

Über Reaktionen des Triphenyl(trichlormethyl)phosphonium-chlorids mit tertiären Phosphanen¹⁾

Rolf Appel*, Heinz-Friedrich Schöler und Horst-Dieter Wihler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Ein eingegangen am 12. April 1978

Triphenyl(trichlormethyl)phosphonium-chlorid (**1**) reagiert mit Chlordiphenyl-, Methyldiphenyl- und Phenyldipropylphosphan zu den unterschiedlich substituierten Salzen **3**, **12** und **15** mit einem P—C—P-Gerüst. Als erster Reaktionsschritt erfolgt eine Dechlorierung von **1** durch das Phosphan. So entstehen zunächst Dichlorphosphorane und das Ylid **7**, deren weitere Reaktionen in Abhängigkeit von den P-Substituenten recht unterschiedlich verlaufen.

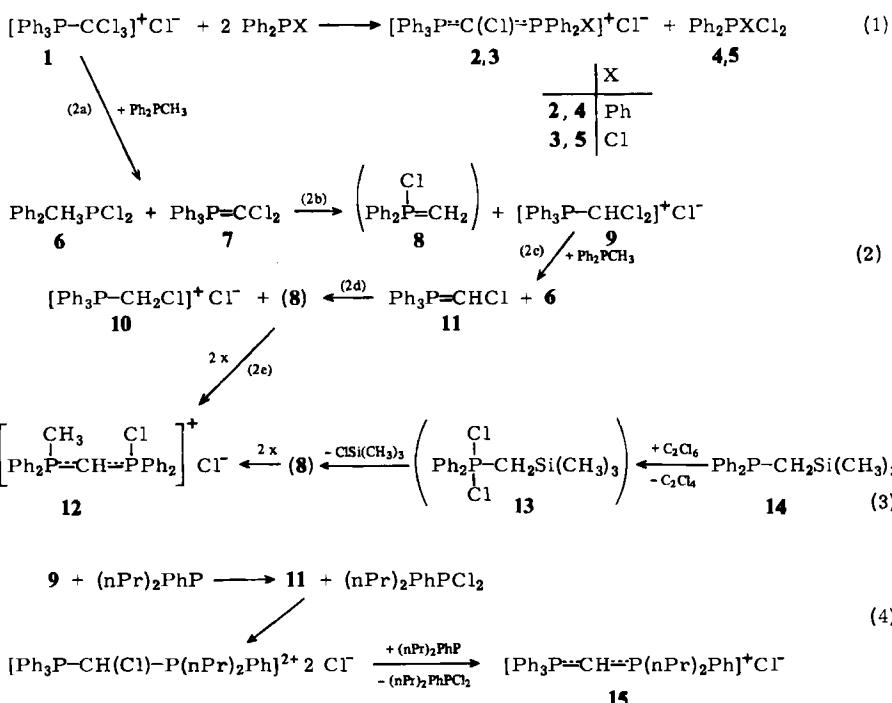
Reactions of Triphenyl(trichloromethyl)phosphonium Chloride with Tertiary Phosphanes¹⁾

Triphenyl(trichloromethyl)phosphonium chloride (**1**) reacts with chlorodiphenyl-, methyldiphenyl-, and phenyldipropylphosphane to give the differently substituted salts **3**, **12**, and **15**, containing a P—C—P skeleton. The first step of the reaction is the dechlorination of **1** by phosphane. Thus dichlorophosphorane and the ylide **7** are formed at first, while the subsequent reactions vary remarkably depending on the substituents at phosphorus.

Bei der Aufklärung der im Zweikomponentensystem Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff ablaufenden Reaktionen hatte sich gezeigt, daß das als Zwischenprodukt nachgewiesene Triphenyl(trichlormethyl)phosphonium-chlorid (**1**) zu [Chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphonium-chlorid (**2**) und Dichlortriphenylphosphoran (**4**) reagiert²⁾.

