

This article was downloaded by:

On: 30 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>

FUNKTIONELLE TRIMETHYLPHOSPHINDERIVATE 16. Über die Reaktion von Tertiären Phosphinen mit Methylendihalogeniden¹

Hans H. Karsch^a

^a Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr 4, Garching

To cite this Article Karsch, Hans H.(1982) 'FUNKTIONELLE TRIMETHYLPHOSPHINDERIVATE 16. Über die Reaktion von Tertiären Phosphinen mit Methylendihalogeniden"', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 2, 217 – 225

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077450

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077450>

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.

FUNKTIONELLE TRIMETHYLPHOSPHINDERIVATE

16. Über die Reaktion von Tertiären Phosphinen mit Methylenhalogeniden¹

HANS H. KARSCH

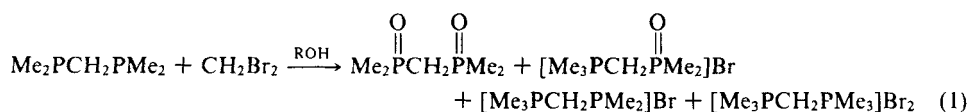
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching*

(Received August 4, 1981; in final form September 21, 1981)

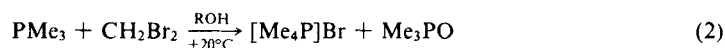
The reaction of PMe_3 with CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) has been examined. In alcohol (ROH), $[\text{Me}_4\text{P}]\text{X}$, Me_3PO and RX (from $[\text{Me}_3\text{POR}]\text{X}$ as an isolable intermediate) are formed. The first reaction step produces $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{X}]\text{X}$, which may be isolated in the absence of alcohol and for $\text{X} = \text{Cl}$ only. For $\text{X} = \text{Br}$ (in benzene solution), also an ylidic salt is obtained ($[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{X}$), which confirms the suggestion of an ylidic intermediate (Me_3PCH_2) in the above reaction.

Die Reaktion von PMe_3 mit CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde untersucht. In Alkohol (ROH) werden $[\text{Me}_4\text{P}]\text{X}$, Me_3PO und RX (aus $[\text{Me}_3\text{POR}]\text{X}$ als isolierbare Zwischenstufe) gebildet. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt Quaternierung von PMe_3 zu $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{X}]\text{X}$, welches nur in Abwesenheit von Alkohol und mit $\text{X} = \text{Cl}$ isolierbar ist. Mit $\text{X} = \text{Br}$ (in Benzol) wird auch ein ylidisches Salz, $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{X}$ erhalten, was die Annahme einer ylidischen Zwischenstufe in obiger Reaktion stützt.

Viele Reaktionen mit tertiären Alkylphosphinen und deren Metallkomplexen werden in Methylenchlorid durchgeführt. Ob und wie diese beiden Komponenten aber selbst miteinander reagieren, wurde dabei u.W. nie berücksichtigt.² Dagegen ist die Reaktion von tertiären Phosphinen mit CCl_4 gut untersucht.⁴ Auf die Problematik aufmerksam wurden wir durch den Verlauf der bereits früher mitgeteilten Reaktion (Gl. 1).⁵

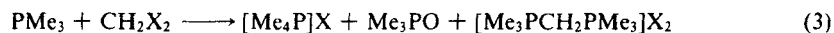


Dieses überraschende Ergebnis konnten wir mit PMe_3 bestätigen (Gl. 2).⁵



Auch für weitere Untersuchungen haben wir PMe_3 als "Modellphosphin" gewählt.

Wird die Reaktion nicht in Alkohol ausgeführt, sondern erst nach Beendigung der Reaktion mit Alkohol aufgearbeitet, findet man Produkte gem. Gl. 3.



