

UMSETZUNGEN VON SÄURECHLORIDEN MIT TRIMETHYLSILYLDIPHENYLPHOSPHIN

II*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN AROMATISCHER SÄUREPHOSPHIDE

H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER und K. RÜHLMANN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 29. Juni 1972)

SUMMARY

Aromatic acid chlorides react with trimethylsilyldiphenylphosphine (I) to give the acid phosphides (IIa-i) and (V), and the acid chloride phosphide (IV). With excess of (I), (IIc) and (IIIi) yield the α -diphenylphosphinylbenzyl esters of the corresponding diphenylphosphinic acids (IIIc) and (IIIi). (IIIi) is also formed by oxidation of (IIIi) with oxygen. The CO-P bond of the acid phosphides is easily solvolysed. In terephthalic acid chloride diphenylphosphide (IV) the acid chloride group can react selectively. Thus *p*-anisidine gives the anisididiphenylphosphide (VI) and methanol the diphenylphosphide methyl ester (VII). Benzene sulfonylchloride reacts with (I) to give the phenylthiol ester of the diphenylphosphinic acid (VIII).

ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Umsetzung der entsprechenden aromatischen Säurechloride mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (I) werden die Säurephosphide (IIa-i) und (V) sowie das Säurechloridphosphid (IV) synthetisiert. Die Säurephosphide (IIc) und (IIIi) ergeben mit überschüssigem Silylphosphin (I) die entsprechenden Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinylbenzylester (IIIc) und (IIIi). (IIIi) wird auch bei der Oxydation von (IIIi) mit Sauerstoff erhalten. Die Säurephosphide sind durch Solvolyse leicht an der CO-P-Bindung spaltbar. Im Terephthalsäurechloriddiphenylphosphid (IV) kann eine selektive Umsetzung der Säurechloridgruppierung erreicht werden: So entstehen durch Aminolyse mit *p*-Anisidin das Anisididdiphenylphosphid (VI) und durch Alkoholyse mit Methanol der Diphenylphosphidmethylester (VII). Benzolsulfochlorid reagiert mit (I) zum Diphenylphosphinsäurethiophenylester (VIII).

EINLEITUNG

Beim Studium des reaktiven Verhaltens von Silylphosphinen gegenüber

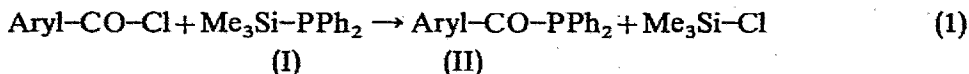
* I. Mitteilung siehe Ref. 7.

Carbonylverbindungen interessierte bisher insbesondere ihre Umsetzung mit aktivierten Ketonen¹, die unter Einschub der Carbonylgruppe in die Si-P-Bindung verläuft.

THEORIE UND DISKUSSION

Darstellung von Säurephosphiden aus Säurechloriden und Silylphosphin

Wir möchten über die Reaktion von Trimethylsilyldiphenylphosphin (I) mit aromatischen Säurechloriden (1) berichten, bei der als Hauptprodukte die Säurephosphide (IIa-i) (vgl. Tabelle 1) und Trimethylchlorsilan gebildet werden.



Das Trimethylchlorsilan wurde gaschromatographisch nachgewiesen, während die Säurephosphide durch Analysen, IR-Spektren und Solvolysen charakterisiert werden konnten.

TABELLE 1

SÄUREPHOSPHIDE (IIa-i), Aryl-CO-PPh₂

Nr.	Aryl-Subst.	Ausbeuten (% der theor.)			Schmp. (°C)
		Verf. A ^a	Verf. B ^b	Vergleich ^c	
(IIa)	<i>p</i> -OCH ₃		77	39	86-87
(IIb)	<i>p</i> -CH ₃	87		38	90-91
(IIc)	H	96		59 ^d	80-82
(IId)	<i>p</i> -Br	91		52	95-98
(IIe)	<i>p</i> -Cl		79	65	97-98
(IIf)	<i>o</i> -NO ₂		46		99-100
(IIg)	<i>p</i> -NO ₂		88		113-115
(IIh)	2,4-Dinitro		f		112
(III)	3,5-Dinitro		80		133-134

^a Verfahren A: Umsetzung der Säurechloride mit (I) in abs. Hexan. ^b Verfahren B: Umsetzung der Säurechloride mit (I) in abs. Tetrahydrofuran. ^c Ausbeuten der entsprechenden Diäthylphosphide, Aryl-CO-PEt₂, die aus Säurechloriden und Alkaliphosphid synthetisiert wurden³. ^d Ausbeute an Benzoyldiphenylphosphin, aus Benzoylchlorid und Alkalidiphenylphosphid erhalten². ^e *p*-Nitrobenzoyldiäthylphosphid konnte über Alkalidiäthylphosphid nicht rein dargestellt werden³. ^f Geringe Ausbeute, nicht exakt bestimmt.

