

***P*-Chlor-alkylidenphosphorane und (α -Chloralkyl)phosphane, durch 1,2-Chlorverschiebung ineinander überföhrbare Strukturisomere¹⁾**

Rolf Appel*, Manfred Huppertz und Axel Westerhaus

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

Eingegangen am 6. April 1982

P-Chlor-alkylidenphosphorane (**2**, **7**) und (α -Chloralkyl)phosphane (**3**, **6**) sind durch intramolekulare 1,2($C \rightleftharpoons P$)-Chlorverschiebung ineinander überföhrbare Strukturisomere. Der Konstitutionswechsel hängt von induktiven und mesomeren Effekten der Substituenten am Phosphor und Kohlenstoff ab.

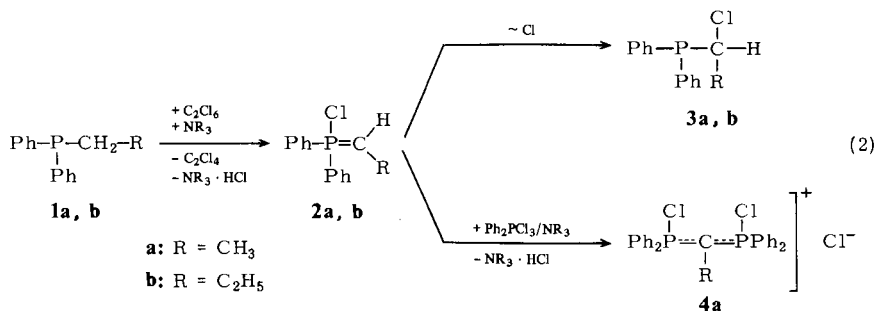
***P*-Chloro-alkylidenephosphoranes and (α -Chloroalkyl)phosphanes, Interchangeable Constitutional Isomers by 1,2($C \rightleftharpoons P$) Chlorine Shift¹⁾**

P-Chloro-alkylidenephosphoranes (**2**, **7**) and (α -chloroalkyl)phosphanes (**3**, **6**) are interchangeable constitutional isomers by intramolecular 1,2($C \rightleftharpoons P$) chlorine shift. The change of the constitution depends on the inductive and mesomeric effects of the substituents at phosphorus and carbon.

P-Chlor-alkylidenphosphorane und (α -Chloralkyl)phosphane sind durch intramolekulare 1,2($C \rightleftharpoons P$)-Chlorverschiebung ineinander überföhrbare Strukturisomere (Gl. 1).



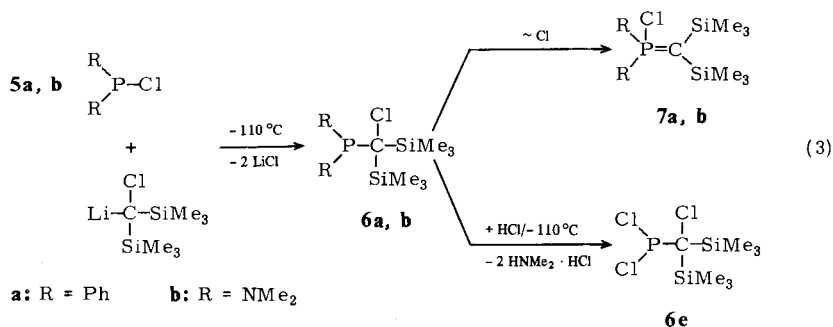
Die Umlagerung eines *P*-Chlor-alkylidenphosphorans in ein (α -Chloralkyl)phosphan wurde bei der Umsetzung von Alkyl-diphenylphosphanen **1a**, **b** mit Hexachlorethan unter Zusatz von tertiären Aminen beobachtet (Gl. 2)²⁾.



Die zunächst entstehenden *P*-Chlor-alkylidenphosphorane **2a**, **b**, welche durch eine Abfangreaktion mit Trichlordiphenylphosphoran zu **4a** nachgewiesen werden können,

lagern sich spontan unter Valenzerniedrigung am Phosphor in die (α -Chloralkyl)phosphane **3a,b** um.

