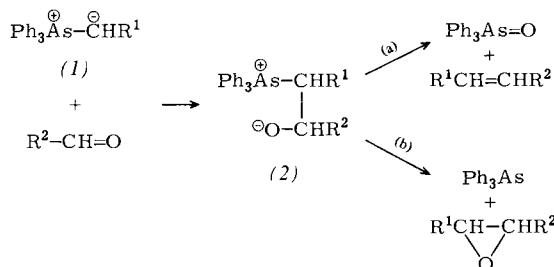


- [7] a) (7): $K_p = 32^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$; $\nu_{\text{PH}} = 2275 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 121.9$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 216.6 \text{ Hz}$. – b) (8): $F_p = 21^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3220 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{PH}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 35.8$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 539.6 \text{ Hz}$. – c) (9): $F_p = 24^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3210 [5] \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{PH}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$; $\delta^{31}\text{P} = 9.5$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 525.9 \text{ Hz}$.
- [8] Aufgrund der Thermolabilität des Trimethylsilylamins konnten nur die Zerfallsprodukte 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 R¹ in (1) ab: Stark stabilisierte Arsonium-ylide [R¹ = —C(O)R] ergeben Alkene^[3], weniger stabilisierte (R¹ = H, CH₃, C₆H₅) 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.

X	Y	X ₂ YAs [⊕] —CH ₂ Ph Br [⊖] [a] (3)	Ausbeute [b] cis + trans-Stilbenoxid [c] [%]	cis + trans-Stilben [c] [%]
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79	7
(b)	p-CH ₃ O ₆ H ₄	p-CH ₃ O ₆ H ₄	66	10
(c)	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	65	11
(d)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	57	15
(e)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	p-CH ₃ O ₆ H ₄	33	12
(f)	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	24	25
(g)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	47	27
(h)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	13	62
(i)	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	18	70
(j)	C ₂ H ₅	C ₂ H 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 Stylenoxid 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: Fällt 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 Eindringen der Lösung im Vakuum und Chromatographie an SiO₂ 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-Stylenoxid: 1689-71-0 / trans-Stylenoxid: 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. Dunogues, Dr. F. Pisciotti, Prof. R. Calas [+] Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.