

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 90¹

Leopold Horner^a; Manfred Jordan^{ab}

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Deutschland ^b Auszug aus der Dissertation. M. Jordan, Univ. Mainz,

To cite this Article Horner, Leopold and Jordan, Manfred(1980) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 90', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 215 — 219

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078192

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078192>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 90¹

Methodische Ausgestaltung der P-C und P-S-Cyanolyse am Beispiel einiger Heterophosphoniumsalze

LEOPOLD HORNER† und MANFRED JORDAN²

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz, Deutschland

(Received September 19, 1979)

Aus Allylamido-phosphoniumsalzen wird durch *trockenes* Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid die Allylgruppe unter Erhaltung der Konfiguration und Bildung von Phosphinigsäureamiden abgespalten (P-C-Cyanolyse). Allyl-O-alkyl-phosphoniumsalze reagieren unter den oben genannten Bedingungen nach Arbusov, Allyl-S-alkyl-phosphoniumsalze aber unter Spaltung der P-S-Bindung ab. (P-S-Cyanolyse).

Das System: Tetrabutyl-ammoniumcyanid in Methylenchlorid kann ohne Nachteil für die Ausbeute durch KCN und katalytische Mengen 18-Krone-6 in Methylenchlorid ersetzt werden. Optisch aktives Benzyl-methyl-phenyl-phosphinsulfid kann auf diese Weise unter Erhaltung der Konfiguration desulfuriert werden.

Auch Dithiophosphinsäureester und Thiophosphinsäureamide werden nach vorausgehender S-Alkylierung (Überführung in die entsprechenden Quasiphosphoniumsalze) mit Tetrabutylammoniumcyanid unter Bildung von Thiophosphinigsäureestern bzw. Phosphinigsäureamiden desulfuriert. Thiophosphinsäure-O-alkylester $R_2P(S)OR'$ liefern über diese Reaktionsfolge nach Arbusov Thiophosphinsäure-S-alkylester $R_2P(O)SR'$.

Die P-C-Cyanolyse von Allyltriphenyl-phosphoniumbromid mit KCN/18-Krone-6 oder Tetrabutyl-ammoniumcyanid bleibt im aprotischen Medium auf der rotgefärbten Ylidstufe stehen. Erst nach Zugabe eines Protonendonators läuft die Isomerisierung zum Propenyl-phosphoniumsalz ab.

Treatment of allylamido-phosphonium salts with *dry* tetrabutylammonium cyanide in methylenechloride delivers after removal of the allyl group phosphinous acid amides with retention of configuration (P-C-cyanolysis).

Allyl-O-alkylphosphonium salts undergo the Arbusov reaction under the above conditions, while allyl-S-alkyl phosphonium salts undergo fission of the P—S bond (P-S cyanolysis).

Equally good results were obtained using KCN in methylene chloride accompanied by catalytic amounts of 18-crown-6 ether; thus optically active benzyl-methyl-phenyl-phosphine-sulfid gave the corresponding phosphine with retention of configuration.

Dithiophosphinic acid esters and thiophosphinic acid amides, after conversion to the corresponding quasiphosphonium salts via S-alkylation and subsequent treatment with tetrabutylammonium cyanide in methylenechloride, also give the corresponding thiophosphinous acid ester and phosphinous acid amide respectively. Thiophosphinic acid O-alkyl esters ($R_2P(S)OR'$) give however the thiophosphinic S-alkyl ester ($R_2P(O)SR'$) via an Arbusov reaction.

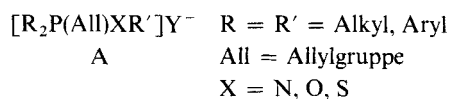
The P-C cyanolysis of allyl-triphenylphosphoniumbromide using KCN/18-crown-6 or tetrabutylammonium cyanide in aprotic medium stops at the stage of the intermediary red-coloured ylide; addition of a proton-donor then results in the subsequent rearrangement to the corresponding propenyl-phosphonium salt.

