

This article was downloaded by:
On: 29 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>

ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYLSUBSTITUENTEN. IV: VERSUCHE ZUR P-HALOGENIERUNG VON DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN MIT PHOSGEN, BROM UND IOD

Jens R. Goerlich^a, Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Goerlich, Jens R. and Schmutzler, Reinhard(1994) 'ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYLSUBSTITUENTEN. IV: VERSUCHE ZUR P-HALOGENIERUNG VON DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN MIT PHOSGEN, BROM UND IOD', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 88: 1, 241 — 244

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408036927

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408036927>

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.

ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYLSUBSTITUENTEN. IV¹: VERSUCHE ZUR P-HALOGENIERUNG VON DI-1-ADAMANTYLPHOSPHIN MIT PHOSGEN, BROM UND IOD

JENS R. GOERLICH und REINHARD SCHMUTZLER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received January 13, 1994)

The reaction of $(1\text{-Ad})_2\text{PH}$ **1** with $\text{C}(\text{:O})\text{Cl}_2$, Br_2 or I_2 furnished solid products of the type $[(1\text{-Ad})_2\text{P(H)X}]^+[\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$: **2**; Br : **3**; I : **4**). The identity of the iodo compound **4** was confirmed by elemental analysis. While $(1\text{-Ad})_2\text{PCl}$ **5** was isolated as a product of the reaction of the chloro compound **2** with NEt_3 , the corresponding bromo and iodo compounds could not be prepared in a similar fashion. Even prolonged heating of **3** and **4** led only to the formation of mixtures of the phosphonium salts and the monohalophosphines **6** or **7**, which could not be separated from the reaction mixture; thus, **6** and **7** were only detected by NMR spectroscopy and by mass spectrometry.

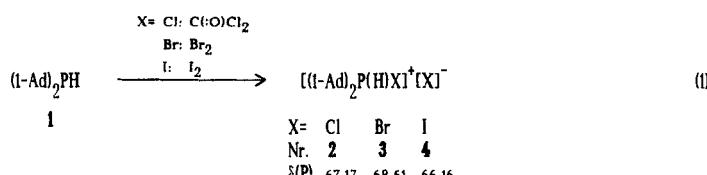
Key words: Di-1-adamantylhalophosphines; NMR.

EINLEITUNG

Durch Umsetzung von Organophosphinen mit elementarem Chlor, Brom, Iod oder $\text{C}(\text{:O})\text{Cl}_2$ lassen sich die P-H-Funktionen in diesen Verbindungen in P-X-Funktionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) umwandeln.^{2–4} Nachdem 1-Adamantyldihalogenphosphine 1-AdPX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nach der oben erwähnten Methode in guten Ausbeuten zugänglich sind,^{5–7} lag es nahe, zu versuchen, auch die Di-1-adamantylhalogenphosphine $(1\text{-Ad})_2\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auf diesem Weg zu synthetisieren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Setzte man Di-1-adamantylphosphin **1** in inerten Lösungsmitteln mit Phosgen, Brom oder Iod um, so kam es spontan zur Bildung von Niederschlägen (**2**: farblos; **3**: hellgelb; **4**: tiefgelb). Die Untersuchung dieser Niederschläge (**2**: $^{31}\text{P-NMR}$; **3**: ^1H -, $^{31}\text{P-NMR}$ IR; **4**: ^1H -, $^{31}\text{P-NMR}$, IR Elementaranalyse) legte nahe, daß es sich dabei um die Halogenwasserstoffaddukte der entsprechenden Di-1-adamantylhalogenphosphine handelt (Gl. 1).

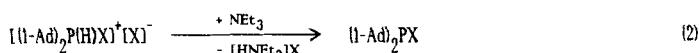


Bei den in Substanz isolierten Verbindungen **3** und **4** handelt es sich um hochschmelzende Feststoffe, wobei die Zusammensetzung von **4** durch Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Wie für ionische Verbindungen zu erwarten, ist ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gering. Überraschend ist, daß es bei thermischer Belastung von **3** und **4** nicht zur Abspaltung von Halogenwasserstoff kommt und daß diese Stoffe unzersetzt schmelzen.

Die $\delta(P)$ -Werte der Verbindungen **2**–**4** liegen innerhalb eines Intervalls von nur 2.5 ppm, offenbar hat die Art der Halogensubstitution am Phosphor kaum eine Auswirkung auf die Lage der Resonanzsignale. Aus den protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren und den 1H -NMR-Spektren von **3** und **4** wurden folgende Werte für $J(PH)$ ermittelt: **3**: 461.03 Hz, **4**: 464.66 Hz. Die Resonanz des PH-Protons ist in den 1H -NMR-Spektren bei 6.34 ppm (**3**) und 6.31 ppm (**4**) zu beobachten.

