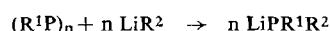


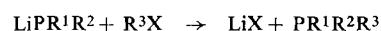
„Eintopfreaktion“ zur Synthese verschiedenartig substituierter Phosphane $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

Von Max Schmidt und Wolf-Rainer Neeff^[*]

Mit Recht haben soeben *Issleib* und *Krech*^[1] auf Grund der Untersuchung der nucleophilen Spaltung von „Phenylphosphor“ mit Phenyllithium auf eine Analogie zwischen elementarem Schwefel, ($-\text{S}-$)_x, und Cyclopolyphosphanen, ($-\text{PR}-$)_x, hingewiesen. Ausgehend von dieser Arbeitshypothese untersuchen wir schon seit längerer Zeit^[2] Abbaureaktionen von Cyclopolyphosphanen mit Lewis-Basen, wie sie vom Schwefel in vielen Beispielen bekannt geworden sind^[3]. Danach sollten die ringförmigen Phosphane (RP)_n mit Organolithiumverbindungen nach



reagieren. Die zu erwartenden Lithiumphosphide könnten ihrerseits mit Organohalogeniden reagieren:



In der Tat lassen sich nach diesem Prinzip — wie wir an vielen Beispielen zeigen konnten — in einer „Eintopfreaktion“ unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß recht einfach die verschiedenartigsten Organophosphane gezielt in brauchbarer Ausbeute erhalten, wenn zur Lösung eines Cyclopolyphosphanen (R^1P)_n gleichzeitig die Lösungen einer Organolithiumverbindung LiR^2 und eines Organochlorids R^3Cl gegeben werden:



Die so erzeugten Phosphane setzen sich erwartungsgemäß mit Methyljodid zu den entsprechenden (wenn R^1 , R^2 und $\text{R}^3 \neq \text{CH}_3$, völlig unsymmetrischen) Phosphoniumsalzen um.

Mit Triorganosilyl-, -germyl- oder -stannyl-chlorid an Stelle von RCl erhält man analog Phosphane mit P-Si- , P-Ge- bzw. P-Sn- Bindungen. Auf naheliegende Nebenreaktionen, die bei diesem offenbar ziemlich allgemein anwendbaren Syntheseverfahren die Ausbeute an den (zum Teil — abhängig von den Substituenten — nur schwierig zu handhabenden und an der Luft zuweilen selbstentzündlichen) einkernigen Phosphanen vermindern, soll hier nicht eingegangen werden.

Bei Verwendung bifunktioneller Halogenalkane überwiegen solche Nebenreaktionen, wodurch die Isolierung einheitlicher Produkte unmöglich gemacht und eine Grenze des Verfahrens aufgezeigt wird.

An gleichen oder verschiedenen Resten R haben wir erfolgreich an Phosphor geknüpft:

CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$.

Typische Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden zu 0.6 g (2.5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_4$ in 50 ml siedendem Pentan gleichzeitig 0.64 g LiC_4H_9 und 0.79 g $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (je 10 mmol; gelöst in 10 ml Pentan) getropft. Das sich zunächst gelb färbende Gemisch wird 12 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann noch weitere 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt; dabei verschwindet die gelbe Farbe, und ein weißer Niederschlag fällt aus (LiCl). Fraktionierende Destillation ergibt bei 58–59 °C/1 Torr 0.73 g (46 %) farbloses Äthyl-propyl-butylphosphoran $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}$. Es kann in Äther mit Methyljodid in Methyl-äthyl-propyl-butyl-phosphoniumjodid, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}]J$, überführt werden.

