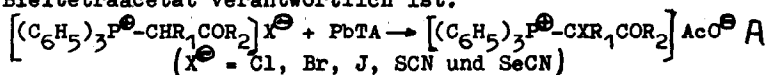


Phosphororganische Verbindungen IX ¹⁾
 Oxydation von Arylamino-phosphoniumsalzen mit Blei-
 tetraacetat
 E. Z b i r a l

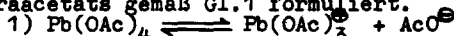
(Organisch Chemisches Institut der Universität Wien)

(Received 2 March 1966)

Arylamino-phosphoniumsalze lassen sich nach Staudinger²⁾ durch Umsetzung von Arylaziden mit Phosphinen und nachfolgender Behandlung der Arylphosphinimine mit HX darstellen. Auf noch breiterer und bequemerer Basis lassen sie sich nach einer von L.Horner³⁾ angegebenen Methodik gewinnen. Die genannten Salze zeigen eine Protonbeweglichkeit, welche vergleichbar ist mit derjenigen von β -Oxo-alkylenphosphoniumsalzen. In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit⁴⁾ wurde gezeigt, daß die Acidität der letzteren in entscheidender Weise für den nachstehend formulierten Reaktionsablauf bei der Oxydation mit Bleitetraacetat verantwortlich ist.



Die als Zwischenstufe anzunehmende Verbindung A erleidet je nach den Resten X, R₁ und R₂ verschiedene Sekundärreaktionen zur Erreichung stabiler Endprodukte⁴⁾. Als Primärschritt für dieses Reaktionsgeschehen wurde eine Dissoziation des Bleitetraacetats gemäß Gl.1 formuliert.



Das Acetation kann das genügend acide H des Ketophosphoniumsalzes abstrahieren. (Gl.2)



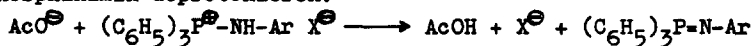
Das auf diese Weise freiwerdende Anion des eingesetzten Phosphoniumsalzes kann als neuer Ligand die vakante Stelle im Pb(OAc)₃[⊖] besetzen (Gl.3)



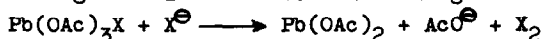
Pb(OAc)₂X kann anschließend X auf das nach Gl.2 gebildete Ketophosphorylen übertragen. Die Gleichungen 1)-3) zeigen, daß für die Einführung des ursprünglichen Anions X als Substituent in das organische Substrat erstens die genügende Acidität des Ketophosphoniumsalzes und zweitens die ausreichende Basizität des aus Gl.1 resultierenden Acetations verantwortlich ist.

Es war also zu erwarten, daß auch Arylamino-phosphoniumsalze durch PbTA in ähnlicher Weise angegriffen werden. Das ist in der Tat der Fall. In Abwandlung der in der Gl.2 formulierten

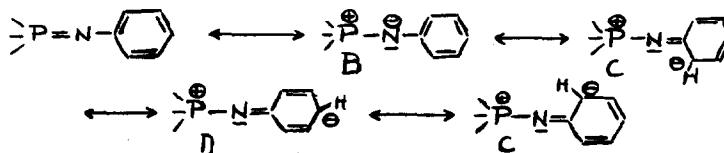
Säure-Basenreaktion kann das dem Dissoziationsgleichgewicht 1 entstammende Acetation das Arylaminophosphoniumsalz zum Arylphosphinin deprotonieren.



Auf diese Weise ist ebenso die Voraussetzung für die Entstehung von $\text{Pb}(\text{OAc})_3\text{X}$ (vgl. Gl. 3) gegeben. Die gemischt vierbindige Bleiverbindung kann nun entweder durch direkten Angriff X auf das Arylphosphinin übertragen oder es erfolgt zunächst Umsetzung mit einem anderem Anion X^{\ominus} gemäß



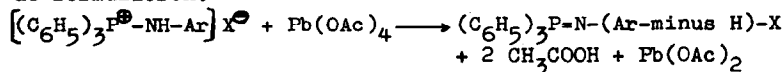
und anschließende Umsetzung des intermediären X_2 mit dem Arylphosphinin. Zwischen beiden Möglichkeiten kann zur Zeit schwer entschieden werden. Das aufgezeigte Problem veranlaßte uns auch das Verhalten von Arylphosphininen gegenüber X_2 zu untersuchen. Darüber wird in einer anderen Arbeit berichtet werden. Eine nähere Betrachtung der Arylphosphinime - sie sei hier für Aryl = Phenyl aufgezeigt - läßt erkennen, daß hier ebenso Grenzstrukturen mit Akkumulierung der negativen Ladung im aromatischen Ring möglich sind, wie dies bei aromatischen Ringen der Fall ist. Bemerkenswert ist aber, daß der N hier einen anderen Hybridisierungsgrad aufweist als in aromatischen Aminen.



Entsprechend den angeführten Grenzstrukturen B, C und D ist zu erwarten, daß X in einer der so möglichen Positionen aufscheint

- Bei freier p-Stellung erhält man ein p-X-Aryl-phosphinin.
- Bei besetzter p-Stellung erhält man erwartungsgemäß ein Arylphosphinin mit X in der o-Position.
- Es gibt hier nicht weiter zu erörternde Hinweise, daß X auch mit dem N direkt gemäß Grenzstruktur B reagiert.