Die IR-Spektren von **3** und **4** zeigen Banden für die P-H-Schwingung bei 2440 cm^{-1} bzw. 2480 cm^{-1} . Sie liegen damit am oberen Ende des für diese Schwingungsart beschriebenen Frequenzbereichs.¹⁰

Setzte man die Verbindungen **2** bis **4** zum Zweck der Abspaltung von Halogenwasserstoff mit Triethylamin um, so kam es im Fall von **2** zur Bildung des gewünschten Di-1-adamantylchlorphosphins **5**, das in 38%iger Ausbeute isoliert werden konnte, während im Fall von X = Br, I auch bei langem Erhitzen unter Rückfluß in Toluol bzw. Xylol lediglich die Bildung von Gemischen aus Edukt und Di-1-adamantylhalogenphosphin beobachtet wurde (Evidenz: 1H -, ^{31}P -NMR; MS) (Gl. 2). Im Fall von X = Br wurde zudem das Oxidationsprodukt $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{Br}$ **8** ^{31}P -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen. Eine Trennung dieser Gemische gelang nicht.



X =	Cl	Br	I
Edukt:	2	3	4
Produkt:	5	6	7

Die $\delta(P)$ -Werte der Di-1-adamantylhalogenphosphine liegen im erwarteten Bereich, gegenüber denen der analogen 'Butylverbindungen durchweg zu hohem Feld verschoben (Tab. 1). Diese Hochfeldverschiebung nimmt von der Chlor- zur Iodverbindung zu. Massenspektrometrisch ließen sich für die Di-1-adamantylhalogenphosphine **5** bis **7** die Molekülionen beobachten, der Basispeak wird stets durch das 1-Adamantylkation hervorgerufen. Der $\delta(P)$ -Wert von $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{Br}$ **8** weist mit 97.49 ppm, im Vergleich zu dem von $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:O})\text{Cl}$ ¹, eine Tieffeldverschiebung um 11 ppm auf. Gegenteiliges ist für das Verbindungspaar 1-AdP(:O) X_2 (X = Cl, Br) berichtet worden.¹¹ Auch das Molekülion von **8** ließ sich massenspektrometrisch in geringer Intensität nachweisen.

Die spontane Bildung der Phosphoniumsalze **2** bis **4** und deren im Fall der Brom- bzw. Iodverbindung hohe Beständigkeit bei thermischer Belastung, sowie ihre Reaktionsträgheit bei der Umsetzung mit Triethylamin können als Folge der durch den +I-Effekt der 1-Adamantylgruppen erhöhten Lewis-Basizität des Phosphoratoms verstanden werden. Zudem sollte die sterische Abschirmung des Phos-

TAB. I
 $\delta(P)$ -Werte analoger di-1-adamantyl- und di-^tbutyl-
 substituierter Chlor-, Brom- und Iodphosphine

X=	Cl	Br	I
R= 1-Ad	141.06	142.34	107.59
R= ^t Bu	144	150.5	133
$(t\text{Bu})_2\text{PCl}$: Lit. ⁸ , $(t\text{Bu})_2\text{PBr}$: Lit. ⁹ , $(t\text{Bu})_2\text{PI}$: Lit. ⁹			

phoratoms als reaktivem Zentrum durch die voluminösen 1-Adamantylgruppen eine Rolle spielen. Unklar bleibt jedoch, warum im Gegensatz dazu $[(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{H})\text{Me}]^+\text{I}^-$ mit Triethylamin unter Freisetzung von $(1\text{-Ad})_2\text{PMe}$ und deutlicher Wärmeentwicklung reagiert, obwohl die sterische Situation am Phosphoratom ähnlich ist.¹²

EXPERIMENTELLES

Die verwendeten Arbeitsmethoden und -geräte entsprachen den in Lit.¹ genannten. Di-1-adamantylphosphin **1** wurde gemäß Lit.¹² dargestellt. "I. V." bezieht sich auf einen Druck von 0.1 mm Hg. Die IR-Spektren wurden auf einem Beckman IR 4260 Spektrometer an Lösungen in CDCl_3 aufgenommen.

*Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin **1** mit Phosgen (20%ig in Toluol); Darstellung von Di-1-adamantylchlorophosphin **5**.* Einer Lösung von 1.5 g (5 mmol) (1-Ad)₂PH **1** in 40 ml Toluol wurden bei RT 15 g einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol (entsprechend 30.3 mmol $\text{C}(\text{:O})\text{Cl}_2$) zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag (**2**) abschied. Für dieses Addukt wurde ein $\delta(P)$ -Wert von 67.17 ppm ermittelt. Nachdem 5 g (49.5 mmol) Triethylamin zugesetzt worden waren, wurde 4 h auf 60°C und weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert, die überstehende klare Lösung mit einer Spritze abgezogen und von dieser Lösung das Lösungsmittel i. V. entfernt. Der verbliebene farblose Feststoff wurde zweimal mit jeweils 10 ml n-Hexan gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PCl}_3$ 1:1 umkristallisiert. Ausbeute: 0.64 g (38.0%); Fp.: 147–149°C; Lit.¹: 148–150°C.



Ber.: C 71.31 H 8.98

Gef.: C 70.23 H 9.30

Die ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten stimmten mit den in Lit.¹ genannten überein.

*Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin **1** mit elementarem Brom; Versuch der Bromwasserstoff-abspaltung aus **3** unter Bildung von Di-1-adamantylbromophosphin **6**.* Zu einer Lösung von 1.5 g (5 mmol) **1** in 40 ml Toluol wurden bei 0°C 0.8 g (5 mmol) Br_2 in 10 ml Toluol zugetropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel $[(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{H})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ **3**), der ¹H- und ³¹P-NMR- sowie IR-spektroskopisch untersucht wurde. Dem Reaktionsgemisch wurden nun 5 g (49.5 mmol) NEt_3 zugesetzt und das Gemisch 11 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt. Es verblieb ein hellgelber Feststoff, der ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht wurde und sich als Gemisch aus $[(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{H})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ **3**, (1-Ad)₂PBr **6** und (1-Ad)₂P(O)Br **8** erwies. Die Reinigung von (1-Ad)₂PBr **6** gelang weder durch Vakuumsublimation noch durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln.



– ¹H-NMR (CDCl_3): 1.70–2.10 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 6.34 [d, 1 H, ¹J(PH) 461.03, PH]; – ³¹P-NMR (CDCl_3): 68.64 [d, ¹J(PH) 461.1]; – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl_3): 68.61 [s]; – IR (CDCl_3): 2440 cm^{-1} [$\nu(\text{P—H})$].



– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (im Gemisch von **3**, **6** und **8**): 1.62–2.10 [m, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 6.35 [d, $^1\text{J}(\text{PH})$ 461.0, PH (3)]; – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3): 68.63 [s, **3**], 97.49 [s, **8**], 142.34 [s, **6**]; – MS (70 eV) (vom Gemisch von **3**, **6** und **8**): m/z (%) = 396 (<1) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{P}(\text{:O})\text{Br}$] $^+$ **8**, 380 (2) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{PBr}$] $^+$ **6**, 301 (1) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{P}$] $^+$, 245 (3) [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{PBr}$] $^+$, 135 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}$] $^+$.

*Umsetzung von Di-1-adamantylphosphin **1** mit elementarem Iod; Versuch der Iodwasserstoffabspaltung aus **4** unter Bildung von Di-1-adamantyliodphosphin **7**.* Zu einer Suspension von 1.5 g (5 mmol) **1** in 20 ml CCl_4 wurden bei 0°C innerhalb von 2 h 1.27 g (5 mmol) Iod in 75 ml CCl_4 getropft, wobei ein gelber Feststoff ($((1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{H})\text{I})^+[\text{I}]^-$ **4**) ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und i. V. getrocknet. Ausbeute: 2.44 g (87.7%); Fp.: 221°C. Die Charakterisierung von **4** erfolgte ^1H - und ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementaranalyse. Danach wurden 1.64 g (2.9 mmol) **4** in 40 ml Xylool suspendiert, 5 g (49.5 mmol) NEt_3 zugesetzt und das Gemisch 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt und der verbliebene tiefbraune Feststoff (Gemisch aus **4** und $(1\text{-Ad})_2\text{PI}$ **7**) ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Sämtliche Reinigungsversuche (Sublimation, Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln) blieben erfolglos.

4: $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{P}$ (556.24)

Ber.: C 43.19 H 5.62 P 5.57

Gef.: C 43.24 H 5.61 P 5.42

– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.67–2.06 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 6.31 [d, 1 H, $^1\text{J}(\text{PH})$ 464.66, PH]; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 65.91 [d, $^1\text{J}(\text{PH})$ 464.7]; – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3): 66.16 [s]; – IR (CDCl_3): 2480 cm^{-1} [$\nu\text{P—H}$]].

7: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{IP}$ (428.33)

– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (im Gemisch von **4** und **7**): 1.67–2.10 [m, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 6.32 [d, $^1\text{J}(\text{PH})$ 464.64, PH]; – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3): 66.16 [s, **4**], 107.59 [s, **7**]; – MS (70 eV) (vom Gemisch von **4** und **7**): m/z (%) = 428 (4) [M^+] **7**, 301 (1) [$\text{M} - \text{I}^+$], 293 (1) [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$] $^+$, 135 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}$] $^+$.

LITERATUR

1. J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturf.*, **49b**, 000 (1994).
2. E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. Walling), U.S.-Patent 2,437,796 (1948); C. A. **42**, 4199 (1948).
3. E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. Walling), U.S.-Patent 2,437,798 (1948); C. A. **42**, 4199 (1948).
4. M. Fild und R. Schmutzler, in "Organic Phosphorus Compounds", Hrsg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Vol. 4, S. 155 ff.; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
5. R. I. Yurchenko, E. E. Lavrova, O. M. Voitzekhovskaya und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2650 (1984).
6. J. R. Goerlich, J.-V. Weiß, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 222 (1992).
7. J. R. Goerlich und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
8. M. Fild und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc (A)* 2359 (1970).
9. R. Bartsch, M. Hausard und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **111**, 1420 (1978).
10. J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, "Schwingungsspektroskopie", S. 42 ff; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982).
11. H. Duddeck und A. G. Hanna, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 41 (1985).
12. J. R. Goerlich und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **81**, 141 (1993).