

Chemie der Triphenyl-(oder Tri-*n*-butyl-)pyridylphosphoniumsalze, 2<sup>1)</sup>

## 2,4-Pyridindiylbis(phosphoniumsalze)

Ernst Anders\* und Fritz Markus<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 18. Juli 1988

**Keywords:** Bis(phosphonium) salts / Pyridylphosphonium salts, tri-*n*-butyl- and triphenyl-

2,4-Pyridindiylbis(phosphoniumsalze) **1** lassen sich mit nucleophilen Reaktionspartnern in die 4-substituierten Produkte **6–8** überführen. Unter radikalischen Bedingungen wird selektiv die 5-Position in **1a** unter Bildung von **9** angegriffen. Nach Umsetzung mit Natriumazid entsteht zunächst das Salz **8**, das als Ausgangsverbindung für **11** dient. Die Substitution der Phosphoniumgruppen aus den Edukten **1** und Produkten kann selektiv durchgeführt werden.

**Chemistry of Triphenyl-(or Tri-*n*-butyl-)pyridylphosphonium Salts, 2<sup>1)</sup>. – 2,4-Pyridinediylbis(phosphonium) Salts**

2,4-Pyridinediylbis(phosphonium) salts **1** react with nucleophiles to give 4-substituted products **6–8**. Under radical reaction conditions the 5-position in **1a** is attacked to yield **9**. Sodium azide transforms **1a** into **8**. This salt is used as starting material for **11**. The removal of the phosphonium groups in **1** and in the resulting products can be carried out selectively.

Über die Herstellung von Heteroaryltrialkyl-(oder -triaryl-)phosphonium-Salzen und entsprechenden biskationischen Verbindungen **1** aus unsubstituierten N-Heteroaromaten und Phosphanen haben wir in der voranstehenden Mitteilung berichtet<sup>1)</sup>. Im folgenden beschreiben wir synthetische Verwendungsmöglichkeiten der Salze **1**. Ziel dieser Untersuchung war die Entwicklung von Reaktionswegen, bei denen durch Abspaltung, Substitution oder Umwandlung der PR<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppen der Zugang zu funktionalisierten Pyridinderivaten ermöglicht wird.

setzung von **1b** in Ethanol/Wasser unter dem Einfluß von Natriumazid<sup>5)</sup> [74% **3b**, Gl. (2)].

Bei Verwendung der im Vergleich zu KOH/H<sub>2</sub>O schwächeren Base Triethylamin gelingt in DMSO bei Anwesenheit von D<sub>2</sub>O durch Ersatz der PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe gleichzeitig die selektive Einführung eines Deuteriumatoms in die 4-Position unter Bildung von **5** [63%, Gl. (3)].

**Selektive Substitution der 4-Phosphoniumgruppe**

Erwartungsgemäß sind aus **1a** und **b** beide Phosphoniumgruppen mittels alkalischer Hydrolyse (KOH/H<sub>2</sub>O)<sup>3)</sup> unter Rückgewinnung des Pyridins verdrängbar, Möglichkeiten zur konsekutiven Abspaltung dieser Gruppen ergeben sich unter diesen Bedingungen nicht.

Wie sich jetzt zeigt, ist die selektive Substitution der 4-Phosphoniumgruppe mit den folgenden Methoden möglich: Wird die methanolische Lösung von **1a** mit NaBH<sub>4</sub> bei Raumtemperatur 1 h umgesetzt, läßt sich mit 71% Ausbeute das 2-Triphenylphosphonium-substituierte Salz **3a** isolieren<sup>4)</sup> (Gl. (1)). Einen ähnlich glatten Verlauf nimmt die Um-

