

ist die Reaktion quantitativ. Der Ether (8) ergibt dagegen mit dieser Base ausschließlich das zu (7) isomere (9).

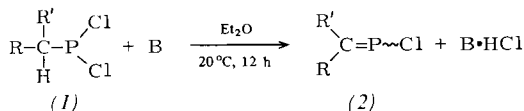
Eingegangen am 11. Januar 1980 [Z 494]

- [1] R. Mechoulam, Z. Ben-Zvi, S. Agurell, I. M. Nilsson, J. L. G. Nilsson, H. Ede-ry, Y. Grunfeld, *Experientia* 29, 1193 (1973).
 [2] D. J. Harvey, B. R. Martin, W. D. M. Paton, *J. Pharm. Pharmacol.* 29, 495 (1977), synthetisierten (2a), (3a), (4) und (5) unabhängig von uns aus (1a), das wir zur Verfügung gestellt hatten.
 [3] J. L. G. Nilsson, I. M. Nilsson, S. Agurell, Z. Ben-Zvi, R. Mechoulam, *Acta Pharm. Suec.* 9, 215 (1972).
 [4] G. W. Buchanan, J. B. Stothers, *Chem. Commun.* 1967, 1250; G. W. Buchanan, J. B. Stothers, S. T. Wu, *Can. J. Chem.* 47, 3113 (1969).
 [5] M. Gordon, S. H. Grover, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* 51, 2092 (1973); J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7108 (1970).
 [6] H. Booth in J. W. Emsly, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: *Progress in N.M.R. Spectroscopy*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1969, S. 149.
 [7] K. E. Fahrenholtz, M. Lurie, R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5934 (1967), dort Fußnote 28; R. Mechoulam, P. Braun, Y. Gaoni, *ibid.* 89, 4552 (1967); T. Petržilka, W. Haefliger, C. Sikemeier, *Helv. Chim. Acta* 52, 719 (1969).

Ph(Me₃Si)C=P—Cl, das erste P-halogenfunktionalisierte Methylenphosphan^[**]

Von Rolf Appel und Axel Westerhaus^[*]

Acyclische Verbindungen von λ³-Phosphor mit der Koordinationszahl 2 sind als Methylenphosphate seit kurzem in geringer Zahl bekannt^[1]. Die der Doppelbindungsregel entgegenstehende Stabilität dieser C=P-Verbindungen wurde bisher auf Abschirmung durch die sperrigen Substituenten am Kohlenstoff-(tBu^[1a], SiMe₃^[2]) oder Phosphoratom^[1b] zurückgeführt. Daß diese Annahme nur zum Teil zutrifft, zeigt die überraschend einfache Herstellung der P-Chlor-methylenphosphate (2). Sie gelingt durch Dehydrohalogenierung der α-CH-aciden primären Dichlorphosphate (1) mit tertiären Aminen (B).



	R	R'	B
(a)	Ph	H	N(C ₂ H ₅) ₃ N
(b)	Ph	Ph	NEt ₃
(c)	Ph	SiMe ₃	N(C ₂ H ₅) ₃ N/NEt ₃

Von den neuen Methylenphosphanen konnte bisher nur (2c) analysenrein isoliert werden.

Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (2c) ist eine gelbgrüne, destillierbare Substanz, die im Kühlschrank wochenlang unverändert aufbewahrt werden kann. Neben der korrekten Elementaranalyse und der massenspektrometrisch sowie kryoskopisch ermittelten relativen Molekülmasse charakterisieren die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren die Verbindung – auch (2a) und (2b) – eindeutig als Methylenphosphan^[3].

Somit sind wertvolle Synthesebausteine leicht zugänglich geworden, die sich am Phosphor derivatisieren lassen und im

Falle von (2c) auch für die Einführung der P≡C-Dreifachbindung durch thermische Trimethylchlorsilan-Abspaltung eignen^[4].

Arbeitsvorschrift

72.4 g (360 mmol) Chlorphenyl(trimethylsilyl)methan werden mit 10.0 g (400 mmol) Mg in 200 ml Diethylether in die Grignard-Verbindung umgewandelt, welche unter Eiskühlung langsam zu 49 g (360 mmol) PCl₃ in 150 ml Ether getropft wird. Man entfernt MgCl₂ durch Filtration und zieht das Lösungsmittel ab. Fraktionierende Destillation des Rückstands ergibt 52.7 g (55%) an (1c), K_p = 53 °C/10⁻³ Torr [³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 189].

Zu 15.0 g (57 mmol) (1c) in 200 ml Ether gibt man 25.3 g (220 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und zweimal mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingeeengt, das dabei ausfallende Amin-Hydrochlorid wird wiederum abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit n-Pentan versetzt und die Filtration wiederholt. Bei Abziehen des Solvens und Destillation erhält man 7.1 g (54%) an (2c), K_p = 51 °C/10⁻³ Torr.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 503]

- [1] a) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 242 (1976); b) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886 (1978); c) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160, 47 (1978); d) R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* 91, 497 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 469 (1979).
 [2] R. Appel, J. Peters, Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem., 17.–21. 9. 1979 in Halle.
 [3] ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): (2a): δ = 272.0, 274.0 (cis/trans-Isomere im Molverhältnis 1:1); (2b): δ = 235.0; (2c): δ = 273.0. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz, TMS int.): (2b): δ = 196.1 [d, J(PC) = 69.0 Hz, P—C]; (2c): δ = 197.3 [d, J(PC) = 82.0 Hz, P—C].
 [4] R. Appel, A. Westerhaus, unveröffentlicht.

Absolute Konfiguration des Cancerostaticums S(–)-Isophosphamid

Von Dorota A. Adamiak, Maria Gdaniec, Krzysztof Pankiewicz und Wojciech J. Stec^[*]

Professor Jan Michalski zum 60. Geburtstag gewidmet

Isophosphamid, 3-(2-Chlorethyl)-2-[2-(chlorethyl)amino]-1,3,2-oxazaphosphorinan-2-oxid (Holoxan) (1), hat therapeutische Wirkung bei Brust-, Eierstock- und Lungenkrebs des Menschen^[1]. (1) ist chiral. Um den Einfluß seiner Konfiguration auf die klinische Wirkung^[2] und die Wirkungsweise zu untersuchen, hatten wir bereits die beiden Enantiomere stereospezifisch synthetisiert^[3].

Wir beschreiben hier die Zuordnung der absoluten Konfiguration des linksdrehenden Enantiomers von (1), [α]_D²⁰ = –39.4 (c = 5.0, MeOH). (–)-(1) kristallisiert aus Diethylether in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 5.144(1), b = 12.655(3), c = 19.004(4) Å; Z = 4. Die Struktur wurde mit üblichen Methoden gelöst^[4]; bei der Verfeinerung wurden Koordinaten und Temperaturfaktoren sowohl für das Modell (x, y, z) als auch für das Enantiomorph (x̄, ȳ, z̄) unter Berücksichtigung der anomalen Streuung von Cl und

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

[**] 22. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 21. Mitteilung: R. Appel, G. Haubrich, *Angew. Chem.* 92, 206 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 213 (1980).

[*] Prof. Dr. W. J. Stec, Dr. K. Pankiewicz
 Polish Academy of Sciences, Centre of Molecular and Macromolecular Studies
 PL-90-362 Lodz (Polen)

Dr. D. A. Adamiak, Dr. M. Gdaniec
 Institute of Chemistry, Adam Mickiewicz University
 PL-60-780 Poznan (Polen)