Unter "Cyanolyse" versteht man die Ablösung einer Allylgruppe aus Allylphosphonium-arsonium- und -sulfoniumsalzen (und Allylsulfonen) durch KCN unter Bildung von tertiären Phosphinen, tertiären Arsinen und Thioethern (bzw. Sulfinsäuren) und Methacrylnitril.³ Sie verläuft ausgehend von optisch aktiven Allyl-arsoniumsalzen⁴ und Allyl-phosphoniumsalzen⁵ unter Erhaltung der Konfiguration. Grundlage und Ausgangspunkt dieses eleganten Spaltungsver-

fahrens waren Beobachtungen von M. Grayson und Mitarb.⁶

In der Zwischenzeit ist dieses Reaktionsprinzip: Isomerisierung, Addition und Eliminierung in vielfältiger Weise angewandt worden.^{7,8}

In der vorliegenden Arbeit haben wir untersucht, wie sich Heterophosphoniumsalze mit Allylgruppen am Phosphoniumzentrum vom Typ A unter Cyanolysebedingungen verhalten.

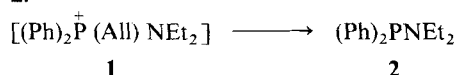


† Herrn Prof. Dr. Kurt Issleib in freundschaftlicher Verbundenheit über alle Grenzen hinweg zum 60. Geburtstag gewidmet.

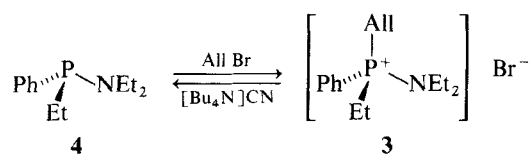
Hierbei schieden die üblichen Reaktionsmedien, wie Wasser oder Alkohole aus, da in dem durch KCN erzeugten alkalischen Milieu Verbindungen vom Types A mit z.B. $\text{XR}' = \text{N(Alkyl)}_2$ in Phosphinoxid und sekundäres Amin aufgespalten werden.

CYANOLYSE VON ALLYL-DIALKYL-AMINO-PHOSPHONIUMSALZEN

Als Mittel der Wahl zur selektiven Ablösung des Allylrestes aus den Titelverbindungen hat sich schließlich *trockenes* Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid erwiesen. Läßt man 2 mol Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid auf Diphenyl-allyl-diethylamido-phosphoniumbromid **1** einwirken, so erhält man in Ausbeuten von ca. 60% Diphenylphosphinigsäurediethylamid **2**.



Optisch aktives Allyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **3** (dargestellt aus (R-)-Ethyl-phenylphosphinigsäure-diethylamid $[\alpha]_{578} = -91.4^\circ$ in Methylenchlorid mit Allylbromid) ergibt bei der Cyanolyse unter den oben genannten Bedingungen Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** $[\alpha]_{578} = -86.2^\circ$ gegenüber -91.4° der Ausgangskomponente). Aus diesem Ergebnis folgt, daß sowohl die Alkylierung von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid als auch die Cyanolyse von Allyl-ethyl-phenyldiethylamidophosphoniumsalzen unter Erhaltung der Konfiguration verläuft.



Es ist somit nach der Elektrolyse benzylgruppenhaltiger Amidophosphoniumsalze ein zweiter Weg zur Darstellung optisch aktiver Phosphinigsäureamide⁹ erschlossen worden.

