

Leopold Horner, Wolfgang Hofer, Ingeborg Ertel¹⁾ und Horst Kunz²⁾

Phosphororganische Verbindungen, 65³⁾

Die selektive Abspaltung von Allylgruppen aus Allylphosphonium-, -arsonium- und -sulfoniumsalzen und aus Allylsulfonen durch „Cyanolyse“

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 29. Dezember 1969)



KCN spaltet Allylphosphonium-, -arsonium- und -sulfoniumsalze in Methacrylnitril und tertiäre Phosphine, tertiäre Arsine und Thioäther auf. Durch alternierende Cyanolyse und Quartärisierung können Phosphonium- und Arsoniumsalze mit vier verschiedenen Liganden aufgebaut werden. Allylammoniumsalze, Allylphosphinoxide und -phosphonsäureester können nicht gespalten werden. Dagegen liefern Allylsulfone mit KCN in guten Ausbeuten Methacrylnitril und Sulfinensäuren.

Organic Phosphorus Compounds, 65³⁾

The Selective Elimination of Allyl Groups from Allylphosphonium, -arsonium and -sulfonium Salts and from Allyl sulfones by Cyanolysis

KCN cleaves allylphosphonium, -arsonium, and -sulfonium salts to give methacrylonitrile and tertiary phosphines, tertiary arsines or thioethers, respectively. Phosphonium and arsonium salts with four different ligands can be built up by alternate cyanolysis and quaternization. Allylammonium salts do not undergo the reaction, nor do allylphosphine oxides and dialkyl allylphosphonates. On the other hand, allyl sulfones react with KCN to afford good yields of methacrylonitrile and sulfinic acids.



Aus Allylphosphonium- bzw. -arsoniumsalzen wird durch wäßrige KCN-Lösung eine Allylgruppe als Methacrylnitril abgelöst, und es entstehen in hohen Ausbeuten die entsprechenden tert. Phosphine bzw. Arsine. Überträgt man die Reaktion auf optisch aktive Allylarsonium- bzw. -phosphoniumsalze, so erhält man unter Erhaltung der Konfiguration optisch aktive tertiäre Arsine bzw. Phosphine⁴⁾.

Wir haben diesen nicht nur auf Allylphosphonium- und -arsoniumsalze beschränkten Reaktionstyp — sicherlich zu pauschal — als „Cyanolyse“ bezeichnet, da sich der Allylrest nach Einwirkung des Cyanid-Ions vom Heteroatom als Methacrylnitril ablöst.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit *I. Ertel*, Univ. Mainz 1968.

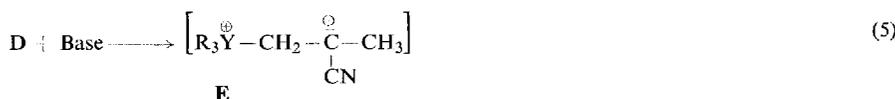
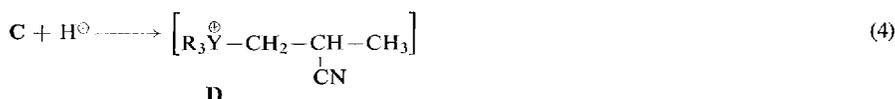
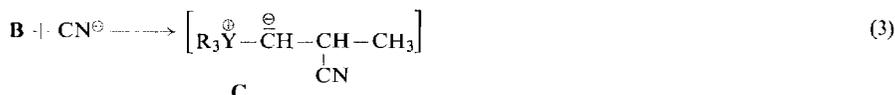
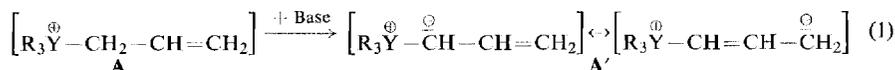
²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit *H. Kunz*, Univ. Mainz 1967.

³⁾ 64. Mitteil.: *L. Horner, J. Ertel, H.-D. Ruprecht* und *O. Belovsky*, Chem. Ber. 103, 1582 (1970).

⁴⁾ *L. Horner* und *W. Hofer*, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3321.

Cyanolyse von Allylphosphonium- bzw. -arsoniumsalzen

Nach unserer heutigen Kenntnis verläuft die „Cyanolyse“ nach folgendem Mechanismus:



Unter dem Einfluß einer Base — hier des wäßrigen KCN — wird die Allylgruppe (Verbindung **A**) in die 1-Propenyl-Gruppe (Verbindung **B**) nach (1) + (2) umgelagert⁵⁾. 1-Propenyl-phosphoniumsalze addieren in bekannter Weise anionische Partner — hier CN^{\ominus} — in β -Stellung [(3) + (4)]⁵⁾. Die Spaltung von **D** [(5) + (6)] entspricht einer Hofmann-Eliminierung⁶⁾.