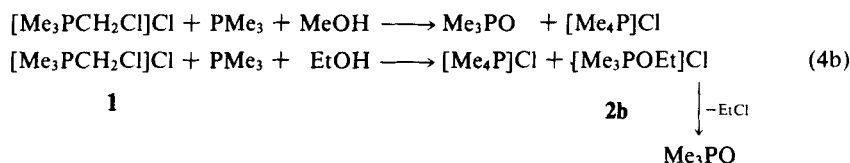
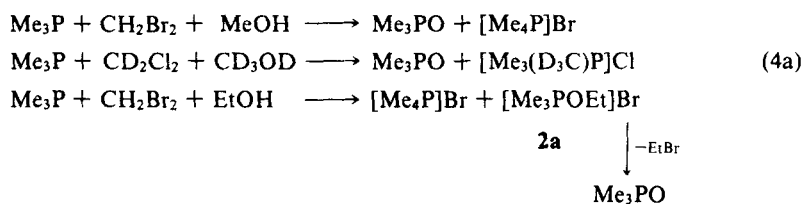
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$: Bombenrohr, $+90^\circ\text{C}$

$\text{X} = \text{Br}$: Ether, $+35^\circ\text{C}$ ³

DAS SYSTEM $\text{PM}_{\text{E}_3}/\text{CH}_2\text{X}_2/\text{ROH}$

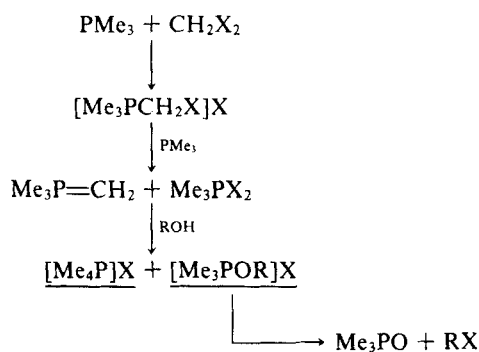
Als erste Zwischenstufe der Reaktion kann $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{X}]\text{X}$ vermutet werden. Ein "Addukt" $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist in der Literatur gelegentlich, vor allem in Zusammenhang mit der Zersetzung von PM_{E_3} -Komplexen in CH_2Cl_2 -Lösung, postuliert,⁶ u. W. ist $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ **1**, dabei jedoch nie wirklich nachgewiesen (d.h. näher charakterisiert) worden. Wir haben kürzlich über die unabhängige Darstellung von **1** berichtet.¹ Durch die Einbeziehung von **1** und auch von CD_3OD und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Lösungsmittel werden detaillierte Schlußfolgerungen über den Ablauf möglich.

Die Reaktionen sind in Gln. 4a und 4b zusammengefaßt.



Die Tetramethylphosphosphoniumsalze kristallisieren aus Methanol als Solvate.

Der gleichartige Verlauf von (4a) und (4b) zeigt, daß **1** tatsächlich eine (unter diesen Bedingungen weder faßbare noch spektroskopisch nachweisbare) Zwischenstufe der Reaktion darstellt. Der Nachweis und die Isolierung von $[\text{Me}_3\text{POEt}]\text{X}$, **2** sowie $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ geben darüber hinaus den entscheidenden Hinweis auf den Reaktionsverlauf in Alkohol (Schema 1).



SCHEMA 1 Verlauf der Reaktion von PM_{E_3} mit CH_2X_2 in ROH. (Nachgewiesene Spezies sind unterstrichen)

Das Salz **2** hat offensichtlich gegenüber $[\text{Me}_3\text{POMe}]\text{X}$ —dieses war nicht nachzuweisen—eine erhöhte Stabilität. In Lösung zerfällt es langsam irreversibel in Me_3PO und EtX , jedoch ist der Feststoff selbst thermisch recht stabil (**2a** übersteht vierjähriges Lagern bei Raumtemperatur teilweise unzersetzt). Beispiele für stabile Salze dieser Art, die als nicht faßbare Zwischenstufe in der "Arbuzov"-Reaktion eine ent-