Nachdem kürzlich die Isolierung von **1** gelungen war^{2, 3)}, haben wir jetzt versucht, durch Variation der Phosphankomponente in Gl. (**1**) unsymmetrisch substituierte Phosphoniumsalze mit der Atomsequenz P—C—P herzustellen, die als Ausgangssubstanzen für die Synthese unsymmetrisch substituierter Hexaorganylcarbodiphosphorane von Interesse sind^{4, 5)}. Wider Erwarten reagierten die tertiären Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylphosphane aber so unübersichtlich, daß noch keine Reaktionsgleichung angegeben werden kann. Planmäßig verlief dagegen die Umsetzung zwischen **1** und Chlordiphenylphosphan im molaren Verhältnis 1:2. Wir erhielten eine Substanz, deren ³¹P-NMR-Spektrum auf eine P—C—P-Gruppierung mit verschiedenen substituierten Phosphoratomen hinwies und deren analytische Daten auf Chlor[chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl]diphenylphosphonium-chlorid (**3**) paßten. Auch Trichlordinphenylphosphoran (**5**) konnte isoliert werden, so daß diese Reaktion gemäß Gl. (**1**) formuliert werden kann. **5** wurde durch sein ³¹P-NMR-Spektrum, seinen Schmelzpunkt und die Reduktion mit Triphenylphosphan⁶⁾ identifiziert. Bei der Einwirkung von Dichlorphenylphosphan und Phosphortrichlorid auf **1** konnte wegen deren zu geringer Nucleophilie keine Umsetzung mehr beobachtet werden.

Die Übertragung der Umsetzung gemäß Gl. (1) auf gemischt alkylarylsesubstituierte Phosphane führt überraschend zu anderen Ergebnissen. Im Fall des Methylidiphenylphosphans entstanden statt des erwarteten Dichlormethyldiphenylphosphorans und des [Chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl]methyldiphenylphosphonium-chlorids (Chlor-methyl)triphenylphosphonium-chlorid (**10**) und Chlor[(methylidiphenylphosphoranylidene)methyl]diphenylphosphonium-chlorid (**12**). Zur Deutung dieser Befunde nehmen wir an, daß das Phosphan die Verbindung **1** zunächst unter Bildung von Dichlormethyl-diphenylphosphoran (**6**) und (Dichlormethylen)triphenylphosphoran (**7**) dechloriert (Gl. 2a). Im nächsten Schritt dehydrochloriert **7** das Dichlorphosphoran **6**, wobei Chlormethylendiphenylphosphoran (**8**) und (Dichlormethyl)triphenylphosphonium-chlorid (**9**) entstehen (Gl. 2b). Bei der Dechlorierung des Salzes **9** werden wiederum **6** und (Chlormethylen)triphenylphosphoran (**11**) gebildet (Gl. 2c), die darauf unter Umylidierung zum Ylid **8** und (Chlormethyl)triphenylphosphonium-chlorid (**10**) reagieren. Durch Dimerisierung des nach (2b) und (2d) gebildeten Ylids entsteht schließlich **12** (Gl. 2e).



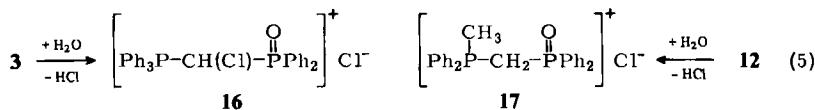
Der angenommene Reaktionsverlauf konnte dadurch erhärtet werden, daß sich verschiedene Teilschritte experimentell überprüfen ließen. Bei der Reaktion von **6** mit dem Ylid **7** gelangten wir glatt zu den Verbindungen **9** und **12** (Gll. 2b und e). Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung von **9** mit Methylidiphenylphosphan (Gll. 2c–e). Als Stütze für die angenommene Dimerisierung des nicht isolierten Chlor-yliids **8** läßt sich schließlich eine unabhängige Synthese von **12** heranziehen. Bei der Chlorierung von Diphenyl(trimethylsilylmethyl)phosphan (**14**) mit Hexachlorethan entsteht zunächst

das Dichlorphosphoran **13** (nicht isoliert), aus dem durch Chlortrimethylsilan-Abspaltung **8** entstehen dürfte, das gleichfalls nicht isoliert werden kann. Man erhält lediglich das unter Dimerisierung und Protonenwanderung daraus hervorgegangene Salz **12**.