Dieser Mechanismus wird durch die Beobachtung gestützt, daß Äthyl-diallyl-phenyl-phosphoniumbromid mit KCN neben 36% Äthyl-allyl-phenyl-phosphin noch 32% Äthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphin, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$, liefert. Offenbar laufen im letztgenannten Fall die Reaktionen (1) — (4) an beiden Allyl-Gruppen ab, während die Hofmann-Eliminierung (5) + (6) verständlicherweise nur zur Entfernung eines 2-Cyan-propylrestes führt. Erst nach erneuter Quartärisierung von Äthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphin mit Äthylbromid und anschließender Einwirkung von KCN erhält man Diäthyl-phenyl-phosphin⁷⁾.

Wenn der von uns angegebene Reaktionsweg richtig ist, so sollte die „Cyanolyse“ bei einem quartären Allylammoniumsalz ausbleiben, da die Teilschritte (1) und (3) über Ylidstufen verlaufen, die bei den quartären Ammoniumsalzen wegen der fehlenden Mesomeriestabilisierung ungleich energiereicher als bei den entsprechenden

⁵⁾ H. J. Bestmann, O. Krutzer und H. Simon, Chem. Ber. **95**, 2750 (1962); P. Tarpey Keough und M. Grayson, J. org. Chemistry **29**, 631 (1964).

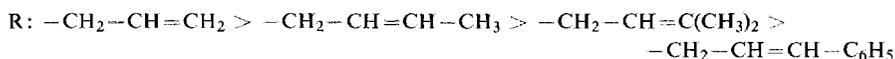
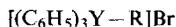
⁶⁾ M. Grayson, P. T. Keough und G. A. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4803 (1959).

⁷⁾ Ein von J. J. Brophy und M. J. Gallagher (Austral. J. Chem. **22**, 1405 (1969)) jüngst vorgeschlagener Mechanismus, wonach zunächst Allen entstehe, an das sich Blausäure addieren sollte, steht im Widerspruch zu allen bisher vorliegenden Beobachtungen.

Phosphoniumsalzen sind. Es konnte weder beim Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumbromid noch beim Trimethyl-allyl-ammoniumbromid und beim Trimethyl-vinyl-ammoniumbromid eine Spaltung beobachtet werden. Im zuletzt genannten Fall wurden nach Einwirkung von KCN 90% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

In Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsmechanismus steht der Befund, daß Allylarsonium- und -sulfoniumsalze, aber auch Allylsulfone durch KCN glatt gespalten werden. Dabei entstehen tert. Arsine, Thioäther bzw. Sulfinsäuren. Alle drei Verbindungstypen können auf Grund der unbesetzten d-Bahnen des Heteroatoms α -ständige Carbanionen stabilisieren (vgl. Reaktionsstufen (1) und (3) im allgemeinen Reaktionsschema).

Vorläufige kinetische Versuche lehren, daß jeder Substituent, der in die Allylgruppe eingeführt wird, die „Cyanolyse“ verlangsamt:

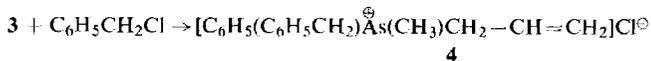
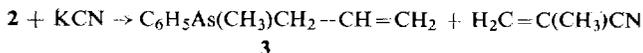
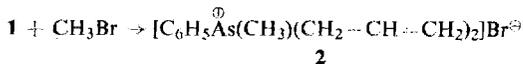
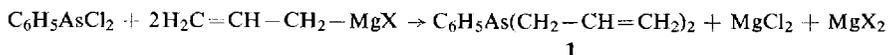


Aus allen genannten Verbindungen entstehen Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin in sehr guten Ausbeuten; nur aus den Allyl- und Crotylphosphonium- bzw. -arsoniumsalzen entstehen die erwarteten Nitrile. Die Oniumsalze mit den beiden anderen Liganden liefern keine einheitlichen Nitrilkomponenten.

Im Einklang mit dem formulierten Reaktionsmechanismus steht weiter die Beobachtung, daß Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid schneller cyanolysiert wird als das entsprechende Arsoniumbromid.

Bedeutung der Cyanolyse für die Synthese

Mit Hilfe der Cyanolyse können gezielt Arsoniumsalze **4** (und Phosphoniumsalze) mit vier verschiedenen Liganden aufgebaut⁴⁾ und gegebenenfalls optisch getrennt werden⁸⁾. Das Syntheseprinzip sei an folgendem Beispiel erläutert:



Die Cyanolyse erlaubt die gezielte Entfernung einer Allylgruppe aus Phosphonium-, Arsonium- bzw. Sulfoniumsalzen, die neben der Allylgruppe auch die Benzylgruppe als Liganden enthalten. Bei der kathodischen Spaltung wird dagegen sowohl die Allyl- als auch die Benzylgruppe – letztere bevorzugt – reduktiv abgelöst⁹⁾.

