

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER LITHIUMPHOSPHINOFORMIATE $R_2PCOOLi$ UND $RHPCOOLi-AB$ *INITIO*-RECHNUNGEN IM SYSTEM $H_2PCOOH-PH_3/CO_2$

K. Diemert<sup>a</sup>; T. Hahn<sup>a</sup>; W. Kuchen<sup>a</sup>; P. Tommes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, Germany

**To cite this Article** Diemert, K. , Hahn, T. , Kuchen, W. and Tommes, P.(1993) 'DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER LITHIUMPHOSPHINOFORMIATE  $R_2PCOOLi$  UND  $RHPCOOLi-AB$  *INITIO*-RECHNUNGEN IM SYSTEM  $H_2PCOOH-PH_3/CO_2$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 65 – 76

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308034349

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034349>

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.

# DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER LITHIUMPHOSPHINOFORMIATE $R_2PCOOLi$ UND $RHPCOOLi$ —*AB INITIO*-RECHNUNGEN IM SYSTEM $H_2PCOOH$ — $PH_3/CO_2$

K. DIEMERT, T. HAHN<sup>1</sup>, W. KUCHEN\* und P. TOMMES<sup>2</sup>

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie Heinrich-Heine-Universität,  
D-40225 Düsseldorf, Germany*

*(Received July 27, 1993)*

The preparation of lithiumphosphinoformates  $R_2PCOOLi$  **1** ( $R = Ph, c\text{-Hexyl}, i\text{-Pr}, Et$ ) and  $RHPCOOLi$  **2** ( $R = Ph, c\text{-Hexyl}$ ) from  $R_2PLi$  or  $RPHLi$  and  $CO_2$  is described. In the latter reaction  $RP(COOLi)_2$  **3** and  $RPH_2$  are formed in addition to **2**. In protic media **1–3** are rapidly decomposed with decarboxylation and formation of  $R_2PH$  and  $RPH_2$ , respectively. Reactions of **1** with  $MeI$ ,  $(MeO)_2SO_2$ ,  $Me_3SiCl$  and  $CS_2$  are similar to those of  $Ph_2PCOONa$  and no significant influence of  $R$  was detected. With  $(MeO)_2SO_2$  mixtures of **2** and **3** gave esters  $RHPCOOME$  and  $RP(COOME)_2$  while with  $Me_3SiCl$   $RHPCOOSiMe_3$  was obtained as the sole product. *Ab initio* MO calculations (GAUSSIAN 90 system of programs; HF/3-21G\*, HF/6-31G\*\* and MP2/6-31G\*\* basis sets) showed the phosphinoformic acid to be less stable than its decomposition products, from which it is separated by a high barrier of isomerization. Therefore the acid should be stable in the rarefied gas phase.

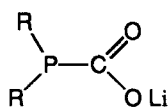
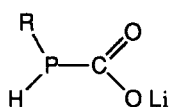
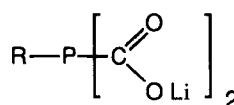
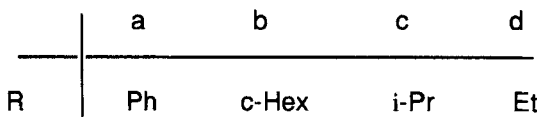
Die Darstellung der Lithiumphosphinoformiate  $R_2PCOOLi$  **1** ( $R = Ph, c\text{-Hex}, i\text{-Pr}, Et$ ) und  $RHPCOOLi$  **2** ( $R = Ph, c\text{-Hex}$ ) aus  $R_2PLi$  oder  $RPHLi$  und  $CO_2$  wird beschrieben, wobei neben **2** auch  $RP(COOLi)_2$  **3** und  $RPH_2$  gebildet werden. **1–3** zersetzen sich in protischen Medien unter Decarboxylierung und Bildung von  $R_2PH$  bzw.  $RPH_2$ . Die Verbindungen **1** reagieren ähnlich wie  $Ph_2PCOONa$  mit  $MeI$ ,  $(MeO)_2SO_2$ ,  $Me_3SiCl$  und  $CS_2$ , wobei ein nennenswerter Einfluß von  $R$  auf den Reaktionsablauf nicht erkennbar war. Mit  $(MeO)_2SO_2$  reagieren Gemische von **2** und **3** zu den Estern  $RHPCOOME$  und  $RP(COOME)_2$ , während mit  $Me_3SiCl$   $RHPCOOSiMe_3$  als einziges Produkt isoliert wird. *Ab initio* MO Rechnungen (Gaussian 90 Programmsystem; HF/3-21G\*, HF/6-31G\*\* und MP2/6-31G\*\* Basis) zeigen, daß die Phosphinoameisensäure weniger stabil ist als ihre Zersetzungsprodukte, von denen sie aber durch eine hohe Isomerisierungsbarriere getrennt ist. Daher sollte die Säure in der verdünnten Gasphase stabil sein.

**Key words:** Li-Phosphinoformates;  $R_2PCOOLi$ ;  $RHPCOOLi$ ;  $RP(COOLi)_2$ ; *ab initio* MO calculations;  $H_2PCOOH$ — $PH_3/CO_2$ .

## 1. EINLEITUNG

Die den Carbaminsäuren  $R_2NCOOH$  ( $R = H, \text{Organyl}$ ) analogen Phosphinoameisensäuren  $R_2PCOOH$  sind, wie erstere, in kondensierter Phase bisher noch unbekannt. Versucht man Phosphinoameisensäuren aus ihren Estern und Salzen in Freiheit zu setzen, so erfolgt, wie im Falle der Carbamate und Carbaminsäureester, eine spontane Decarboxylierung und es bilden sich die entsprechenden Phosphine  $R_2PH$ .<sup>3–6</sup> In der hochverdünnten Gasphase eines Massenspektrometers erwies sich die Säure  $H_2NCOOH$  jedoch als existenzfähig.<sup>7</sup>

Kürzlich berichteten wir über einige Reaktionen des Natriumdiphenylphosphinoformiats  $Ph_2PCOONa$ ,<sup>4</sup> das aus  $Ph_2PNa$ <sup>8</sup> und  $CO_2$  leicht zugänglich ist.<sup>3</sup> Inzwischen haben wir derartige Untersuchungen auf eine Reihe von Lithiumphosphinoformiaten **1** und **2** ausgedehnt, von denen letztere allerdings nur als Gemisch

**1****2****3**
 $(\text{CO})_5\text{M} - \text{PR}_{2-n}\text{H}_{1-n}\text{COOH} \quad (\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; n = 0, 1, 2)$ 
**4**

mit **3** erhalten wurden, um einen evtl. Einfluß von R auf die Reaktivität dieser Verbindungen aufzuzeigen. Da es uns außerdem gelang, Komplexe des Typs **4** herzustellen,<sup>9</sup> ergab sich die Möglichkeit, die Reaktivität von freiem und komplexgebundenem **1** und **2** miteinander zu vergleichen.