VERSUCHE ZUR CYANOLYSE VON O-ALKYL-BZW. S-ALKYL-PHOSPHONIUMSALZEN. DIE S-CYANOLYSE MIT TETRABUTYLAMMONIUMCYANID IN APROTISCHEN MEDIEN

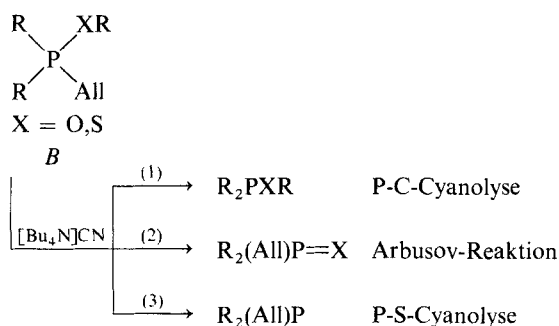
Läßt man Tetrabutylammoniumcyanid auf O-Alkyl- bzw. S-Alkylallyl-phosphoniumsalze (Typ

B) in einem aprotischen Medium, wie Methylenchlorid, einwirken, so ist mit einem Reaktionsablauf in drei Richtungen zu rechnen:

1) die Cyanolyse unter Bildung von Phosphinigsäureestern bzw. Phosphinigsäurethioestern

2) die Arbusov-Reaktion unter Bildung von Phosphinoxiden bzw. Phosphinsulfiden mit Allyl-liganden

3) der Angriff an der P-S-Bindung unter Bildung tertiärer Phosphine und Rhodanide.



Läßt man Diphenyl-allyl-O-alkylphosphoniumsalze ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{O}$) **5** (erhalten aus Diphenyl-allyl-phosphinoxid und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$) mit Tetrabutylammoniumcyanid reagieren, so bildet sich spontan im Sinne der Arbusov-Reaktion das Phosphinoxid zurück.

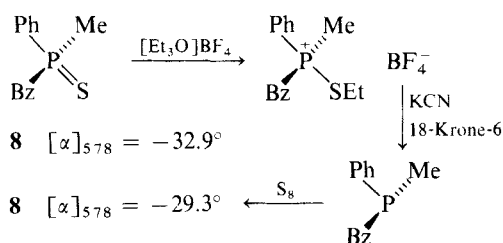
Bei der analog gebauten S-Verbindung, dem Diphenyl-allyl-S-alkylphosphoniumsalz **6** (dargestellt aus Diphenyl-allyl-phosphinsulfid durch Alkylierung) läuft die Arbusov-Reaktion erst bei höheren Temperaturen ab. Mit Tetrabutylammoniumcyanid wird aber weder Arbusov noch die P-C-Cyanolyse, sondern die P-S-Cyanolyse im Sinne der Reaktion (3) gefunden. Erwartungsgemäß wird das aus Triphenyl-phosphinsulfid mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ leicht zugängliche Ethylmercaptotriphenylphosphonium-tetrafluoroborat **7** mit Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid praktisch quantitativ zu Triphenylphosphin abgebaut. KCN in alkoholischer Lösung liefert nach vierstündigem Kochen erst 7% Triphenylphosphin; der Rest ist nicht umgesetzte Ausgangsverbindung.

DIE P-S-CYANOLYSE UNTER MITWIRKUNG VON KRONENETHERN

Kocht man Ethylmercapto-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (10 mmol) **7** in 20 ml Methylenchlorid mit Kaliumcyanid (17 mmol) in Gegen-

wart von 18-Krone-6 (0.7 mmol) 6h unter Rückfluß, dann bildet sich im Sinne der Reaktionsfolge 3 quantitativ Triphenylphosphin.

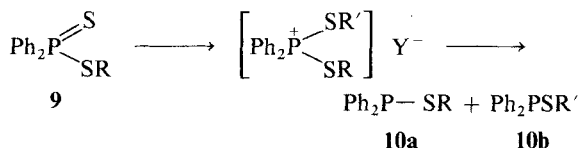
Läßt man in Methylenchlorid Kaliumcyanid auf optisch aktives Benzyl-methyl-phenyl-ethylmercapto-phosphoniumtetrafluoroborat **8** (dargestellt aus (S(-))-Benzyl-methyl-phenyl-phosphin-sulfid, $[\alpha]_{578} = -32.9^\circ$) mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Gegenwart von 1% 18-Krone-6 12h bei Zimmertemperatur einwirken, so entsteht optisch aktives Benzyl-methyl-phenylphosphin, das mit Schwefel in Benzyl-methyl-phenyl-phosphinsulfid mit $[\alpha]_{578} = -29.3^\circ$ überführt wird.