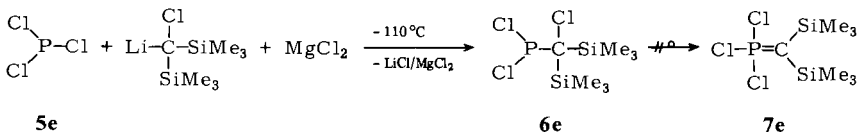
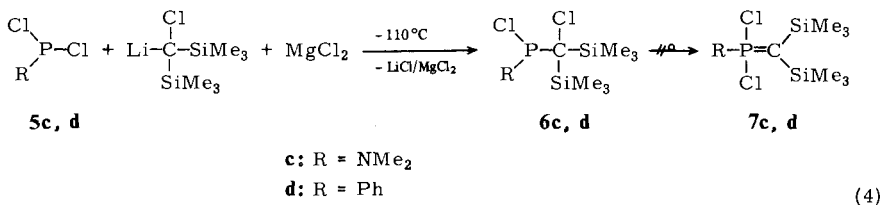
Der umgekehrte Fall, die Überführung eines (α -Chloralkyl)phosphans in ein *P*-Chlor-alkylidenphosphoran, wurde jetzt bei der Reaktion der Chlorphosphane **5a,b** mit Lithium-chlorbis(trimethylsilyl)methanid festgestellt.



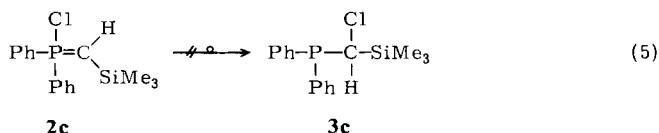
Die bei -110°C erzeugten (α -Chloralkyl)phosphane **6a,b** liegen als solche nur bis -100°C vor, wie die Reaktion von **6b** mit HCl zu **6e** beweist. Bei Temperaturerhöhung (**6a** bei -30°C , **6b** bei -90°) wandeln sie sich quantitativ in die entsprechenden *P*-Chlor-alkylidenphosphorane **7a,b** um³⁾.

Als Ursache für diesen Konstitutionswechsel ist die unterschiedliche elektronische Wirkung der Substituenten durch induktive und mesomere Effekte sowohl am Phosphor wie am beteiligten Kohlenstoff anzusehen, wie sich durch folgende Experimente belegen läßt.

Wird nämlich bei den (α -Chloralkyl)phosphanen **6a,b** die Ladungsdichte am Phosphor durch sukzessiven Ersatz der Substituenten durch Chloratome ($-I$ -Effekt) erniedrigt, so findet eine Umlagerung zu den strukturisomeren *P*-Chlor-alkylidenphosphoranen **7c,d,e** nicht mehr statt (Gl. 4).

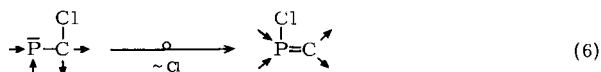


Die Abhängigkeit der Umlagerung von den Substituenten am Kohlenstoff zeigt sich daran, daß in den *P*-Chlor-alkylidenphosphoranen **2a,b** ein Austausch der Alkylreste ($+I$ -Effekt) gegen die Trimethylsilylgruppe ($-M$ -Effekt) zur Ladungsdelokalisierung beiträgt und die Umlagerung von **2c** nicht mehr beobachtet wird⁴⁾.



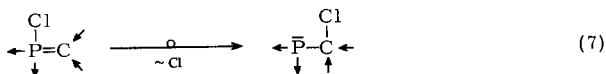
Daraus folgt, daß die bevorzugte Bildung eines der beiden Strukturisomeren durch das Zusammenwirken von induktiven und mesomeren Effekten der Substituenten am Phosphor wie auch am benachbarten Kohlenstoff und der damit an diesen Atomen verbundenen Ladungsdichteänderung gelenkt wird.

Für die Bildung der *P*-Chlor-alkylydenphosphorane ist eine Ladungsdichteerhöhung am Phosphor durch elektronenschiebende Substituenten mit +I- und +M-Charakter oder eine Ladungsdichterniedrigung am Kohlenstoff durch Substituenten mit -I- bzw. -M-Effekt wichtig. Schematisch läßt sich die günstigste Substituentenwirkung für die Bildung der *P*-Chlor-alkylydenphosphorane wie in (6) darstellen.