⁸⁾ K. F. Kumli, W. E. McEwen und C. A. van der Werf, J. Amer. chem. Soc. **31**, 248 (1959).

⁹⁾ L. Horner und J. Haufe, Chem. Ber. **101**, 2903 (1968).

Darstellung von Sulfinsäuren aus Allylsulfonen durch Cyanolyse

Sulfone der allgemeinen Formel $R-CH_2-CH_2SO_2-R'$ werden durch Basen in Sulfinsäure und Olefin gespalten¹⁰⁾.



$R = CO_2H, CO_2Alkyl, CN, CON<$

$R' = Alkyl, Aryl, CH_2-CH_2R$

Zu dem gleichen Ziel gelangt man, wenn man die leicht zugänglichen Allyl-alkyl- bzw. -aryl-sulfone in alkoholischer oder wäßriger Lösung mit KCN umsetzt. Dabei destilliert Methacrylnitril ab, und es bleibt Alkyl- bzw. Arylsulfinat zurück. Der basenkatalysierten Umlagerung des Allylsulfons in das 1-Propenylsulfon folgt die Addition der Cyangruppe in β -Stellung analog (3) und (4). Durch Hofmann-Eliminierung analog (5) und (6) entstehen schließlich Sulfinat und Methacrylnitril.

Cyanolyseversuche mit Allylphosphinoxiden und Allylphosphonsäureestern

Behandelt man Allyl-diphenyl-phosphinoxid und Allylphosphonsäure-diäthylester in üblicher Weise mit KCN, dann bleibt in beiden Fällen die P—C-Spaltung aus. Man erhält lediglich die 1-Propenyl-Verbindungen. Offenbar reicht die Aktivierung der Doppelbindung nicht aus, um CN^{\ominus} anzulagern. Starke Basen, wie Äthylamin und Na-Malonester, werden aber, wie *Kabachnik*¹¹⁾ gezeigt hat, an Vinyl-diphenyl-phosphinoxid addiert. Selbst wenn sich CN^{\ominus} an die 1-Propenyl-Gruppe angelagert hätte, wäre es unwahrscheinlich, daß sich Methacrylnitril abspalten würde, da [2-Cyan-äthyl]-dibenzyl-phosphinoxid gegen heiße Natronlauge beständig ist¹²⁾.

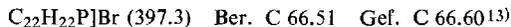
Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, sowie dem *Bundeswirtschaftsministerium* (Forschungsprogramm „Korrosion“) danken wir für finanzielle Unterstützung.

Den *Farbwerken Hoechst AG*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Degussa* sei für Chemikalienspenden gedankt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Allyl-oniumverbindungen

2-Butenyl-triphenyl-phosphoniumbromid: Eine Lösung von 25 g (95 mMol) *Tripheylphosphin* in 50 ccm Benzol und 200 ccm Acetonitril wird mit 12 g (89 mMol) *2-Butenylbromid* versetzt; nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wird mit Äther gefällt. Ausb. 36 g (86%), Schmp. 235–236° (Isopropylalkohol).



¹⁰⁾ *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. E. R. Kerber), Dtsch. Bundes-Pat. 1 129477, C. A. 58, P 7832 (1963).

¹¹⁾ M. J. Kabachnik, T. J. Medved, J. M. Polikarpow und K. S. Judina, *Iswestija Akademii Nauk SSSR* 1962, 1584.

¹²⁾ R. G. Müller, J. S. Bradley und L. A. Hamilton, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5301 (1956).

¹³⁾ Der Automat der Firma Wösthoff liefert nur C-Werte. Siehe hierzu *W. Stuck*, *Mikrochim. Acta* [Wien] 1960, 421.

Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid: Aus einer 50° warmen Lösung von 7.86 g (30 mMol) *Triphenylphosphin* und 6.0 g (31 mMol) *Cinnamylbromid*¹⁴) in 50 ccm Acetonitril kristallisieren in 12 Stdn. 12.3 g (88%) *Phosphoniumsalz* aus. Schmp. 246–247°, aus Methanol/Äther.