Diese sollte in letzterem Fall erfahrungsgemäß bei manchen Umsetzungen deutlich herabgesetzt sein. In vorangegangenen Arbeiten konnten wir nämlich durch geeignete Reaktionen koordinierter Liganden instabile Moleküle wie  $\text{RPHCl}$  und  $\text{R(H)P-P(Cl)R}^{10,11}$  als Komplexliganden stabilisieren. Dieser Sachverhalt wurde damit erklärt, daß infolge der Koordination solcher Moleküle über den Phosphor dessen Nukleophilie stark herabgesetzt bzw. ein Zentrum für elektrophile Angriffe im Liganden blockiert wird. Es sei hier bereits erwähnt, daß es uns auf diese Weise gelang, ausgehend von koordiniertem **1** und **2**, bzw.  $\text{HP(COOLi)}_2$ , über die Zwischenstufe der Silylester diverse Phosphinoameisensäuren  $\text{R}_2\text{PCOOH}$ ,  $\text{RHPCOOH}$  und sogar die Stammverbindung  $\text{H}_2\text{PCOOH}$  in komplexgebundener Form zu erhalten.<sup>1,9,12</sup>

Um Aufschluß über Struktur und Stabilität der freien Phosphinoameisensäure zu erhalten, haben wir desweiteren *ab initio*-Berechnungen für das System  $\text{H}_2\text{PCOOH}-\text{PH}_3/\text{CO}_2$  durchgeführt und vergleichen die Ergebnisse mit denen, die von anderen Autoren im Falle der Säure  $\text{H}_2\text{NCOOH}$  erhalten worden sind.<sup>13</sup>

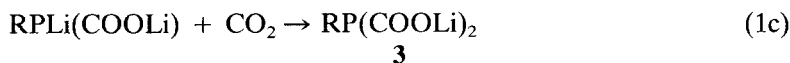
Hierüber, sowie über Darstellung und Reaktionen der Li-Verbindungen **1–3** wird im folgenden berichtet.

## 2. DARSTELLUNG VON $\text{R}_2\text{PCOOLi}$ **1** SOWIE VON STOFFGEMISCHEN AUS $\text{RHPCOOLi}$ **2** UND $\text{RP(COOLi)}_2$ **3**

Zur Darstellung der Verbindungen **1a–1d** wurden zunächst die entsprechenden Phosphide  $\text{R}_2\text{PLi}$  aus äquimolaren Mengen  $\text{R}_2\text{PH}$  und  $\text{BuLi}$  in THF hergestellt<sup>8</sup> und diese sodann mit gasförmigem  $\text{CO}_2$  zu **1** umgesetzt. Die Salze **1** sind farblose Feststoffe, die an der Luft langsam zerfließen. In THF sind sie leicht und ohne Zersetzung löslich, in unpolaren Lösungsmitteln lösen sie sich nicht merklich. In protischen Medien erfolgt schnelle Decarboxylierung unter Bildung von  $\text{R}_2\text{PH}$ .

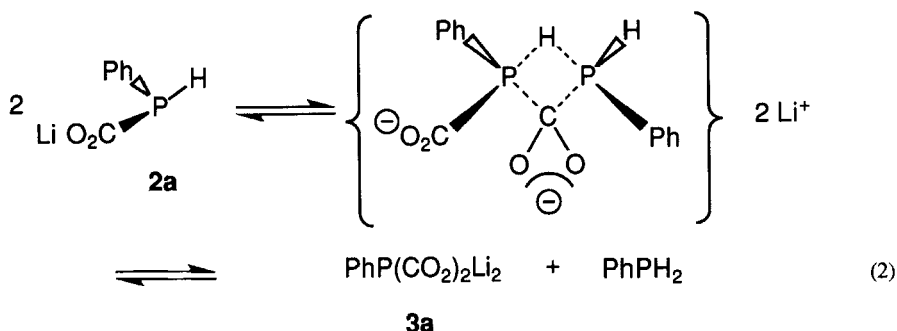
Versuche aus  $\text{RPHLi}$  ( $\text{R} = \text{Ph, c-Hex}$ ) analog die Verbindungen  $\text{RHPCOOLi}$  **2a** und **2b** zu erhalten, führten stets zu Gemischen mit **3a** und **3b** sowie zu den entsprechenden Phosphinen  $\text{RPH}_2$ . Ähnliche Beobachtungen waren bereits bei der Umsetzung von  $\text{RPHM}$  ( $\text{R} = \text{Ph, c-Hex}$ ;  $\text{M} = \text{Na, K}$ ) gemacht und mit

einer Reaktionsfolge erklärt worden,<sup>14</sup> die sich auf den vorliegenden Fall gemäß Gleichung (1a–1c) übertragen läßt:



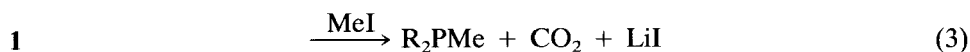
Es entsteht demnach zunächst **2**, dessen Proton infolge des starken -I-Effektes der Carboxylgruppe sehr acide ist, so daß als Konkurrenzreaktion eine Ummetal-lierung nach Gleichung (1b) erfolgen kann, die schließlich zu **3** führt.