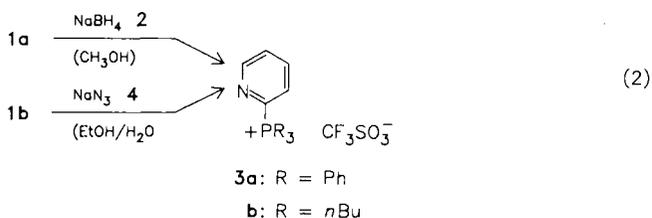
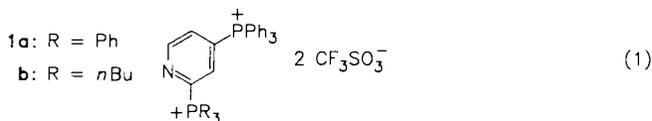
**Austausch und Umwandlung der 4-Phosphoniumgruppe durch nucleophile Reaktionspartner**

Die Ergebnisse hierzu sind in Schema 1 zusammengefaßt, sie eröffnen Wege zu den bisher unbekanntenen Salzen **6–8**.

Wird **1a** in Methanol unter dem Einfluß von Triethylamin unter Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt<sup>6)</sup>, so entsteht entsprechend Gl. (4) das 4-Methoxyderivat **6**. Die Einführung der Thiosulfato-Rests in die 4-Position gelingt in DMSO bei ca. 95°C, das betainische Produkt **7** erweist sich als thermolabil<sup>7)</sup> (Gl. 5).

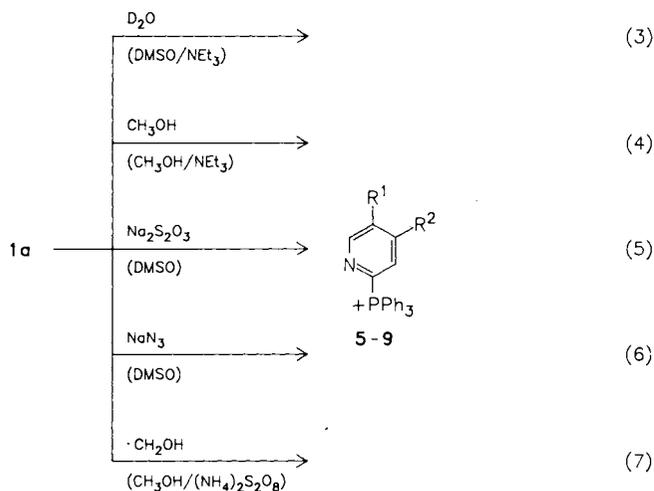
Wird im Gegensatz zur Umsetzung (2) Natriumazid mit **1a** im aprotischen Solvens DMSO zur Reaktion gebracht, nimmt die Reaktion einen vollständig anderen Verlauf: Nach einer Insertionsreaktion<sup>8)</sup> entsteht unter Abspaltung von N<sub>2</sub> mit 81% Ausbeute das 4-Phosphoranylidenamino-substituierte Produkt **8** [Gl. (6)]. Dieser Reaktionsablauf ist nur bei Anwesenheit zweier Phosphoniumgruppen am Pyridinring möglich: Das monosubstituierte Triphenyl-4-pyridylphosphoniumsalz<sup>1)</sup> reagiert unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht zu der erwarteten Verbindung **10**, erst in DMF bei ca. 140°C entsteht **10** in geringer Ausbeute (9%). Aus **8** läßt sich hingegen der 2-Phosphoniumrest unter Bildung von **10** wiederum problemlos entfernen [Gl. (8)]<sup>9)</sup>.

Diese wichtige funktionelle Gruppe<sup>10)</sup> in der 4-Position von **8** eröffnet nun Synthesewege zu weiteren Substanzklassen, wie anhand der Umsetzung mit Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester<sup>11)</sup> durch Herstellung von **11** orientierend über-



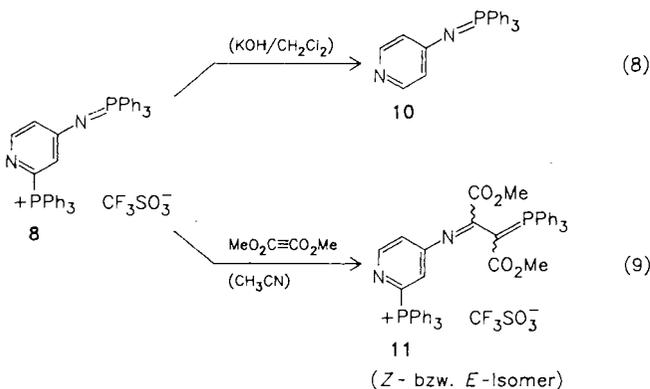
prüft wurde. Der 2-Phosphoniumrest bleibt bei dieser Umsetzung unverändert [Gl. (9)].