Wiederum anders verlief die ebenfalls im Lösungsmittel Dichlormethan durchgeführte Umsetzung von **1** mit Phenylpropylphosphan. Anstelle des nach Gl. (1) zu erwartenden [Chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]phenylpropylphosphonium-chlorids entstand neben Dichlorphenyldipropylphosphoran noch Phenylpropyl[(triphenylphosphoranyliden)methyl]phosphonium-chlorid (**15**), an dessen Brücken-C-Atom Wasserstoff anstelle von Chlor gebunden ist. Dieses Resultat läßt darauf schließen, daß im ersten Schritt die übliche Dechlorierung von **1** analog Gl.(2a) unter Bildung von **7** und (nPr)₂-PhPCl₂ erfolgt, an die sich aber nicht wie in den anderen Fällen sofort eine Kopplungsreaktion anschließt, sondern die schneller ablaufende Reaktion des Ylids **7** mit HCl aus dem Lösungsmittel Dichlormethan zu **9**. Das Phosphoniumsalz **9** wird von weiterem Phosphan zum Ylid **11** dechloriert, welches dann mit dem entstehenden Dichlorphosphoran in bekannter Weise koppeln kann (Gl. 4).

Reaktionen der Salze **3** und **12**

Die beiden Salze **3** und **12** werden schon von Feuchtigkeitsspuren außerordentlich leicht zu den Salzen **16** bzw. **17** hydrolysiert, so daß sie nur unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß rein zu erhalten sind.



Besonders interessant verläuft die Dechlorierung von **3** mit Tris(dimethylamino)-phosphan oder Trimorpholinophosphan. Dabei entsteht zunächst (Chlordiphenylphosphoranyliden)(triphenylphosphoranyliden)methan, das sich leicht durch Cyclosubstitution zu 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)-1,3-diphosphacyclobutadien-dichlorid dimerisiert^{4,7)}.

Diskussion der Ergebnisse

Trotz der unterschiedlichen Befunde bei der Umsetzung von **1** mit Chlordiphenyl-, Methyldiphenyl- und Phenylpropylphosphan ist anzunehmen, daß der einleitende Reaktionsschritt in allen Fällen gleich ist und in der Dechlorierung von **1** zum Ylid **7** besteht. Der weitere Reaktionsablauf hängt entscheidend von der Natur des dabei durch Chloranlagerung gebildeten Chlorphosphorans R₂PXCl₂ ab, das in Abhängigkeit vom Lösungsmittel außer in der kovalenten auch in der ionischen Form [R₂PXCl]⁺Cl⁻ vorliegen kann⁸⁾. Durch das Phosphonium-Atom wird die Protonenbeweglichkeit eines am Alkylsubstituenten α -ständigen Wasserstoffs so erhöht, daß durch das basische Ylid eine Deprotonierung zum Alkyldienphosphoran erfolgt. Ist wie bei Trichlordiphenylphosphoran in α -Position kein Wasserstoff vorhanden, so läuft die im System Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff beobachtete normale P—C—P-Kopplungsreaktion zum