$C_{27}H_{24}P]Br$ (459.4) Ber. Br 17.41 P 6.74 Gef. Br 16.73 P 6.45

[3.3-Dimethyl-allyl]-triphenyl-phosphoniumbromid: Eine Lösung von 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin* und 14.9 g (0.1 Mol) *1-Brom-3-methyl-2-buten*¹⁵) in 50 ccm Acetonitril läßt man 24 Stdn. bei 50° stehen, fällt dann mit Äther und kristallisiert aus Methanol/Äther um. Schmp. 233–235°. Ausb. 39 g (94%).

$C_{23}H_{24}P]Br$ (411.3) Ber. P 7.53 Gef. P 7.05

Äthyl-diallyl-phenyl-phosphoniumbromid: Aus 19 g (0.1 Mol) *Diallyl-phenyl-phosphin*¹⁶) und 12 g (0.11 Mol) *Äthylbromid* in 5 ccm Acetonitril erhält man nach 10 Stdn. Rückflußkochen 29 g (97%) des *Phosphoniumsalzes*. Schmp. 136°, aus Aceton/Äther.

$C_{14}H_{20}P]Br$ (299.2) Ber. C 56.20 H 6.74 Gef. C 56.09 H 6.7

Propyl-diallyl-phenyl-phosphoniumbromid, Schmp. 117–118°, erhält man analog; Ausb. 91%.

$C_{15}H_{22}P]Br$ (313.2) Ber. C 57.52 H 7.08 Gef. C 57.82 H 7.00

Äthylen-bis-[diallyl-phenyl-phosphonium]-dibromid: Man läßt eine Lösung von 27.5 g (145 mMol) *Diallyl-phenyl-phosphin* und 13.25 g (78 mMol) *1.2-Dibrom-äthan* in 7 ccm Acetonitril bei Raumtemp. über Nacht stehen und erwärmt anschließend noch 6 Stdn. auf 90°. Ausb. 38.6 g (95%), Schmp. 237–238°, aus Methanol/Äther.

$C_{26}H_{34}P_2]Br_2$ (568.3) Ber. C 54.94 H 6.03 Br 28.12 Gef. C 54.25 H 5.92 Br 27.65

2-Butenyl-triphenyl-arsoniumbromid: Aus 30.6 g (0.1 Mol) *Triphenylarsin* und 13.5 (0.1 Mol) *2-Butenylbromid* in 100 ccm Acetonitril erhält man nach 12 Stdn. bei 40° 30 g (68%) des *Arsoniumbromids*, Schmp. 164–165°, aus Isopropylalkohol.

$C_{22}H_{22}As]Br$ (441.2) Ber. C 59.88 As 16.98 Gef. C 59.97 As 16.80

Triphenyl-cinnamyl-arsoniumbromid: 9.2 g (30 mMol) *Triphenylarsin* und 6.0 g (31 mMol) *Cinnamylbromid*¹⁵) ergeben nach 24 Stdn. bei 50° 10.6 g (72%) des *Arsoniumbromids*, Schmp. 162–163°, aus Äthanol/Äther.

$C_{27}H_{24}As]Br$ (503.3) Ber. As 14.88 Br 15.88 Gef. As 14.70 Br 15.42

[3.3-Dimethyl-allyl]-triphenyl-arsoniumbromid: 30.6 g (0.1 Mol) *Triphenylarsin* und 14.9 g (0.1 Mol) *1-Brom-3-methyl-2-buten*¹⁵) in 50 ccm Acetonitril liefern nach 48 Stdn. bei 50° 36.5 g (80%) des *Arsoniumsalses*. Schmp. 132–134°, aus Äthanol/Äther.

$C_{23}H_{24}As]Br$ (455.3) Ber. As 16.46 Gef. As 17.96

2-Propinyl-triphenyl-arsoniumbromid: Aus einer Lösung von 92 g (0.3 Mol) *Triphenylarsin* und 36 g (0.3 Mol) *2-Propinylbromid* in 100 ccm Acetonitril scheiden sich in 24 Stdn. bei Raumtemp. 28 g (22%) des *Arsoniumsalses* ab. Schmp. 198–200°, aus Methanol/Äther.

$C_{21}H_{18}As]Br$ (425.2) Ber. C 59.32 Gef. C 58.95¹³)

¹⁴) J. v. Braun und L. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 82 (1918).

¹⁵) H. Staudinger, W. Kreis und W. Schlicht, Helv. chim. Acta **5**, 750 (1922).

¹⁶) W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davies und L. H. Thomas, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1448. An Stelle von Allylbromid haben wir mit gutem Erfolg Allylchlorid umgesetzt.

