

Chlor(chlormethyl)methylphosphin

Markus Wieber* und Bernt Eichhorn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

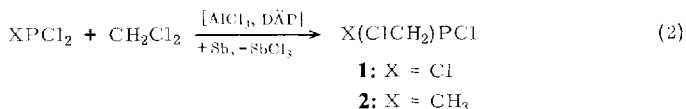
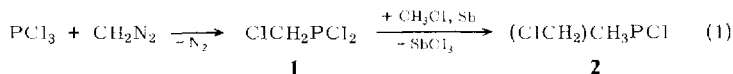
Eingegangen am 21. März 1973

Chlor(chlormethyl)methylphosphin (**2**) erhält man in guten Ausbeuten aus Dichlormethylphosphin und Methylenchlorid. Reaktionspartner können selektiv mit den verschiedenen reaktionsfähigen Zentren der Substanz reagieren: Es erfolgt Addition von Schwefel, Selen und Tetrachlor-*o*-benzochinon an das freie Elektronenpaar des Phosphors (**3–5**). Substitution von *P*- und *C*-gebundenem Chlor durch 1,2-Dithiol bzw. 2-Aminothiophenol erfolgt unter Bildung von 1,4,2-Benzodiheterophosphorinen (**6,7**) und Spaltung der *P–C*-Bindung durch Brenzcatechin (**12**).

Chloro(chloromethyl)methylphosphine

Chloro(chloromethyl)methylphosphine (**2**) is obtained in good yields by the reaction of dichloromethylphosphine with methylene chloride. Suitable compounds react selectively at the different centers of reactivity: Sulfur, selenium, and *o*-chloroanil are added to the phosphorus atom (**3–5**). *P*- and *C*-bonded chlorine is substituted by 1,2-dithiols and 2-aminothiophenol to yield 1,4,2-benzodiheterophosphorines (**6,7**). With pyrocatechol the *P–C* bond is cleaved with formation of **12**.

Chlor(chlormethyl)methylphosphin (**2**) wurde erstmals von *Ferron*^{1,2)} mit ca. 5% Ausb. nach (**1**) dargestellt. **2** wird als schwierig zu handhaben beschrieben und wurde nur durch den Siedepunkt charakterisiert. Sowohl **1** als auch **2** sind jedoch leicht und in guten Ausbeuten erhältlich, wenn man nach *Kinnear*³⁾ Methylenchlorid und das entsprechende Phosphorhalogenid mit Aluminiumchlorid komplexiert. Durch anschließende Umkomplexierung mit Phthalsäure-diäthylester (DÄP) und Reduktion mit Antimon⁴⁾ erhält man **1** bzw. **2** direkt mit über 60% Ausbeute (Gleichung 2).



2 ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit.

1) J. L. Ferron, Can. J. Chem. **39**, 842 (1961).

2) J. L. Ferron, Nature (London) **189**, 916 (1961).

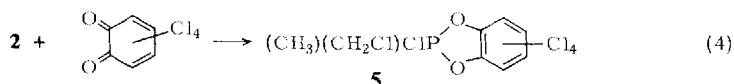
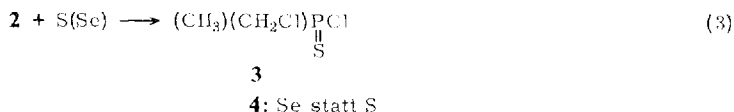
3) A. M. Kinnear und E. A. Perren, J. Chem. Soc. **1952**, 3437.

4) I. B. Reesor, J. J. Perry und J. L. Ferron, Can. J. Chem. **41**, 2299 (1963).