scheidende Rolle spielen, sind selten und werden erst in jüngster Zeit intensiver untersucht.⁷ Reaktion (4) stellt einen neuen Weg zu dieser Verbindungsklasse dar. Die Halogenide vereinen dabei sowohl salzartige (entsprechend den vierbindigen Phosphoniumsalzen) als auch kovalente (entsprechend den fünfbindigen Phosphoranen) Eigenschaften^{7,10} und sind deshalb als Grenzfälle zwischen diesen "extremen" Beschreibungen pentavalenter Phosphorverbindungen von hohem Interesse. Mit 2 vergleichbare Alkyl-/Alkoxy-phosphoniumhalogenide wurden bei tiefer Temperatur dargestellt,¹⁰ mit komplexen Anionen sind sie relativ stabil.⁸ Auf Zusatz von Iodid zersetzen sich aber auch diese Salze rasch zu Phosphinoxid und Alkyljodid.⁹ Ebenso kann auch als wohlbekannt gelten, daß die Reaktion von R_3PX_2 mit $\text{R}'\text{OH}$ über eine Zwischenstufe $[\text{R}_3\text{POR}']$ $[\text{X}-\text{HX}]$ zu R_3PO , $\text{R}'\text{X}$ und HX führt.¹¹ Somit bildet die Identifizierung von 2 den entscheidenden Hinweis auf die in Alkohol natürlich nicht isolierbaren Zwischenstufen Me_3PX_2 und Me_3PCH_2 (durch Abfangen von HX) nach Schema 1. (Das Phosphorylid Me_3PCH_2 tritt aber unter diesen Bedingungen sicherlich nie wirklich "frei" auf, denkbar ist ein Reaktionsablauf "im Lösungsmittelkäfig".)

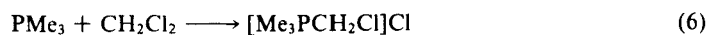
Die unterschiedliche Stabilität der Methoxy- und Ethoxy-trimethylphosphoniumsalze ist auch für eine unterschiedliche Gesamt-stöchiometrie der Reaktion verantwortlich (Gln. 5a und 5b).



Während im ersten Fall (5a) das entstehende MeBr mit PMe_3 weitgehend weiterreagiert, fällt im Fall (5b) das meiste EtBr erst während bzw. nach der Aufarbeitung an und entgeht so einer Folgereaktion.

DAS SYSTEM $\text{PMe}_3/\text{CH}_2\text{X}_2$

Zu klären war weiter, ob 1 sich nicht tatsächlich als Zwischenstufe auch während der Reaktion nachweisen läßt. Dies gelingt in alkoholischen Lösungen nicht. Wir fanden jetzt, daß bei der sehr langsam verlaufenden Reaktion von PMe_3 mit Methylenchlorid unter Normalbedingungen aber tatsächlich 1 in reiner Form erhalten wird (Gl. 6). Es kristallisiert im Verlaufe mehrerer Tage bis Wochen aus der Lösung aus.

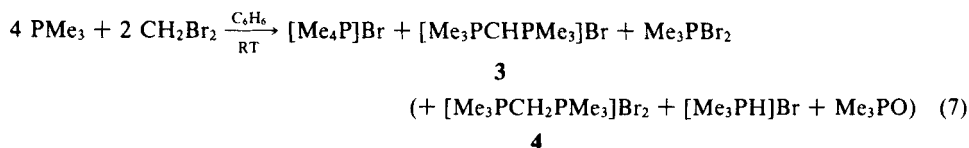


1

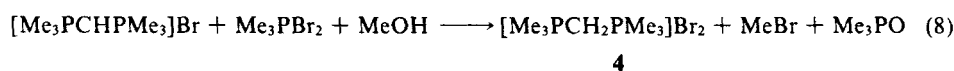
Bei der wesentlich schnelleren Reaktion mit CH_2Br_2 läßt sich eine solche Zwischenstufe nicht nachweisen. Dessen Reaktionsweise kann jedoch die noch offenen Fragen klären, wie z.B. die Frage nach der Herkunft von $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{X}_2$ nach Gl. (3) und den tatsächlichen Nachweis einer ylidischen Zwischenstufe. Dies war wünschenswert, da ihr Auftreten sicherlich das überraschendste Moment in der Reaktionsfolge nach Schema 1 darstellt. (Trialkylmethylenphosphorane werden gewöhnlich nur unter streng aprotischen Bedingungen mit starken Basen gebildet.) Die Bildung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ aus PMe_3 und CH_2X_2 konnte bisher nur am komplexen Metallzentrum beobachtet werden.¹²

Für das schon erwähnte System $\text{R}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ wurde eine ylidische Zwischenstufe aber nachgewiesen.⁴

In Abwesenheit von Alkohol reagiert Trimethylphosphin mit Methylendibromid in Benzol gem. Gl. 7.