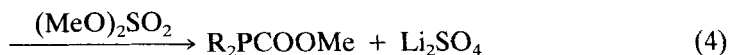
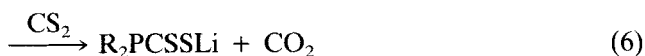
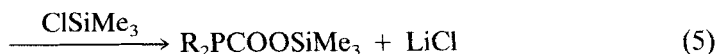
Aus der relativen Intensität der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ließ sich die Zusammensetzung der unter analogen Reaktionsbedingungen entstandenen Pro-duktemische **2** und **3** abschätzen: Es entsprach einem molaren Verhältnis von ca. 10:1 im Falle von **2a** und **3a**, bzw. von ca. 1:1 bei **2b** und **3b**. Eine Trennung des Stoffgemisches, das unter inerten Bedingungen keiner merklichen Zersetzung un-terliegt, gelang bisher weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatogra- phie (silanisiertes Kieselgel, THF). Auch eine unter NMR-spektroskopischer Kon- trolle durchgeführte partielle Decarboxylierung von **3** in THF durch sehr langsame Zugabe von Ethanol führte nicht zu reinem **2**, da sich nunmehr das entstandene LiOEt nicht vollständig abtrennen ließ. So konnte auch gezeigt werden, daß sich **2a** in THF allmählich zu **3a** und PhPH<sub>2</sub> zersetzt. Es bildet sich offenbar ein Gleich- gewicht aus, in dem schließlich alle 3 Komponenten annähernd in äquimolarer Menge vorliegen. Diese Beobachtung läßt auf eine Metathesereaktion nach Glei- chung (2) schließen, bei der wir einen Vierzentren-Übergangszustand annehmen.



### 3. REAKTIONEN VON R<sub>2</sub>PCOOLi **1** BZW. DER STOFFGEMISCHE AUS RHPCOOLi **2** UND RP(COOLi)<sub>2</sub> **3**

In ihrem Reaktionsverhalten gleichen die Verbindungen **1** dem des Ph<sub>2</sub>PCOONa und ergeben unter analogen Bedingungen in ähnlicher Ausbeute die entsprechen- den Reaktionsprodukte. Einige dieser Umsetzungen sind in den Gleichungen (3–6) aufgezeigt.

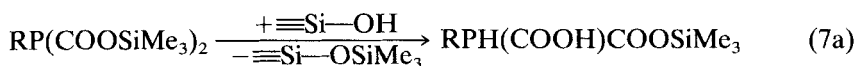


**1**

Lediglich die Bildung der Phosphinodithioformiate nach Gleichung (6) verläuft mit **1** nicht so glatt wie mit  $\text{Ph}_2\text{PCOONa}$ . Während letzteres sich nämlich bereits als Festsubstanz mit überschüssigem  $\text{CS}_2$  nahezu quantitativ unter spontaner  $\text{CO}_2$ -Entwicklung umsetzt, reagieren die Verbindungen **1** in guter Ausbeute nur dann, wenn man ihre Lösungen in THF mit  $\text{CS}_2$  versetzt. Die Ethylverbindung **1d** ergibt allerdings auch unter diesen Bedingungen nur ein komplexes Reaktionsgemisch. Wir vermuten, daß sich bei den Umsetzungen nach Gleichung (6) zunächst ein Intermediat mit Betainstruktur  $[\text{R}_2\text{P}^+(\text{COO})^-(\text{CSS})^-]\text{Li}^+$  bildet, aus dem durch Bruch der PCOO-Bindung das Phosphinodithioformiat resultiert. Demnach verhalten sich die Verbindungen **1** zunächst wie tertiäre Phosphine, die bekanntlich stabile betainartige Addukte mit  $\text{CS}_2$  bilden.<sup>15</sup> Einige, der nach Gleichungen (3–6) erhaltenen Verbindungen wurden bereits auf anderen Wegen synthetisiert.

Wie die Salze **1**, so zersetzen sich auch die Stoffgemische aus **2** und **3** in protischen Medien unter Decarboxylierung zu  $\text{R}_2\text{PH}$  bzw.  $\text{RPH}_2$ . Mit Dimethylsulfat bilden sich aus einem Gemisch von **2** und **3** die entsprechenden Ester  $\text{RHPCOOMe}$  und  $\text{RP}(\text{COOMe})_2$ , die destillativ getrennt werden konnten.

Setzt man die Stoffgemische als Suspension in Pentan mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  um, so zeigt sich ein überraschendes Ergebnis: Statt des erwarteten Gemisches der Ester  $\text{RPH}(\text{COOSiMe}_3)$  und  $\text{RP}(\text{COOSiMe}_3)_2$  erhält man stets nur erstere Komponente. Denn die als Reaktionsprodukt erhaltenen farblosen Öle weisen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal auf, und zwar ein Dublett. Wir vermuten, daß sich zunächst auch die Ester  $\text{RP}(\text{COOSiMe}_3)_2$  bilden, daß diese jedoch derart hydrolyseempfindlich sind, daß sie unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Ausbildung einer P-H-Bindung in  $\text{RHPCOOSiMe}_3$  übergehen. Das dazu benötigte Proton stammt wahrscheinlich aus der protonenaktiven Glasoberfläche des Reaktionsgefäßes, da in einem aprotischen Medium (Pentan) und unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde. Dieser Vorgang ließ sich demnach gemäß Gleichung (7a–7b) formulieren.



Die Silylester  $\text{RHPCOOSiMe}_3$  lassen sich, wie auch die Verbindungen  $\text{R}_2\text{PCOOSiMe}_3$ , nicht unzersetzt destillieren. Bei der Säulenchromatographie an sorgfältig getrocknetem, nicht desaktiviertem Silikagel mit Pentan erhält man Eluate, welche die Phosphine  $\text{RPH}_2$  bzw.  $\text{R}_2\text{PH}$  enthalten. Auch hierbei kommt es demnach zu einem Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen ein Proton der Silanolgruppen des Trägermaterials, dem eine Decarboxylierung der entstandenen freien Säuren folgt.

4. *AB INITIO*-RECHNUNGEN IM SYSTEM  $\text{H}_2\text{PCOOH}-\text{PH}_3/\text{CO}_2^2$ 

Nach *ab initio*-MO-Rechnungen finden sich zwei Minima auf der Potentialhyperfläche der Phosphinoameisensäure als Folge einer unterschiedlichen Orientierung des Carboxylprotons (Form **A** und **B** in Abbildung 1). **A** ist hierbei energetisch bevorzugt ( $41 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach HF/3-21G\*,  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach HF/6-31G\*\* und  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$  MP2/6-31G\*\*-Rechnungen) (die Energie von Form **A** wurde in Abbildung 1 als Bezugswert = Null gesetzt.) (Tabellen I und II).

Die freien Elektronenpaare am Phosphor und den beiden Sauerstoffatomen sind der Rechnung zufolge im maximal möglichen Abstand voneinander orientiert, so daß sich bei Drehung um die PC-Achse nur ein einziges stabiles Rotamer ergibt.