Schema 1



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Gl.	Ausb. <sup>a)</sup> [%]
5 <sup>b)</sup>	H	D	(3)	63
6 <sup>b)</sup>	H	$\text{OCH}_3$	(4)	73
7 <sup>c)</sup>	H	$\text{S}_2\text{O}_3^-$	(5)	77 <sup>d)</sup>
8 <sup>b)</sup>	H	$\text{N}=\text{PPh}_3$	(6)	81
9 <sup>b)</sup>	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{PPh}_3^+$	(7)	69

a) Isolierte Produkte. — b) Anionen:  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . — c) Betain. — d) Thermolabiles Produkt.



### Substitutionsreaktion unter Angriff der 5-Position des Pyridinringsystems

Unter radikalischen Reaktionsbedingungen wird unter Erhaltung beider Phosphoniumgruppen ausschließlich die 5-Position des heteroaromatischen Ringsystems angegriffen (Gl. 7)<sup>12)</sup>: Bei der Umsetzung der methanolischen Lösung von 1a unter dem Einfluß von Ammoniumperoxodisulfat entsteht 9. Die beiden  $\text{PPh}_3^+$ -Gruppen stehen zur weiteren Derivatisierung (oder abschließenden Substitution) nach wie vor zur Verfügung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Zerweck-Fonds der Universität Erlangen-Nürnberg für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1, 3 und 8 (Beckman). —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JNM-PMX 60 und C 60 (beide 60 MHz) sowie JNM-GX 400Ft (400 MHz) (Jeol). —  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: JNM-PS 100 und JNM-GX 400FT. Chemische Verschiebungen in  $\delta$ (ppm). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock nach Linström. — Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Heraeus CHN Rapid. — Massenspektren: CH 4 B MAT (Varian), Direkt-einlaß, und MAT 311 A (Varian Bremen). — Dichlormethan, Trichlormethan und Acetonitril werden durch Destillation über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder durch Säulenchromatographie (basisches und neutrales Aluminiumoxid) gereinigt. Diethylether wird mit Natriumdraht getrocknet. Pyridin wird über KOH vorgetrocknet und anschließend über Calciumhydrid destilliert. DMF wird nach der üblichen Reinigung mehrere Tage über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie werden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Im allgemeinen werden alle Operationen vor eventuell anfallenden wäßrigen Aufarbeitungen unter nachgereinigtem und mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

**Triphenyl(2-pyridyl)phosphonium-trifluormethansulfonat (3a):** Eine Lösung von 1.70 g (1.89 mmol) 1a<sup>1)</sup> in 40 ml Methanol wird bei Raumtemp. mit 0.11 g (2.91 mmol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Es wird von unlöslichen Salzen abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation des Produkts 3a mit Diethylether versetzt. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.66 g (71%), Schmp. 249 °C. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3060  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{ar}-\text{H}$ ), 1440 s (P-Phenyl), 1270 ss, 1160 s und 1030 ss ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.52-8.43$  (m; 18H, Aromaten-H), 9.09 (mc; 1H, 6-H von Py).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NO}_3\text{PS}$  (489.5) Ber. C 58.84 H 3.88 N 2.86  
Gef. C 58.60 H 3.98 N 3.13