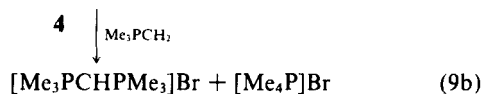


$[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{X}$ -Salze sind bereits früher dargestellt und charakterisiert worden,^{3,13} ihre Identifizierung gelingt deshalb leicht. Es läßt sich damit also tatsächlich eine ylidische Zwischenstufe fassen. Beim Aufarbeiten mit Alkohol—wie z.B. in der Reaktion gemäß Gl. 3—findet aber eine Weiterreaktion (Gl. 8) statt:



4 und Me_3PO werden auch zusammen mit $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Br}$ auf Kosten von 3 und Me_3PBr_2 gebildet, wenn Feuchtigkeit nicht rigoros ausgeschlossen wird.

Für die Bildung von 3 (neben $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$) kann eine Reaktion nach Gln. 9a und 9b verantwortlich gemacht werden, wie unabhängig gezeigt werden kann:



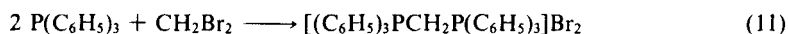
3

Ob 4 in der Reaktion nach Gl. 7 ausschließlich aus einer nicht vollständigen Reaktion nach Gl. 9 oder daneben z.T. aus einer möglichen Reaktion nach Gl. 10 stammt (oder nur durch Feuchtigkeitsspuren—s.o.—gebildet wird), muß zwar offen bleiben, die Bildung von 3 ist aber nur mit einem Ablauf gem. Gl. 9 zu erklären.¹⁴



4

Die Reaktion nach Gl. 10 entspricht der bekannten Umsetzung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit CH_2Br_2 (Gl. 11).¹⁵

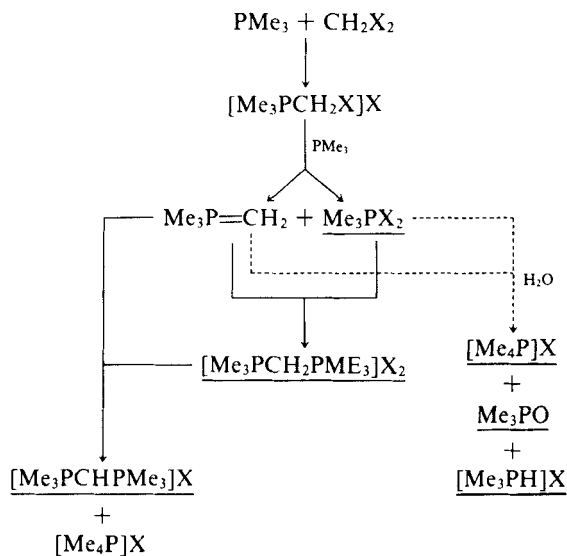


Insgesamt kann man sich den Reaktionsverlauf nach Schema 2 verständlich machen.

Für weitere (denkbare) Zwischenstufen war kein direkter Hinweis zu erhalten. Das Zwischenprodukt $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{Br}$ reagiert mit PMe_3 in Benzol offensichtlich rascher weiter als CH_2Br_2 selbst, denn es läßt sich auch nicht als Reaktionsprodukt nachweisen, wenn noch überschüssiges CH_2Br_2 in der Lösung vorhanden ist.

Die Gründe für den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionen

- $\text{PMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ oder CH_2Br_2 in ROH (Schema 1)
- $\text{PMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter Normalbedingungen (Gl. 6)
- $\text{PMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Bombenrohr (Gl. 3) und
 $\text{PMe}_3 + \text{CH}_2\text{Br}_2$ unter Normalbedingungen (Gln. 3 und 7), (Schema 2)