Die Barriere für die Isomerisierung **A**–**B** via Übergangszustand **C** ergibt sich zu 52 bzw.  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**A**–**C**) oder 11 bzw.  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**B**–**C**) (HF/3-21G\* und HF/6-31G\*\* Basis) (Tabelle III). Ein weiterer Übergangszustand bei dem  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3$  auf derselben Seite des Moleküls angeordnet sind, liegt erwartungsgemäß energetisch etwas höher als **C** ( $E_{\text{tot}} = -527.34967$ ; HF/3-21G\*).

Aus Tabelle IV ist ersichtlich, daß Form **A** der Säure  $\text{H}_2\text{PCOOH}$ , je nach verwendetem Basissatz, um  $15\text{--}56 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil ist als ihre Zerfallsprodukte  $\text{PH}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Dieser Befund steht in bemerkenswertem Gegensatz zur Carbonsäure  $\text{H}_2\text{NCOOH}$ , die in Bezug auf  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  um  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$  (HF/3-21G Basis,<sup>13d</sup>) stabiler ist.

Der Zerfall von  $\text{H}_2\text{PCOOH}$  in  $\text{PH}_3$  und  $\text{CO}_2$  erfolgt möglicherweise über ein Zwischenprodukt mit Betainstruktur  $\text{PH}_3^+\text{CO}_2^-$  (**E**) (Abbildung 1). Wie Tabelle V zeigt, errechnet sich für **E** nur eine sehr schwache PC-Wechselwirkung. Der

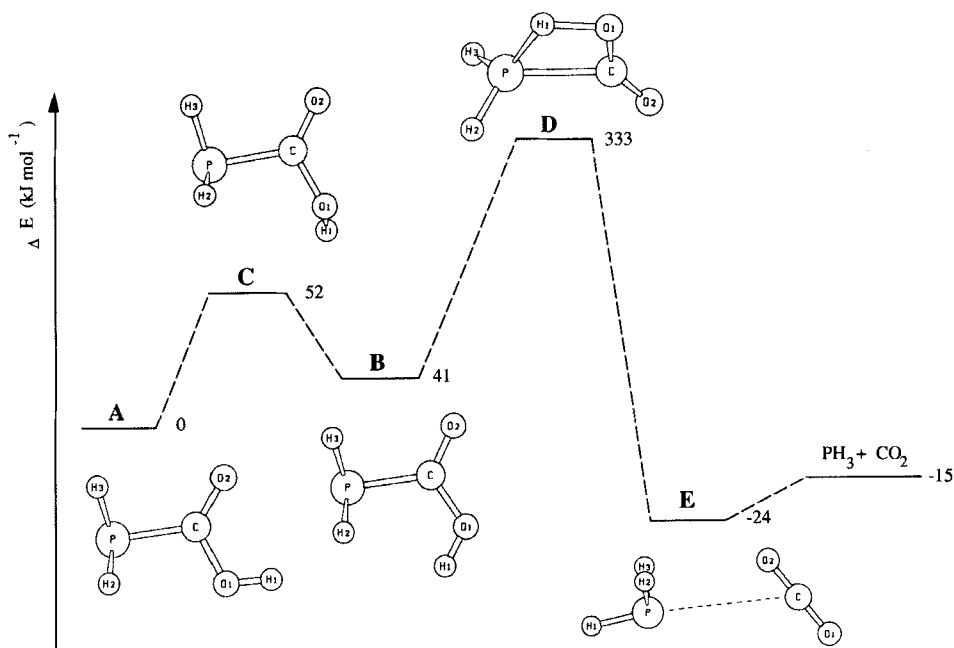


ABBILDUNG 1 Schematisches Energieprofil und optimierte Geometrien im System  $\text{H}_2\text{PCOOH}-\text{PH}_3/\text{CO}_2$  (HF/3-21G\* Niveau).

TABELLE I  
Optimierte geometrische Parameter und Totalenergien von A

Parameter	HF/3-21G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
PC	183.6	186.0	185.5
O <sub>1</sub> C	136.2	132.8	135.9
O <sub>2</sub> C	120.1	118.5	121.5
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	97.1	95.0	97.3
H <sub>2</sub> P	139.6	140.0	140.3
H <sub>3</sub> P	139.7	139.9	140.1
O <sub>1</sub> CP	109.9	112.3	111.1
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C	112.4	108.5	105.5
O <sub>2</sub> CP	127.2	124.5	125.4
H <sub>2</sub> PC	96.1	97.4	96.4
H <sub>3</sub> PC	95.6	95.8	94.5
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> CP	176.3	175.7	174.9
O <sub>2</sub> CPO <sub>1</sub>	176.3	176.2	175.1
H <sub>2</sub> PCO <sub>1</sub>	50.1	45.7	46.4
H <sub>3</sub> PCO <sub>1</sub>	-212.7	-216.1	-216.4
<b>E<sub>tot</sub></b>	-527.36938	-530.06714	-530.68961

TABELLE II  
Optimierte geometrische Parameter und Totalenergien von B

Parameter	HF/3-21G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
PC	185.1	187.2	187.1
O <sub>1</sub> C	136.2	133.3	136.3
O <sub>2</sub> C	119.7	117.9	120.9
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	96.4	94.4	96.6
H <sub>2</sub> P	140.2	140.6	140.8
H <sub>3</sub> P	139.4	139.6	140.0
O <sub>1</sub> CP	116.7	117.7	117.3
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C	116.4	113.3	110.4
O <sub>2</sub> CP	122.8	121.3	122.1
H <sub>2</sub> PC	96.6	97.9	97.1
H <sub>3</sub> PC	95.5	95.8	94.5
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> CP	-4.8	-5.9	-7.7
O <sub>2</sub> CPO <sub>1</sub>	176.0	176.0	174.6
H <sub>2</sub> PCO <sub>1</sub>	48.9	43.2	43.7
H <sub>3</sub> PCO <sub>1</sub>	-214.3	-219.2	-219.8
<b>E<sub>tot</sub></b>	-527.35391	-530.05498	-530.67855