DIE P-S-CYANOLYSE ALS PRÄPARATIVE METHODE

Dithiophosphinsäureester

Diphenyl-dithiophosphinsäuremethylester **9** (R = Me) ergibt, mit Dimethylsulfat alkyliert und mit Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid umgesetzt, Diphenyl-thiophosphinigsäuremethylester **10** (R = Me)

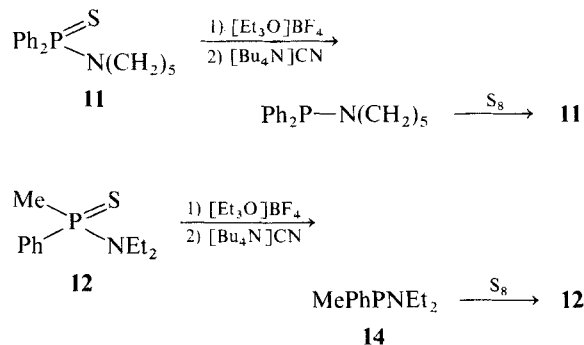


Setzt man **9** (R = Me) mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ um und cyanolysiert dann wie oben beschrieben, so erhält man ein Gemisch der Ester **10a** und **10b** im Verhältnis 1:1. Stehen sich jedoch die S-phenyl und S-Ethylgruppe bei der P-S-Cyanolyse in Konkurrenz gegenüber (Umsetzung **9** (R = Ph) mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und Cyanolyse), so wird selektiv die S-Phenylgruppe abgespalten und **10b** (R' = Et) gebildet.

Thiophosphinsäureamide

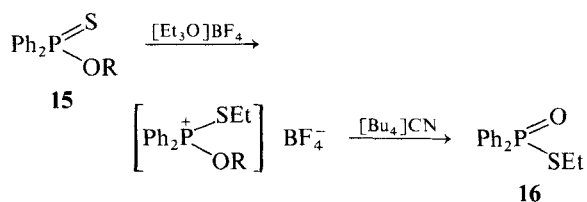
Thiophosphinsäureamide werden, wie an den Beispielen des Diphenylthiophosphinsäureperidids

11 und des Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-diethylamids **12** demonstriert worden ist, nach vorausgehender Alkylierung mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und anschließender P-S-Cyanolyse in das Diphenylphosphinigsäurepiperidid **13** bzw. Methyl-phenylphosphinigsäure-diethylamid **14** umgewandelt, die mit Schwefel wieder in die Ausgangsverbindungen **11** bzw. **12** überführt werden.



Thiophosphinsäure-O-alkylester

Bei der Alkylierung von Thiophosphinsäure-O-alkylester (R = Et, tert. Bu) **15** entstehen Quasiphosphoniumsalze, die dann stabil sind, wenn das Anion eine nur geringe Nucleophilie hat. Bei Zugabe von Cyanidionen tritt spontan im Sinne des Reaktionsablaufes (2) die Arbusov-Reaktion ein:

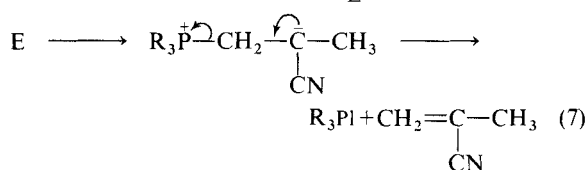
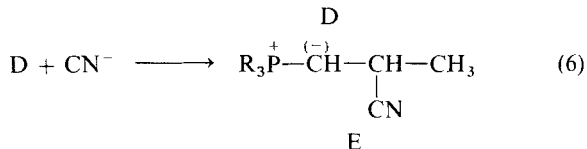
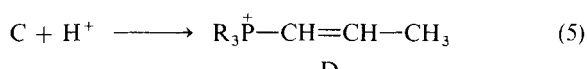
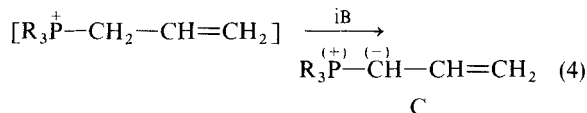


