

R-Faktor von 7.2% aufgelöst. Das Verhältnis der beiden R-Faktoren ergibt eine mindestens 99.5-proz. Wahrscheinlichkeit für die Konfigurationszuordnung^[22]. Die Konfiguration am Amin-Kohlenstoff in (8a) ist (R), am Htragenden Kohlenstoff (S); die Konfiguration des Gesamt moleküls, bezogen auf die Chiralitätsebene, ist (S)^[16]. Die Seitenketten-Konformationen werden offensichtlich durch die Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen der Hydroxy- und Aminogruppe bestimmt. Die Tatsache, daß (8a) das stabilere Isomer ist, dürfte wohl auf diese OH...N-Brücke zurückzuführen sein; in (8b) ist eine analoge Wasserstoffbrücke aus sterischen Gründen nicht möglich.

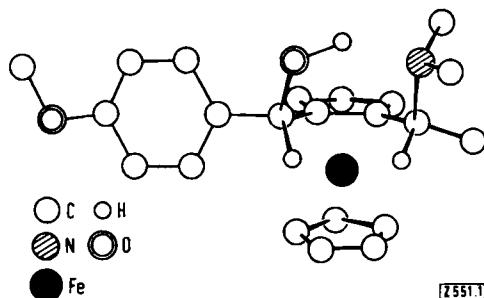


Abb. Molekülstruktur von (8a).

Da die stereoselektive Metallierung^[15-17] in Kombination mit der retentiven nucleophilen Substitution^[18-20] die bequeme Synthese einer Vielfalt von Ferrocen-Derivaten mit planaren und zentralen Chiralitäts-Elementen gestattet, eröffnet der hier mitgeteilte röntgenographische Befund einen gezielten Zugang zu einer großen Anzahl optisch aktiver Ferrocen-Derivate vorgegebener absoluter Konfiguration.

eingegangen am 4. Oktober 1971 [Z 551]

- [1] Stereoselektive Synthesen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Petroleum Research Foundation (Grant 2059-G3), der National Science Foundation (Grant GP 28927) und den National Institutes of Health (Biomedical Support Grant RR-07012-04) unterstützt; wir danken auch dem U.S.C.-Rechenzentrum für die Benützung des IBM 360/65-Computers. - 9. Mitteilung: L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [2] O. L. Carter, A. T. McPhail u. G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1967, 365.
- [3] G. Haller u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 98, 2044 (1967).
- [4] H. Falk u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 102, 33 (1971).
- [5] K. Schlögl, Top. Stereochem. 1, 39 (1967).
- [6] K. Schlögl u. M. Fried, Monatsh. Chem. 95, 558 (1964).
- [7] H. Falk, C. Krasa u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 100, 254 (1969).
- [8] D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Heitzer u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1969 (1970).
- [9] J. D. Morrison u. H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1971.
- [10] I. Ugi, Rec. Chem. Progr. 30, 289 (1969).
- [11] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Kleimann, H. Klusacek, G. Lüdke, D. Marquarding u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 201.
- [12] I. Ugi, Intra-Science Chem. Rep. 5, 229 (1971).
- [13] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).
- [14] G. Gokel, G. Lüdke u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 145.
- [15] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5389 (1970).
- [16] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 360 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 371 (1970).
- [17] D. W. Slocum, T. R. Engleman, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis u. P. Shenkin, J. Chem. Educ. 46, 144 (1969).
- [18] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 64 (1970).

[19] G. W. Gokel u. I. Ugi, Angew. Chem. 83, 178 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 191 (1971).

[20] G. W. Gokel u. I. Ugi, J. Org. Chem., im Druck.

[21] Rechnerische Auswertung der Daten mittels CRYM, einer Zusammenfassung kristallographischer Rechenprogramme, die von Dr. R. E. Marsh, Calif. Inst. Technol., Pasadena, entwickelt wurde.

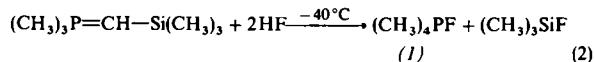
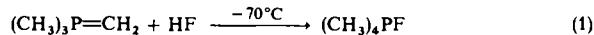
[22] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 18, 502 (1965).

Tetraorganofluorophosphorane

Von Hubert Schmidbaur, Karl-Heinz Mitschke und Johann Weidlein^[1]

Von den vier denkbaren Organofluorophosphoranen R_nPF_{5-n} mit $n=1-4$ sind nur die Typen RPF_4 , R_2PF_3 und R_3PF_2 gut bekannt^[1]. Über Tetraorganofluorophosphorane R_4PF – von denen im übrigen angenommen werden könnte, daß sie nur in einer isomeren ionischen Form als Phosphoniumfluoride $R_4P^{\oplus}F^{\ominus}$ existieren – liegen bisher lediglich vereinzelte Angaben vor^[2], aus denen insbesondere nichts über die speziellen Eigenschaften dieser Verbindungen hervorgeht. Es scheint überhaupt, daß $[(C_6H_5)_4P]F$ ^[3] und $[(C_6H_5)_3PC_2H_5]F$ ^[2] die einzigen Vertreter sind, die einigermaßen rein erhalten werden konnten, und zwar in beiden Fällen durch Halogen austausch aus anderen Phosphoniumsalzen. Ein solcher stößt jedoch zumeist auf große experimentelle Schwierigkeiten.