TABELLE III  
Optimierte geometrische Parameter und Totalenergien von C

Parameter	HF/3-21G*	HF/6-31G**
PC	184.1	186.2
O <sub>1</sub> C	138.7	135.8
O <sub>2</sub> C	119.4	117.7
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	96.9	94.7
H <sub>2</sub> P	139.7	140.0
H <sub>3</sub> P	139.5	139.7
O <sub>1</sub> CP	111.6	113.3
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C	114.9	111.9
O <sub>2</sub> CP	126.5	124.4
H <sub>2</sub> PC	95.7	97.0
H <sub>3</sub> PC	97.0	97.3
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> CP	72.9	79.8
O <sub>2</sub> CPO <sub>1</sub>	180.0	179.0
H <sub>2</sub> PCO <sub>1</sub>	60.5	54.2
H <sub>3</sub> PCO <sub>1</sub>	-201.8	-207.1
<b>E<sub>tot</sub></b>	-527.34974	-530.04692

TABELLE IV  
Totalenergien von  $\text{PH}_3$  und  $\text{CO}_2$ , sowie Energiedifferenz zu A

	HF/3-21G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
$E_{\text{t tot}}(\text{PH}_3)$	-340.81399	-342.45419	-342.59014
$E_{\text{t tot}}(\text{CO}_2)$	-186.56126	-187.63418	-188.11836
$E_{\text{t tot}}+E_{\text{t tot}}$	-527.37525	-530.08837	-530.70850
D E (bzgl. A)	15	56	50

TABELLE V  
Optimierte Geometrien und Totalenergien von E

Parameter	HF/3-21G*	HF/6-31G**
H <sub>1</sub> P	140.3	140.4
H <sub>2</sub> P	140.0	140.4
H <sub>3</sub> P	140.0	140.4
CP	370.8	390.1
O <sub>1</sub> C	115.4	114.3
O <sub>2</sub> C	115.8	114.4
H <sub>1</sub> PC	172.7	130.6
H <sub>2</sub> PC	89.4	115.9
H <sub>3</sub> PC	89.4	115.9
O <sub>1</sub> CP	124.2	94.8
O <sub>2</sub> CP	56.3	86.1
H <sub>2</sub> PCH <sub>1</sub>	132.3	124.4
H <sub>3</sub> PCH <sub>1</sub>	-132.3	-124.4
O <sub>1</sub> CPH <sub>1</sub>	0.0	0.0
O <sub>2</sub> CPH <sub>1</sub>	180.0	180.0
<b>E<sub>tot</sub></b>	-527.37870	-530.08978

TABELLE VI  
Optimierte Geometrien und Totalenergien von D

Parameter	HF/3-21G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
CP	215.5	199.7	210.0
O <sub>2</sub> C	117.5	117.5	119.9
O <sub>1</sub> C	126.8	125.4	127.9
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	134.6	139.2	137.4
H <sub>2</sub> P	139.1	139.2	139.7
H <sub>3</sub> P	139.1	139.2	139.7
O <sub>1</sub> CP	89.6	93.9	92.1
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C	96.1	92.3	91.6
O <sub>2</sub> CO <sub>1</sub>	141.2	137.9	139.4
H <sub>2</sub> PC	120.4	117.7	119.9
H <sub>3</sub> PC	120.4	117.8	119.9
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> CP	0.0	0.0	0.0
O <sub>2</sub> CO <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	180.0	180.0	180.0
H <sub>2</sub> PCO <sub>2</sub>	64.8	62.5	64.3
H <sub>3</sub> PCO <sub>2</sub>	-64.8	-62.5	-64.1
<b>E<sub>tot</sub></b>	-527.24263	-529.94893	-530.60189

PC-Abstand beträgt nämlich 371–390 pm und ist ungefähr doppelt so lang wie eine Einfachbindung (ca. 187 pm). Darüberhinaus sind die Betain  $\text{PH}_3$ - und  $\text{CO}_2$ -Komponente hinsichtlich ihrer Geometrie den freien Molekülen sehr ähnlich, so daß man E gleichsam als "Addukt" von  $\text{PH}_3$  und  $\text{CO}_2$  betrachten kann. Wie aus dem Betrag der Totalenergie hervorgeht, ist E in Bezug auf seine Dissoziationsprodukte um 9 bzw. 4 kJ mol<sup>-1</sup> stabilisiert. Im Falle der Carbaminsäure betrug



die Stabilisierung des entsprechenden Betains auf dem HF/3-21G-Niveau gegenüber  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$   $29.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>13d</sup>

Die Höhe der Barriere für die Isomerisierung der Phosphinocarbonsäure (Form **B**) zum Addukt **E** wird durch den Übergangszustand **D** festgelegt (Abbildung 1). Die Energiedifferenz **D-B** wurde zu 292 (HF/3-21G\*), 278 (HF/6-31G\*\*) bzw. 201  $\text{kJ mol}^{-1}$  (MP2/6-31G\*\*) ermittelt und liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie im Falle der Carbaminsäure ( $249 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>13d</sup>) (Tabelle VI). Dieses Ergebnis läßt erwarten, daß auch  $\text{H}_2\text{PCOOH}$  unter unimolekularen Bedingungen existenzfähig ist.

Abschließend sei noch erwähnt, daß im Falle der Carbaminsäure die entsprechende Isomerisierungsbarriere bei Beteiligung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen stark abgesenkt wird, wodurch sich die spontane Zersetzung der Säure in wässrigem Medium erklärt<sup>13d</sup>. Ein analoger Sachverhalt ist auch für die Phosphinoameisensäure anzunehmen.

## 5. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden unter inerten Bedingungen in sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung: Schmelzpunktbestimmungsapparat 510 der Fa. BÜCHI, Flawil (Schweiz). Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Röhrchen ermittelt und sind nicht korrigiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR: 90 MHz-Multikernresonanzspektrometer HX 90R;  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR: 200 MHz-Multikernresonanzspektrometer AM 200; beide von der Fa. BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK GmbH, Rheinstetten-Forchheim.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85% ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR) und TMS ( $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR) und sind nach tiefem Feld positiv angegeben.

IR-Spektren: IR-Spektrophotometer 283, Fa. PERKIN-ELMER, Überlingen. Eine Auflistung der IR-Daten findet sich in Literatur 1.