Methyl-diallyl-phenyl-arsoniumbromid (2)

Diallyl-phenyl-arsin (1): Zu einer aus 9.7 g (0.4 g-Atom) *Magnesium* und 31 g (0.4 Mol) *Allylchlorid* in 100 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung, die mit 400 ccm Äther verdünnt wird, tropft man unter heftigem Rühren langsam eine Lösung von 22.2 g (0.1 Mol) *Dichlor-phenyl-arsin*¹⁷⁾ in 50 ccm Äther, erhitzt dann 3 Stdn. unter Rückfluß und läßt über Nacht unter N₂ stehen. Man zersetzt mit 2*n* *HCl* und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 18 g (79%), Sdp._{0.8} 117—120°.

Eine Lösung von 15 g (64 mMol) **1** und 9.5 g (0.1 Mol) *Methylbromid* in 50 ccm Acetonitril wird in einer Druckflasche 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Mit Äther erhält man 20 g (95%) öliges **2**. Das *Perchlorat* schmilzt bei 50—51°.

C₁₃H₁₈As]ClO₄ (348.7) Ber. C 44.78 H 5.22 Gef. C 44.65 H 5.07

Methyl-allyl-phenyl-benzyl-arsoniumchlorid (4): 9.0 g (0.048 Mol) *Methyl-allyl-phenyl-arsin* (dargestellt durch Cyanolyse von *Methyl-diallyl-phenyl-arsoniumbromid*, siehe Tab. 1) werden mit *Benzylchlorid* in 30 ccm Acetonitril 24 Stdn. auf 80° erwärmt. Mit Äther erhält man 16 g (72%) farbloses Öl, *Perchlorat*: Schmp. 99°, aus Äthanol/Äther.

C₁₇H₂₀As]ClO₄ (398.7) Ber. C 51.30 H 5.06 Cl 8.89 Gef. C 51.72 H 5.10 Cl 8.70

Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumbromid: Der aus einer Mischung von 12.1 g (0.1 Mol) *Dimethylanilin* und 12.1 g (0.1 Mol) *Allylbromid* im Laufe von 12 Stdn. bei 50° entstehende Kristallkuchen wird mit Äther gut durchgearbeitet. Ausb. 21 g (87%), Schmp. 125—126°.

*Trimethyl-allyl-ammoniumbromid**): In eine Lösung von 121 g (1 Mol) *Allylbromid* in 200 ccm Acetonitril leitet man solange *Trimethylamin*, bis kein Salz mehr ausfällt, Ausb. 152 g (85%), Schmp. 148—150° (hygroskopisch).

Cyanolyse von Phosphonium-, Arsonium- und Sulfoniumsalzen

Allgemeine Vorschrift: Konz. wäßr. Lösungen der *Oniums*salze werden mit 2 Äquivv. *KCN* versetzt. Das bei gelindem Sieden übergehende Destillat enthält das *Acrylnitril*-Derivat, das entweder in Substanz isoliert oder nach alkalischer Hydrolyse als substituierte *Acrylsäure* abgetrennt und charakterisiert wird. Im Destillationsrückstand bleibt die um den Allyl- bzw. substituierten Allylrest ärmere Verbindung zurück. In Wasser unlösliche Verbindungen, z. B. alle *Allylsulfone*, werden in einer ausreichenden Menge Äthanol aufgenommen und mit einer konz. wäßrigen *KCN*- bzw. *NaCN*-Lösung versetzt. Die in der Hitze homogene Lösung wird, wie oben beschrieben, weiterbehandelt.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Cyanolyse mit einigen Allyl-triphenyl-phosphonium- bzw. -arsoniumsalzen, wobei der Allylrest durch Substitution abgewandelt wird.

Cyanolyse von Äthyl-diallyl-phenyl-phosphoniumbromid: Bei der Umsetzung von 15.0 g (50 mMol) des *Bromids* mit 6.5 g (0.1 Mol) *KCN* in 50 ccm Wasser destillieren in 1.5 Stdn. 1.7 g (51%) *Methacrylnitril* ab. Die Phosphine werden in Äther aufgenommen und fraktioniert destilliert. Man erhält: 3.7 g (36%) *Äthyl-allyl-phenyl-phosphin*, Sdp.₁₆ 118—119°, und 3.3 g (32%) *Äthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphin*, Sdp. 166—168°.

Bei einem zweiten Versuch wurde mit Ammoniumchlorid gepuffert, um eine eventuelle alkalische Spaltung des Phosphoniumsalzes zu vermeiden.

*) Diese Verbindungen werden in der Literatur oft genannt, Daten werden aber nicht angegeben, da die Verbindungen zu hygroskopisch sind. Z. B.: *M. S. Kharasch, Gareth H. Williams und W. Nudenberg, J. org. Chemistry* **20**, 937—52 (1955).

¹⁷⁾ *Friedlaender*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **14**, 1338 (1926), Julius Springer-Verlag, Berlin.

