

- [1] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. 11, 356 (1978).
 [2] J. V. Brencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 7 (1969); 9, 351 (1970).
 [3] Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/c$; $a=8.751(3)$, $b=11.217(3)$, $c=17.938(4)$ Å, $\beta=90.92(2)^\circ$, $V=1761(1)$ Å³, $Z=4$; 1515 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R_1=0.051$, $R_2=0.079$ [„Enraf-Nonius Structure Determination package“, Molecular Structure Corporation, College Station, Texas].
 [4] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, Inorg. Chem. 14, 391 (1975).
 [5] Es sei daran erinnert, daß es zwei Haupttypen von MM-Dreifachbindungen gibt: 1. solche ohne δ -Bindung ($\sigma^2\pi^4$), 2. solche, in denen die δ -Bindung durch Elektronen im δ^* -Orbital aufgehoben wird ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$). Wir bezeichnen die erste Art als *simple* Dreifachbindungen; nur diese werden hier berücksichtigt.
 [6] K. Waltersson, Acta Crystallogr. B32, 1485 (1976).
 [7] a) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert, J. Am. Chem. Soc. 100, 153; 1727 (1978); b) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, P. E. Fanwick, unveröffentlichte Arbeiten über $W_2(OCHMe_2)_6py_2$.

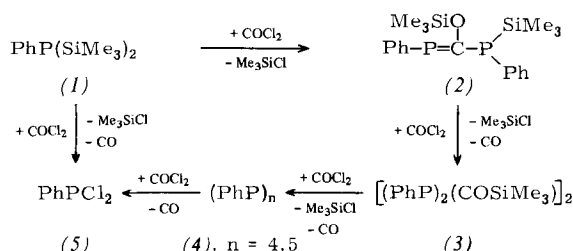
Stufenweise Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)-phosphan mit Phosgen – Isolierung eines (Phosphinomethylen)phosphans^[1]

Von Rolf Appel und Volker Barth^[*]

Phosgen hat sich als Chlorierungsmittel in der Phosphorchemie bewährt und wandelt Triorganylphosphane sowie -phosphanoxide glatt in die entsprechenden Dichlorphosphane um^[2]. Die Reaktion mit Phenylbis(trimethylsilyl)-phosphan (1) führt hingegen unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan zum Dichlor(phenyl)phosphan (5), das sich mit Phosgen nicht weiter umsetzt. Aufgrund einer hierbei beobachteten temporären Niederschlagsbildung haben wir diese Reaktion genauer untersucht, zumal *Becher* und *Langer*^[3] aus Phosgen und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan bei -110°C das wenig beständige Kohlendisäurebis(diphenylphosphid) erhalten hatten.

Wir fanden, daß (1) mit COCl_2 schrittweise über mehrere isolierbare Zwischenstufen reagiert: Ausgehend vom Molverhältnis 2:1 entsteht in Pentan zunächst ein gelbes, öliges Produkt, das nach Elementaranalyse, kryoskopisch und massenspektrometrisch bestimmtem Molekulargewicht, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren als Phenyl[(phenyltrimethylsilyl)phosphino]trimethylsiloxymethylen]phosphan (2) identifiziert wurde. Für die Wanderung einer Silylgruppe zum Sauerstoff und die Konstitution eines Methylenphosphans sprechen die bei $\delta = +164$ und -37 im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinenden Dubletts sowie das Doppeldublett bei $\delta = 205$ im ^{13}C -NMR-Spektrum^[4].

Bei Zugabe von COCl_2 zur Pentan-Lösung von (2) (1:2) scheidet sich eine farblose feste Substanz der Zusammensetzung (3) ab. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von (3) ist das Signal des Phosphors mit der Koordinationszahl 2 verschwunden; man beobachtet ein temperaturabhängiges AA'BB'-Spinsystem, dessen Deutung verschiedene Strukturvorschläge zuläßt. Die röntgenographische Strukturbestimmung ist noch nicht abgeschlossen.



