

DIE UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHAZINEN MIT METALLORGANISCHEN

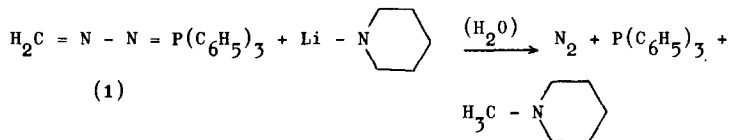
VERBINDUNGEN.

H.J.Bestmann und O.Klein ^{*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

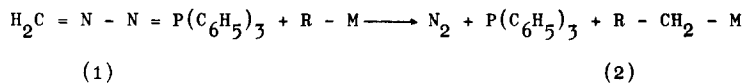
(Received 3 October 1966)

Wittig und Haag ¹⁾ erwähnen die Reaktion von Formaldehyd-triphenylphosphazin (1) mit Lithiumpiperidid, wobei unter Abspaltung von Stickstoff Triphenylphosphin und - nach Hydrolyse - N-Methylpiperidin entstehen:



Wir fanden nun, daß in dieser Reaktion sowohl das Phosphazin als auch das Metallorganyl variiert werden können.

Formaldehyd-triphenylphosphazin (1) ¹⁾ reagiert mit metallorganischen Reagenzien R - M (M = Li oder MgX) unter Abspaltung von Stickstoff und tertiärem Phosphin, wobei sich die Methylengruppe formal in die Kohlenstoff-Metall-Bindung einschleibt:

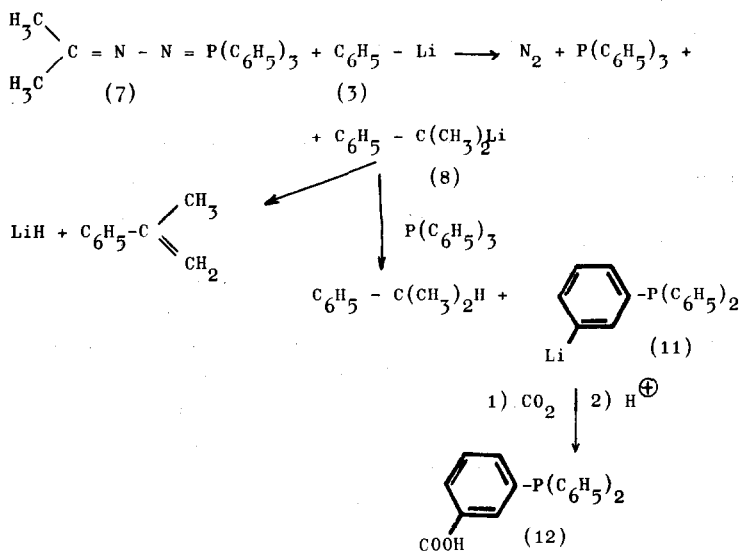


Das neugebildete homologe Metallorganyl (2) kann in einer Konkurrenzreaktion das Phosphazin (1) ebenfalls angreifen, so daß es zu weiteren Kettenverlängerungen kommt:

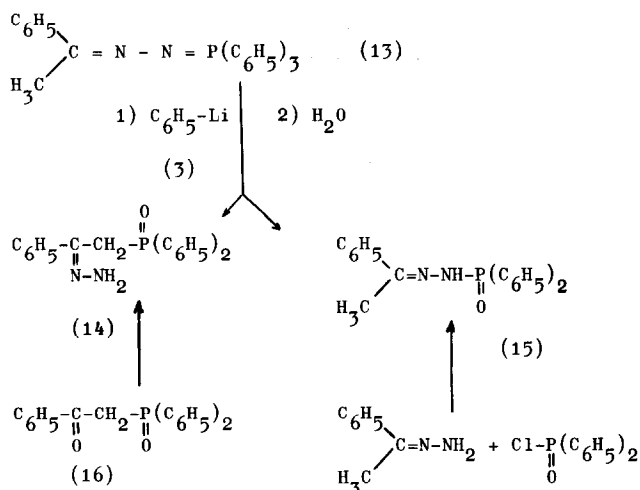
^{*)} Teil der Dissertation, TH München, 1965

Die genaue Aufklärung des weiteren Reaktionsmechanismus, der zur Kettenverlängerung der metallorganischen Verbindung führt, ist das Ziel derzeit laufender Untersuchungen.

Analog reagieren substituierte Phosphazine mit metallorganischen Verbindungen. So bildet sich z.B. aus Acetontriphenylphosphazin(7)⁴⁾ mit Phenyllithium das sehr reaktionsfähige Cumyllithium (8)⁵⁾, das durch Abspaltung von Lithiumhydrid in α -Methylstyrol (9) übergeht, daneben durch Metallierung des bei der Reaktion auftretenden Triphenylphosphins in m-Stellung zu (11) in Cumol überführt wird. Demzufolge erhält man nach der Hydrolyse des Reaktionsgemischs Triphenylphosphin, Cumol (11,5% d.Th.) und α -Methylstyrol (4,5% d.Th.), sowie dessen Dimerisierungs- und Polymerisierungsprodukte. Durch Carbonisierung entsteht aus (11) m-Carboxyphenyl-diphenylphosphin (12)⁶⁾, das in 34%iger Ausbeute isoliert werden kann. 2-Phenyl-2-methylpropionsäure, die durch Carbonisieren von (8) gebildet werden sollte, wurde nicht gefunden.



Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von Acetophenon-triphenylphosphazin (13) ⁷⁾ mit Lithiumphenyl (3): es wird weder Stickstoff noch Triphenylphosphin abgespalten, sondern es entstehen (nach der Hydrolyse) zwei isomere stickstoffhaltige Phosphinoxide (14) und (15), die beide auf unabhängigem Wege - wie im Formelschema skizziert - synthetisiert wurden (die Ausgangsverbindung (16) ist bereits bekannt ⁸⁾):



Der Mechanismus der Bildung von (14) und (15) aus (13) und Phenyllithium (3) wird zur Zeit untersucht.

Literatur:

- 1) G.Wittig und W.Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)
- 2) R.H.Meen und H.Gilman, J.org.Chem. 23, 314 (1958)
- 3) D.Seyferth, W.B.Hughes und J.K.Heeren, J.Amer.chem.Soc. 87, 2847, 3467 (1965)
- 4) H.J.Bestmann und H.Fritzsche, Chem.Ber. 94, 2477 (1961)
- 5) D.Bryce-Smith, J.chem.Soc. (London) 1963, 5983 (Fußnote ⁺ S. 5986)

- vgl. H. Gilmann und H.A. McNinch, *J.org.Chem.* 27, 1889 (1962);
R.A. Benkeser, J. Hooz, T.V. Liston und A.E. Trevillyan, *J.Amer.chem. Soc.* 85, 3984 (1963); R.A. Finnegan, *Tetrahedron Letters* 1962, 1303; 1963, 851
- 6) H. Gilmann und G.E. Brown, *J.Amer.chem.Soc.* 67, 824 (1945),
H. Schindlbauer, *Mh.Chem.* 96, 1021 (1965), G.P. Schiemenz,
Chem.Ber. 99, 504 (1966)
- 7) H.J. Bestmann und L. Göthlich, *Liebigs Ann.Chem.* 655, 1 (1962)
- 8) M. Saunders und G. Burchman, *Tetrahedron Letters* 1, 8 (1959)
J.J. Richard und C.V. Banks, *J.org.Chemistry*, 28, 123 (1963)