Die Umsetzung (1) kann in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, z.B. in Hexan, Benzol, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Falls die Säurechloride in Hexan löslich sind, ist das Arbeiten in diesem Lösungsmittel vorteilhaft, da die Säurephosphide aus der Hexan-Reaktionslösung in relativ reiner Form kristallin ausfallen.

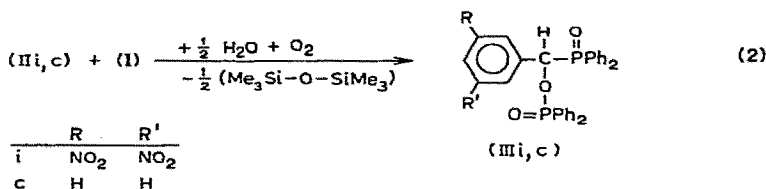
Die bisher gebräuchlichste Methode zur Synthese von Säurephosphiden besteht in der Umsetzung von Säurehalogeniden mit Alkaliphosphiden^{2,3}. Unser Verfahren besitzt demgegenüber einige Vorteile: (1) Das bequem in grösseren Mengen herstellbare Trimethylsilyldiphenylphosphin (I) kann lange Zeit aufbewahrt

werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Wegen seiner verhältnismässig geringen Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit lässt es sich zudem präparativ einfach handhaben (z.B. Abwägen ohne Schutzgas). (2) Die im Vergleich zu Alkaliphosphiden ausgesprochen guten Löslichkeiten der Silylphosphine in organischen Lösungsmitteln und die leichte Abtrennbarkeit des Trimethylchlorsilans ermöglichen einen präparativ denkbar einfachen Syntheseweg. (3) Silylphosphine reagieren selektiver als Alkaliphosphide, sodass Neben- und Folgereaktionen weniger in Erscheinung treten. Dadurch ist der Anwendungsbereich unseres Verfahrens grösser, denn auch aktivierte Säurechloride können in den meisten Fällen noch gezielt umgesetzt werden (siehe Tabelle 1).

Lediglich die *o*-nitrosubstituierten Diphenylphosphide (II_f) und (II_h) werden nur in mässigen Ausbeuten gebildet.

Bildung von Phosphinsäure- α -phosphinylbenzylestern aus Säurechloriden oder -phosphiden und Silylphosphin

Bei der Umsetzung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (I) entsteht neben (III_i) und Chlorsilan auch der Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinyl-3,5-dinitrobenzylester (III_i). Die Bildung von (III_i) lässt sich zurückdrängen, wenn bei der Reaktionsführung ein Überschuss an (I) weitgehend vermieden wird. Unsere Schlussfolgerung, dass die Bildung von (III_i) über die Zwischenstufe des 3,5-Dinitrobenzoyldiphenylphosphins (II_i) erfolgt, liess sich durch die Umsetzung von (II_i) mit (I) zu (III_i) bestätigen.



Die Reaktion (2) ist nicht auf Säurephosphide mit elektronenanziehenden Kernsubstituenten beschränkt. So führte auch die Umsetzung des unsubstituierten Benzoyldiphenylphosphins mit (I) zu dem entsprechenden Benzylphosphinsäureester (III_c).

Wir vermuten, dass die Knüpfung der aliphatischen C-H-Bindung erst beim Aufarbeiten mit wasserhaltigen bzw. protischen Lösungsmitteln durch Protonenübertragung auf das entsprechende Anion erfolgt. Die Oxydation des dreiwertigen Phosphors dürfte ebenfalls erst beim Aufarbeiten ohne Schutzgas ablaufen. Diese Annahmen wurden durch den Befund bestätigt, dass es nicht gelang, (III_i) aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, wenn kein protisches Lösungsmittel benutzt und stets auf Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet wurde.

Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinylbenzylester (III_c) konnte von Davidson *et al.*⁴ auch aus Tetraphenyldiphenylphosphin und Benzoesäure erhalten werden. Es wurde bewiesen, dass die Bildung von (III_c) in diesem Fall über die Umsetzung von Benzoyldiphenylphosphin bzw. seines Oxides mit Diphenylphosphinoxid vonstatten geht.

Die Phosphinsäurebenzylester (IIIc) und (IIIi) wurden durch Analyse, IR-Spektrum⁴ und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Dabei war das Auftreten der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im Bereich von 2910–2940 cm^{-1} in den IR-Spektren (KBr) von besonderer Bedeutung.

Oxydation von Säurephosphiden mit Sauerstoff oder Schwefel

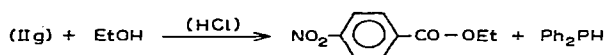
Nach Issleib und Löw³ sind die Säurephosphide aromatischer Carbonsäuren recht oxydationsempfindliche Substanzen. Trotzdem konnten keine definierten Oxydationsprodukte isoliert werden³. Uns gelang es jetzt, 3,5-Dinitrobenzoyldiphenylphosphin (IIi) mit Sauerstoff bei 80° in Benzol zum Phosphinsäurebenzylester (IIIi) umzusetzen.

Die Reaktion verläuft somit analog der Oxydation von Trifluoracetyldiphenylphosphin, die erst kürzlich beschrieben wurde⁵. Offensichtlich begünstigen stark elektronenziehende Substituenten an der Säurephosphid-Carbonylgruppe diesen Reaktionsverlauf.

Aus dem Produkt der Umsetzung nitrosubstituierter Säurephosphide mit Schwefel konnte keine definierte Substanz isoliert werden.

Solvolyse von Säurephosphiden

Die Säurephosphidgruppe im *p*-Nitrobenzoyldiphenylphosphin (IIg) ist durch sauer katalysierte Alkohololyse leicht spaltbar.

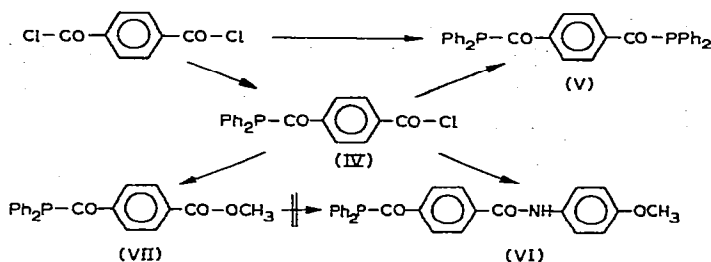


Die Umsetzung tritt schon beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Säurephosphidlösung ein (vgl. dagegen Ref. 3). Die Instabilität der Säurephosphidgruppe zeigt sich auch beim Aufbewahren der Säurephosphide bzw. ihrer Lösungen an feuchter Luft. So kann nach längerem Stehen einer benzolischen *p*-Nitrobenzoyldiphenylphosphin-Lösung neben anderen Zersetzungsprodukten *p*-Nitrobenzoesäure in 29% iger Ausbeute isoliert werden.

Über die Kinetik der Solvolyse von Säurephosphiden wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Darstellung und Reaktionen von Säurechloridphosphiden

Dicarbon säuredichloride lassen sich mit Silylphosphinen gezielt in Säurechloridphosphide überführen, die weitere selektive Umsetzungen einer der beiden Carbonylfunktionen gestatten. So gelang die Darstellung von Terephthalsäurechloriddiphenylphosphid (IV) aus Terephthalsäuredichlorid und dem Silylphosphin (I); wenn dafür Sorge getragen wurde, dass das Säurechlorid bei der Umsetzung stets im Überschuss vorlag und das Chloriddiphenylphosphid durch Ausfällen aus der Reaktionslösung der Weiterreaktion entzogen wurde. (IV) wurde zwar nicht analysenrein erhalten, seine Bildung konnte jedoch durch das IR-Spektrum und durch Folgereaktionen eindeutig bewiesen werden. Im IR-Spektrum (Nujol) traten die Carbonylvalenzschwingungen der Säurechlorid-gruppierung bei 1718 cm^{-1} und 1771 cm^{-1} und die der Säurephosphidgruppe bei 1646 cm^{-1} auf.



