

$3 \times 10\text{ ml}$ Ether analysenrein. (3a): 3.60 g (58%); $\text{Fp} = 145$ bis 149°C . (3b): 4.13 g (61%); $\text{Fp} = 118$ bis 119°C .

Eingegangen am 10. Juni 1977 [Z 758]

- [1] 19. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 18. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Huber, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] J. P. Collman, W. R. Rooper, Adv. Organomet. Chem. 7, 53 (1968); R. Kummer, W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 523 (1968).
- [3] W. A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- [4] Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$; $a = 1124.6(4)$, $b = 799.7(5)$, $c = 1900.8(6)$ pm, $\beta = 119.50(2)^\circ$; $Z = 4$. Es wurden 1393 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer gemessen und in üblicher Weise korrigiert ($R = 7.4\%$).
- [5] Alle Arbeiten unter O_2 - und H_2O -Ausschluß. – Experimentelle und spektroskopische Details: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhamer, noch unveröffentlicht.

Hydrogenolyse von trisubstituierten Dichlorphosphoranen – eine neue Methode zur Desoxygenierung von Oxophosphoranen

Von Mitsuo Masaki und Noboru Kakeya^[*]

Obwohl tert. Phosphane (3) vielseitige Reduktionsmittel sind, werden sie in der chemischen Industrie nur sehr wenig verwendet, vor allem deshalb, weil es keine billige Methode zur Regenerierung der Reagentien aus den Oxophosphoranen (1) – ihren Oxidationsprodukten – gibt. Wir teilten kürzlich eine bequeme Methode für die Reduktion der Oxophosphorane mit^[1]. Dabei werden sie mit Oxalylchlorid in die Dichlorphosphorane umgewandelt, die man anschließend mit Thiolen in Gegenwart von Triethylamin reduziert^[2]. Wir haben nun eine einfachere Methode gefunden, die durch die Gleichungen (a) und (b) illustriert wird.

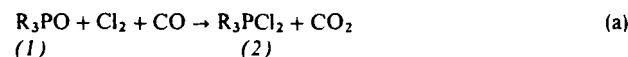


Tabelle 1. Reduktion von Oxophosphoranen (1) zu Phosphanen (3).

R_3PO	(1)	Ausb. an (3) [%]	Wiedergewinnung von (1) [%]
(a)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	90	10
(b)	$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$ [a]	92	8
(c)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ [b]	86	14

[a] Chlorierung und Hydrogenolyse wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei (1a) durchgeführt (siehe Arbeitsvorschrift).

[b] Chlorierung: 1 h bei 60°C , danach 1.5 h bei 100°C ; Hydrogenolyse: 2 h bei 180°C .

Beim Behandeln von Tri-n-butyl(oxo)phosphoran (1a) mit äquivalenten Mengen Chlor unter Kohlenmonoxid-Druck in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur entstehen Tri-n-butyl(dichlor)phosphoran (2a) und Kohlendioxid in exothermer Reaktion. Die Bildung von (2a) wurde durch Umsetzung mit Anilin und Triethylamin zu Tri-n-butyl(phenylimino)phosphoran [isoliert in 94 % Ausbeute bezogen auf (1a)] gesichert.

Die Dichlorverbindung (2a) ergab bei der Hydrogenolyse bei 160°C und ca. 98 bar H_2 -Druck ohne Katalysator Tri-n-butylphosphoniumchlorid, das sich mit NaHCO_3 oder durch

thermische Dissoziation in siedendem Toluol leicht in die freie Base (3a) überführen ließ (weitere Beispiele siehe Tabelle 1).

Oxo(triphenyl)phosphoran (1c) wird bekanntlich von Phosgen in die Dichlorverbindung (2c) umgewandelt^[3]. Die Reaktion nach Gl. (a) findet jedoch auch unter Bedingungen statt, unter denen ohne Katalysator aus Kohlenmonoxid und Chlor kaum Phosgen entsteht. Wenn man eine Lösung von Chlor in CCl_4 1 h unter ca. 59 bar Kohlenmonoxid-Druck bei 60°C behandelt, bilden sich weder Phosgen noch Oxalylchlorid, und die Hauptmenge des Chlors kann zurückgewonnen werden.

Arbeitsvorschrift

Tri-n-butylphosphan (3a): Ein zylindrisches Glasgefäß mit 2.18 g (10 mmol) (1a) und 0.7 g (10 mmol) Chlor in 15 ml CCl_4 wurde in einen Autoklaven gebracht. Nach Aufpressen von ca. 59 bar CO bei 25°C und Schütteln (10 min) stieg die Temperatur bis auf 60°C . Die Reaktionsmischung wurde sodann vom Lösungsmittel befreit und mit 50 ml Toluol versetzt. Etwa 35 ml davon wurden abdestilliert, um restliches CCl_4 zu entfernen. Das Glasgefäß mit der Lösung von (2a) in Toluol wurde wieder in den Autoklaven gebracht. Nach Aufpressen von ca. 98 bar H_2 und Schütteln (1.5 h bei 160°C) wurde die Reaktionsmischung mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt die Reaktionsmischung 1.82 g (3a) und 0.21 g (1a).