Synthesen reiner, salzfreier Ylide^[4, 5] und ihrer silylierten Derivate^[6] haben nun einen direkten Weg zu Verbindungen R_4PF eröffnet. Addition von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure an entsprechende Ylide ergibt ebenso glatt die gewünschten Produkte wie die Entsilierung der Silyl-Ylide mit nachfolgender HF-Addition *in situ*, hier formuliert am Beispiel des Tetramethylfluorophosphorans (1):



Die zweite Reaktion ist ein weiteres Beispiel für die präparative Bedeutung von Entsilierungsreaktionen^[7]. Die Umsetzungen verlaufen bei ca. $-70^\circ C$ in Äther einheitlich mit hoher Ausbeute ($>90\%$) zu einem kristallinen, farblosen Produkt, das durch Sublimation bei $20^\circ C$ /0.1 Torr rein erhalten werden kann.

Das sehr feuchtigkeitsempfindliche (1) sublimiert auch im geschlossenen Rohr ab $100^\circ C$ ohne zu schmelzen. Das Massenspektrum des Sublimats zeigt bei 18 eV Anregungsenergie als Ion größter Masse und Häufigkeit $m/e=95$, entsprechend dem Fragment $(CH_3)_3PF^{\oplus}$. Dieser Befund beweist das Vorliegen diskreter Moleküle mit direkter P-F-Bindung im Gaszustand. Eine vollständige Rückdissoziation in die Komponenten $(CH_3)_3PCH_2$ und HF bei der Sublimation kann ausgeschlossen werden. Analoges Verhalten kennt man vom (molekularen!) $(CH_3)_4SbF^{\oplus}$, in dessen Massenspektrum das Ion $(CH_3)_3SbF^{\oplus}$ dominiert.

IR- und Raman-Spektren des kristallinen (1) bei $25^\circ C$ deuten andererseits darauf hin, daß die Substanz im festen

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. K.-H. Mitschke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr
Doz. Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

Zustand weitgehend ionisch aufgebaut sein muß. Eine ausgeprägte symmetrische PC_4 -Valenzschwingung bei 660 cm^{-1} , die nur im Raman-Effekt zu beobachten ist, und eine entsprechend starke antisymmetrische IR-Schwingung bei 783 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum frequenzgleich mit sehr geringer Intensität auftritt, sind hierfür ebenso bezeichnend wie die Abwesenheit einer charakteristischen PF -Bande. Wird jedoch der $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ -Dampf bei 10^{-6} Torr auf eine auf -160°C gekühlte AgCl -Scheibe niedergeschlagen und hier von ohne Aufwärmen ein IR-Spektrum gemessen, so beobachtet man neue Banden, die mit großer Wahrscheinlichkeit einer molekularen Verbindung oder ihren Aggregaten zuzuschreiben sind. Beim Erwärmen erscheint wiederum das Spektrum der ionischen Form.

Außer Wasser, worin Dissoziation eintritt, eignet sich für (1) nur CH_2Cl_2 als Lösungsmittel; aber selbst darin zersetzt sich die Verbindung. Frische Lösungen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei $\delta = -2.2\text{ ppm}$ (TMS) mit $^2\text{J}(\text{HCP}) = 15\text{ Hz}$. Dieses Bild ist auch bei -85°C unverändert. Offenbar fällt eine HCPF -Kopplung einem raschen Fluorid-Ligandenaustausch ebenso zum Opfer wie die Unterscheidbarkeit eventuell verschieden gebundener Methylgruppen. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum weist erwartungsgemäß nur ein Singulett-Signal bei -4.0 ppm gegen CF_3COOH ext. auf, was einen beträchtlichen „Fluorid“-Charakter andeutet.

Die molekulare Natur einer R_4PF -Verbindung tritt viel deutlicher bei dem aus $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und HF hergestellten Tri(n-butyl)methyl-fluorophosphoran $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{PF}$ (2) hervor, das als farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit ($\text{Fp} = 11\text{--}13^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 74\text{ bis }76^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$) auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist und dort einfaches Formelgewicht zeigt. Ähnliche Eigenschaften besitzt das analog zugängliche Triphenylmethyl-fluorophosphoran $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PF}$ (3), $\text{Fp} = 116\text{ bis }118^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 150^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$. Auch diese Verbindungen weisen aber selbst in unpolaren Lösungsmitteln keine HCPF -Kopplung auf, da der intermolekulare Fluorplatzwechsel offenbar nur außerordentlich geringe Aktivierungsbarrieren zu überwinden hat.