SCHEMA 2 Reaktion von $\text{PMe}_3 + \text{CH}_2\text{X}_2$ (X = Br) in Benzol (Nachgewiesene Spezies sind unterstrichen)

sind offensichtlich in der erleichterten Mobilisierung des Halogenidions in den Fällen a und c zu suchen, die einen Angriff eines weiteren PMe_3 -Moleküls auf die Zwischenstufe $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{X}]\text{X}$ begünstigt. Damit sind für den Reaktionsverlauf Lösungsmittel, Temperatur (Druck), Feuchtigkeitsgehalt sowie die Natur des Halogenidions (Chlorid oder Bromid) von entscheidender Bedeutung. Die Reaktionsfolge nach Schema 1 und 2 erklärt die gefundenen Produkte auf einfache Weise und weist Parallelen auf zu den Vorstellungen von Appel *et al.* über die Reaktionen von tertiären Phosphinen mit CCl_4 .⁴ Diese Basis kann nun erweitert und die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern weiter verdeutlicht werden.¹⁶

DANK

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeitsoperationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden neben den Elementaranalysen vor allem die NMR-Spektren (^1H : Jeol C-60, FX-60; ^{31}P : Bruker HX-90) der Proben mit denen von (nach Literaturmethoden dargestellten) Vergleichssubstanzen und deren Literaturwerten verglichen (Tabelle I). Zusätzlich wurden Mischungsspektren (Probe/Vergleichssubstanz) aufgenommen. Daneben wurde durch direkten Vergleich der IR-Spektren (Perkin-Elmer 577) mit denen der Vergleichssubstanzen die Identität überprüft.

Die aus alkoholischen Lösungen als Solvate anfallenden Phosphoniumsalze $[\text{R}_4\text{P}]\text{X}$ werden 12 Stunden bei $100^\circ\text{C}/10^{-6}$ Torr getrocknet und anschließend aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf diese gereinigten Substanzen (Tabelle II).

TABELLE I
NMR-Daten der Produkte (Pr), von Vergleichsverbindungen (Vgl)^a und Literaturwerte (Lit)^b

Verbindung	Solvens	Pr	δ CH [ppm], (J(PCH) [Hz])	^1H Vgl	Lit	Pr	δ P [ppm] Vgl	^{31}P Lit
[Me ₃ PH]X ^c	CD ₃ OD	+2.17(14.5)	+2.05(14.8)	+2.30(15.7) ¹⁷	—	-2.2	-2.2	-2.8 ¹⁸
[Me ₄ P]X ^c	CDCl ₃	+3.02(15.0)	+3.05(14.9)	— ^d (14.6) ¹⁹	—	+24.6	+24.9	+25.1 ¹⁸
[Me ₃ PCH ₂ Cl]Cl	CDCl ₃	CH ₃ : +3.15(15.3) CH ₂ : +5.88(7.9)	—	—	—	+33.3 ^e	—	+33.3 ¹
[Me ₃ PCH ₂ PMMe ₃]X ^c	CF ₃ COOD	CH ₃ : +2.70(N = 14.0) ^f CH ₂ : +4.50(17.8)	+2.66(N = 14.1) ^f +4.52(17.9)	+2.58(N = 14.2) ^f +4.32(18.3)	+2.58(N = 14.2) ^f +4.32(18.3)	+27.9	+27.9	+27.7 ^{3,13}
[Me ₃ PCHPMMe ₃]X ^c	CDCl ₃	CH ₃ : +2.58(N = 13.1) ^f CH: +0.95(4.6)	+2.46(N = 13.0) ^f +0.87(4.6)	+2.0(N = 12.8) ^f +0.65(5.0)	+2.0(N = 12.8) ^f +0.65(5.0)	+10.8	+10.9	+10.5 ^{3,13}
Me ₃ PO	CDCl ₃	+2.15(13.2)	+2.07(13.1)	— ^d (13.3) ²⁰	— ^d (13.3) ²⁰	+39.0	+39.8	+36.2 ²¹ /+41 ²⁰
EtBr	CD ₃ OD	+1.88(13.1)	+1.90(13.1)	—	—	+38.2	+38.3	—
	CDCl ₃	CH ₃ : +2.35(7.4) ^g CH ₂ : +4.15(7.4) ^g	—	+1.67(7.35) ²² +3.46(7.35) ^g	—	—	—	—

^a Unabhängig nach Literaturmethoden dargestellt.