chlormethin-verbrückten Phosphoniumsalz ab. Zeigt das Dichlorphosphoran in den verwendeten Lösungsmitteln nur eine geringe Löslichkeit, so kann das intermediär auftretende Ylid – wie die Umsetzung mit Phenylpropylphosphan zeigt – auch Protonen vom Lösungsmittel abstrahieren. Laufende Untersuchungen über die Umsetzungen von zahlreichen tert. Phosphanen mit CCl_4 lassen eine ähnliche Abhängigkeit des beobachteten Reaktionsverlaufes von den Substituenten am P-Atom, der Basizität des zwischendurch auftretenden Ylids und der Löslichkeit der dabei gebildeten Dichlorphosphorane erkennen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: WH 90 Bruker, 90 MHz, TMS intern. – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: C 60 HL Jeol mit „Synchro-Sweep“- ^1H -Entkopplung, 24 MHz, 85 proz. H_3PO_4 extern. Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für Tieffeldverschiebungen allgemein positive Vorzeichen.

Ausgangsmaterialien: $\text{Ph}_2\text{CH}_3\text{P}^9$, $\text{Ph}(\text{nPr})_2\text{P}^{10}$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**14**)¹¹, $\text{Ph}_2\text{CH}_3\text{PCl}_2$ (**6**)¹², Ph_3PCCl_2 (**7**)¹³ sowie $[\text{Ph}_3\text{PCCl}_3]^+\text{Cl}^-$ (**1**)³, $[\text{Ph}_3\text{PCHCl}_2]^+\text{Cl}^-$ (**9**)³ und $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (**10**)³ synthetisierten wir nach Literaturangaben, alle übrigen Chemikalien waren Handelsware. Sämtliche Versuche wurden unter Ar-Schutzgas durchgeführt.

Chlor[chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl]diphenylphosphonium-chlorid (**3**): Zu 17.4 g (41.8 mmol) **1**, gelöst in der gerade ausreichenden Menge CH_2Cl_2 , werden unter Eiskühlung langsam 18.4 g (83.6 mmol) mit gleicher Menge CH_2Cl_2 verdünntes Ph_2PCl getropft. Nach 2 h wird das ausgefallene Trichlorid **5** abfiltriert (10.0 g, 82%) und der noch in der Lösung verbleibende Rest mit 1,2-Epoxybutan zerstört. Nun destilliert man alle Lösungsmittel i. Vak. ab und löst den trockenen Rückstand in Acetonitril. Unter starkem Rühren gibt man bis zum Auftreten einer sehr schwachen Trübung Ether hinzu. Nach 20 min ist die Fällung vollständig. Der Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und i. Vak. bei 40 °C getrocknet. Ausb. 16.8 g (71%), Schmp. 192 °C (Zers.).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 23.6$ (d, $^2J(\text{PCP}) = 42.5$ Hz, PPh_3), 62.6 (d, $^3J(\text{PCP})$ s. o., PPh_2Cl).

$[\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{P}_2]^+\text{Cl}^-$ (565.5) Ber. C 65.78 H 4.42 Cl 18.83 P 10.96

Gef. C 65.69 H 4.54 Cl 18.70 P 10.93

Hydrolyse von **3**: Zur Lösung von 8.00 g (14.1 mmol) **3** in 100 ml CH_2Cl_2 gibt man 0.25 ml Wasser hinzu. Die Lösung erwärmt sich leicht, es entsteht HCl . Durch Zugabe von Ether wird *[Chlor(diphenylphosphinyl)methyl]triphenylphosphonium-chlorid* (**16**) ausgefällt, das mit wenig Ether nachgewaschen und bei 50 °C i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 6.1 g (78%), Schmp. 176 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15 - 8.60$ (m, Ph), 9.51 (dd, $^2J(\text{PCH}) = 11.6$, $^2J(\text{PCH}) = 5.4$ Hz, CH). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 28.9$ (s), 29.6 (s).