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247 a]

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. W. R. Neeff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

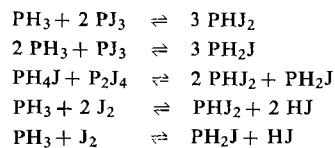
- [1] K. Issleib u. F. Krech, Z. anorg. allg. Chem. 372, 65 (1970).
[2] W. R. Neeff, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
[3] M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

Zur Kenntnis der Jodphosphane PH_2J und PHJ_2

Von Max Schmidt und Helmut H. J. Schröder^[*]

Zwischen Phosphan, PH_3 , und den vier Phosphortrihalogeniden, PX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), sind prinzipiell acht Halogenphosphane PH_2X und PHX_2 denkbar. Davon ist bisher nur Difluorphosphan, PHF_2 , charakterisiert worden^[1]. Angesichts des drastischen Unterschiedes zwischen Fluor einerseits und den schwereren Halogenen andererseits ist diese Verbindung jedoch kaum mit den formal möglichen übrigen Halogenphosphanen zu vergleichen.

Aalkyl- und Aryl-Jodphosphane RPJ_2 und R_2PJ sind schon länger bekannt. Wir wollten die formalen Grundglieder dieser Verbindungsklasse, HPJ_2 und H_2PJ , kennenlernen. Ihre intermediäre Bildung könnten wir beim elektrophilen Abbau von weißem Phosphor, P_4 , durch wasserfreien Jodwasserstoff erstmals nachweisen, der zu P_2J_4 und PH_3 führt^[2]. Gezielt gelang uns die Darstellung der neuen Jodphosphane PH_2J und PHJ_2 jetzt durch Wasserstoff-Jod-Austauschreaktionen von Phosphan mit PJ_3 , P_2J_4 oder J_2 :



Sie sind in wasserfreien Lösungsmitteln wie CS_2 nur im Gleichgewicht mit den Reaktanden und mit Jodwasserstoff beständig. Alle Versuche zur Isolierung schlugen fehl, weil dabei unter HJ -Abspaltung letztlich PJ_3 neben P_2J_4 gebildet wird.

¹H-NMR-Spektrum (TMS, intern): PHJ_2 in CS_2 : Dublett –5.03 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 145$ Hz; PH_2J in CS_2 : Dublett –2.95 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 168$ Hz; PH_2J in C_6D_6 : Dublett –3.40 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 147$ Hz; PH_2J in C_6D_6 : Dublett –1.42 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 171$ Hz. ³¹P-NMR-Spektrum (85-proz. H_3PO_4 , extern): PHJ_2 in CS_2 : Dublett +9 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 145$ Hz; PH_2J in CS_2 : Triplet +156 ppm, $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 168$ Hz. Diese NMR-Daten lassen sich deuten als Übergang von p- zu sp^3 -Orbitalen für die Bindungen beim Übergang $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2\text{J} \rightarrow \text{PHJ}_2 \rightarrow \text{PJ}_3$.

Aufgrund der IR-Spektren (4000–260 cm^{-1}) der bei den oben genannten Umsetzungen in CS_2 erhaltenen Lösungen lassen sich zuordnen für PHJ_2 : v_{PH} 2260–2270, δ_{PH} 781 bis 782, $\nu_{\text{as}}\text{PJ}$ 327–329, $\nu_{\text{s}}\text{PJ}$ 320–322 cm^{-1} ; für PH_2J : v_{PH} 2360, δ_{PH} 750 cm^{-1} .

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247 b]

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. H. H. J. Schröder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] R. W. Rudolph u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 4, 1339 (1965).
[2] M. Schmidt u. H. H. J. Schröder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Neue Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren^[1]

Von Hans Jürgen Bestmann, Herbert Scholz und Eckart Kranz^[*]

Bei der Umsetzung von 2 mol des Racemates des Benzyliden-methyl-phenyl-n-propyl-phosphorans (1) mit einem mol eines optisch aktiven Säurechlorides (2) tritt partielle kinetische Racematspaltung ein^[2]. Aus (1) und (2) bildet sich das acylierte Phosphoniumsalz (3). Da (2) sich mit einem Enantiomeren von (1) bevorzugt umsetzt, reichert sich das andere an, das nunmehr unter Umylidierung^[3] mit (3) reagiert. Es bildet sich das optisch aktive Phosphoniumchlorid (4), das aus der Lösung ausfällt, während das diastereoisomere Acylylid (5) in Lösung bleibt. Die absolute