

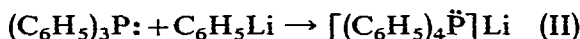
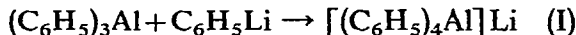
NUKLEOPHILE VERDRÄNGUNG VON PHENYLGRUPPEN IN PHOSPHINEN, ARSINEN, STIBINEN UND BISMUTINEN DURCH ARYLLITHIUM-VERBINDUNGEN*

GEORG WITTIG UND ADALBERT MAERCKER

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (Deutschland)

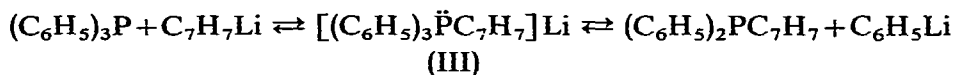
(Eingegangen den 4. November 1966)

Auf der Suche nach einem at-Komplex mit vierbindigem Phosphor hatten wir Triphenylphosphin mit Phenyllithium umgesetzt². Im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion mit Triphenylaluminium, die in glatter Reaktion zu I führte³, konnten hier keinerlei Anzeichen für die Bildung eines at-Komplexes (II) festgestellt werden. Die Lösung von Triphenylphosphin in ätherischem Phenyllithium verhielt sich vielmehr wie ein Gemisch der Ausgangsprodukte. Die Reaktionsträgheit gegenüber Phenyllithium ist wohl auf das freie Elektronenpaar am Phosphor zurückzuführen, das Triphenylphosphin zu einer starken Lewis-Base macht, die im Gegensatz zum elektrophilen Triphenylaluminium (Lewis-Säure) bevorzugt nukleophil reagiert.



Andererseits erscheint die Existenz des at-Komplexes (II) nicht ausgeschlossen, da der Phosphor in der Lage ist, ein Elektronendzett auszubilden, und (II) vielleicht —wenn auch nur in geringer Konzentration—im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten vorliegt.

Zur Klärung dieser Frage wurde Triphenylphosphin in einer ätherischen *p*-Tolylolithium-Lösung einige Zeit bei Raumtemperatur stehen gelassen. Falls sich intermediär ein at-Komplex (III) bildet, kann dieser in zwei Richtungen zerfallen, und man sollte im Reaktionsgemisch neben *p*-Tolylolithium das Auftreten von Phenyllithium erwarten:



Nach der Carboxylierung des tiefroten Reaktionsgemisches erhielt man neben *p*-Toluylsäure in wechselnden Mengen Benzoesäure je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner und der Einwirkungszeit (vgl. Tabelle 1). Die prozentuale Zusammensetzung des Säuregemisches wurde nach Verestern mit Diazomethan gaschromatographisch ermittelt, wobei sich eine Säule mit Polyäthylenglykol auf Kieselgur als stationärer Phase (Temperatur 200°) besonders bewährt hat. Die in der Tabelle angegebenen Gewichtsprozente sind Mittelwerte aus mindestens drei plani-

* Auszug aus Ref. 1.

TABELLE 1

AUSBEUTEN AN BENZOESÄURE AUS REAKTIONEN VON TRIPHENYLAMIN, -PHOSPHIN, -ARSIN, -STIBIN UND -BISMUTIN MIT *p*-TOLYLLITHIUM

Molverhältnis (C ₆ H ₅) ₃ X/C ₇ H ₇ Li	Reaktionszeit	% Benzoessäure ^a für X =				
		N	P	As	Sb	Bi
3:1	4 Tage	0	1.4 ^b	1.0	92.3	94.1
3:1	6 Wochen	0 ^c	21.8	7.2	94.8	95.3 ^d
1:10	3 Monate		2.4			
1:20	4 Tage				12.8 ^e	

^a Bezogen auf Benzoessäure + *p*-Toluylsäure = 100% (Gewichts-%). ^b Bei Verwendung von salzfreiem *p*-Tollyllithium erhöhte sich der Wert auf 3.4%. ^c Auch nach 12 Wochen war keine Umsetzung festzustellen.

^d Bei dieser Reaktion isolierte man etwas metallisches Wismut. ^e Hier gelang außerdem die Isolierung von Tri-*p*-tollylstibin.

metrisch ausgewerteten Gaschromatogrammen und beziehen sich auf Benzoessäure plus *p*-Toluylsäure = 100%. Die Benzoessäure wurde in einigen Fällen auch präparativ abgetrennt und identifiziert, indem die *p*-Toluylsäure durch Behandeln des Säuregemisches mit alkalischer Permanganat-Lösung in die in Äther unlösliche Terephthalsäure übergeführt wurde.