Setzt man das Terephthalsäurechlorid mit der doppelmolaren Menge Silylphosphin (I) um, so wird das Terephthalsäurediphosphid (V) in guter Ausbeute erhalten. (V) entsteht ebenfalls bei der Reaktion von (IV) mit molaren Mengen (I).

Zum weiteren Strukturbeweis für das Terephthalsäurechloriddiphenylphosphid (IV) wurden Aminolysen und Alkoholysen durchgeführt. Die Umsetzung von (IV) mit *p*-Anisidin führt zum Terephthalsäure-*p*-anisidid-diphenylphosphid (VI).

(VI) wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum charakterisiert. Das IR-Spektrum (Nujol) enthält im Carbonylbereich nur eine Bande bei 1649 cm^{-1} , die als Überlagerung von Amidbande I und Säurephosphidbande anzusehen ist. Die Amidbande II befindet sich bei 1540 cm^{-1} , die N-H-Valenzschwingung tritt bei 3331 cm^{-1} auf. Das Spektrum der verdünnten Tetrahydrofuran-Lösung weist dagegen eine aufgespaltene Carbonylbande (1649 und 1653 cm^{-1}) aus, da die Amidbande I in verdünnten Lösungen zu höheren Wellenzahlen verschoben wird.

Der Terephthalsäurediphenylphosphidmethylester (VII) konnte ebenfalls über (IV) dargestellt werden. Auch diese Umsetzung verlief selektiv an der Säurehalogenidfunktion unter Erhalt der Säurephosphidgruppe.

Der Strukturbeweis für (VII) wurde durch das IR- und Massenspektrum erbracht. Im IR-Spektrum (Nujol) treten folgende charakteristische Banden auf: $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ester}} = 1725\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Phosphid}} = 1650\text{ cm}^{-1}$.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülionenpeak ($\text{MZ} = 348$) die Schlüsselbruchstücke $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 317$), $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4^{(+)}$ ($\text{MZ} = 289$), $\text{Ph}_2\text{P}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 185$), $\text{MeO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 163$), $\text{MeO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4^{(+)}$ ($\text{MZ} = 135$), $\text{Ph}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 77$), $\text{MeO}-\text{CO}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 59$) und $\text{CO}^{(+)}$ ($\text{MZ} = 28$).

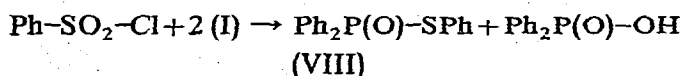
Die Aminolyse (VII) \rightarrow (VI) gelang uns nicht. Bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen wurden die Komponenten unverändert zurück erhalten. Dagegen traten bei verschärften Bedingungen (siedendes Xylol) unselektive Zersetzungsreaktionen ein.

Somit gestatten unsere Untersuchungen nur bedingt eine qualitative Einordnung der Säurephosphidgruppe in die Carbonylaktivitätsreihe der Säurederivate. Die Säurephosphide sind eindeutig weniger reaktiv als die Säurechloride. Ihre Reaktivität dürfte aber grösser sein als die der Säureamide, denn unter den bei der Alkohololyse des Säurephosphids (IIg) angewandten Bedingungen lässt sich das analoge Säureamid, *p*-Nitrobenzoyldiphenylamin, nicht zur Reaktion bringen.

Umsetzung von Sulfochloriden mit Silylphosphin

Weiterhin sollte geprüft werden, ob Sulfochloride analog den Carbonsäurechloriden mit Trimethylsilylphenylphosphin (I) reagieren oder ob eine Redox-

Reaktion abläuft. Aus diesem Grunde wurde Benzolsulfochlorid mit (I) umgesetzt: Es entstand deutlich exotherm Diphenylphosphinsäurethiophenylester⁶ (VIII) und Diphenylphosphinsäure.



Bei Verwendung von doppeltmolaren Mengen an (I) konnte (VIII) in 68-%iger Ausbeute isoliert werden.

Trimethylsilyldiphenylphosphin verhält sich demnach gegenüber Sulfochloriden wie Diphenylphosphin⁶.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Schmp. sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena) und die Massenspektren mit einem VARIAN MAT CH6 angefertigt.

Säurephosphide (IIa-i)

Verfahren A: Zu einer Lösung von 0.01 Mol Säurechlorid in 30 ml abs. Hexan wird im Verlaufe von 5–10 Min unter Rühren bei Raumtemperatur 0.01 Mol (2.58 g) (I), gelöst in 10 ml abs. Hexan, zugetropft. Es wird 1 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt, abgesaugt und aus 80-%igem wässrigem Äthanol schnell umkristallisiert.