Dabei ist unerheblich, ob das *P*-Chlor-alkylydenphosphoran direkt durch Halogen-Oxidation aus Phosphanen oder durch Umlagerung aus (α -Chloralkyl)phosphanen erzeugt wird (Gl. 3).

Umgekehrt wird die Bildung von (α -Chloralkyl)phosphanen durch elektronenziehende Substituenten mit -I- und -M-Effekt am Phosphor und durch elektronenschiebende Substituenten mit +I- und +M-Effekt am Kohlenstoff begünstigt.



Auch hier wird unabhängig von der Synthese (siehe Gl. 2 und 4) das (α -Chloralkyl)-phosphan gebildet.

Die durch die 1,2-Chlorverschiebung verursachte Strukturisomerie beruht demnach auf einer intramolekularen Konkurrenzreaktion zweier nucleophiler Zentren um das Halogenatom. Das elektronenziehende Chlor wird dabei immer die Stelle mit der höchsten Elektronendichte bevorzugen, sei es das freie Elektronenpaar am Phosphor oder das ylidische Kohlenstoffatom. Daher muß eine Vorhersage, welches der beiden Strukturisomeren sich bildet, auf einem Vergleich der Ladungsdichte am ylidischen Kohlenstoffatom des *P*-Chlor-alkylydenphosphorans mit der Ladungsdichte am Phosphor des strukturisomeren (α -Chloralkyl)phosphans beruhen. Die bislang bekannten *P*-Chlor-alkylydenphosphorane⁴⁻⁸) und (α -Chloralkyl)phosphane bestätigen diese Betrachtungsweise.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Argon in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Chlor[chlorbis(trimethylsilyl)methyl](dimethylamino)phosphan (6c): Zu 20 g (87 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan in 350 ml THF, 35 ml Ether und 35 ml *n*-Pentan werden bei -110°C (Ethanol-slush-Bad) 54 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Anschließend wird 3 h gerührt. Dann gibt man eine Aufschlämmung von 16.6 g wasserfreiem $\text{MgCl}_2^*)$ (170 mmol) in Ether zu und läßt weitere 6 h bei -110°C rühren. In diese Suspension werden dann schnell 12.5 g Dichlor(dimethylamino)phosphan in 20 ml Ether getropft. Über Nacht läßt man auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den

Tab. 1. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **6a–e** und **7b**^{a)}

	Solvens	SiMe_3	^1H Ph	NMe_2
6a ^{b)}	$[\text{D}_8]\text{THF}$	—	—	—
6b ^{b)}	$[\text{D}_8]\text{THF}$	—	—	—
6c	CDCl_3	+0.28 (1)	—	+2.67 (13.5)
6d	CDCl_3	+0.05 (2) +0.2 (1)	+7.3 –8.1	—
6e	CDCl_3	+0.36 (1)	—	—
7b	CDCl_3	+0.1	—	+4.31 (12)

	P–CCl	P=C	$^{13}\text{C}^c)$ SiMe_3	Ph	NMe_2	$^{31}\text{P}^c)$
6a ^{b)}	—	—	—	—	—	–10.6
6b ^{b)}	—	—	—	—	—	+86.1
6c	+56.0 (88.2)	—	+0.65 (5.8) +1.15 (1.15)	—	+42.36 (16.9)	+145.2
6d	+52.17 (79.1)	—	+0.4 (6.6) +1.16 (4.4)	+137.17 (41.02) +133.41 (27.83) +127.97 (8.78) +131.21 (1.46)	—	+93.9
6e	+55.89 (92.2)	—	+1.09 (4.9)	—	—	+180.6
7b	—	+18.17 (122.1)	+4.46 (5.7)	—	+38.46 (3.7)	+65.5

^{a)} δ -Werte, für Tieffeldverschiebungen gelten positive Vorzeichen, Betrag der Phosphor-Kopplung J (Hz) in Klammern. Standard TMS int. bzw. H_3PO_4 ext. – ^{b)} Tieftemperaturmessung bei -90°C . – ^{c)} Solvens wie bei den ^1H -NMR-Messungen.

^{*}) Für das Gelingen der Reaktion muß MgCl_2 durch Einwirkung von HCl auf Mg in Ether hergestellt werden.