Eingegangen am 23. Mai 1977 [Z 761]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 814-29-9 / (1b): 78-50-2 / (1c): 791-28-6 / (2a): 17417-07-1 /
(2b): 22402-74-0 / (2c): 2526-64-9 / (3a): 998-40-3 / (3b): 4731-53-7 /
(3c): 603-35-0.

[1] M. Masaki, K. Fukui, Chem. Lett. 1977, 151.

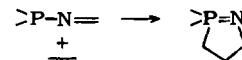
[2] Es ist bekannt, daß trisubstituierte Dichlorphosphorane vom Typ (2) von vielen Stoffen reduziert werden; die Reduktion mit H_2 ist neu (siehe Literaturzitate in [1]).

[3] G. Wunsch, K. Winterberger, H. Geierhaas, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 33 (1966).

Doppelringschluß-Additionen an o-(Methylenamino)phenylphosphite^[1]

Von Alfred Schmidpeter, Josef Helmut Weinmaier und Elmar Glaser^[*]

Methylenaminophosphane reagieren mit elektronenarmen Doppel- und Dreifachbindungssystemen unter [3 + 2]-Cycloaddition^[2], wobei die induzierten Ladungen durch Bildung eines λ^5 -Phosphazens getilgt werden:



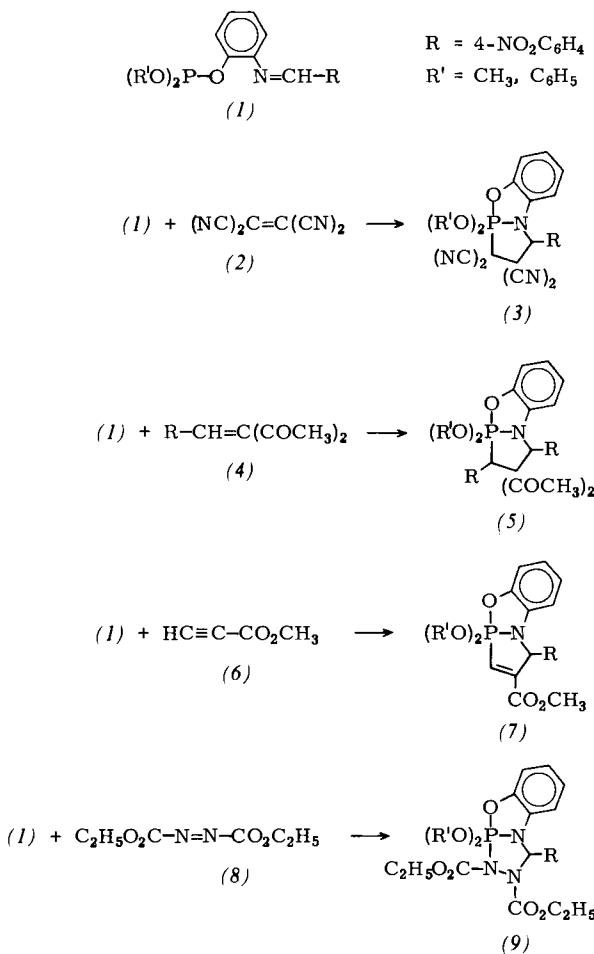
In o-(Methylenamino)phenylphosphiten (1) sind hingegen die beiden Reaktionszentren λ^3 -Phosphor und Methylenkohlenstoff durch die dreigliedrige o-Oxyphenyl-Kette zu 1,6-Stellung auseinandergerückt, was einen π -bindungsvermittelten Ladungsausgleich zwischen ihnen unmöglich macht. Trotzdem reagieren auch sie mit ungesättigten Systemen in prinzipiell der gleichen Weise, d. h. formal unter 1,6-Addition an P und C. Der Ladungsausgleich kommt hier durch eine σ -Bindung zwischen P und N zustande. Es entstehen bicyclische σ^5 -Phosphorane.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. H. Weinmaier, E. Glaser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Dr. M. Masaki, N. Kakeya

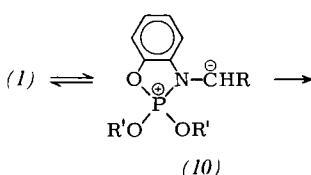
Polymer Research Laboratory, Ube Industries, Ltd.
Minami-kaigan, Goi, Ichihara, Chiba 290 (Japan)

Die 2-(4-Nitrobenzylidenamino)phenyldimethyl- und -di phenylphosphite (1) setzen sich mit Tetracyanethylen (2) bei 0°C sowie (unter anderem) mit 4-Nitrobenzyliden-acetyl aceton (4), Propiolsäure-methylester (6) oder Azodicarbon säure-ethylester (8) bei mehrstündigem Erhitzen in Benzol zu kristallinen 1:1-Addukten um.

