

# *P*-Chlor-alkylidenphosphorane und ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphane, durch 1,2-Chlorverschiebung ineinander überführbare Strukturisomere<sup>1)</sup>

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

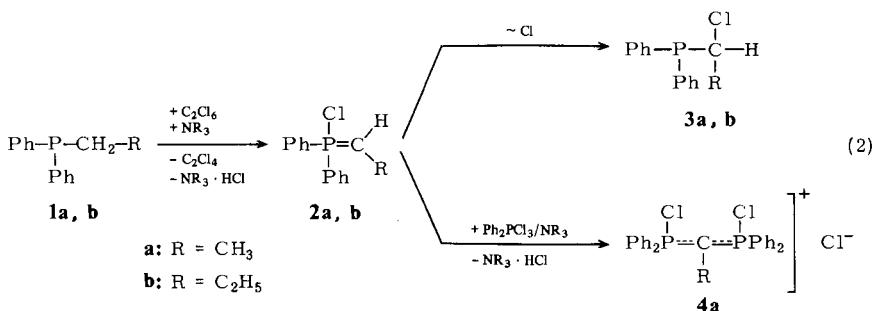
***P*-Chloro-alkylidenephosphoranes and ( $\alpha$ -Chloroalkyl)phosphanes, Interchangeable Constitutional Isomers by 1,2( $C \rightleftharpoons P$ ) Chlorine Shift<sup>1)</sup>**

*P*-Chloro-alkylidenephosphoranes (2, 7) and ( $\alpha$ -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 ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphane sind durch intramolekulare 1,2( $C \rightleftharpoons P$ )-Chlorverschiebung ineinander überführbare Strukturisomere (Gl. 1).



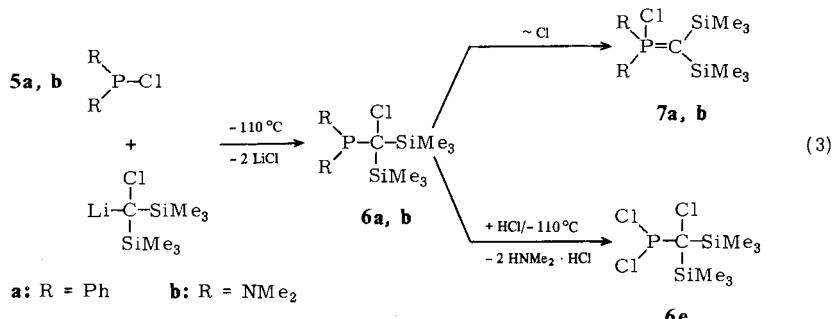
Die Umlagerung eines *P*-Chlor-alkylidenphosphorans in ein ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphoran wurde bei der Umsetzung von Alkyl-diphenylphosphanen **1a, b** mit Hexachlorethan unter Zusatz von tertiären Aminen beobachtet (Gl. 2)<sup>2)</sup>.



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 ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphane **3a, b** um.

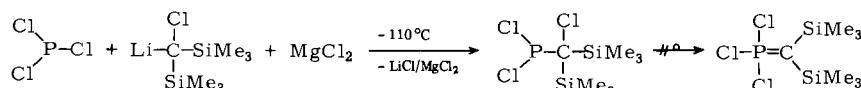
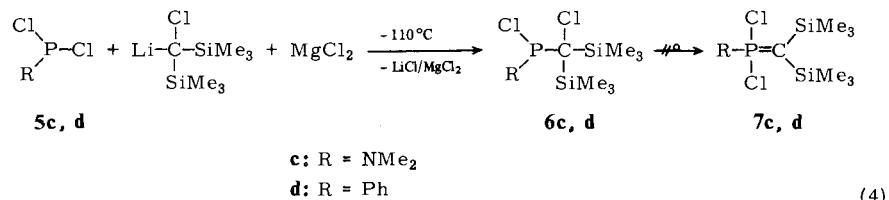
Der umgekehrte Fall, die Überführung eines ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphans in ein *P*-Chlor-alkylidenphosphoran, wurde jetzt bei der Reaktion der Chlorphosphane **5a, b** mit Lithium-chlorbis(trimethylsilyl)methanid festgestellt.



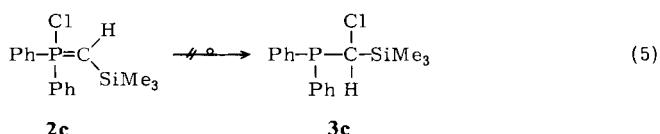
Die bei  $-110^{\circ}\text{C}$  erzeugten ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphane **6a, b** liegen als solche nur bis  $-100^{\circ}\text{C}$  vor, wie die Reaktion von **6b** mit HCl zu **6e** beweist. Bei Temperaturerhöhung (**6a** bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , **6b** bei  $-90^{\circ}$ ) wandeln sie sich quantitativ in die entsprechenden *P*-Chlor-alkylidenphosphorane **7a, b** um<sup>3)</sup>.

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 ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphananen **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-alkylidenphosphorane **7c, d, e** nicht mehr statt (Gl. 4).

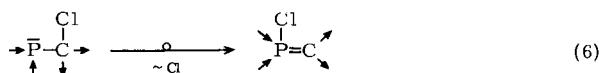


Die Abhängigkeit der Umlagerung von den Substituenten am Kohlenstoff zeigt sich daran, daß in den *P*-Chlor-alkylidenphosphorane **2a, b** ein Austausch der Alkylreste ( $+I$ -Effekt) gegen die Trimethylsilylgruppe ( $-M$ -Effekt) zur Ladungsdelokalisierung beiträgt und die Umlagerung von **2c** nicht mehr beobachtet wird<sup>4)</sup>.