$[\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{P}_2]^+\text{Cl}^-$ (547.0) Ber. C 68.01 H 4.75 Cl 12.98 P 11.33

Gef. C 67.62 H 4.89 Cl 12.56 P 11.25

Identifizierung des Trichlordiphenylphosphorans (**5**): 2.00 g (6.80 mmol) **5** [$^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 73.1$ (s) (Lit.¹⁴) $\delta = 73.0$, Schmp. 190 °C (Lit.¹⁴) 190–194 °C] werden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von 1.80 g (6.80 mmol) Ph_3P in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach wenigen min können in der Mischung Ph_3PCl_2 und Ph_2PCl $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Ph_3PCl_2 : $\delta = 56.6$ (s, P), Ph_2PCl : $\delta = 81.4$ (s, P).

Chlor/(methyldiphenylphosphoranylidene)methyl/diphenylphosphonium-chlorid (12) nach Gl. (2): Zur Lösung von 33.5 g (80.5 mmol) 1 in 250 ml CH₂Cl₂ werden bei -5°C 32.0 g (161 mmol) Ph₂CH₃P in 25 ml CH₂Cl₂ sehr langsam zugetropft. Nach etwa 2 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der trockene Rückstand erneut in CH₂Cl₂ aufgenommen. Ein großer Teil von 10 [³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 23.2 s] bleibt jetzt ungelöst und wird abfiltriert. Durch eine Wiederholung der Operation kann weiteres Salz 10 abgetrennt werden. Nun wird das Lösungsmittel abermals entfernt und der Rückstand in Acetonitril gelöst. Bis zur schwachen Trübung gibt man Ether hinzu und röhrt die Mischung maximal 3 min. Danach wird von den ausgefallenen Kristallen und dem sich absetzenden Öl filtriert. Das Filtrat hält man 12 h lang bei -18°C. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. fällt 12 kristallin aus und ist nach Waschen mit Ether analysenrein. Es wird i. Vak. bei 50–60°C getrocknet. 12 ist gegen Spuren von Feuchtigkeit sehr empfindlich. Ausb. 32.5 g (86%), Schmp. 116°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (dd, ²J(PCH) = 13.0, ⁴J(PCPCH) = 2.0 Hz, PCH₃), 3.64–4.00 (m, CH), 7.40–8.00 (m, Ph). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 16.5 (d, J(PCP) = 6.7 Hz, PPh₂CH₃), 56.7 (d, J(PCP) s. o., PPh₂Cl).

[C₂₀H₂₄ClP₂]Cl (469.0) Ber. C 66.62 H 5.12 Cl 15.14 P 13.22

Gef. C 66.37 H 5.16 Cl 15.28 P 13.22

Experimentelle Überprüfung der Teilgleichungen (2b) und (2e): Zu einer Lösung von 0.80 g (2.80 mmol) 6 in 25 ml CH₂Cl₂ gibt man 1.00 g (2.80 mmol) festes 7. Die farblose Reaktionslösung wird ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich der NMR-Parameter mit authentischen Substanzproben lassen sich (Dichlormethyl)triphenylphosphonium-chlorid (9) (CH₂Cl₂: δ = 30.8 ppm (s, P)) und 12 identifizieren.

Experimentelle Überprüfung der Teilgleichungen (2c)–(2e): Unter Eiskühlung tropft man zu einer Lösung von 38.1 g (100 mmol) 9 in 150 ml CH₂Cl₂ langsam 20.0 g (100 mmol) Ph₂CH₃P in 25 ml CH₂Cl₂. Anschließend wird noch 20 min gerührt und wie zur Isolierung von 12 aufgearbeitet. Ausb. 16.3 g (69%).

12 nach Gl. (3): Zu 13.5 g (50 mmol) 14 in 150 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemp. unter Magnetrührung langsam 12.0 g (55 mmol) Hexachlorethan, gelöst in 50 ml CH₂Cl₂, getropft. Nach 1 h Rückflußkochen wird Ether bis zur Trübung hinzugefügt. Im Verlaufe von 1 h fällt das Phosphoniumsalz 12 fast vollständig aus. Es wird abfiltriert und aus Ether/CH₂Cl₂ umgefällt. Ausb. 4.98 g (85%).