In die Tabelle sind auch einige Resultate aufgenommen die bei entsprechenden Umsetzungen mit Triphenylamin, -arsin, -stibin und -bismutin erhalten wurden. Da Triphenylamin, selbst nach 12-wöchiger Einwirkung von *p*-Tollyllithium nicht eine Spur von Phenyllithium lieferte, wird der für den Ligandenaustausch am Phosphor formulierte Zweistufenmechanismus über den at-Komplex (III) mit Elektronendezett am Zentralatom, der beim Stickstoff nicht in Frage kommt, sehr wahrscheinlich gemacht (vgl. Ref. 4).

Dem at-Komplex(III) dürfte im Energiediagramm eine Einbuchtung im Scheitel entsprechen. Erst wenn sich das System in dieser Gipfelwanne des Energiediagramms befindet, wird—unterstützt durch die anionische Lockerung im at-Komplex⁵—die Abspaltung eines Anions vom Zentralatom ermöglicht.

Man konnte erwarten, daß der Ligandenaustausch am Stickstoff auch bei Annahme eines Einstufenmechanismus (S_N2) schwieriger verläuft als am Phosphor, da für die Auftrennung der festeren N-C-Bindung eine höhere Aktivierungsenergie gefordert werden muß. Der Befund, daß überhaupt keine Umsetzung eintrat, zeigt, daß es sich hier um ein prinzipiell unterschiedliches Verhalten der beiden Elemente handelt.

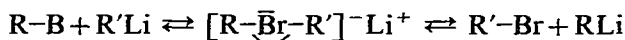
Wie aus den Antimon- und Wismut-Ansätzen ersichtlich ist, scheint bei einem Molverhältnis 3:1 der Partner das Gleichgewicht bei etwa 95% Phenyllithium und 5% *p*-Tollyllithium zu liegen, während bei statistischer Verteilung ca. 90% Phenyllithium zu erwarten wären. Die Phenylgruppe wird demnach leichter abgespalten als die *p*-Tolylylgruppe, weil sie das stabilere Anion bildet. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist beim Phosphor allerdings auch nach 6 Wochen noch nicht erreicht.

Eine raschere Einstellung des Gleichgewichtes beobachteten wir bei der Verwendung des Di-*p*-tollyllithium-natrium-Komplexes anstelle von *p*-Tollyllithium (73.5% Benzoessäure nach 4 Tagen; Molverhältnis 3:1). Da dieses Reagenz Triphenylphosphin aber auch zu metallieren vermag⁶, war es für unsere Untersuchungen weniger geeignet.

Dasselbe gilt für aliphatische lithiumorganische Verbindungen wie *n*-Butyllithium, das in erster Linie metallierend auf Triphenylphosphin einwirkt*. Nach Carboxylierung und Abtrennung der Phosphincarbonsäure enthielt das Säuregemisch aus Valeriansäure und Benzoesäure zwar bis zu 70% Benzoesäure, der hohe Prozentsatz ist aber teilweise auf den Verbrauch von Butyllithium in Nebenreaktionen zurückzuführen. Die Verdrängung aromatischer Reste an Stibinen und Bismutinen bei der Einwirkung aliphatischer Lithiumorganyle ist schon länger bekannt^{8,9}.

Auffällig ist der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang vom Phosphor zum Arsen als Zentralatom. Mit Sicherheit kann man daraus nur schließen, daß die Bildung des *at*-Komplexes mindestens von zwei Faktoren bestimmt wird, die sich überlagern. Der eine Faktor ist wohl die Neigung, das Elektronenoktett zum Dezett auszuweiten. Diese Fähigkeit nimmt aber, wie an den Pentaphenylderivaten gezeigt wurde¹⁰, mit steigendem Atomgewicht zu und müßte, wenn sie allein für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich wäre, eine stetig anwachsende Reaktionsfähigkeit vom Phosphor zum Wismut hin mit sich bringen. Es muß daher ein zweiter Faktor für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein, der mit steigendem Atomgewicht hemmend auf die Annäherung eines Carbanions einwirkt. Dafür könnte vielleicht das vom Triphenylphosphin (1.45 D) zum Triphenylbismutin (0.0 D) stark abfallende Dipolmoment in Frage kommen.

