265 (40), {M - H₂NSi(CH₃)₃} 191 (52).

[5] Die Lage sowie die breite Kontur dieser Bande sprechen für das Vorliegen einer Wasserstoff-Brücke.

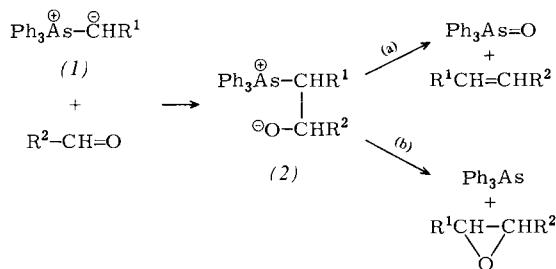
[6] So läßt sich sogar ein Gemisch von Wasser und (6) durch Destillation trennen.

- [7] a) (7): $K_p = 32^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$; $\nu\text{PH} = 2275 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 121.9$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 216.6 \text{ Hz}$. – b) (8): $K_p = 21^\circ\text{C}$; $\nu\text{NH} = 3470, 3220 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{PH} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 35.8$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 539.6 \text{ Hz}$. – c) (9): $K_p = 24^\circ\text{C}$; $\nu\text{NH} = 3470, 3210 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{PH} = 2245 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 9.5$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 525.9 \text{ Hz}$.
- [8] Aufgrund der Thermolabilität des Trimethylsilylamins konnten nur die Zersetzungsprodukte identifiziert werden; vgl. hierzu: N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *Chem. Ber.* 104, 2643 (1971).
- [9] E. Niecke, C. Ellinghausen, G. Ringel, unveröffentlicht.

Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen – Einfluß der Substituenten am Arsenatom^[1]

Von Ian Gosney, Terence J. Lillie und Douglas Lloyd^[*]

Während die Wittig-Reaktion von Phosphonium-yliden zu Alkenen und die von Sulfonium-yliden zu Epoxiden führt, kann man aus Arsoniumyliden (1) den einen oder den anderen Verbindungstyp oder ein Gemisch aus beiden erhalten^[2] (siehe Schema 1). Das Produktverhältnis hängt von der Natur des Restes R^1 in (1) ab: Stark stabilisierte Arsonium-ylide [$R^1 = -\text{C}(\text{O})\text{R}$] ergeben Alkene^[3], weniger stabilisierte ($R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) führen fast ausschließlich zu Epoxiden^[4].



Schema 1. Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen.

Wir zeigen hier erstmalig, daß auch die Struktur der Arsoniumgruppe den Reaktionsverlauf beeinflußt, allerdings in einer Weise, die keinen Zusammenhang mit der Stabilität der Arsonium-ylide erkennen läßt.

Tabelle 1. Produkte der Umsetzung von (3a) bis (3j) mit Benzaldehyd und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran.

$\text{X}_2\text{YAs}^\oplus-\text{CH}_2\text{Ph Br}^\ominus$ [a]		Ausbeute [b]	
X	Y	<i>cis</i> + <i>trans</i> -Stilbenoxid [c] [%]	<i>cis</i> + <i>trans</i> -Stilben [c] [%]
(a)	C_6H_5	79	7
(b)	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	66	10
(c)	C_6H_5	65	11
(d)	$p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	57	15
(e)	$p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	33	12
(f)	$p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	24	25
(g)	C_6H_5	47	27
(h)	C_2H_5	13	62
(i)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	18	70
(j)	C_2H_5	1	87

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren.

[b] Gaschromatographisch bestimmt.

[c] Die *trans*-Verbindungen überwogen; der Gehalt an *cis*-Verbindung betrug jeweils nur etwa 1 %.

[*] Dr. I. Gosney, Dr. T. J. Lillie

Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Scotland)

Dr. D. Lloyd

Department of Chemistry, University of St. Andrews
Purdie Building, St. Andrews, Fife KY16 9ST (Scotland)

Wir haben die Reaktionen von Verbindungen des Typs (3) mit Benzaldehyd in Tetrahydrofuran untersucht und dabei *n*-Butyllithium verwendet, um die Ylide zu erzeugen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Man sieht, daß elektronenspendende Substituenten am Arsenatom die Alken-Bildung [Reaktion (a) im Schema 1] begünstigen. Die beiden Extreme sind die Reaktionen von (3j), die fast ausschließlich zum Stilben führt, und von (3a), aus dem man überwiegend Stilbenoxid erhält.

Der Reaktionsverlauf wird also nicht nur durch die Natur der Carbanion-Gruppe bestimmt, sondern auch durch den elektronischen Charakter der Substituenten am Arsenatom. Die relative Stärke der beiden Einflüsse läßt sich noch nicht abschätzen.

Wir vermuten, daß die Richtung der heterolytischen Spaltung der As—C-Bindung in (2) über die Art des Produktes entscheidet: Fallen die Bindungselektronen dem Kohlenstoffatom zu, so bildet sich ein Alken, anderenfalls ein Epoxid. Demnach sollten elektronenspendende Substituenten am Arsen das Verhältnis von Alken zu Epoxid erhöhen. Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Resultate stützen diese Auffassung.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.0 mmol (3) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man 0.70 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, röhrt das Gemisch unter Stickstoff bei Raumtemperatur und versetzt die entstehende tieffarbige Lösung mit 1.0 mmol Benzaldehyd, woraufhin eine rasche Entfärbung auftritt^[5]. Man läßt 24 Stunden stehen, füllt mit Chloroform auf 50 ml auf und analysiert die Lösung gaschromatographisch (2% 20 M-Carbowax-Säule; 180°C) mit α -Methylstilben als Standard. Die Produkte wurden durch Einengen der Lösung im Vakuum und Chromatographie an SiO_2 isoliert.

Eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 728]

CAS-Registry-Nummern:

- (3a): 7516-59-8 / (3b): 36260-15-0 / (3c): 62882-52-4 / (3d): 62882-53-5 / (3e): 62882-54-6 / (3f): 62882-55-7 / (3g): 62882-56-8 / (3h): 2629-42-7 / (3i): 62882-57-9 / (3j): 62882-58-0 / *cis*-Stilbenoxid: 1689-71-0 / *trans*-Stilbenoxid: 1439-07-2 / *cis*-Stilben: 645-49-8 / *trans*-Stilben: 103-30-0 / Benzaldehyd: 100-52-7.

[1] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

[2] A. W. Johnson: *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

[3] A. W. Johnson, H. Schubert, *J. Org. Chem.* 35, 2678 (1970); N. A. Nesmeyanov, V. V. Praedina, O. A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1965, 1474.

[4] S. Trippett, M. A. Walker, *J. Chem. Soc. C* 1971, 1114; I. Gosney, D. Lloyd, *Tetrahedron* 29, 1697 (1973).

[5] Die Verbindungen (3g) bis (3j) wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Regiospezifische Synthese von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols

Von Guy Félix, Jacques Dunoguès, Françoise Pisciotti und Raymond Calas^[*]

Das zur Herstellung aromatischer Iod-Verbindungen meist angewendete Verfahren besteht in der Substitution einer Nitrogruppe (über Amino- und Diazo-Verbindungen als Zwischenstufen) durch ein Iod-Atom. Dieses Verfahren ist schon

[*] Dr. G. Félix, Dr. J. Dunoguès, Dr. F. Pisciotti, Prof. R. Calas [+] Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.