Unabhängig von der Art des Restes R bildet sich der Diphenyl-thiophosphin-S-ethylester **16**. Das Cyanidion, aber auch das Iodidion, greift wider Erwarten die tert. Butylgruppe an, die bekanntlich nach Arbusov nur schwierig abgelöst werden kann.¹⁰

Über den Verlauf der P-C-Cyanolyse unter aprotischen und protischen Bedingungen

Allyl-triphenylphosphoniumbromid liefert in Methylenchlorid gelöst mit der berechneten Menge Kaliumcyanid nach Zusatz katalytischer Mengen 18-Krone-6 eine tiefrot gefärbte Reaktionslösung

(Tetrabutylammoniumcyanid reagiert analog). Nach mehrstündigem Rückflußkochen kann man aus dem gebildeten schwarzen Reaktionsprodukt schließlich ca. 30% Triphenylphosphin herausarbeiten. Setzt man einem gleichen Ansatz 3% Methanol zu, so bildet sich quantitativ Triphenylphosphin. Diese Beobachtungen stehen in voller Übereinstimmung mit dem von uns früher³ formulierten Reaktionsmechanismus:



Im aprotischen Medium kommt die Umsetzung zum Stillstand, da sich lediglich nach (4) das rotgefärbte Ylid bildet. Die für den weiteren Reaktionsverlauf wichtige Isomerisierung nach (5) zu dem Propenylphosphoniumsalz D erfordert die Mitwirkung von Protonen. Die Richtigkeit der weiteren Reaktionsschritte (6) und (7) sind durch zahlreiche früher beschriebene Beobachtungen belegt.

EXPERIMENTELLER TEIL

P - C - Cyanolyse von Allyl - diphenyl - diethylamido - phosphoniumbromid 1 mit Tetrabutylammoniumcyanid zu Diphenylphosphinigsäure - diethylamid 2: 6.8 g (20 mmol) Tetrabutylammonium-perchlorat werden in 50 ml absol. Methanol mit 1.5 g Kaliumcyanid 6 h unter Rühren erhitzt. Das ausgefallene Kaliumperchlorat wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert und die Lösung eingeengt. Nach dem Trocknen im Vak. bei 90°C nimmt man das so erhaltene Tetrabutylammoniumcyanid in 50 ml Methylchlorid auf, gibt die Lösung von 3.78 g (10 mmol) Allyl-diphenyl-diethylamido-phosphoniumbromid in 50 ml Methylchlorid zu und kocht 2 h unter Rückfluß. Dem Rückstand des Ansatzes entzieht man mit absol. Ether Diphenylphosphinigsäure - diethylamid 2, das a) durch Kugelrohrdestillation gereinigt und a) durch das IR-Spektrum und b) durch Umsetzung mit Benzylbromid als

Benzyl - diphenyl - diethylamido - phosphoniumbromid, Schmp. und Misch-Schmp. 236–238°C, identifiziert wird. Ausbeuten 50 und 60%.

P - C - Cyanolyse des optisch aktiven Allyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromids 3 zu optisch aktivem Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid 4: 100 mg R(-)-Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid 4 ($[\alpha]_{578} = -91.4^\circ$) werden in 5 ml Methylchlorid mit Allylbromid im Überschuß in das quartäre Salz 3 überführt und durch Umfällen aus Methylchlorid/Ether gereinigt. Das Phosphoniumsalz 3 wird analog der oben angegebenen Vorschrift in Methylchlorid mit Tetrabutylammoniumcyanid zu 4 umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation erhält man 60 mg (60% bezogen auf das zur Quartarisierung eingesetzte Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid 4) $[\alpha]_{578} = -86.2^\circ$. Die IR-Spektren des eingesetzten und des aus der Cyanolyse erhaltenen Phosphinigsäureamids 4 sind identisch.