Der Ligandenaustausch am Phosphor mit Hilfe lithiumorganischer Verbindungen, der einen Phosphor-Lithium-Austausch darstellt, legt den Vergleich mit der bekannten Halogen-Metall-Austauschreaktion nahe, die sich ebenfalls über einen *at*-Komplex formulieren läßt¹¹. Eine Stütze für diese zweistufige Formulierung ist



auch hier die Tatsache, daß ein Fluor-Metall-Austausch bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurde**

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Triphenylphosphin mit p-Tollyllithium

Zu 150 mMol Triphenylphosphin in 150 ml absol. Äther fügte man in einem Schlenkrohr unter Stickstoff 48 ml (50 mMol) einer 1.04 N ätherischen *p*-Tollyllithium-Lösung. Man schmolz das Rohr unter Stickstoff ab und ließ die rötlich-gelbe Lösung vier Tage bei Raumtemperatur stehen. Während dieser Zeit nahm die Reaktionsmischung eine intensiv rote Farbe an. Zur Carboxylierung wurde der Inhalt des Schlenkrohres unter Stickstoff langsam in eine Suspension von Trockeneis in 100 ml Äther eingetropfelt. Auf diese Weise isolierte man 5.89 g eines Säuregemisches (Schmp. 163–170°), von dem 2.5 g in 4-proz. Natronlauge gelöst und mit 7.5 g Kaliumpermananganat oxydiert wurden (vgl. Ref. 14). Das in der Hauptsache aus Terephthalsäure

* Gilman und Brown⁷ fanden daneben ebenfalls etwas Benzoesäure.

** Bei der Umsetzung von Fluorbenzol mit *tert*-Butyllithium erhielten Huisgen und Zirngibl¹² zwar etwas Biphenyl, das ihrer Ansicht nach nur bei einem intermediären Auftreten von Phenyllithium entstanden sein konnte: $C_6H_5F + LiC(CH_3)_3 \rightarrow C_6H_5Li + FC(CH_3)_3$. Biphenyl kann sich jedoch nach unseren Erfahrungen aus zwei Molekeln Dehydrobenzol unter Mitwirkung des Lösungsmittels bilden¹³. Beweisend für einen Fluor-Lithium-Austausch wäre daher lediglich die Entstehung von *tert*-Butylfluorid gewesen, die jedoch nicht beobachtet wurde.

bestehende Reaktionsprodukt wurde 30 Min mit Äther am Rückfluß gekocht, von der ätherunlöslichen Terephthalsäure abfiltriert, mit Äther gewaschen und der Äther verdampft. Zurück blieben 35 mg (1.4% der eingesetzten Säuren) Benzoesäure, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Der nichtoxydierte Anteil des Säuregemisches wurde nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch analysiert* (2 m K-Säule, 200°, Strömungsgeschw. 65 ml/Min). Die planimetrische Auswertung von vier verschiedenen Gaschromatogrammen ergab in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert die folgende prozentuale Zusammensetzung des Estergemisches (Gewichtsprozente, bezogen auf Benzoesäureester plus *p*-Toluylsäureester = 100%):

Benzoessäureester: 1.42; 1.48; 1.43; 1.43%
p-Toluylsäureester: 98.58; 98.52; 98.57; 98.57%

Die anderen in der Tabelle aufgeführten Umsetzungen wurden entsprechend durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Triphenylderivate der V. Hauptgruppe reagieren mit *p*-Tollyllithium unter Bildung von Phenyllithium möglicherweise über einen intermediären at-Komplex. Mit Triphenylamin erfolgt jedoch keine Umsetzung.

SUMMARY

Triphenyl derivatives of the Group V elements react with *p*-tolyllithium by the formation of phenyllithium probably via an ate-complex intermediate. No reaction, however, occurs with triphenylamine.

LITERATUR

- 1 A. MAERCKER, Diplomarbeit, Heidelberg, 1960.
- 2 G. WITTIG UND F. LÖFFLER, unveröffentlicht.
- 3 G. WITTIG UND O. BUB, *Ann. Chem.*, 566 (1949) 113.
- 4 D. HELLWINKEL, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 985; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 5 (1966) 968.
- 5 G. WITTIG, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 191; W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
- 6 G. WITTIG UND E. BENZ, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 873.
- 7 H. GILMAN UND G. E. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 824.
- 8 T. V. TALALAEVA UND K. A. KOCHESHKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 77 (1951) 621.
- 9 H. GILMAN, H. L. YABLUNKY UND A. C. SVIGOON, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1170.
- 10 G. WITTIG UND K. CLAUSS, *Ann. Chem.*, 577 (1952) 26; 578 (1953) 136.
- 11 G. WITTIG UND U. SCHÖLLKOPF, *Tetrahedron*, 3 (1958) 91.
- 12 R. HUISGEN UND L. ZIRNGIBL, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1438.
- 13 E. HAHN, Dissertation, Heidelberg 1960, S. 30.
- 14 *Org. Syn., Collective Vol.*, 3 (1955) 791.

* Sämtliche Gaschromatogramme wurden mit dem Fraktometer Nr. 116 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen am Bodensee aufgenommen. Die Flächen der einzelnen Peaks wurden mit einem Planimeter der Firma A. Ott, Kempten ausgemessen.