TABELLE 2

ELEMENTARANALYSEN DER SÄUREPHOSPHIDE (IIa-i)

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. ber.	Analysen gef. (ber.) (%)			
			C	H	Cl	N
(IIa)	C ₂₀ H ₁₇ O ₂ P	320.33	74.34 (74.99)	5.43 (5.35)		
(IIb)	C ₂₀ H ₁₇ OP	304.33	78.62 (78.94)	5.61 (5.59)		
(IIc)	C ₁₉ H ₁₅ OP	290.30	77.96 (78.61)	5.47 (5.21)		
(IId)	C ₁₉ H ₁₄ BrOP	369.22	61.83 (61.81)	3.85 (3.82)		
(IIe)	C ₁₉ H ₁₄ ClOP	324.76	70.18 (70.27)	4.54 (4.35)	10.60 (10.92)	
(IIf)	C ₁₉ H ₁₄ NO ₃ P	335.30	68.23 (68.06)	4.54 (4.21)		4.28 (4.18)
(IIg)	C ₁₉ H ₁₄ NO ₃ P	335.30	68.12 (68.06)	4.01 (4.21)		4.20 (4.18)
(IIh)	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O ₅ P	380.30	59.38 (60.01)	3.83 (3.45)		7.28 (7.37)
(IIi)	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O ₅ P	380.30	60.51 (60.01)	3.82 (3.45)		7.51 (7.37)

Verfahren B: Man löst 0.01 Mol Säurechlorid in 50 ml abs. Dioxan oder Tetrahydrofuran, tropft im Verlaufe von 45 Min unter Rühren bei Raumtemperatur bzw. unter Eiskühlung (bei der Synthese von (II*f*-i)) 0.01 Mol (2.58 g) (I), gelöst in 10 ml abs. Dioxan oder Tetrahydrofuran, zu, rührt 1 Std. bei Raumtemperatur nach, zieht im Vakuum das Lösungsmittel ab und kristallisiert schnell aus 80-%igem Äthanol um (Ausbeuten s. Tabelle 1; Elementaranalysen s. Tabelle 2).

*Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinylbenzylester (III*i*) und (III*c*)*

Darstellung von (III*i*) und (III*c*) aus Säurephosphid und Silylphosphin (I): 0.01 Mol (III*i*) bzw. (III*c*) wird in 50 ml abs. Dioxan gelöst. Dann lässt man im Verlaufe von 30 Min unter Rühren eine Lösung von 0.01 Mol (2.58 g) (I) in 10 ml abs. Dioxan zutropfen, rührt mehrere Stdn. nach (bei der Darstellung von (III*c*) 8 Stdn. bei 80°) und zieht das Dioxan im Vakuum ab. Nach mehrstündigem Aufbewahren ohne Schutzgas wird der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Es werden erhalten: Aus (III*i*): 660 mg (11 %) farblose Kristalle von Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinyl-3,5-dinitrobenzylester (III*i*), Schmp. 249–251° (Gef.: C, 61.41; H, 4.35; P, 10.20. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ ber.: C, 62.21; H, 4.04; P, 10.35 %). Aus (III*c*): 1.46 g (29 %) farblose Kristalle von Diphenylphosphinsäure- α -diphenylphosphinylbenzylester (III*c*), Schmp. 187–189° (Lit.⁴ 190–191°). (Gef.: C, 73.17; H, 5.38; P, 11.53. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{P}_2$ ber.: C, 73.22; H, 5.15; P, 12.16 %).

Darstellung von (III*i*) durch Oxydation: In eine 10-%ige Lösung von (III*i*) in abs. Benzol wird 10 Stdn. bei 80° Sauerstoff eingeleitet, danach wird eingeeengt und der gebildete Feststoff abgesaugt: farblose Kristalle von (III*i*), Schmp. 249–251° (Toluol/Hexan).