Rechnungen: GAUSSIAN 90 Programmsystem<sup>16</sup>, installiert auf Convex C210 Supercomputer (Rechenzentrum der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) und NEC SX-3 (Rechenzentrum der Universität Köln). Die Geometrien stationärer Punkte wurden ohne Symmetriestrektionen unter Verwendung der analytischen Gradiententechnik (Berny Optimierung) berechnet. Folgende Basissätze fanden Verwendung: a.) RHF/3-21G\*: Restricted Hartree-Fock Formalismus. Split-Valence Basissatz mit d-Funktionen am Phosphor. b.) RHF/6-31G\*\*: Split-Valence Basissatz mit d-Funktionen an den Schweratomen und p-Funktionen am Wasserstoff. c.) RMP2/6-31G\*\*: Hartree-Fock-Rechnung gefolgt von einer Møller-Plesset Korrelationsenergiekorrektur 2. Ordnung. Sämtliche stationären Punkte wurden durch Berechnung ihrer harmonischen Schwingungsfrequenzen auf dem HF/3-21G\*-Niveau als solche charakterisiert. Bindungslängen in Picometer, Bindungs- und Diederwinkel in Grad und Totalenergien in Hartree. Energiedifferenzen in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Elementaranalysen: C-, H-Analysen: C-H-N-Analysator 240, Fa. PERKIN-ELMER, Überlingen; P-Analysen: photometrisch.<sup>17</sup>

Die Darstellung der Phosphine erfolgte nach Literaturvorschriften:  $\text{PhPH}_2$ <sup>18</sup>, c-Hex $\text{PH}_2$ <sup>19</sup>,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ <sup>20</sup>, c-Hex $_2\text{PH}$ <sup>20</sup>, i-Pr $_2\text{PH}$ <sup>21</sup>, Et $_2\text{PH}$ <sup>22</sup>.

## EXPERIMENTELLER TEIL

1. *Darstellung der Lithiumphosphinoformiate  $R_2PCOOLi$  1.* Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer auf  $-25^\circ$  bis  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 0.03 mol des entsprechenden sekundären Phosphins  $R_2PH$  in 150 ml THF werden langsam 16.8 ml einer 1.6 n Lösung von BuLi (0.027 mol) in n-Hexan getropft. Die so bereitete gelb—orange Lösung des Lithiumphosphids  $R_2PLi$  wird anschließend noch 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Sodann wird ein sorgfältig über  $P_4O_{10}$  bzw.  $CaCl_2$  getrockneter  $CO_2$ -Strom während 1–2 min. bei  $-30^\circ\text{C}$  durch diese Reaktionslösung geleitet bis sie völlig farblos ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der farblose feste Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen. Ausb. ca. 90–95%.

*Lithiumdiphenylphosphinoformiat 1a:*

Zers.:  $>250^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_p = -5.5$  ppm (s)

$C_{13}H_{10}LiO_2P$  (236.1)

Ber. C 66.13 H 4.27 P 13.12

Gef. 65.75 4.43 12.88

*Lithiumdicyclohexylphosphinoformiat 1b:*

Zers.:  $>250^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_p = 5.9$  ppm (s)

$C_{13}H_{22}LiO_2P$  (248.2)

Ber. C 62.90 H 8.93 P 12.48

Gef. 62.00 8.83 12.20

*Lithiumdiisopropylphosphinoformiat 1c:*

Zers.: ab ca.  $130^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_p = 14.3$  ppm (s)

$C_7H_{14}LiO_2P$  (168.1)

Ber. C 49.99 H 8.39 P 18.43

Gef. 49.36 8.47 18.17

*Lithiumdiethylphosphinoformiat 1d:*

Zers.: ab ca.  $155^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_p = -14.02$  ppm (s)

$C_8H_{10}LiO_2P$  (140.1)

Ber. C 42.88 H 7.19 P 22.12

Gef. 42.70 7.10 21.78

2. *Umsetzung von Lithiumphosphiden  $RPHLi$  mit  $CO_2$ .* Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.03 mol des primären Phosphins  $RPH_2$  in 250 ml Pentan werden langsam bei  $-30^\circ\text{C}$  16.8 ml einer 1.6 n Lösung von BuLi (0.027 mol) in n-Hexan getropft. Die so bereitete gelbe Suspension des Lithiumphosphids  $RPHLi$  wird anschließend noch 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Sodann wird bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  ein lebhafter  $CO_2$ -Strom eingeleitet, der farblose Niederschlag bei Raumtemperatur abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Umsetzung praktisch quantitativ.

*Umsetzung von  $PhPHLi$ :*

Es entsteht ein Gemisch von  $PhPHCOOLi$  **2a** und  $PhP(COOLi)_2$  **3a**, im molaren Verhältnis von ca. 10:1.

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF): **2a**:  $\delta_p = -52.4$  ppm (d),  $^1J_{PH} = 230$  Hz; **3a**:  $\delta_p = -9.9$  ppm (s)

*Umsetzung von c-HexPHLi:*

Gemisch von c-HexPHCOOLi **2b** und c-HexP(COOLi) $_2$  **3b**, ca. 1:1.

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF): **2b**:  $\delta_p = -44.2$  ppm (d),  $^1J_{PH} = 225$  Hz; **3b**:  $\delta_p = 2.2$  ppm (s)

3. *Umsetzung von 1 mit MeI zu Phosphinen  $R_2PMe$ .* Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von 0.03 mol des entsprechenden Phosphinoformiats **1** in 150 ml Pentan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  4 g (0.028 mol) Methyljodid getropft. Dabei ist eine leichte  $CO_2$ -Entwicklung zu beobachten. Es wird ca. 16 h gerührt, wobei man langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Phosphinoformiat **1** und das entstandene Lithiumjodid werden über eine G4-Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand fraktioniert destilliert. Farblose Flüssigkeiten. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Menge MeI.

*Umsetzung von 1a zu Diphenylmethylphosphin  $Ph_2PMe$ :*

Ausb.: ca. 60%; Sdp.:  $103\text{--}105^\circ\text{C}/0.2$  Torr; Lit.<sup>15</sup>:  $160^\circ\text{C}/15$  Torr

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_p = -28.0$  ppm (s); Lit.<sup>23</sup>:  $-28.0$  ppm

*Umsetzung von 1b zu Dicyclohexylmethylphosphin c-Hex $_2$ PMe:*

Ausb.: ca. 45%; Sdp.:  $92\text{--}94^\circ\text{C}/0.2$  Torr; Lit.<sup>24</sup>:  $112\text{--}114^\circ\text{C}/2$  Torr

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_p = -16.4$  ppm (s)

*Umsetzung von 1c zu Diisopropylmethylphosphin i-Pr<sub>2</sub>PMe:*

Ausb.: ca. 50%; Sdp.: 129–132°C/760 Torr

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta_p = -7.9$  ppm (s); Lit.<sup>25</sup>:  $-8.71$  ppm*Umsetzung von 1d zu Diethylmethylphosphin Et<sub>2</sub>PMe:*Ausb.: ca. 40%; Sdp.: 110–111°C/760 Torr; Lit.<sup>26</sup>: 113°C/760 Torr<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta_p = -33.8$  ppm (s); Lit.<sup>26</sup>:  $-34$  ppm