Eingegangen am 27. Oktober 1971 [Z 556a]

- [1] R. Schmutzler in V. Gutmann: Halogen Chemistry. Academic Press, New York 1969, Bd. II, S. 31.
- [2] Literaturübersicht: G. P. Schiemenz, J. Becker u. J. Stöckigt, Chem. Ber. 103, 2077 (1970).
- [3] G. Urban u. R. Dötzer, DAS 1191813 (1965); Chem. Abstr. 63, 14909d (1965).
- [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968); Angew. Chem. 79, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967).
- [5] R. Köster, D. Simic u. M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- [6] H. Schmidbaur, Advan. Organometal. Chem. 9, 260 (1970).
- [7] Vgl. H. Schmidbaur in: 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 129.
- [8] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Chem. Ber. 102, 4136 (1969). Massenspektren: H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

Tetramethyl-methoxy-phosphoran und verwandte Verbindungen

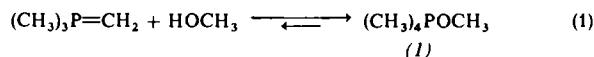
Von Hubert Schmidbaur und Herbert Stühler^[*]

Obwohl Verbindungen des Typs $\text{R}_n\text{P}(\text{OR}')_{5-n}$ seit langem bekannt sind und gerade in den letzten Jahren intensiv

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. Stühler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

studiert wurden, fehlen bisher zuverlässige Angaben über die Existenz einfacher Tetraalkyl-alkoxy-phosphorane, ganz zu schweigen von einer Kenntnis ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse. In klassischen Arbeiten von Ingold et al.^[1] werden zwar die Einwirkung von Alkoholat auf Phosphoniumsalze und die dabei auftretenden Abbaureaktionen – eine P-Analogie zum Hofmann-Abbau! – im Detail verfolgt, die Phosphoniumalkoholate selbst entzogen sich aber hier wie in anderen Untersuchungen^[2] der Isolierung. Hingegen läßt die Fülle der Information über Prototypen der Formeln $\text{P}(\text{OR}')_5$, $\text{RP}(\text{OR}')_4$, $\text{R}_2\text{P}(\text{OR}')_3$ und $\text{R}_3\text{P}(\text{OR}')_2$ kaum noch zu wünschen übrig.

Es hat sich jetzt gezeigt, daß Tetramethyl-methoxy-phosphoran (1) und seine Homologen ausgehend von den reinen, salzfreien Yliden^[3] und Alkoholen leicht und in quantitativer Ausbeute zugänglich sind. So entsteht (1) durch Addition von wasserfreiem Methanol an Trimethyl-methoxyphosphoran in Diäthyläther oder Benzol bei Raumtemperatur als farblose, destillierbare Flüssigkeit ($\text{Fp} = -46\text{ bis }-44^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 48^\circ\text{C}/30\text{ Torr}$), die sich erst oberhalb 130°C langsam zersetzt.



Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert mit Halogenkohlenwasserstoffen, Carbonylverbindungen und Nitrilen. Kryoskopisch in Benzol wird einfaches Molekulargewicht gefunden. Im Massenspektrum treten nur Zerfallsprodukte auf, überwiegend $(\text{CH}_3)_3\text{PO}^\oplus$ und seine Abkömmlinge. Dies überrascht insoweit nicht, als auch bei Polyalkoxyphosphoraten ähnliche Beobachtungen gemacht wurden^[4].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum toluolischer Lösungen zeigt unter Normalbedingungen nur zwei Singulett-Signale im erwarteten Flächenverhältnis, von denen das größere ganz schwach verbreitert ist. Bei tieferer Temperatur tritt die erwartete Dublettaufspaltung ein ($^2\text{J}(\text{HCP}) = 14\text{ Hz}$). Offenbar befinden sich bei Raumtemperatur gerade noch ausreichende Mengen der Ausgangskomponenten mit (1) im Gleichgewicht, weshalb an der $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Gruppe ein auf der NMR-Zeitskala rascher Protonenaustausch stattfinden kann. Damit in Einklang ist der Befund, daß bei Zusatz von überschüssigem Methanol ebenfalls eine Verlangsamung des Prozesses zu beobachten ist. In keinem Fall trat eine Kopplung $^3\text{J}(\text{HCOP})$ in Erscheinung. Diese Wechselwirkung entfällt, weil zusätzlich zum Prozeß nach Gl. (1) noch ein Austausch der Methoxygruppen zwischen den $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Resten möglich ist, ähnlich dem der Fluoratome von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ^[5].

Das IR-Spektrum von flüssigem (1) ist wegen der für jede der möglichen Strukturen anzunehmenden niedrigen C_s -Symmetrie recht kompliziert. Es läßt jedoch einen ionischen Aufbau $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^\oplus \text{OCH}_3^\ominus$ ebenso ausschließen wie eine nennenswerte Konzentration an freiem Ylid und Methanol, wie sie Gl. (1) vermuten lassen könnte. Es zeigen sich im Gegenteil echte Analogien zum (kovalent aufgebauten) $(\text{CH}_3)_4\text{SbOCH}_3$ ^[6].

(1) bildet mit Methanol im großen Überschuß ein farbloses, kristallines Addukt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ von unbekannter Struktur ($\text{Fp} = 62\text{--}64^\circ\text{C}$).

Aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Äthanol entsteht das farblose, destillierbare Tetramethyl-äthoxy-phosphoran ($\text{Kp} = 50^\circ\text{C}/30\text{ Torr}$), das sich bei spektroskopischen Untersuchungen