Rückstand mit wenig *n*-Pentan. Vom ausgefallenen LiCl bzw. MgCl₂ wird abfiltriert, das Filtrat erneut eingengt und fraktioniert destilliert. Sdp. 64 °C/0.0001 Torr, Ausb. 17.9 g (68%).

C₉H₂₄Cl₂NPSi₂ (304.3) Ber. C 35.51 H 7.94 Cl 23.29 N 4.60 P 10.17 Si 18.45

Gef. C 35.52 H 7.93 Cl 23.55 N 4.69 P 10.23 Si 18.40

Chlor[chlorbis(trimethylsilyl)methyl]phenylphosphan (6d): Zu 10 g Dichlorbis(trimethylsilyl)methan (43 mmol) in 150 ml THF, 15 ml Ether und 15 ml *n*-Pentan werden bei –110 °C (Ethanol-slush-Bad) 27 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Anschließend wird 3 h gerührt. Dann werden 7.8 g Dichlorphenylphosphan (43 mmol) unter starkem Rühren schnell zuge tropft. Über Nacht läßt man auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den Rückstand mit wenig *n*-Pentan. Vom ausgefallenen LiCl wird abfiltriert und das Filtrat erneut im Ölpumpenvak. eingengt, wobei das Produkt ³¹P-NMR-spektrometrisch sauber anfällt.

Dichlor[chlorbis(trimethylsilyl)methyl]phosphan (6e): In eine Lösung von 10 g Chlor[chlorbis(trimethylsilyl)methyl](dimethylamino)phosphan (32 mmol) in 200 ml *n*-Pentan wird unter Eiskühlung solange HCl eingeleitet, bis sich der gebildete Niederschlag aus Dimethylaminhydrochlorid wieder aufzulösen beginnt. Dann entfernt man 1/3 des Lösungsmittels i. Vak., filtriert und engt das Filtrat bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird im Hg-Diffusionsvak. sublimiert. Ausb. 8.2 g (87%). Sublimationstemperatur 40 °C/0.0001 Torr, Schmp. 91 °C.

C₇H₁₈Cl₃PSi₂ (295.7) Ber. C 28.42 H 6.13 Cl 35.96 P 10.47 Si 18.99

Gef. C 28.89 H 6.26 Cl 35.60 P 10.53 Si 18.90

[Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorbis(dimethylamino)phosphoran (7b): Zu 25 g Dichlorbis(trimethylsilyl)methan (109 mmol) in 200 ml THF, 20 ml Ether und 20 ml *n*-Pentan werden bei –110 °C (Ethanol-slush-Bad) 68 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nach 3 h Rühren werden langsam bei –110 °C 16.7 g Chlorbis(dimethylamino)phosphan (109 mmol) zuge tropft. Über Nacht läßt man auf Raumtemp. kommen, engt die Lösung i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit wenig *n*-Pentan. Vom ausgefallenen LiCl wird abfiltriert, das Filtrat erneut eingengt und anschließend über eine luftgekühlte Brücke destilliert. Ausb. 17.2 g (64%), Sdp. 98 °C/0.3 Torr.

C₁₁H₃₀ClN₂PSi₂ (312.9) Ber. C 42.21 H 9.66 Cl 11.32 N 8.95 P 9.89 Si 17.94

Gef. C 42.09 H 9.49 Cl 11.33 N 9.00 P 10.2 Si 17.40

¹⁾ 31. Mittell. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 30. Mittell.: R. Appel und W. Paulen, Chem. Ber. **116**, 109 (1983), vorstehend; zugleich 16. Mittell. über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen.

²⁾ R. Appel und M. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 7 (1979).

³⁾ R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, Angew. Chem. **94**, 76 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 80 (1982).

⁴⁾ R. Appel und H. F. Schöler, Chem. Ber. **112**, 1068 (1979).

⁵⁾ O. I. Kolodyazhnyi, Zh. Obshch. Khim. **47**, 2159 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 121297c (1978)].

⁶⁾ O. I. Kolodyazhnyi und V. P. Kukhar, Zh. Org. Khim. **14**, 1340 (1978) [Chem. Abstr. **89**, 129591k (1978)].

⁷⁾ O. I. Kolodyazhnyi, Tetrahedron Lett. **21**, 3983 (1980).

⁸⁾ Siehe Lit. ¹⁾.