4. *Darstellung der Methylester R<sub>2</sub>PCOOMe, RHPCOOMe und RP(COOMe)<sub>2</sub>.* Allgemeine Arbeitsvorschrift: Lithiumphosphinoformiat **1a**, **d** bzw. ein Gemisch von **2a/3a** oder **2b/3b** wird in Pentan suspendiert und bei  $-30^\circ\text{C}$  mit der 1.5-fachen Menge des erforderlichen Dimethylsulfat tropfenweise versetzt. Es wird ca. 16 h gerührt, wobei man langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lithiumsulfat wird über eine G4-Fritte abgetrennt und das Filtrat vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Die erhaltenen Produkte werden über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert und anhand ihrer Siedepunkte und ihrer <sup>31</sup>P-NMR-Spektren durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert. Farblose Öle.

*Diphenylphosphinoameisensäuremethylester Ph<sub>2</sub>PCOOMe:*Aus 11.8 g (0.05 mol) **1a** in 500 ml Pentan und 4.7 g (0.0375 mol) Dimethylsulfat.Ausb.: ca. 40%; Sdp.: 170–173°C/0.1 Torr, Lit.<sup>4</sup>: 169–171°C/0.1 Torr, Lit.<sup>27</sup>:  $>170^\circ\text{C}/0.15$  Torr<sup>31</sup>P-NMR (pur):  $\delta_p = -4.0$  ppm (s), Lit.<sup>4</sup>:  $-4.2$  ppm*Diethylphosphinoameisensäuremethylester Et<sub>2</sub>PCOOMe:*Aus 7 g (0.05 mol) **1d** in 300 ml Pentan und 4.7 g (0.0375 mol) Dimethylsulfat.Ausb.: ca. 40%; Sdp.: 57–60°C/12 Torr, Lit.<sup>28</sup>: 59–60°C/12 Torr<sup>31</sup>P-NMR (pur):  $\delta_p = -9.4$  ppm (s), Lit.<sup>28</sup>:  $-8.0$  ppm*Phenylphosphinoameisensäuremethylester PhPHCOOMe und Phenylphosphinobisameisensäuremethylester PhP(COOMe)<sub>2</sub>:*Aus 18 g eines Gemisch von **2a** und PhP(COOLi)<sub>2</sub> **3a** (ca. 0.1 mol:0.01 mol) in 400 ml Pentan und 11.3 g (0.09 mol) Dimethylsulfat.Ausb.: PhPHCOOMe: 8.7 g; PhP(COOMe)<sub>2</sub>: 0.8 gSdp: PhPHCOOMe: 61–65°C/0.1 Torr, Lit.<sup>6</sup>: 68–69°C/0.4 TorrPhP(COOMe)<sub>2</sub>: 104–107°C/0.1 Torr, Lit.<sup>6</sup>: 112–115°C/0.6 Torr<sup>31</sup>P-NMR (pur): PhPHCOOMe:  $\delta_p = -52.0$  ppm (d),  $^1J_{\text{PH}} = 231$  Hz, Lit.<sup>6</sup>:  $-52.3$  ppm, 234 Hz;PhP(COOMe)<sub>2</sub>:  $\delta_p = -7.6$  ppm (s), Lit.<sup>6</sup>:  $-5.1$  ppm*Cyclohexylphosphinoameisensäuremethylester c-HexPHCOOMe und Cyclohexylphosphinobisameisensäuremethylester c-HexP(COOMe)<sub>2</sub>:*Aus 19 g eines Gemisch von **2b** und **3b** (ca. 0.05 mol:0.05 mol) in 400 ml Pentan und 13.9 g (0.11 mol) Dimethylsulfat.Ausb.: c-HexPHCOOMe: 5.0 g; c-HexP(COOMe)<sub>2</sub>: 5.6 gSdp: c-HexPHCOOMe: 52–53°C/0.1 Torr, Lit.<sup>6</sup>: 57–58°C/0.4 Torrc-HexP(COOMe)<sub>2</sub>: 95–96°C/0.1 Torr, Lit.<sup>6</sup>: 94–96°C/0.3 Torr<sup>31</sup>P-NMR (pur): c-HexPHCOOMe:  $\delta_p = -43.7$  ppm (d),  $^1J_{\text{PH}} = 220$  Hz, Lit.<sup>6</sup>:  $-45.0$  ppm, 217 Hz;c-HexP(COOMe)<sub>2</sub>:  $\delta_p = 5.6$  ppm (s), Lit.<sup>6</sup>:  $4.4$  ppm

5. *Darstellung der Trimethylsilylester R<sub>2</sub>PCOOSiMe<sub>3</sub> und RHPCOOSiMe<sub>3</sub>.* Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die angegebenen Mengen Lithiumsalz werden in 150 ml Pentan suspendiert und bei  $-30^\circ\text{C}$  mit ca. 2.5 ml Trimethylchlorsilan tropfenweise versetzt. Es wird ca. 16 h gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Über eine G4-Fritte wird vom Ungelösten (LiCl) abfiltriert und das Lösungsmittel und überschüssiges ClSiMe<sub>3</sub> im Vakuum bei RT abgedampft. Es verbleiben jeweils farblose Öle, die sich beim Versuch einer Vakuumdestillation zersetzen.