[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Bei weiterer Einwirkung von COCl_2 löst sich der Niederschlag von (3) auf, gleichzeitig entstehen wiederum Chlortrimethylsilan und CO-Gas. Die zwei neuen ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta = -5.9$ und -49.5 wurden schon früher bei der Umsetzung von (1) mit Phosgen von *Baudler et al.*^[5] beobachtet und den Cyclophosphanen (4) zugeordnet. Diese Zwischenstufen (4) werden von COCl_2 unter CO-Eliminierung zu Dichlor(phenyl)phosphan (5) als dem stabilen Endprodukt chloriert.

Erste Versuche zeigen, daß auch Phosgenanaloga ähnlich mit (1) reagieren und somit daß acyclische Verbindungen mit $\text{P}=\text{C}$ -Bindung^[4,6] keine Kuriositäten mehr sind.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 50.8 g (200 mmol) (1)^[7] in 400 ml *n*-Pentan werden nach Evakuieren unter Magnetührung bei 0°C innerhalb 6 h 10.7 g (108 mmol, geringer Überschuß) Phosgen kondensiert. Nach 12 h bei Raumtemperatur engt man die Lösung auf ca. 100 ml ein und rührt weitere 12 h. Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ergibt (2) als gelbes, nicht unzersetztes destillierbares Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verbindung ist unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei 0°C einige Wochen beständig. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = +164.0$ [d, $^2J(\text{P}^a\text{P}^b) = 72.8$ Hz, $\text{P}^a=\text{C}$], -37.0 [d, $^2J(\text{P}^b\text{P}^a) = 72.8$ Hz, P^b-Si]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = -1.0$ [dd, $^2J(\text{P}^b\text{C}) = 12.4$, $^4J(\text{P}^a\text{C}) = 6.3$ Hz, P^bSiC], $+0.3$ [dd, $^4J(\text{P}^b\text{C}) = 2.9$, $^4J(\text{P}^a\text{C}) = 0.3$ Hz, OSiC], $+205.3$ [dd, $J(\text{P}^a\text{C}) = 78.9$, $J(\text{P}^b\text{C}) = 37.7$ Hz, P^aC]; das komplexe Spektrum der Phenylgruppen wurde nicht ausgewertet. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = +3.7$ [dd, $J(\text{P}^b\text{Si}) = 21.0$, $^3J(\text{P}^a\text{Si}) = 12.2$ Hz, P^bSi], $+23.6$ [d, $^3J(\text{P}^b\text{Si}) = 5.0$ Hz, OSi].

Zur Lösung von 39.0 g (100 mmol) (2) in 400 ml *n*-Pentan werden analog in 4 h 4.95 g (50 mmol) Phosgen kondensiert. Da CO freigesetzt wird, muß das Reaktionsgefäß über einen Rückflußkühler (-60°C , Kryostat-Umlaufkühlung) mit einem Hg-Überdruckventil ausgestattet sein. Die Lösung wird auf ca. 100 ml eingengt, wobei (3) ausfällt. Filtration über eine geschlossene Fritte, Nachwaschen mit wenig *n*-Pentan und Vakuumtrocknung ergibt 15 g (47%) spektroskopisch reines Produkt, $\text{Fp} = 148-150^\circ\text{C}$, das sich aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ umkristallisieren läßt. – Alternativ kann (3) auch direkt aus (1) und COCl_2 im Molverhältnis 4:3 gewonnen werden.

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 215]

- [1] 17. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 16. Mitteilung: R. Appel, M. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [2] R. Appel, B. Blaser, G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 176 (1968); R. Appel, W. Heinzelmann, DBP 1 192 205 (1966), BASF AG.
 [3] H. J. Becher, E. Langer, Angew. Chem. 85, 910 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 842 (1973).
 [4] a) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976); b) T. C. Kleebach, R. Loureus, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978).
 [5] Vgl. M. Baudler, B. Carlssohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, Z. Naturforsch. B31, 558 (1976).
 [6] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1978).
 [7] R. Appel, K. Geisler, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976).

Einfache, hochselektive α - und β -Disaccharidsynthesen aus 1-O-metallierten D-Ribofuranosen^[**]

Von Richard R. Schmidt und Manfred Reichrath^[*]

Professor Hellmut Brederick zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur stereoselektiven Bildung der glykosidischen Bindung bei der Disaccharidsynthese wird im allgemeinen eine gute

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. M. Reichrath
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.