**Tributyl(2-pyridyl)phosphonium-trifluormethansulfonat (3b):** Eine Lösung von 4.50 g (5.36 mmol) 1b<sup>1)</sup> in 80 ml Ethanol wird mit 0.70 g (10.72 mmol) Natriumazid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Mischung wird mit wenig Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Trichlormethan aufgenommen, die anorganischen Salze werden abfiltriert. Das Produkt 3b wird durch Zugabe von Diethylether zum Filtrat ausgefällt, anschließend abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.70 g (74%), Schmp. 84 °C. — IR (KBr): 2960  $\text{cm}^{-1}$  m, 2930 w ( $\text{C}_{al}-\text{H}$ ), 1260 ss, 1160 m und 1025 ss ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79-1.83$  (m; 21H, Aliphaten-H), 2.33-2.96 (m; 6H, Aliphaten-H), 7.50-8.43 (m; 3H, 3-, 4- und 5-H von Py), 8.91 (mc; 1H, 6-H von Py), 8.91 (mc; 1H, 6-H von Py). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.0$  (3C,  $\text{CH}_3\text{C}$ ); 18.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 48.9$  Hz, 3C,  $\text{PCH}_2$ ); 23.3, 23.4, 23.4, 23.5 (6C,  $\text{CH}_2\text{C}$ ); 123.9 (q,  $J_{\text{C,F}} = 320.4$  Hz; 1C,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ); 127.7 (d,  $^4J_{\text{C,P}} = 3.0$  Hz; C-5 von Py); 129.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 21.3$  Hz; C-3 von Py); 137.9 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$  Hz; C-4 von Py); 143.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 108.3$  Hz; C-2 von Py); 151.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 18.3$  Hz; C-6 von Py). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.82$  (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{NO}_3\text{PS}$  (429.5) Ber. C 50.29 H 7.22 N 3.26  
Gef. C 50.35 H 7.26 N 3.26

**(4-Deuterio-2-pyridyl)triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (5):** Eine Lösung von 1.31 g (1.46 mmol) 1a in 20 ml DMSO wird mit 1.00 g (50 mmol)  $\text{D}_2\text{O}$  und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin versetzt und 12 h bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wird das Produkt durch Zutropfen von Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (63%), Schmp. 238-240 °C. — IR (KBr): 1440  $\text{cm}^{-1}$  m (P-Phenyl),

1270 ss, 1150 m und 1030 s ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.50-8.09$  (m; 17H, Aromaten-H), 9.14 (dc; 1H, 6-H von Py). — MS (70 eV):  $m/z = 341$  [ $\text{M} - 149$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )].

(4-Methoxy-2-pyridyl)triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (6): Eine Lösung von 2.60 g (2.89 mmol) **1a** in 100 ml Methanol wird mit 0.58 g (5.73 mmol) Trichthylamin versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Trichlormethan aufgenommen und das Produkt **6** durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.10 g (73%), Schmp. 142–143 °C. — IR (KBr): 3060  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ), 1580 m ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ ), 1435 m (P–Phenyl), 1260 ss, 1150 m und 1025 s ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.94$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 7.04–8.00 (m; 17H, Aromaten-H), 8.87 (dc; 1H, 6-H von Py). — MS (70 eV):  $m/z = 370$  [ $\text{M} - 149$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )].

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NO}_4\text{PS}$  (519.5) Ber. C 57.75 H 4.04 N 2.70  
Gef. C 57.63 H 4.16 N 2.74

2-(Triphenylphosphinio)-4-pyridinthiosulfat (7): Eine Lösung von 2.60 g (2.89 mmol) **1a** in 80 ml DMSO wird mit 2.00 g (8.06 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  versetzt und 1 h bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wird auf 95 °C erwärmt und weitere 2 h gerührt. Danach läßt man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und tropft solange Wasser zu (ca. 30 ml), bis sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Zugabe von weiteren 40 ml Wasser wird das Produkt abfiltriert, gründlich mit Wasser und danach mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. **7** ist thermolabil, bereits beim Versuch, das Betain aus heißem Methanol/Aceton umzukristallisieren, erfolgt teilweise Zersetzung. Aufgrund dieser Instabilität konnte keine exakte Analyse erhalten werden. Ausb. 1.00 g (77%), Schmp. 197–198 °C. — IR (KBr): 3050  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ), 1560 m ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ ), 1440 m (P–Phenyl), 1245 s und 1020 s (S– $\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.59-8.36$  (m; 17H, Aromaten-H), 8.96 (dc; 1H, 6-H von Py). — FD-MS (3 kV, 150 °C):  $m/z = 451$  ( $\text{M}^+$ ).