Umsetzung von O-Ethyl - allyl - diphenylphosphonium - tetrafluorborat 5 mit Tetrabutylammoniumcyanid: Allyl - diphenyl - phosphinioxid wurde mit Triethyl - oxoniumtetrafluorborat durch 2 - stünd. Rückflußkochen in Methylchlorid in dünn-schichtchromatographisch reines 5 umgewandelt. Gibt man zur abgekühlten Lösung die berechnete Menge Tetrabutylammoniumcyanid in Methylchlorid gelöst hinzu, so bildet sich unter Aufsieden der Lösung Allyl-diphenylphosphinioxid zurück.

P - S - Cyanolyse von Ethylmercapto - allyl - diphenyl - phosphonium - tetrafluorborat 6 zu Allyldiphenylphosphin: Das Phosphoniumsalz 6, hergestellt aus 5.2 g (20 mmol) Allyl-diphenyl - phosphinsulfid mit 3.8 g (20 mmol) Triethylloxonium-tetrafluorborat in 20 ml Methylchlorid, wird mit trockenem Ether ausgefällt. Es wird mit einer Lösung von Tetrabutylammonium-cyanid in 50 ml Methylchlorid (hergestellt aus 13.6 g (40 mmol) Tetrabutylammonium-perchlorat und 4 g Kaliumcyanid) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird eingedampft und der Rückstand in Ether aufgenommen. Man erhält durch Destillation 2.7 g (65%) Allyl-diphenylphosphin. Sdp._{0.01} 125–130°C.

Ein Teil des Destillats wurde mit Schwefel in Allyl-diphenylphosphinsulfid übergeführt, das IR-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde.

P - S - Cyanolyse von Ethylmercapto - triphenyl - phosphonium - tetrafluorborat 7 zu Triphenylphosphin:

(a) mit Tetrabutylammonium - cyanid: 4.1 g (10 mmol) Ethylmercapto - triphenylphosphonium - tetrafluorborat 7 werden mit 10 mmol Tetrabutylammoniumcyanid in 50 ml Methylchlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute an Triphenylphosphin 89%; Schmp. 79–80°C.

(b) Mit Kaliumcyanid/18-Krone-6: 4.1 g (10 mmol) Ethylmercapto-triphenyl-phosphonium-tetrafluorborat 7 werden mit 1.3 g (20 mmol) Kaliumcyanid und 250 mg 18-Krone-6 in 20 ml Methylchlorid 14 h unter Rückfluß gekocht. Der Rückstand der filtrierten Lösung wird aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute an Triphenylphosphin ist quantitativ.

In einem zweiten gleichen Ansatz, aber nur 20 mg 18-Krone-6, hatte sich nach 6 h quantitativ Triphenylphosphin gebildet.

(c) mit Kaliumcyanid in Methanol: 4.1 g (10 mmol) Ethylmercapto-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat **7** werden mit 1.3 g (20 mmol) Kaliumcyanid in 50 ml Methanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhält man etwa 180 mg (7%) Triphenylphosphin. Der Rest war nicht umgesetztes Phosphoniumsalz **7**.

P-S-Cyanolyse von S(-)-Benzyl-methyl-phenyl-ethylmercapto-phosphonium-tetrafluoroborat 8 zu Benzyl-methyl-phenylphosphin: 250 mg S(-)-Benzyl-methyl-phenyl-phosphinsulfid, $[\alpha]_{578} = -32.9^\circ$, werden mit der berechneten Menge Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid alkylisiert, dann 3 mg 18-Krone-6 und 100 mg Kaliumcyanid zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60, Merck) konnte die Bildung von Benzyl-methyl-phenylphosphin nachgewiesen werden. Zur Identifizierung wurde mit Schwefel zu **8** umgesetzt, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_{578} = -29.3^\circ$ erhalten wird. Ausbeute 39%.