^b Die $\delta^1\text{H}$ -Werte sind wegen z.T. verschiedener Lösungsmittel(-konzentrationen) nicht immer vergleichbar.

^c Innerhalb der Meßgenauigkeit waren die Daten der Phosphoniumsalze unabhängig von X (X = Cl, Br, I).

^d sehr unterschiedliche Literaturwerte.

^e In CD₃OD.

^f H₃PP'H₂-Spinsystem, N = Abstand der äußeren Linien.

^g $^3\text{J}(\text{HCCH})$.

TABELLE II

Ansätze und Ausbeuten^a der beschriebenen Reaktionen^b

		PMe_3	CH_2X_2	ROH	$[\text{Me}_4\text{P}]\text{X}$	Me_3PO	$[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{X}_2$
Gl. 3	X = Cl, R = Me	5.0 g	3.1 g	50 ml	1.8 g (22%)	1.3 g (21%)	2.3 g (28%)
Gl. 4a	X = Cl, R = Me	1.5 g	1.9 g	10 ml	1.5 g (59%)	0.6 g (33%)	—
	X = Cl, R = Me	1.5 g	1.9 g ^c	10 ml ^d	1.5 g (59%) ^e	0.6 g (33%)	—
	X = Br, R = Me	1.5 g	3.9 g	10 ml	2.1 g (61%)	0.6 g (33%)	—
	X = Br, R = Et	1.5 g	3.9 g	20 ml	1.5 g (44%)	— ^f	—
Gl. 5a	X = Cl, R = Me	1.5 g	0.85 g	10 ml	1.5 g (59%)	0.6 g (33%)	—
	X = Br, R = Me	1.5 g	1.95 g	10 ml	2.0 g (58%)	0.6 g (33%)	—
Gl. 5b	X = Cl, R = Et	1.5 g	0.85 g	10 ml	1.1 g (43%)	0.8 g (43%)	—
	X = Br, R = Et	1.5 g	1.95 g	10 ml	1.5 g (44%)	0.9 g (49%)	—
Gl. 8	X = Br, R = Me	2.0 g	2.6 g	20 ml	0.6 g (13%)	0.3 g (12%)	1.1 g (13%)

^abezogen auf eingesetztes PMe_3 .^bDa in den Reaktionen nach Gln. 4b und 7 nicht weiter aufgetrennte Gemische anfallen, wurde deren Ausbeute nicht bestimmt. Reaktionen nach Gln. 6 und 9 siehe Text.^c CD_2Cl_2 .^d CD_3OD .^e $[\text{Me}_3\text{P}(\text{CD}_3)]\text{Cl}$.^fprimär Bildung von **2a**, davon (nahezu) rein isoliert: 0.4 g (10%).*Reaktion nach Gl. 3:*

5 g PMe_3 und 3.1 g CH_2Cl_2 werden in geschlossenem Rohr 2 Tage auf 90°C erhitzt. Der entstandene weiße Feststoff wird in warmem Methanol gelöst. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 fällt ein weißer Niederschlag aus, $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{Cl}_2$, 2.3 g (28%) (NMR).

Die Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand bei 50°C/0.1 Torr sublimiert: farblose Kristalle, Me_3PO , 1.3 g (21%), (IR, NMR). Der Sublimationsrückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch als $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$ identifiziert, 1.8 g (22%). Eine entsprechende Reaktionsführung mit CH_2Br_2 führt zu analogen Ergebnissen, ebenso eine Reaktion von PMe_3 und CH_2Br_2 in Ether unter Rückfluß (8 h) (s. auch Lit.³).

Reaktionen nach Gln. 4 und 5:

Äquimolare Mengen (4a) bzw. stöchiometrische Mengen nach (5a), (5b) an PMe_3 und CH_2Br_2 (bzw. CH_2Cl_2 o. CD_2Cl_2) werden in wenig Alkohol 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen.

Aus CH_3OH (CD_3OD) wachsen große Kristalle, die sich als $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$, $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ bzw. als $[\text{Me}_3\text{P}(\text{CD}_3)]\text{Cl}$ identifizieren lassen (IR, NMR). Die Restlösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand enthält Tetramethylphosphoniumsalz und Me_3PO . Dieses wird absublimiert, der Rückstand wird mit der kristallinen Fraktion vereinigt und wie oben beschrieben gereinigt.