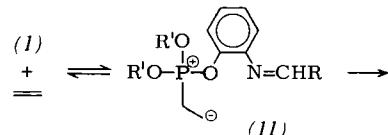


Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von (3), (5) und (7) findet man bei $\delta = -35$ bis -50 , die von (9) bei $\delta = -50$ bis -65 (zu hohem Feld); sie bestätigen die Pentakoordination des Phosphors. Die ^1H -NMR-Spektren belegen mit der Diastereotopie der *P*-Methoxygruppen die Addition an den Benzylidenkohlenstoff von (1) und durch die Größe der ^{31}P - ^1H - und ^1H - ^1H -Kopplungen auch die Additionsrichtung in (5) und (7).

Es läge nahe, die Reaktionen als [3+2]-Cycloadditionen an eine 1,3-dipolare Gleichgewichtsform (10) der Phosphite (1) aufzufassen:



Die bei den Additionen zu (5) und (7) gefundene und soweit erkennbar ausschließlich eingeschlagene Richtung spricht gegen diesen Weg und für ein vorgelagertes bimolekulares Gleichgewicht, in dem der Reaktionspartner elektrophil am Phosphor angreift und so die 1,3-dipolare Zwischenstufe (11) bildet, die dann in einer intramolekularen [3+2]-Cycloaddition weiterreagiert:



Die hier vorgestellten Reaktionen profitieren davon, daß der intramolekulare Ringschluß kinetisch besonders günstig^[3] und die Pentakoordination des Phosphors in der Brückenkopfposition des *Bicyclooctangerüstes* besonders leicht erreichbar^[4] ist. Hingegen sind die in beiden Schritten bimolekularen Zweifachadditionen an Phosphite, die zu *monocyclischen* σ^5 -Phosphoranen führen, offenbar auf Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen beschränkt^[5].

Arbeitsvorschrift

Zu je 0.1 mol *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-hydroxyanil und Triethylamin in 100 ml Benzol gibt man 0.1 mol $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCl}$ in 50 ml Benzol. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Triethylammoniumchlorid abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Gelbe Kristalle: (1a), $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{Fp}=151$ bis 152°C (aus Chloroform), 55 % Ausbeute; (1b), $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fp}=94$ bis 96°C (aus Benzol), 71 % Ausbeute.

Äquivalente Mengen (1a) oder (1b) und des Reaktionspartners (4), (6) oder (8) werden in Benzol 48 h zum Rückfluß erhitzt. Der nach dem Eindampfen verbleibende ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie und/oder Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Farblose bis gelbe Kristalle, 30–80 % Ausbeute.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 755]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 63181-20-4 / (1b): 63181-21-5 / (4): 29197-16-8 / (5a): 63181-22-6 /
 (5b): 63181-23-7 / (6): 922-67-8 / (7a): 63181-24-8 / (7b): 63181-25-9 /
 (8): 1972-28-7 / (9a): 63181-27-1 / (9b): 63181-26-0 /
 $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCl}$, $\text{R}'=\text{Me}$: 3743-07-5 / $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCl}$, $\text{R}'=\text{Ph}$: 5382-00-3 /
p-Nitrobenzaldehyd-*o*-hydroxyanil: 841-14-5.

- [1] 23. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans, Y. Charbonnel, Z. Naturforsch. B32, im Druck.
- [2] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 398 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971).
- [3] W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977).
- [4] A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [5] F. Ramirez, Synthesis 1974, 90; W. G. Bentrude, W. D. Johnson, W. A. Khan, J. Am. Chem. Soc. 94, 3058 (1972); D. J. Scharf, J. Org. Chem. 41, 28 (1976); E. Gaydou, G. Peiffer, A. Guillemonat, Tetrahedron Lett. 1971, 239.

Synthesen von Diselenoacetalen und *O*-(Trimethylsilyl)-monoselenoacetalen

Von Willy Dumont und Alain Krief^[*]

Synthesen von Selenoacetalen aus Carbonyl-Verbindungen sind bekannt^[1, 2], verlangen aber drastische Bedingungen [ein- bis zweistündiges Durchleiten von HCl (Methode A)]. Außerdem erwies sich das HCl -Verfahren zur Herstellung von Phenylselenoacetalen aus Aldehyden als nicht so einfach wie beschrieben^[1].

Wir fanden, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure (Methode B) selbst aus Aldehyden und Selenophenol reine Seleno-

[*] Prof. Dr. A. Krief, Dr. W. Dumont
 Département de Chimie, Facultés Universitaires
 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)