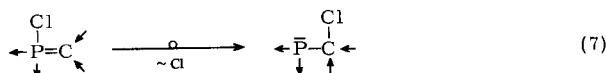
Daraus folgt, daß die bevorzugte Bildung eines der beiden Strukturisomeren durch das Zusammenwirken von induktiven und mesomeren Effekten der Substituenten am Phosphor wie auch am benachbarten Kohlenstoff und der damit an diesen Atomen verbundenen Ladungsdichteänderung gelenkt wird.

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



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

Umgekehrt wird die Bildung von ( $\alpha$ -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 ( $\alpha$ -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-alkylidenphosphorans mit der Ladungsdichte am Phosphor des strukturisomeren ( $\alpha$ -Chloralkyl)phosphans beruhen. Die bislang bekannten *P*-Chlor-alkylidenphosphorane<sup>4-8</sup> und ( $\alpha$ -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)phosphoran (6c):* Zu 20 g (87 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan in 350 ml THF, 35 ml Ether und 35 ml *n*-Pantan werden bei  $-110^{\circ}\text{C}$  (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 Aufschämmung von 16.6 g wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$ <sup>a)</sup> (170 mmol) in Ether zu und lässt weitere 6 h bei  $-110^{\circ}\text{C}$  röhren. In diese Suspension werden dann schnell 12.5 g Dichlor(dimethylamino)phosphoran in 20 ml Ether getropft. Über Nacht lässt man auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den

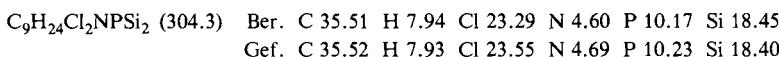
Tab. 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - und  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Daten von **6a – e** und **7b**<sup>a)</sup>

	Solvans	$\text{SiMe}_3$	$^1\text{H}$			
			Ph	NMe <sub>2</sub>		
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	[D <sub>8</sub> ]THF	–	–	–		
<b>6b</b> <sup>b)</sup>	[D <sub>8</sub> ]THF	–	–	–		
<b>6c</b>	CDCl <sub>3</sub>	+0.28 (1)	–	+2.67 (13.5)		
<b>6d</b>	CDCl <sub>3</sub>	+0.05 (2) +0.2 (1)	+7.3 –8.1	–	–	
<b>6e</b>	CDCl <sub>3</sub>	+0.36 (1)	–	–		
<b>7b</b>	CDCl <sub>3</sub>	+0.1	–	+4.31 (12)		
		$^{13}\text{C}^c)$	$^3\text{P}^c)$			
P – CCl	P = C	SiMe <sub>3</sub>	Ph	NMe <sub>2</sub>		
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	–	–	–	–	–10.6	
<b>6b</b> <sup>b)</sup>	–	–	–	–	+86.1	
<b>6c</b>	+56.0 (88.2)	–	+0.65 (5.8) +1.15 (1.15)	–	+42.36 (16.9)	+145.2
<b>6d</b>	+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
<b>6e</b>	+55.89 (92.2)	–	+1.09 (4.9)	–	–	+180.6
<b>7b</b>	–	+18.17 (122.1)	+4.46 (5.7)	–	+38.46 (3.7)	+65.5

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte, für Tieffeldverschiebungen gelten positive Vorzeichen, Betrag der Phosphor-Kopplung  $J$  (Hz) in Klammern. Standard TMS int. bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. – <sup>b)</sup> Tieftemperaturmessung bei  $-90^{\circ}\text{C}$ . – <sup>c)</sup> Solvens wie bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen.

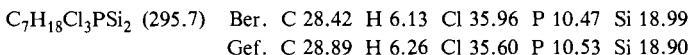
\* Für das Gelingen der Reaktion muß MgCl<sub>2</sub> durch Einwirkung von HCl auf Mg in Ether hergestellt werden.

Rückstand mit wenig *n*-Pantan. Vom ausgefallenen LiCl bzw. MgCl<sub>2</sub> wird abfiltriert, das Filtrat erneut eingeengt und fraktioniert destilliert. Sdp. 64°C/0.0001 Torr, Ausb. 17.9 g (68%).

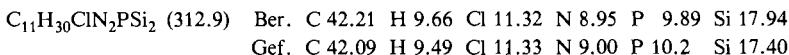


**Chlor[chlorbis(trimethylsilyl)methyl]phenylphosphan (6d):** Zu 10 g Dichlorbis(trimethylsilyl)methan (43 mmol) in 150 ml THF, 15 ml Ether und 15 ml *n*-Pantan werden bei -110°C (Ethanol-slush-Bad) 27 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Anschließend wird 3 h gerührt. Dann werden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



**[Bis(trimethylsilyl)methylene]chlorbis(dimethylamino)phosphoran (7b):** Zu 25 g Dichlorbis(trimethylsilyl)methan (109 mmol) in 200 ml THF, 20 ml Ether und 20 ml *n*-Pantan 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) zugetropft. Über Nacht lässt man auf Raumtemp. kommen, engt die Lösung i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit wenig *n*-Pantan. Vom ausgefallenen LiCl wird abfiltriert, das Filtrat erneut eingeengt und anschließend über eine luftgekühlte Brücke destilliert. Ausb. 17.2 g (64%), Sdp. 98°C/0.3 Torr.



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

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

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

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

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

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

<sup>7)</sup> O. I. Kolodyazhnyi, Tetrahedron Lett. **21**, 3983 (1980).

<sup>8)</sup> Siehe Lit.<sup>1)</sup>.

[104/82]