Reaktionen von 2

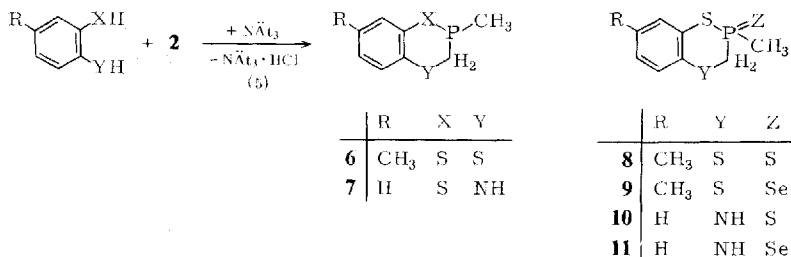
a) Additionsreaktionen

2 addiert in benzolischer Lösung glatt elementaren Schwefel und elementares Selen zu (Chlormethyl)methylthiophosphinsäurechlorid⁵⁾ bzw. -selenophosphinsäurechlorid (**3**, **4**). Tetrachlor-*o*-benzochinon wird von **2** unter Bildung des sehr hygroskopischen und zersetzlichen Phosphorans **5** addiert^{6,7)}.



b) Substitutionsreaktionen

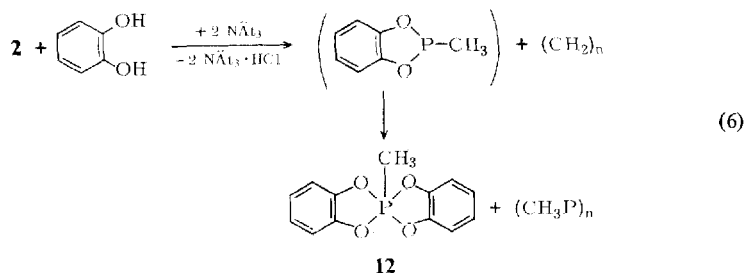
Die beiden Chloratome in **2** sind substituierbar. Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Vergleich der M—Cl- und C—Cl-Bindung bezüglich der Substituierbarkeit der Halogenfunktionen^{8,9,10)} verwendeten wir hauptsächlich 1,2-Diole, 1,2-Dithiole und 1,2-Diamine als Nucleophile. Bei der Umsetzung von **2** mit Toluol-3,4-dithiol bzw. *o*-Aminothiophenol entstehen in glatter Reaktion die Benzophosphorine **6** und **7**. Es ist bemerkenswert, daß bei **7** selektiv, wahrscheinlich über eine primäre Protonierung des Phosphors durch das acide SH-Proton, eine P—S—C- und eine C—NH—C-Bindung gebildet wird, was im Gegensatz zur Reaktionsweise von $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ steht¹⁰⁾. Durch Oxidation mit elementarem Schwefel bzw. Selen kann der dreibindige Phosphor unter Erhalt des Ringsystems in die vierbindige Form übergeführt werden (**8**—**11**), und man erhält dabei Isomere zu zum Teil schon früher von uns dargestellten Substanzen¹⁰⁾.



c) Reaktion unter P—C-Spaltung

Ist in der Reaktion (5) X = Y = O und R = H, wird also **2** mit Brenzcatechin umgesetzt, so findet keine Substitution in der erwarteten Art statt. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht vielmehr 2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxo-λ⁵-phosphol] (**12**), wahrscheinlich über das unter den Reaktionsbedingungen instabile 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol¹¹⁾:

⁵⁾ L. C. D. Groenweghe und J. M. Payne, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1811 (1961).



Den *Farbenfabriken Bayer* danken wir für die Überlassung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Dichlor(chlormethyl)phosphin (1)* und *Chlor(chlormethyl)methylphosphin (2)*: 0.3 mol PCl_3 bzw. CH_3PCl_2 werden mit 0.4 mol AlCl_3 verrührt und bei 60°C Badtemp. 0.4 mol CH_2Cl_2 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 4 Tage auf 80°C gehalten, bis die Komplexierung vollständig ist, d.h. sich ein zähes klares Öl gebildet hat. Unter Eiskühlung wird dann in ca. 500 ml Phthalsäure-diäthylester gelöst, und 18 g Antimon werden zugegeben. Bei einer Badtemp. von 70°C wird das Phosphin i. Ölpumpenvak. abgezogen und in einer mit CO_2 /Methanol gekühlten Falle auskondensiert. Durch Redestillation i. Wasserstrahlvak. – die bei **2** unter Inertgas erfolgt – erhält man **1** und **2** mit je ca. 60% Ausbeute.

1: Sdp. 128°C (Lit.¹²) 128–132°C).