Hydrolyse von 12: Die Lösung von 7.40 g (15.7 mmol) 12 in CH₂Cl₂ wird mit 0.28 ml Wasser versetzt. Man röhrt einige min und engt ein. Bei Zugabe von Ether fällt das Hydrolyseprodukt schwammig aus und muß aus Acetonitril/Ether umkristallisiert werden. Selbst nach Trocknen i. Vak. bei 50°C enthält [*(Diphenylphosphinyl)methyl/methyldiphenylphosphonium-chlorid* (17) nicht entfernbares Wasser. Ausb. 3.50 g, Schmp. 133°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.98 (dd, ²J(PCH) = 14.0, ⁴J(PCPCH) = 1.0 Hz, PCH₃), 5.33 (dd, ²J(PCH) = 17, ²J(PCH) = 12 Hz, CH₂), 7.4–8.3 (m, Ph). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 19.9 (d, ²J(PCP) = 11.3 Hz, PPh₂), 23.1 (d, ²J(PCP) s. o., P(O)Ph₂).

Phenyldipropyl/[triphenylphosphoranylidene)methyl]phosphonium-chlorid (15): Zu einer Lösung von 6.4 g (15 mmol) 1 in 100 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam 6.0 g (30 mmol) Phenylpropylphosphan. Nach 3 h gibt man 3 g 1,2-Epoxybutan (Überschuß) zu, versetzt bis zur leichten Trübung und röhrt 10 min nach. Das ausfallende Phosphoniumsalz 10 wird abfiltriert und die Lösung einige Stunden bei -18°C gehalten. 15 kristallisiert leicht gelb gefärbt aus und kann durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Ether gereinigt werden. Ausb. 3.25 g (43%), Schmp. 204–206°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70–2.30 (m, nPr), 7.40–8.00 (m, Ph). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 17.7 (d, ²J(PCP) = 22.5 Hz, PPh(nPr)₂), 23.3 (d, ²J(PCP) s. o., PPh₃).

[C₃₁H₃₅P₂]Cl (504.4) Ber. C 73.74 H 6.94 Cl 7.04 P 12.29

Gef. C 73.48 H 7.02 Cl 6.99 P 12.24

Literatur

- ¹⁾ 11. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 10. Mitteil.: *R. Appel und H. F. Schöler*, Chem. Ber. **111**, 2056 (1978).
- ²⁾ *R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler und H. Veltmann*, Chem. Ber. **109**, 58 (1976).
- ³⁾ *R. Appel und W. Morbach*, Synthesis **1977**, 699.
- ⁴⁾ *R. Appel und H. D. Wihler*, Chem. Ber. **111**, 0000 (1978).
- ⁵⁾ *R. Appel und G. Erbelding*, in Vorbereitung.
- ⁶⁾ *L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano*, Chem. Ber. **94**, 2122 (1962).
- ⁷⁾ *R. Appel, F. Knoll und H. D. Wihler*, Angew. Chem. **89**, 415 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 402 (1977).
- ⁸⁾ *J. K. Ruff*, Inorg. Chem. **2**, 813 (1963).
- ⁹⁾ *J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel*, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).
- ¹⁰⁾ *W. C. Davies, P. L. Pearse und W. J. Jones*, J. Chem. Soc. **1929**, 1262.
- ¹¹⁾ *B. E. Cooper und W. J. Owen*, J. Organomet. Chem. **21**, 329 (1970), bzw. analog *R. Appel und K. Geisler*, ebenda **112**, 61 (1976).
- ¹²⁾ *R. Appel und H. F. Schöler*, Chem. Ber. **110**, 2382 (1977).
- ¹³⁾ *R. Appel und H. Veltmann*, Tetrahedron Lett. **1977**, 399
- ¹⁴⁾ *W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. A. Craig*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1864 (1955).

[151/78]