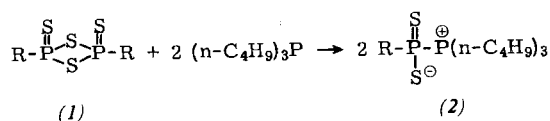


Innere Phosphonium- und Ammonium-dithiophosphonate

Von Doz. Dr. E. Fluck^[1] und Dipl.-Chem. H. Binder

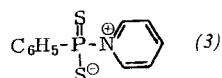
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Versetzt man eine im N₂-Strom siedende Suspension eines Perthiophosphonsäureanhydrids in Benzol mit 2 Mol n-Tributylphosphin (z. B. 5 g [C₆H₅PS₂]₂, 5,9 g (n-C₄H₉)₃P, 50 ml Benzol), so tritt nach ca. 5 Minuten vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen des Gemisches, eventuell nach Einengen der Lösung, werden farblose Kristalle abgeschieden, die nach dem Waschen mit wenig Benzol analysenrein sind. Die entstehenden Verbindungen (2) sind als innere Phosphoniumsalze aufzufassen, die resonanzstabilisiert sind. Sie sind an der Luft beständig und liegen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, Bromoform und Nitrobenzol monomer vor. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten, die für P-P-Bindungen charakteristisch sind.



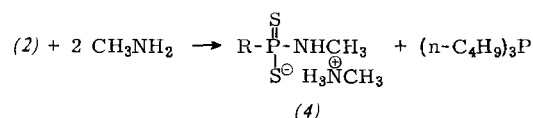
(2), R =	Fp [°C]	δ [ppm]	J [Hz]
C ₆ H ₅ —	97/98	—60,0; —6,8	118
p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	87	—60,0; —7,4	109
p-C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₄ —	85–87	—60,9; —6,8	108

Analog wie Phosphine reagieren stark basische tertiäre Amine mit Perthiophosphonsäureanhydriden zu inneren Ammoniumsalzen. Erhitzt man 1 Mol Phenylperthiophosphonsäureanhydrid mit 10 Mol Pyridin 1 Stunde zum Sieden und versetzt das Gemisch nach dem Abkühlen bis zur Trübung mit Benzol, so wird farbloses, kristallines Pyridin-N-phenylphosphonsäurebetain (3) (Fp = 122–125 °C; δ_P = –82,2 ± 1,0

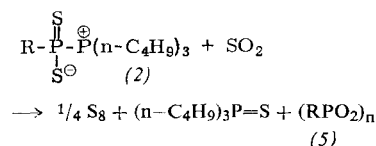


ppm; Ausbeute 80–85 %) abgeschieden. Diese Verbindung reagiert mit Tributylphosphin unter Eliminierung von Pyridin zu (2), R = C₆H₅.

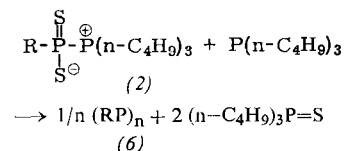
Die inneren Phosphoniumsalze (2) reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen spontan bei 20 °C unter Spaltung der P-P-Bindung zu Ammonium-dithioamidophosphonaten (4) und Tributylphosphin.



Mit flüssigem Schwefeldioxid bilden die Verbindungen (2) Tributylphosphinsulfid, Schwefel und das entsprechende Phosphonsäureanhydrid (5)^[2], während mit überschüssigem



Tributylphosphin (15 Std. bei 80 °C in Benzol) Arylcyclophosphine (6) und Tributylphosphinsulfid entstehen.



Untersuchungen über die Reaktion von Aminen und Phosphinen mit Phosphonsäureanhydriden sind im Gange.

Eingegangen am 21. April und 9. Mai 1966

[Z 234]

[1] Dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

[2] E. Fluck u. H. Binder, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 359 (1965).

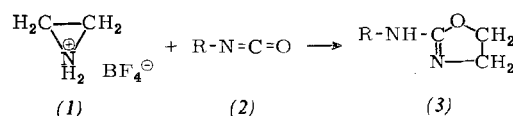
Synthese von 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolinen und 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolinen durch Reaktion von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Von Prof. E. Pfeil und Dipl.-Chem. K. Miltner

Chemisches Institut der Universität Marburg

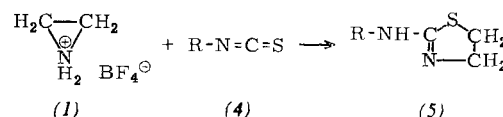
Aziridiniumtetrafluoroborat (1)^[1] addiert sich

(a) an Isocyanate (2) unter Bildung von 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolin (3)



(3), R	Fp [°C]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅ —	117–119	89,6
C ₆ H ₁₁ —	131	44,3

(b) an Isothiocyanate (4) unter Bildung von 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolin (5).



(5), R: C₆H₅— Fp = 160–161 °C Ausb.: 47,2 %

Die Verbindung (1) wird mit der äquimolaren Menge von (2) bzw. (4) zusammengegeben. Man hält das Gemisch bei (a) 22 h, bei (b) 3 h bei einer Badtemperatur von 130 °C. Nach dem Erkalten wird das nichtumgesetzte Isocyanat oder Isothiocyanat mit Äther extrahiert und das 2-Amino-Δ²-1,3-oxazolin oder 2-Amino-Δ²-1,3-thiazolin aus dem Rückstand mit Natriummethylat/Methanol in Freiheit gesetzt. Nach dem Entfernen des Methanols wird mit Diisopropyläther extrahiert und das Produkt aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Die Strukturen der Produkte wurden durch Mischschmelzpunkt, IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalyse bewiesen.

Eingegangen am 13. Mai 1966 [Z 239]

[1] Darstellung: E. Pfeil u. U. Harder, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

Cis-selektive Olefinsynthesen

Von Dr. M. Schlosser, G. Müller und Dr. K. F. Christmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Phosphorylide liefern in zahlreichen Fällen mit Aldehyden bevorzugt das thermodynamisch instabilere cis-Olefin^[1]. Ob und wie anwesende Lithiumsalze die Stereochemie der Carbonylolefinierung beeinflussen, war unterschiedlich beurteilt worden^[1c, 1d, 2].

Wir haben gefunden, daß Triphenylphosphin-alkylide generell zur cis-Olefinierung neigen. Dabei ist der Anteil des cis-Olefins im Isomerengemisch dann am höchsten, wenn man das Ylid salzfrei^[3] präpariert. Lithiumsalze fördern die Bil-