Tab. 1. Präparative Angaben zur Cyanolyse einiger Allyl-triphenyl-phosphonium- bzw. -arsoniums Salze mit Substituenten im Allylrest

Ausgangsmaterial g	mMol	Lösungsmittel ccm	KCN g	Reaktions- temp.	Reaktions- dauer Stdn.	Reaktions- produkt I g Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp.	Reaktions- produkt II g Ausb. (%)	Sdp.
$(C_6H_5)_3PCH_2-CH=CH_2$ [Br ¹⁸]	26	50 H ₂ O	3	ca. 100°	3	$(C_6H_5)_3P$ 6,8 (98)		Methacryl- nitril 1,5 (85)	
$(C_6H_5)_3PCH_2-CH=CHCH_3$ [Br]	25	100 H ₂ O	5	ca. 100°	2	$(C_6H_5)_3P$ 6,4 (98)	79—80°	Äthacryl- nitril 1,5 (73)	112—115°
$(C_6H_5)_3PCH_2-CH=CHC_6H_5$ [Br]	22	30 CH ₃ OH 30 H ₂ O	3	ca. 90°	4	$(C_6H_5)_3P$ 4,2 (73)	79—80°	Alkalisches Verseifungszu- satz einer krist. Verbindung, die dünn-schichtchromatogra- phisch aus mindestens zwei Komponenten besteht.	
$(C_6H_5)_3AsCH_2-CH=CH_2$ [Br ¹⁹]	21	50 H ₂ O	3	ca. 100°	2	$(C_6H_5)_3As$ 6,8 (95)	60—61°	Methacryl- nitril 1 (70)	
$(C_6H_5)_3AsCH_2-CH=CHCH_3$ [Br]	50	200 H ₂ O	10	ca. 100°	4	$(C_6H_5)_3As$ 3,5 (23)	60—61°	wenig	ca. 110°

Der Rest ist Ausgangsmaterial, als Perchlorat, Schmp. 186—187°, identifiziert

$(C_6H_5)_3AsCH_2-CH=CHCH_3$ 20 45	150 H ₂ O	6 1.5 KOH	ca. 100°	8	$(C_6H_5)_3As$ 13 (95)	60—61°	Äthacrylnitril nach IR 1.5 (73)	115—116°
$(C_6H_5)_3AsCH_2-CH=CHC_6H_5$ 30 60	100 CH ₃ OH 100 H ₂ O	15	ca. 90°	3 Tage	$(C_6H_5)_3As$ 15 (82)	60—61°	2 g Öl Dünnschichtchromatograph. sind mindestens 5 Substanzen nachweisbar	Sdp. ₁₃ 90—140°
$(C_6H_5)_3AsCH_2CH=C(CH_3)_2$ 20 44	100 H ₂ O	5.5	ca. 100°	2	$(C_6H_5)_3As$ 13 (95)	60—61°	2 g Öl gaschromatographisch 3 Kom- ponenten	140—160°
$(CH_3)(H_2C=CH-CH_2)_2C_6H_5As$ 27 82	50 H ₂ O	7	ca. 100°	2	$H_2C=CH-CH_2AsCH_3$ C_6H_5 Sdp. ₁₈ 110°		Methacryl- nitril 35 (64)	Die Reaktion wird unter N ₂ als Schutzgas durchgeführt

18) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).19) F. F. Blicke, J. Amer. chem. Soc. **61**, 88 (1939).

Eine Lösung aus 12.0 g (40 mMol) *Äthyl-diallyl-phenyl-phosphoniumbromid* sowie 5.3 g (0.08 Mol) *KCN* und 2.15 g (40 mMol) *Ammoniumchlorid* in 50 ccm Wasser wird 1.5 Stdn. gekocht. Bei der Aufarbeitung werden 1.4 g (20%) *Äthyl-allyl-phenyl-phosphin*, Sdp.₁₆ 117–118°, und 3.2 g (39%) *Äthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphin*, Sdp.₁₆ 166–168°, erhalten.

Das erste Phosphin, Sdp.₁₆ 118°, wurde mit *Benzylbromid* quartärisiert und als *Äthyl-allyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid*, Schmp. 147°, identifiziert.

C₁₈H₂₂P]Br (349.3) Ber. C 61.90 H 6.32 Gef. C 61.70 H 6.36

Das zweite Phosphin gibt mit überschüssigem *Äthylbromid* das *Diäthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphoniumbromid*, Schmp. 134°, Ausb. 91%.

C₁₄H₂₁NP]Br (314.2) Ber. C 53.51 H 6.74 N 4.45 Gef. C 53.61 H 6.74 N 4.11

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man *Diäthyl-phenyl-phosphin*²⁰⁾ mit *3-Brom-isobutyronitril*²¹⁾ umsetzt. Schmp. und Misch-Schmp. 134°.