2: Sdp. 33–35°C/12 Torr. Sdp. 65°C/75 Torr (Lit.¹⁾ 59°C/9 Torr).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{P}$ (130.9) Ber. C 18.3 H 3.81 Cl 54.2 Gef. C 18.1 H 3.4 Cl 54.2

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int., 60 MHz): PCH_3 d $\delta = 1.72$ ppm ($J = 9$ Hz). Wegen des benachbarten Chiralitätszentrums³⁾ am P-Atom, das keine Inversion bei Raumtemp. zeigt, finden sich in unpolaren Lösungsmitteln für CH_2 drei intensive Signale bei $\delta = 3.72$, 3.82 und 3.9 ppm. Durch Zugabe von NH_4Cl zur Lösung von **2** in polaren Lösungsmitteln (CDCl_3) wird die Chiralität am Phosphor durch intermolekulare Austauschaktionen aufgehoben¹³⁾, und es erscheint ein einfaches Dublett für die CH_2 -Protonen.

2. *Additionsreaktionen*: Zu einer benzolischen Lösung von 0.5 mol **2** gibt man langsam die äquivalente Menge elementaren Schwefel bzw. Selen bzw. eine Lösung von Tetrachlor-*o*-benzochinon. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird noch 3 h unter Rückfluß gekocht und das Benzol i. Vak. abgezogen. **3** und **4** werden i. Ölpumpenvak. destilliert, **5** wurde wegen Instabilität als Rohprodukt charakterisiert.

⁶⁾ L. Horner und K. Klüpfel, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 69 (1955).

⁷⁾ F. Ramirez, *Pure Appl. Chem.* **9**, 337 (1964).

⁸⁾ M. Wieber und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1**, 22 (1963); **2**, 129 (1964).

⁹⁾ M. Wieber und C. D. Frohnig, *J. Organomet. Chem.* **8**, 459 (1967).

¹⁰⁾ M. Wieber und B. Eichhorn, *Monatsh. Chem.* **99**, 261 (1968).

¹¹⁾ M. Wieber und W. R. Hoos, *Monatsh. Chem.* **101**, 776 (1970).

¹²⁾ Y. A. Yakubovich und V. A. Ginsberg, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 1534 (1952) [*C. A.* **47**, 9254 (1953)].

¹³⁾ H. Goldwhite und D. G. Rowsell, *J. Phys. Chem.* **72**, 2666 (1968).

(*Chlormethyl*)methylthiophosphinsäurechlorid (**3**)⁵⁾: Sdp. 104°C/13 Torr, Ausb. 83%. — ¹H-NMR (CCl₄): PCH₃ δ 2.34 ppm (d, *J* = 13.5 Hz, 3H), PCH₂Cl 4.0 (m*), 2H).

C₂H₅Cl₂PS (162.0) Ber. C 14.8 H 3.08 S 19.7 Cl 43.5
Gef. C 14.4 H 2.92 S 19.5 Cl 42.3
Mol.-Masse 154 (kryoskop. in Benzol)

(*Chlormethyl*)methylselenophosphinsäurechlorid (**4**): Sdp. 34–36°C/0.01 Torr, Ausb. 82%. — ¹H-NMR (CCl₄): PCH₃ δ 2.57 ppm (d, *J* = 13 Hz, 3H), PCH₂Cl 4.18 (m*), 2H).

C₂H₅Cl₂PSe (209.9) Ber. C 11.4 H 2.38 Cl (hydrolysierb.) 16.6 Cl (ges.) 33.2
Gef. C 11.3 H 2.76 Cl (hydrolysierb.) 16.7 Cl (ges.) 32.5
Mol.-Masse 204 (kryoskop. in Benzol)

2-Chlor-2-(*chlormethyl*)-2-methyl-1,3,2-benzodioxo-λ⁵-phosphol (**5**): Zers.-P. 65°C, Ausb. 100%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 2.71 ppm (d, *J* = 14 Hz, 3H), PCH₂Cl 4.45 (m*), 2H).

