

DIE UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHAZINEN MIT METALLORGANISCHEN

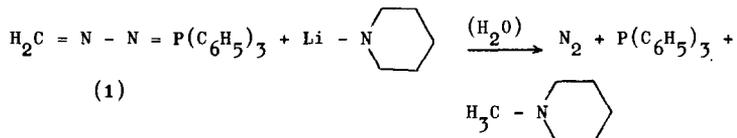
VERBINDUNGEN.

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

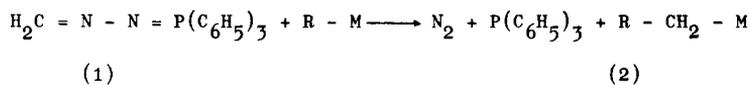
(Received 3 October 1966)

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.

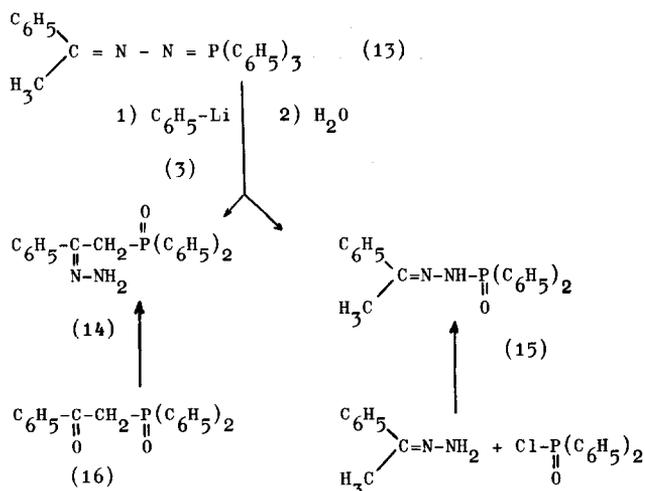
Formaldehyd-triphenylphosphazin (1) ¹⁾ reagiert mit metallorganischen Reagenzien R - M (M = Li oder MgX) unter Abspaltung von Stickstoff und tertiärem Phosphin, wobei sich die Methylengruppe formal in die Kohlenstoff-Metall-Bindung einschleibt:



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

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)