Versuche zur Cyanolyse von O-Alkyl- bzw. S-Alkylphosphoniumsalzen.

P-S-Cyanolyse des alkylierten Diphenyldithiophosphinsäure-methylesters 9 zu Diphenyl-thiophosphinigsäure-alkylester 10a bzw. 10b: 5.3 g (20 mmol) Diphenyl-dithiophosphinsäure-methylester ergibt mit Dimethylsulfat im Überschuß in Methylenchlorid und mit Ether behandelt das ölige Alkylierungsprodukt. Dieses wird, wie oben beschrieben, mit Tetrabutylammoniumcyanid in Methylenchlorid umgesetzt. Diphenyl-thiophosphinigsäure-methylester **10** wird nach Kugelrohrdestillation ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. δ (ppm) 2.1 (dSCH₃) Im Spektrum von **10** erscheint ein weiteres Dublett bei 3.7 ppm, das der SCH₃-Gruppe des durch Autoxidation gebildeten Diphenylphosphinsäure-S-methylesters zugeordnet werden kann. Aus dem Vergleich der Signalintensitäten kann ein Gehalt von ca. 15% abgeschätzt werden.

P-S-Cyanolyse von

- (a) Diphenyl-dithiophosphinsäure-phenylester **9** (R = Ph)
 (b) Diphenyl-thiophosphinsäure-piperidid **11**, (c) Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-diethylamid **12** Die Verbindungen

9, 11 bzw. **12** (jeweils 10 mmol) werden mit 10 mmol [Et₃O]BF₄ alkylisiert und dann mit Tetrabutylammoniumcyanid (hergestellt aus 20 mmol Tetrabutylammoniumperchlorat) in Methylenchlorid umgesetzt.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte: (a) Aus Diphenylchlorphosphin und Thiophenol bzw. Ethanethiol werden die entsprechenden Thiophosphinigsäureester hergestellt. Dünnschichtchromatographisch (DC-Platten Kieselgel 60, Merck) wird nachgewiesen, daß aus Ph₂P(SR)(SR')(R = Et; R' = Ph) nur der Diphenyl-thiophosphinigsäure-ethylester Ph₂PSEt **10** entsteht.

Die entsprechenden Phosphinigsäureamide aus (b) + (c) werden nach Destillation im Kugelrohr mit Schwefel in die Ausgangsverbindungen überführt.

DANK

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Homogenkatalyse mit metallorganischen Verbindungen" sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Verband der Chemischen Industrie, finanziell unterstützt. Der Hoechst AG, der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa danken wir für Chemikalienspenden.

LITERATUR

89. Mitteilung: L. Horner und M. Jordan, vorstehend.
- Auszug aus der Dissertation, M. Jordan, Univ. Mainz, 1979.
- L. Horner, I. Ertel, H.-D. Ruprecht, und O. Belovsky, *Chem. Ber.*, **103**, 1582 (1970). L. Horner, W. Hofer, I. Ertel, und H. Kunz, *Chem. Ber.*, **103**, 2718 (1970).
- L. Horner und W. Hofer, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3321.
- L. Horner und R. Luckenbach, *Phosphorus*, **1**, 73 (1971).
- M. Grayson, P. T. Keough und G. A. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4803 (1959). P. T. Keough und M. Grayson, *J. Org. Chem.*, **29**, 631 (1964).
- S. Samaan, *Chem. Ber.*, **111**, 579 (1978), *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 89 (1979).
- H. Kunz, *Chem. Ber.*, **109**, 2670 (1976).
- L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 491 (1979).
- G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4953 (1952).