Abbau von Diäthyl-[2-cyan-propyl]-phenyl-phosphoniumbromid unter Cyanolysebedingungen: Eine Lösung von 9.6 g (30 mMol) des *Phosphoniumbromids* und 4.5 g *KCN* in 30 ccm Wasser wird 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man erhält durch einen absteigenden Kühler 0.8 g *Methacrylnitril* und 3 g *Diäthyl-phenyl-phosphin* (Sdp.₁₆ 104–105°), das mit *3-Brom-isobutyronitril* wieder das Ausgangsmaterial ergibt.

Die gleiche Spaltung läuft in 15proz. *Natriumcarbonat*-Lösung ab, Ausb. ca. 60%.

Cyanolyse von Dimethyl-allyl-sulfoniumbromid: Eine Lösung aus 15 g (86 mMol) des *Sulfoniumbromids* und 6.5 g (0.11 Mol) *KCN* in 50 ccm Wasser wird 3 Stdn. am gelinden Sieden gehalten. Es destilliert ein Gemisch ab, das bei der fraktionierten Destillation 4 g *Dimethylsulfid* und 3.5 g *Methacrylnitril* ergibt.

Die nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführte Umsetzung von 8.5 g (35 mMol) *Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumbromid* mit 4.0 g (61 mMol) *KCN* liefert kein *Methacrylnitril*.

Das gleiche gilt für die Umsetzung von 30 g (0.166 Mol) *Trimethyl-allyl-ammoniumbromid* mit 20 g (0.307 Mol) *KCN*. Im Destillat befindet sich lediglich *Trimethylamin*. Aus dem Destillationsrückstand werden nach Ansäuern mit *HBr* 25 g unverändertes Ausgangsmaterial isoliert. Auch bei der Umsetzung von *Trimethyl-vinyl-ammoniumbromid*²²⁾ mit *KCN* erhält man 89% unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Umsetzung von *2-Propinyl-triphenyl-arsoniumbromid* mit *KCN* in *Methanol/Wasser* verläuft exotherm. Es scheiden sich braune, harzige Klumpen ab. Eine einheitliche Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Cyanolysen einiger Allylsulfone

Die *Allylsulfone* werden nach der allgemeinen Vorschrift in *Alkohol* durch *Alkalicyanid* in *Sulfinsäure* und *Methacrylnitril* gespalten. Die Ergebnisse enthält Tab. 2.

Versuch zur Cyanolyse von Allyl-diphenyl-phosphinoxid und Allylphosphonsäure-diäthylester

2.0 g (8.3 mMol) *Allyl-diphenyl-phosphinoxid* werden in 50 ccm *Äthanol* und 20 ccm *Wasser* mit 1.04 g *KCN* 3 Stdn. unter den üblichen Bedingungen behandelt. Bei der Aufarbeitung erhält man kein *Methacrylnitril*, wohl aber 1.65 g (82%) einer Verbindung mit Schmp. 127° (*Benzol/Petroläther*), die sich im IR- und NMR-Spektrum als *1-Propenyl-diphenyl-phosphinoxid* erweist.

C₁₅H₁₅OP (242.1) Ber. C 74.37 H 6.24 P 12.79 Gef. C 73.23 H 6.36 P 12.52

²⁰⁾ Methoden der organ. Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 12/1, S. 34, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

²¹⁾ C. L. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 70, 165 (1948).

²²⁾ R. R. Renshaw, J. Amer. chem. Soc. 34, 1616 (1912).

Tab. 2. Präparative Angaben zur Cyanolyse einiger Allylsulfone. Reaktionsdauer durchweg 3 Stdn.

Ausgangsmaterial g mMol	Lösungs- mittel ccm	KCN g	Reakt.- temp.	% Meth- acryl- säure ^{a)}	Sulfinsäure g Ausb. (%)	Identifiziert als bzw. Schmp.
$C_2H_5SO_2CH_2-CH=CH_2$ 13.4 100	100 C_2H_5OH 50 H_2O	13.2	ca. 90°	52	Äthansulfinsäure 6.7 (72)	Äthyl-[<i>p</i> - nitro-benzyl]- sulfon ²³⁾ Schmp. 139° (Äthanol)
$C_6H_5SO_2CH_2-CH=CH_2$ 9 50	50 C_2H_5OH 20 H_2O	6.6	ca. 90°	58	Benzolsulfinsäure 6.3 (89)	77--79°
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₂ -CH=CH ₂ 2 8.8	50 CH_3OH 20 H_2O	1.17	ca. 80°	53	<i>p</i> -Nitro-benzol- sulfinsäure 1.55 (94)	153--154°
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₂ -CH=CH ₂ 2.1 10	50 C_2H_5OH 20 H_2O	1.3	ca. 90°	46	<i>p</i> -Methoxy- benzol-sulfinsäure 1.5 (87)	94--96°

a) Nach Hydrolyse des gebildeten Methacrylnitrils.