C₈H₅Cl₂O₂P (376.8) Ber. C 25.4 H 1.33 Cl 56.5
Gef. C 26.0 H 1.63 Cl 55.5
Mol.-Masse 402 (kryoskop. in Benzol)

3. *Substitutionsreaktionen*: 0.85 mol **2** werden mit 0.05 mol Triäthylamin und 0.025 mol Toluol-3,4-dithiol bzw. *o*-Aminothiophenol bzw. Brenzcatechin in 50 ml Xylol 3–5 Tage unter Rückfluß und N₂-Atmosphäre erhitzt. Nach Filtrieren des abgeschiedenen Triäthylammoniumchlorids wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand destilliert.

2,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4,2-benzodithiaphosphorin (**6**): Sdp. 96–100°C/0.01 Torr, Ausb. 62%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 0.99 ppm (d, *J* = 8 Hz, 3H), PCH₂ 3.0 (m, 2H), 7-CH₃ 2.28 (s, 3H), 3 arom. H 7.05 (m).

C₉H₁₁PS₂ (214.3) Ber. C 50.5 H 5.09 S 30.0 Cl –
Gef. C 50.0 H 5.15 S 29.2 Cl –
Mol.-Masse 211 (kryoskop. in Benzol)

2-Methyl-3,4-dihydro-2H-1,4,2-benzothiazaphosphorin (**7**): Sdp. 98–101°C/0.01 Torr., Ausb. 68%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 1.1 ppm (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), PCH₂ 3.57 (d, 2H), 4 arom. H 6.8 (m).

C₈H₁₀NPS (183.2) Ber. C 52.5 H 5.46 N 7.65 Cl –
Gef. C 52.8 H 5.38 N 6.9 Cl –
Mol.-Masse 191 (kryoskop. in Benzol)

Bei der Umsetzung mit Brenzcatechin destillierte beim Sdp. 103°C/0.01 Torr etwa 50% des Rohprodukts. Diese Verbindung wurde durch Analysen und ¹H-NMR-Spektren als 2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxo-λ⁵-phosphol]¹¹⁾ (**12**) identifiziert.

4. *Umsetzung von 6 und 7 mit Schwefel und Selen*: Die Reaktion wird wie unter 2. durchgeführt. **8** ist identisch mit der von uns bereits beschriebenen Substanz¹⁰⁾.

2,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4,2-benzodithiaphosphorin-*P*-selenid (**9**): Sdp. 180–183°C/0.01 Torr., Schmp. 58–60°C, Ausb. 92%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 2.3 ppm (d, *J* = 12 Hz, 3H), PCH₂ 3.49 (m, 2H), 3 arom. H 7.3 (m), 7-CH₃ 2.32 (s, 3H).

C₉H₁₁PS₂Se (293.3) Ber. C 36.9 H 3.76 Se 27
Gef. C 37.4 H 4.34 Se 25.4
Mol.-Masse 301 (kryoskop. in Benzol)

*) Das Multiplett entsteht wie bei **2** aufgrund der Nachbarschaft zum Chiralitätszentrum.

2-Methyl-3,4-dihydro-2H-1,4,2-benzothiazaphosphorin-P-sulfid (**10**): Schmp. 80–82°C, Ausb. 85%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 2.12 ppm (d, *J* = 12 Hz, 3H), PCH₂ 3.74 (m), 4 arom. H 6.9 (m).

C₈H₁₀NPS₂ (215.3) Ber. C 43.6 H 4.65 N 6.5 S 29.7

Gef. C 43.2 H 4.83 N 6.0 S 29.9

Mol.-Masse 209 (kryoskop. in Benzol)

Aufgrund dieses Spektrums sowie der jodometrischen Bestimmung des Hydrolyseprodukts der Substanz wird der Verbindung die Struktur **10** (Isomeres zu einer bereits früher beschriebenen Verbindung¹⁰⁾) zugeordnet.

2-Methyl-3,4-dihydro-2H-1,4,2-benzothiazaphosphorin-P-selenid (**11**): Schmp. 108–110°C, Ausb. 82%. — ¹H-NMR (CDCl₃): PCH₃ δ 2.27 ppm (d, *J* = 12 Hz, 3H), PCH₂ 4.06 (m), 4 arom. H 7.00 (m).

C₈H₁₀NPSSe (262.2) Ber. C 36.7 H 3.82 N 5.35

Gef. C 36.3 H 4.11 N 5.17

Mol.-Masse 251 (kryoskop. in Benzol)

[99/73]

—————