Bei entsprechender Reaktionsführung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Reaktionszeit: 1 Tag)²³ wird $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ erst durch langsames Abkühlen, dann durch Einengen, Zugabe von wenig CH_2Cl_2 und weiterem Abkühlen weitgehend auskristallisiert (das Produkt ist mit etwas **2a** und Me_3PO verunreinigt; beide können durch Erwärmen in CHCl_3 -Lösung und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels sowie Absublimieren des Me_3PO i. Vak. entfernt werden). Die Mutterlauge der $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ -Kristallisation wird i. Vak. zur Trockene gebracht. Mit CH_2Cl_2 wird aus dem Rückstand durch fraktionierte Kristallisation ein farbloser Feststoff isoliert, der nur noch geringe Mengen an $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ sowie etwas Me_3PO als Verunreinigung enthält. Letzteres wird i. Vak. (50°C/10⁻⁴ Torr) entfernt. NMR (CDCl_3 , +25°C, TMS int. bzw. H_3PO_4 ext., δ in ppm, J in Hz):

¹H: $\delta\text{PCH}_3 + 3.23$ d (²J(PCH) = 14.1); $\delta\text{POCH}_2 + 5.23$ "quin" (³J(POCH) = 7.2; ³J(HCCH) = 7.2; $\delta\text{POCCH}_3 + 2.11$ d + t (⁴J(POCCH) = 0.6, ³J(HCCH) = 7.2)

{¹H} – ³¹P: $\delta\text{P} + 94.2$

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BrOP}$ (201.0) Ber. C 29.87 H 7.02 Gef. C 30.08 H 7.18

2a zerfällt in CDCl_3 langsam (schnell beim Erwärmen) in Me_3PO und EtBr, was sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen läßt. Stöchiometrische Ansätze nach Gl. 5 liefern—bei entsprechender Aufarbei-

tung—die berechneten Mengen an Phosphoniumsalz bzw. Me_3PO , im Falle Gl. 5b erst nach längerem Erwärmen der Reaktionslösung (Zersetzung von 2).

Stöchiometrische Ansätze nach Gl. 4b liefern nach 4 Tagen Reaktionszeit und anschließendem Abziehen des Alkohols ROH i. Vak. farblose Festkörper, die nach den NMR-Spektren in CDCl_3 aus 1, Me_3PO und $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) bzw. 1, Me_3PO , $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$ und $[\text{Me}_3\text{POEt}]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) bestehen.

Reaktion nach Gl. 6:

Aus einer Lösung von 1g PMe_3 in 10ml CH_2Cl_2 scheiden sich langsam farblose Kristalle ab. Diese sind reines 1, identisch mit Produkten nach Lit.¹ (NMR, IR). Nach 8 Wochen ($+25^\circ\text{C}$) ist die Umsetzung weitgehend beendet, die Ausbeute nach Entfernen des Lösungsmittels nahezu quantitativ.

Reaktionen nach Glh. 7 und 8:

Aus dem in 14 Tagen aus 2g PMe_3 und 2.6g CH_2Br_2 in (rigoros getrocknetem) Benzol ausfallenden Niederschlag (2.7g)—die Mutterlauge enthält noch unumgesetztes PMe_3 und CH_2Br_2 —werden (kleine Mengen) $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Br}$ und Me_3PO (IR, NMR) absublimiert. Der Sublimationsrückstand wird in CHCl_3 gelöst, wobei Me_3PBr_2 und $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{Br}_2$ —diese werden nach Lösen in CD_3OD bzw. CF_3COOH NMR-spektroskopisch identifiziert (Me_3PBr_2 als Me_3PO)—zurückbleiben. Das CHCl_3 -Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand als $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ und $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{Br}$ (+ wenig Me_3PO) identifiziert (NMR). Der Anteil an Me_3PO , $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Br}$ und $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{Br}_2$ steigt, wenn weniger trockenes Benzol verwendet wird. Ohne Lösungsmittel oder in CH_3CN bzw. Ether konnte $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{Br}$ nicht in allen Fällen nachgewiesen werden, die Ergebnisse hängen offensichtlich stark von Temperatur, Lösungsmittel und Trocknungsgrad (auch von PMe_3 , CH_2Br_2) ab. Ebenso enthält man beim Aufarbeiten mit Methanol als Lösungsmittel nur 4, Me_3PO und $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$ als feste Reaktionsprodukte, die wie bei Reaktion (3) getrennt und nachgewiesen werden (Gl. 8).