*Alkoholyse von p-Nitrobenzoyldiphenylphosphin (II*g*)*

In die siedende Lösung von 0.02 Mol (6.70 g) (II*g*) in 50 ml abs. Äthanol wird 5 Stdn. trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wird die Lösung 1 Std. unter Rückflusskühlung gekocht und nach dem Abkühlen überschüssiges Chlorwasserstoffgas und ca. die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen. Danach wird der Ansatz in Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt: farblose Kristalle von *p*-Nitrobenzoesäureäthylester, Schmp. 57° (Petroläther. Mischschmp. mit authentischem Präparat ohne Depression). Ausbeute 2.92 g (75 %).

Terephthalsäure-bis(diphenylphosphid) (V)

Zu einer Lösung von 0.01 Mol (2.58 g) (I) in 5 ml abs. Tetrahydrofuran werden innerhalb von 30 Min unter Rühren 5 mMol (1.02 g) Terephthalsäuredichlorid, gelöst in 25 ml abs. Tetrahydrofuran, zugetropft. Es wird 1 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt und der ausgefallene gelbe Feststoff abgesaugt. Ausbeute 2.21 g (88 %). Schmp. 198° (Benzol). (Gef.: C, 76.28; H, 4.76. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 76.49; H, 4.81 %).

Terephthalsäurechloriddiphenylphosphid (IV)

5 mMol (1.02 g) Terephthalsäuredichlorid werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Dazu gibt man unter Rühren im Verlaufe von 30 Min eine Lösung von 5 mMol (1.29 g) (I) in 25 ml abs. Hexan, saugt den ausgefallenen gelben Niederschlag sofort ab und wäscht mit abs. Hexan. Man erhält 1.29 g (73 %) (IV), Schmp. 120–135°.

Terephthalsäure-p-anisididdiphenylphosphid (VI)

Zu einer Lösung von 5 mMol (1.76 g) (IV) in 10 ml abs. Benzol werden unter Rühren innerhalb 1 Std. 0.01 Mol (1.23 g) *p*-Anisidin, gelöst in 20 ml abs. Tetrahydrofuran, zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und mit heissem Benzol ausgezogen. Aus der benzolischen Lösung kristallisieren 2.11 g (96%) (VI), Schmp. 176° (Gef.: C, 73.65; H, 5.32; P, 6.38. C₂₇H₂₂NO₃P ber.: C, 73.80; H, 5.05; P, 7.05%).

Terephthalsäurediphenylphosphidmethylester (VII)

Man löst 0.01 Mol (3.52 g) (IV) in 15 ml abs. Tetrahydrofuran, tropft unter Rühren innerhalb von 15 Min ein Gemisch von 0.01 Mol (0.32 g) Methanol und 0.01 Mol (0.79 g) Pyridin zu, kocht 1 Std. unter Rückflusskühlung, filtriert nach mehrstündigem Stehen den gebildeten Niederschlag ab und wäscht 3 mal mit 30 ml Wasser sowie einmal mit 50 ml Pyridin. Ausbeute 1.50 g (43%), Schmp. 128–130° (Methylcyclohexan oder Methanol/Wasser).

Diphenylphosphinsäurethiophenylester (VIII)

Zu 5 mMol (0.88 g) Benzolsulfochlorid in 15 ml abs. Hexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlaufe von 5 Min eine Lösung von 0.01 Mol (2.58 g) (I) in 5 ml abs. Hexan zugesetzt. Nach vierstündigem Rühren wird abgesaugt, mit Hexan gewaschen und der Niederschlag dann mehrfach mit heissem Hexan extrahiert. Als Rückstand verbleiben 0.8 g Diphenylphosphinsäure, Schmp. 194–195° (Benzol), und aus der Hexanlösung kristallisieren 1.05 g (68%) (VIII), Schmp. 87.5–90° (Lit.⁶ 88–89°). Die Identifizierung von (VIII) erfolgte durch das IR-Spektrum⁶ sowie durch Hydrolyse zu Diphenylphosphinsäure, Schmp. 194–195°, und Thiophenol.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.-G. Henning und Herrn Dr. Gloyna für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie Frau J. Voigt und Herrn R.-P. Krüger für fleissige experimentelle Mitarbeit. Weiterhin sind wir den Mitarbeitern der zentralen wissenschaftlichen Gruppe unserer Sektion für die Anfertigung der Elementaranalysen und für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1105.
- 2 K. Issleib und E. Priebe, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3183.
- 3 K. Issleib und O. Löw, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 346 (1966) 241.
- 4 R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 1547.
- 5 E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1364.
- 6 H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 2012.
- 7 H. Kunzek und K. Rühlmann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 391.