Triphenyl[4-(triphenylphosphoranylidenamino)-2-pyridyl]phosphonium-trifluormethansulfonat (8): Eine Lösung von 4.00 g (4.44 mmol) **1a** in 80 ml DMSO wird mit 1.16 g (17.78 mmol) Natriumazid versetzt und langsam (ca. 2 h) auf 90 °C erwärmt. Die Mischung wird 12 h bei dieser Temp. gerührt, anschließend läßt man auf Raumtemp. abkühlen und tropft bis zur beginnenden Kristallisation des Salzes **8** vorsichtig Wasser zu. Durch Zugabe von weiteren 150 ml Wasser wird das Produkt vollständig ausgefällt, dann abfiltriert, gründlich mit Wasser und Diethylether gewaschen und aus Aceton/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 2.75 g (81%), Schmp. 203–205 °C. — IR (KBr): 3060  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ), 1570 s ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ ), 1440 m (P–Phenyl), 1360 m (P=N), 1265 ss und 1030 s ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.59-7.15$  (m; 2H, 3- und 5-H von Py), 7.30–8.17 (m; 30H, Aromaten-H), 8.40 (mc; 1H, 6-H von Py). — MS (70 eV):  $m/z = 538$  [ $\text{M} - 149$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), – 77 (Ph)].

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$  (764.6) Ber. C 65.89 H 4.31 N 3.66  
Gef. C 65.06 H 4.44 N 3.73

{4-[[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)-ethyliden]amino]-2-pyridyl}triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (11): Eine Lösung von 2.20 g (2.88 mmol) **8** in 50 ml Acetonitril wird mit 0.99 g (7.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt und 14 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (15 cm × 1 cm, Kieselgel 60 Merck, 70–230 mesh, Laufmittel Aceton) gereinigt. Das erhaltene Salz **11** wird aus Aceton/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.35 g (52%), Schmp. 122–123 °C. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3060  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ), 2950 w ( $\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$ ), 1735 m (C=O), 1660 m (O=C–C=P), 1440 s

(P–Phenyl), 1270 s und 1035 s ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 3.16$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$ ), 3.58 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$ ), 6.36–6.79 (m; 2H, 3- und 5-H von Py), 7.50–8.16 (m; 30H, Aromaten-H), 8.56 (dc; 1H, 6-H von Py). — FD-MS (3 kV, 150 °C):  $m/z = 757$  [ $\text{M} - 149$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )].

$\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}$  (906.7) Ber. C 63.53 H 4.30 N 3.09  
Gef. C 63.63 H 4.16 N 2.72

4-(Triphenylphosphoranylidenamino)pyridin (10): Eine Lösung von 2.00 g (2.62 mmol) **8** in 50 ml Dichlormethan wird mit 50 ml verd. KOH versetzt und 2 h kräftig gerührt. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wäßrige Phase mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wird i. Vak. eingeeengt und das Produkt **10** durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Ausb. 0.59 g (64%), Schmp. 148–150 °C. — IR (KBr): 3060  $\text{cm}^{-1}$  w ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ), 1595 ss ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ ), 1365 s (P=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.53$  (mc; 2H, 3- und 5-H von Py), 7.40–7.98 (m; 15H, Aromaten-H), 8.20 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py). — MS (70 eV):  $m/z = 354$  (100,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$  (354.4) Ber. C 77.97 H 5.37 N 7.91  
Gef. C 77.26 H 5.55 N 7.58