Als allgemeine Bruttoreaktionsgleichung für die Oxydation von Arylaminophosphoniumsalzen mit Bleitetraacetat kann man folgende formulieren:



Folgende Beispiele wurden bisher untersucht:

I $[(C_6H_5)_3P^{\oplus}-NH-C_6H_5]J^{\ominus}$ (F.p. 194°) liefert in 60% Ausbeute Ia
 $(C_6H_5)_3P=N-C_6H_4-p-Jod$ (F.p. 156-57°)

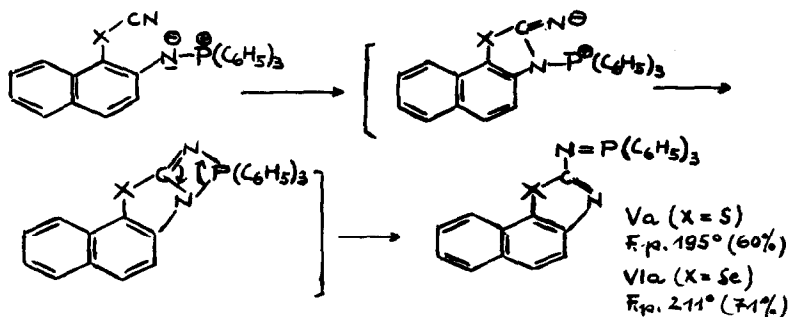
Aus II $[(C_6H_5)_3P^{\oplus}-NH-C_6H_5]Br^{\ominus}$ (F.p. 205°) entsteht neben unverändertem Ausgangsmaterial in 40% Ausbeute das $(C_6H_5)_3P=N-C_6H_3-o-Br-(p-Br)$ IIa (F.p. 176-80°), welches seine Bildung offenbar einer neuerlichen Bromierung des primär gebildeten p-Bromphenylimino-triphenylphosphorans verdankt. IIa wurde durch hydrolytische Abspaltung des aromatischen Ringes und Identifizierung desselben als 2,4-Dibromanilin charakterisiert.

Die Bleitetraacetatoxydation ist auch auf heterocyclische Arylamino-phosphoniumsalze übertragbar.

So entsteht aus III $[(C_6H_5)_3P^{\oplus}-NH-(2-Pyridyl)]J^{\ominus}$ (F.p. 202°) in 75% Ausbeute IIIa $(C_6H_5)_3P=N-(2-Pyridyl-5-Jod)$ (F.p. 208°), welches verglichen wurde mit einem aus $(C_6H_5)_3PBr_2$ und 2-Amino-5-Jod-pyridin analog L.Horner³⁾ dargestellten Präparat.

Die Oxydation von IV (2-Naphthylamino-triphenylphosphonium-jodid, F.p. 230-36°) führte erwartungsgemäß zu IVa (1-Jod-2-iminonaphthyl-triphenylphosphoran (70%) F.p. 143°.

Bei der Oxydation der beiden Salze V (2-Naphthylamino-triphenylphosphoniumrhodanid (F.p. 152-54°) und VI (2-Naphthylamino-triphenylphosphonium-selenocyanat (F.p. 136-38°) erhält man nicht die zunächst erwarteten 1-SCN -bzw. 1-SeCN substituierten Naphthylamino-triphenylphosphorane, sondern es stellte sich heraus, daß diese offenbar als Zwischenstufen zu formulieren- Reaktionsprodukte eine weitere Umlagerung zu Va und VIa erleiden



Dies folgt vor allem aus dem Fehlen der Nitrilbande im IR-Spek-

trum, aus der sehr intensiven $\nu_{\text{P-N}}$ -Bande bei 1230 cm^{-1} , die in Übereinstimmung mit der von H. Bock für dieses Frequenzgebiet zugeordneten Bande steht.⁵⁾ Die eben formulierte Umlagerung hat bereits Analogiebeispiele in der Literatur⁶⁾. Hydrolytische Spaltung von Va und VIa lieferte erwartungsgemäß $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ und die korrespondierenden Produkte Vb (2-Aminonaphthothiazol, F.p. 264° ⁷⁾) und VIb (2-Amino-naphtho-selenazol, F.p. 260° ⁸⁾). In ähnlicher Weise wird VII (1-Naphthyl-amino-triphenylphosphoniumrhodanid, F.p. $164-66^\circ$) durch PbTA zu VIIa (4-Thiocyano-1-naphthylimino-triphenylphosphoran, F.p. 210° , 65% Ausbeute) oxidiert.

Die Analysen wurden von Herrn H. Bieler (Organisch Chemisches Institut der Universität Wien) ausgeführt.

Für die Überlassung von Triphenylphosphin sei der BASF Ludwigshafen bestens gedankt.

L i t e r a t u r

- 1) VIII. Mitt. E. Zbiral und Elisabeth Werner, Tetrahedron Letters, vorstehend
- 2) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921)
- 3) L. Horner und H. Ödiger, Ann. Chem. 627, 142 (1959)
- 4) E. Zbiral, Mh. Chem. 97, 180 (1966)
- 5) H. Bock und W. Wiegräbe, Ang. Chem. 75, 789 (1963), weiters:
W. Wiegräbe, Diss. Univ. München 1963
- 6) J. B. Hendrickson, R. Rees und J. F. Templeton, J. Am. Chem. Soc. 86, 107 (1964)
G. W. Brown, R. C. Cookson und J. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters 1263 (1964)
H. J. Bestmann und O. Rothe, Ang. Chem. 76, 569 (1964)
E. Zbiral, Mh. Chem. 95, 1759 (1964), Tetrahedron Letters 3963 (1964)