Unter analogen Bedingungen wird *Allylphosphonsäure-diäthylester* zu 80% in *1-Propenphosphonsäure-diäthylester* umgelagert, n_D^{21} 1.4398 (Lit.²⁴⁾: n_D^{21} 1.4407.

Zeitlicher Verlauf der Cyanolyse von *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid* bei 50°

Zu 50° warmen Lösungen (Thermostat), die jeweils 3.25 g (50 mMol) KCN in 25 ccm Wasser enthalten, gibt man jeweils 1.15 g (30 mMol) *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid*. Nach bestimmten Zeiten werden die Lösungen auf 0° abgekühlt, mit Äther ausgeschüttelt und *Triphenylphosphin* gravimetrisch bestimmt. Analog wird bei 60° und 65° umgesetzt. Die gefundenen Werte enthält Tab. 3. Die Cyanolyse von *Allyl-triphenyl-arsoniumbromid* bei 90° erfolgte ebenfalls nach dieser Vorschrift.

Tab. 3. Zeitlicher Verlauf der Cyanolyse von *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid* bei 50, 60 und 65°

50°			60°			65°		
Zeit <i>t</i> Min.	(C ₆ H ₅) ₃ P mg	lg $\frac{c_0}{c_t}$	Zeit <i>t</i> Min.	(C ₆ H ₅) ₃ P mg	lg $\frac{c_0}{c_t}$	Zeit <i>t</i> Min.	(C ₆ H ₅) ₃ P mg	lg $\frac{c_0}{c_t}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	77	0.046	3	204	0.182	1.5	178	0.113
5	53	0.03	4	339	0.245	2	293	0.201
7	186	0.115	5	525	0.477	2.5	500	0.437
10	472	0.398	7	640	0.733	3	566	0.55
12	496	0.389	10	691	0.93	4	649	0.758
12	473	0.398	13	733	1.177	5	699	0.94
15	539	0.5				1.5	234	0.22 ^{*)}
15	554	0.53				3	566	0.55
20	650	0.757				4	651	0.758
20	630	0.7						
30	715	1.057						

*) Standardansatz, aber vorher 3 Min. in einer 2*n* Na₂CO₃-Lösung bei 65° isomerisiert und anschließend KCN zugeben.

²³⁾ St. Blackburn und F. Challenger, J. chem. Soc. [London] 1938, 1875.

²⁴⁾ B. I. Ionin und A. A. Petrov, Zhur. Obschei. Khim. 33, 432 (1963), C. A. 59, 656d (1963).

Zeitlicher Verlauf der Cyanolyse von Sulfonen

Jeweils gleichmolare Lösungen verschieden substituierter *Allyl-* und *1-Propenylsulfone* in 5 cm Äthanol werden im Thermostaten auf 75° gebracht und mit einer doppelmolaren 75° warmen Lösung von KCN in 5 cm Wasser versetzt. Die Reaktion wird nach bestimmten Zeiten durch Abkühlen auf 0° gestoppt und die gebildete *Sulfinsäure* jodometrisch bestimmt (Tab. 4).

Tab. 4. Zeitlicher Verlauf der Cyanolyse einiger Allyl- und 1-Propenyl-aryl-sulfone

Zeit t Min.	Sulfinsäure mg	$\lg \frac{c_0}{c_t}$	Zeit t Min.	Sulfinsäure mg	$\lg \frac{c_0}{c_t}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$		
0	0	0	0	0	0
5	1.52	0.00749	5	1.90	0.00771
10	2.90	0.01471	10	2.76	0.01144
20	6.90	0.02583	20	6.60	0.02777
40	18.3	0.10271	40	19.0	0.08561
80	38.8	0.25683	80	39.4	0.20174
120	55.1	0.43718	120	50.4	0.27965
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$			$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$		
0	0	0	0	0	0
5	9.72	0.05139	5	8.90	0.03961
10	19.2	0.10920	10	13.78	0.06315
20	33.3	0.21320	15	20.65	0.09843
40	47.5	0.34414	50	41.1	0.22340
80	55.1	0.43825			
120	59.8	0.50915			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$					
0	0	0			
5	12.36	0.05002			
7.5	19.98	0.08396			
10	34.20	0.15517			
15	44.20	0.21348			
20	56.24	0.36207			
40	68.40	0.39888			