5-(Hydroxymethyl)-2,4-pyridindiybis(triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat) (9): Eine Lösung von 1.20 g (1.33 mmol) **1a** in 80 ml Methanol (wasserhaltig) wird mit 0.60 g (2.63 mmol) Ammoniumperoxodisulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , versetzt und 14 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und von unlöslichen Salzen abfiltriert. Durch Zugabe von Diethylether zum Filtrat wird das Produkt **9** ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Salz aus Trichlormethan umkristallisiert. 0.85 g (69%), Schmp. 240 °C. — IR (KBr): 3450  $\text{cm}^{-1}$  br (OH), 1440 s (P–Phenyl), 1270 ss, 1160 m und 1030 ss ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta = 4.30$  (br; 1H, OH), 4.39 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30 (ddc,  $^3J_{\text{PH}} = 6.41$  Hz; 1H, 3-H von Py), 7.66–7.89 (m; 30H, Aromaten-H), 9.44 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5.80$  Hz; 1H, 6-H von Py). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 17.84$  (s), 25.53 (s).

$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{NO}_7\text{P}_2\text{S}_2$  (929.9) Ber. C 56.78 H 3.76 N 1.51  
Gef. C 56.88 H 3.69 N 1.69

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 113964-82-2 / **1b**: 113964-84-4 / **3a**: 116864-83-6 / **3b**: 116864-85-8 / **5**: 116864-87-0 / **6**: 116864-89-2 / **7**: 116864-90-5 / **8**: 113964-86-6 / **9**: 116864-92-7 / **10**: 77116-69-9 / **11**: 116864-94-9 /  $\text{MeO}_2\text{CC} \equiv \text{CCO}_2\text{Me}$ : 762-42-5

<sup>1)</sup> Teil 1: E. Anders, F. Markus, *Chem. Ber.* **122** (1989) 113, voranstehend.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation F. Markus, Univ. Erlangen, 1988.

<sup>3)</sup> Hydrolysebedingungen vgl. L. Hey, Ch, Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 351; M. Zanger, C. A. Vanderwerf, W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3860.

<sup>4)</sup> Zum Reaktionsverlauf vgl. D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **102** (1969) 528; *Angew. Chem.* **78** (1966), 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 968.

<sup>5)</sup> Wir nehmen an, daß  $\text{NaN}_3$  unter diesen Bedingungen als Base zur Erzeugung von Hydroxid-Ionen wirksam wird.

<sup>6)</sup> Hinsichtlich des Reaktionsverlaufs von *n*-Akyltriphenylphosphoniumsalzen mit Alkoholaten vgl. A. M. Hamid, S. Trippet, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2625; C. T. Eyles, S. Trippet, *ibid.* **1966**, 67.

<sup>7)</sup> Eine ähnliche Instabilität wird bei den sog. Bunte-Salzen festgestellt: H. Distler, *Angew. Chem.* **79** (1967) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 544; J. L. Kice, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 957.

- <sup>8)</sup> Die Diskussion eines möglicherweise auch auf die Reaktion (6) zutreffenden Mechanismus findet sich in J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5235.
- <sup>9)</sup> Phosphanimide werden i. allg. durch Umsetzung von tert. Phosphanen und  $\text{NaN}_3$  bzw. Arylaminen und Triphenylphosphandihalogeniden hergestellt: H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919) 635; H. Staudinger, E. Hauser, *ibid.* **4** (1921) 861; L. Horner, H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **627** (1959) 142.
- <sup>10)</sup> Übersicht: K. Sasse, Umwandlung von Phosphanimiden in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl, Eds.), Organische Phosphorverbindungen, Bd. 12/1, S. 179, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.
- <sup>11)</sup> G. W. Brown, R. C. Cockson, I. D. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1263.
- <sup>12)</sup> Unter Berücksichtigung literaturbekannter Erfahrungen ist dieses Resultat überraschend. Die hier angewandten Bedingungen ließen eher den Angriff radikalischer Reaktionspartner auf die ebenfalls unsubstituierte 6-Position in **1a** erwarten: Vgl. hierzu F. Minisci, *Synthesis* **1973**, 1, und dort zitierte Literatur.

[199/88]