Reaktion nach Gl. 9:

0.59 g Me_3PBr_2 in 20 ml THF werden mit 0.5 g Me_3PCH_2 versetzt und 14 Tage gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und leichtflüchtigen Bestandteilen i. Vak. wird in CHCl_3 gelöst. Es verbleibt ein weißer Rückstand (0.6 g): $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{Br}_2$ und Me_3PBr_2 (NMR in CD_3OD bzw. CF_3COOH , Me_3PBr_2 als Me_3PO ; evtl. enthaltenes $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{Br}$ entgeht hier allerdings einer Identifizierung). Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Feststoffgemisch (0.4 g) besteht aus $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Br}$, Me_3PO (durch H_2O -Spuren) und $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{Br}$ (NMR in CDCl_3).

Eine analoge 14-tägige Reaktion von $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{PMe}_3]\text{Br}_2$ in THF mit PMe_3 liefert dagegen nach entsprechender Aufarbeitung kein $[\text{Me}_3\text{PCHPMe}_3]\text{Br}$.

LITERATURNACHWEIS UND FUßNOTEN

15. Mitteilung: H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, im Druck.
2. In einer kürzlich erschienen Dissertation wurden allerdings einige parallel verlaufene Untersuchungen genannt, deren Ergebnisse mit den unseren übereinstimmen.³
3. O. Gasser, Dissertation Techn. Univ. München (1977).
4. a. R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wikler und H. Veltmann, *Chem. Ber.*, **109**, 58 (1976).
b. R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, *Chem. Ber.*, **110**, 2385 (1977).
c. R. Appel und M. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **459**, 7 (1979).
5. H. H. Karsch, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 31 (1979).
6. z.B.: P. F. Maier, A. E. Merbach, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *Inorg. Chem.*, **18**, 610 (1979).
7. Siehe z.B.: I. Granoth und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2711 (1981).
8. L. Nesterov und R. Mutalapova, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 51.
9. K. S. Colle und E. S. Lewis, *J. Org. Chem.*, **43**, 571 (1978).
10. a. A. I. Razumov und N. N. Bankovskaya, *Dokl. Akad. Nauk., USSR*, **116**, 241 (1957), (*Proc. Acad. Sci. USSR*, **1957**, 863).
b. N. N. Bankovskaya und A. I. Razumov, *J. Gen. Chem., USSR*, **34**, 1871 (1964).
11. G. A. Wiley, B. M. Rein und R. L. Herschkovitz, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 2509.

12. a. H-F. Klein und R. Hammer, *Angew. Chem.*, **88**, 61 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 42 (1976).
 b. J. R. Moss und J. C. Spiers, *J. Organomet. Chem.*, **182**, C 20 (1979).
 c. R. Feser und H. Werner, *Angew. Chem.*, **92**, 960 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 940 (1980).
13. a. H. Schmidbaur und O. Gasser und M. S. Hussain, *Chem. Ber.*, **110**, 3501 (1977).
 b. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **101**, 3545 (1968).
14. Eine Deprotonierung nach (9c) scheidet aber aus



15. J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. E. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, *J. Org. Chem.*, **29**, 2427 (1964).
16. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.
17. J. B. Hendrikson, M. L. Maddox, J. J. Sims und H. D. Kaesz, *Tetrahedron*, **20**, 449 (1964).
18. E. F. Mooney, *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Vol. 5B, Academic Press, London, New York, (1973).
19. V. H. Elser und H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 619 (1979).
20. H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, *Chem. Ber.*, **106**, 1251 (1973).
21. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York, Sydney, London (1967).
22. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1971, S. 54.
23. Bei der Aufarbeitung ist Erwärmen der Lösungen zu vermeiden, zweckmäßig wird bei +10°C gearbeitet.