

3 × 10 ml Ether analysenrein. (3a): 3.60 g (58 %); Fp = 145 bis 149°C. (3b): 4.13 g (61 %); 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 $P2_1/c-C_{2h}^2$; $a = 1124.6(4)$, $b = 799.7(5)$, $c = 1900.8(6)$ 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. Weidenhammer, 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.

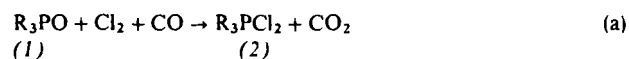


Tabelle 1. Reduktion von Oxophosphoranen (1) zu Phosphanen (3).

| R_3PO | (1) | Ausb. an (3) [%] | Wiedergewinnung von (1) [%] |
|---------|-------------------------|------------------|-----------------------------|
| (a) | $(n-C_4H_9)_3PO$ | 90 | 10 |
| (b) | $(n-C_8H_{17})_3PO$ [a] | 92 | 8 |
| (c) | $(C_6H_5)_3PO$ [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]).

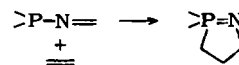
[3] G. Wunsch, K. Winterberger, H. Geierhuas, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 33 (1966).

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*-Oxyphenylen-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.

[*] Dr. M. Masaki, N. Kakeya
Polymer Research Laboratory, Ube Industries, Ltd.
Minami-kaigan, Goi, Ichihara, Chiba 290 (Japan)

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