*Diphenylphosphinoameisensäuretrimethylsilylester Ph<sub>2</sub>PCOOSiMe<sub>3</sub>:*Aus 2.5 g (10.5 mmol) **1**, Ausb.: ca. 65%<sup>31</sup>P-NMR (pur):  $\delta_p = -3.2$  ppm (s), Lit.<sup>29</sup>:  $-0.84$  ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{H}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.3$  ppm (s);  $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.5$  ppm (mc)<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{C}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.1$  ppm (s);  $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) = 129.3\text{--}134.2$  ppm (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{COO}) = 179.2$  ppm (d),  $^1J_{\text{CP}} = 11.5$  HzDie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen gut mit den Literaturwerten<sup>29</sup> überein.*Phenylphosphinoameisensäuretrimethylsilylester PhPHCOOSiMe<sub>3</sub>:*Aus 2.5 g eines Gemisches von **2a** und **3a** (molares Verhältnis ca. 10:1), Ausb.: 2.7 g C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>PSi (226.3)

Ber. C 53.08 H 6.68 P 13.69

Gef. 51.61 6.88 13.24

$^{31}\text{P}$ -NMR (pur):  $\delta_{\text{P}} = -49.3$  ppm (d),  $^1J_{\text{PH}} = 234$  Hz  
 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.37$  ppm (s);  $\delta_{\text{H}}(\text{HP}) = 5.14$  ppm (d),  $^1J_{\text{HP}} = 236$  Hz;  $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.5$  ppm (mc)  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.35$  ppm (s);  $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) = 129.0\text{--}135.4$  ppm (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{COO}) = 179.6$  ppm (d),  $^1J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz

*Cyclohexylphosphinoameisensäuretrimethylsilylester RHPCOOSiMe<sub>3</sub>:*

Aus 0.8 g eines ca. 1:1 Gemisches von **2b** und **3b** (molares Verhältnis ca. 1:1),

Ausb.: 0.5 g

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PSi}$  (232.3)

Ber. C 51.70 H 9.11 P 13.33

Gef. 50.34 9.47 13.02

$^{31}\text{P}$ -NMR (pur):  $\delta_{\text{P}} = -42.8$  ppm (d),  $^1J_{\text{PH}} = 215$  Hz

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.35$  ppm (s);  $\delta_{\text{H}}(\text{HP}) = 5.1$  ppm (dd),  $^1J_{\text{HP}} = 217$  Hz,  $^3J_{\text{HCPH}} = 7$  Hz;  $\delta_{\text{H}}(\text{c-C}_6\text{H}_{11}) = 1.6$  ppm (mc)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.3$  ppm (s);  $\delta_{\text{C}}(\text{c-C}_6\text{H}_{11}) = 26.1\text{--}37.4$  ppm (m);  $\delta_{\text{C}}(\text{COO}) = 179.4$  ppm (d),  $^1J_{\text{CP}} = 15$  Hz

6. *Darstellung der Lithiumphosphinodithioformiate  $R_2\text{PCSSLi}$ .* Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Lösung von 10 mmol des entsprechenden Lithiumphosphinoformiats **1** in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur 10 ml Schwefelkohlenstoff getropft. Dabei entstehen augenblicklich tiefrote Lösungen unter lebhafter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, die jedoch bereits nach ca. 2 Minuten beendet ist. Man rührt die Reaktionsmischung noch 1 h bei RT und entfernt das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{CS}_2$  im Vakuum. Der zunächst viskos anfallende Rückstand wandelt sich beim Rühren mit 50 ml Pentan in ein orange-farbenes festes Produkt um. Ausb. ca. 85–90%.

*Lithiumdiphenylphosphinodithioformiat  $\text{Ph}_2\text{PCSSLi}$ :*

Zers.: 129–130°C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_{\text{P}} = 45.1$  ppm (s)

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{LiPS}_2$  (268.3)

Ber. C 58.20 H 3.75 P 11.55

Gef. 58.13 3.93 11.27

*Lithiumdicyclohexylphosphinodithioformiat  $c\text{-Hex}_2\text{PCSSLi}$ :*

Zers.: 97–99°C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_{\text{P}} = 61.2$  ppm (s)

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{LiPS}_2$  (280.4)

Ber. C 55.69 H 7.91 P 11.05

Gef. 54.32 8.35 10.79

*Lithiumdiisopropylphosphinodithioformiat  $i\text{-Pr}_2\text{PCSSLi}$ :*

Zers.: 91–93°C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta_{\text{P}} = 66.7$  ppm (s)

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{LiPS}_2$  (200.2)

Ber. C 41.99 H 7.05 P 15.47

Gef. 41.38 7.18 15.25

## LITERATUR

1. Teil der Dissertation T. Hahn, Univ. Düsseldorf (1992).
2. Teil der geplanten Dissertation P. Tommes.
3. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **92**, 227 (1959).
4. K. Diemert, T. Hahn und W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **60**, 287 (1991).
5. K. Issleib und H. Anhöck, *Z. Naturforsch.*, **16b**, 837 (1961).
6. R. Thamm und E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 910 (1981).
7. K. J. van den Berg, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw und H. Schwarz, *Chimica*, **41**, 122 (1987).
8. G. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds* (Wiley-Interscience, New York, 1972), Bd. 3, dort zitierte Literatur.
9. K. Diemert, T. Hahn und W. Kuchen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
10. K. Diemert, A. Hinz, W. Kuchen und D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.*, **393**, 379 (1990).
11. A. Bartmann, K. Diemert und W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
12. 29. ICCS, Lausanne 1992, P 673.
13. a) L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Aust. J. Chem.*, **25**, 1601 (1972); b) C. van Alsenoy, J. O. Williams und L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **76**, 179 (1981); c) I. B. Dorofeeva, V. A. Kosobutskij und O. G. Tarakanov, *Zh. Strukt. Khim.*, **23**, 56 (1982); d) P. Ruelle, U. W. Kesselring und Ho Nam-Tran, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180**, 175 (1988); e) M. L. Williams und J. E. Grady, *J. Comput. Chem.*, **10**, 35 (1989).

14. K. Issleib und H. Weichmann, *Chem. Ber.*, **97**, 721 (1964).
15. K. Sasse, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963), Bd. 12/1, dort zitierte Literatur.
16. *Gaussian 90*, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990.
17. G. Wünsch, *Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe*, (de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 1976).
18. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2296 (1958).
19. F. Pass und H. Schindlbauer, *Mh. Chem.*, **90**, 148 (1959).
20. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871 (1959).
21. K. Issleib und F. Krech, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 283 (1968).
22. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 704 (1959).
23. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1073 (1962).
24. M. L. H. Green und W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **20**, 2164 (1974).
25. Y. Ohgomori, S. Yoshida und Y. Watanabe, *J. Mol. Catal.*, **43**, 249 (1987).
26. W. A. Henderson und S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5794 (1960).
27. B. D. Dombeck, *J. Organomet. Chem.*, **169**, 315 (1979).
28. A. I. Razumov, E. A. Krasilnikova, N. A. Moskva, T. V. Zyкова und R. A. Salakhutdinov, *Zh. Obshch. Khim.*, **41**, 1498 (1971).
29. H. G. Horn und H. J. Lindler, *Chem. Ztg.*, **112**, 195 (1988).