

Reaktionen im Zweikomponentensystem Triphenylphosphin/Tetrachlormethan¹⁾

Rolf Appel*, Fritz Knoll, Werner Michel, Wolfgang Morbach,
Horst-Dieter Wihler und Harald Veltmann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

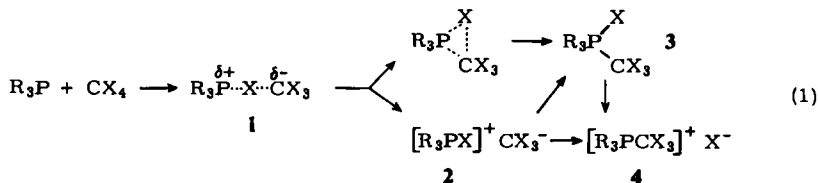
Eingegangen am 5. Mai 1975

Die Umsetzung zwischen Triphenylphosphin und Tetrachlormethan wird erneut studiert und in ihrem Verlauf aufgeklärt. Als erstes isolierbares Zwischenprodukt kann das (Trichlormethyl)phosphoniumchlorid **4** nachgewiesen werden. Es reagiert mit noch nicht umgesetztem Phosphin sehr rasch über die Stufe des in diesem System nur als kurzlebige Zwischenverbindung anzusehenden (Dichlormethylen)phosphorans **5** und des Dichlorphosphorans **6** zum stabilen [Chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (**10**). Die Bedeutung dieses Reaktionsablaufs für die Reaktionen des Zweikomponentensystems mit dritten Komponenten wird diskutiert.

Reactions in the System Triphenylphosphine/Carbon Tetrachloride¹⁾

In a renewed study the course of the reaction between triphenylphosphine and carbon tetrachloride has been elucidated. The first isolable intermediate product shown to exist is the (trichloromethyl)phosphonium chloride **4**. It reacts with remaining phosphine very fast to give *via* the short-lived intermediates (dichloromethylene)phosphorane **5** and dichlorophosphorane **6** the stable [chloro-(triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphonium chloride (**10**). The importance of this reaction course for reactions of this two-component system with a third component is discussed.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten erschienen, in denen über die gemeinsame Verwendung von Phosphinen und Tetrahalomethanen als Chlorierungs-, Dehydratisierungs- und P–N-Verknüpfungsreagenz berichtet wurde^{2,3,4)}. Die erstaunlichen Leistungen dieses Reagenz werden der hohen Reaktivität eines Primärkomplexes aus Phosphin und Tetrahalomethan zugeschrieben, über dessen nähere Natur man aber nur wenig weiß.



¹⁾ 29. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 28. Mitteil.: R. Appel und A. Gilak, Chem. Ber. 108, 2693 (1975).

²⁾ E. Schacht, Kontakte (Merck) 3/74, S. 11, weitere Zusammenfassungen bei ^{3,4)}.

³⁾ H. Teichmann, Z. Chem. 14, 216 (1974).

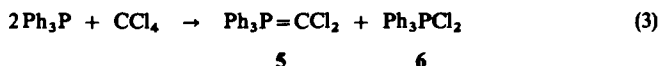
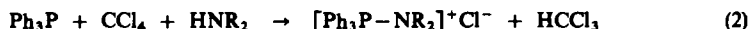
⁴⁾ R. Appel, Angew. Chem., eingereicht.

Nach übereinstimmender Ansicht der meisten Autoren wird diese Komplexbildung durch die Wechselwirkung des Phosphors mit einem Halogenatom eingeleitet. Sie führt über die in Gl. (1) beschriebene Polarisierung – evtl. auch über einen pentavalenten Zwischenzustand – zum heterolytischen Bindungsbruch.

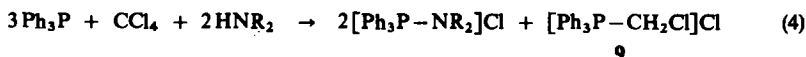
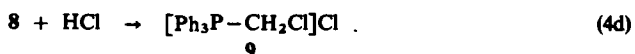
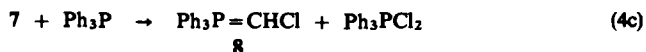
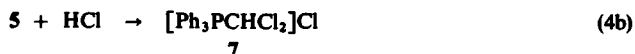
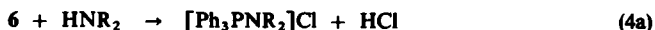
Welche der vorstehend formulierten Übergangszustände oder Zwischenverbindungen das Substrat phosphorylieren, ist im Einzelfall ungeklärt. Diese Frage dürfte auch nicht einheitlich zu beantworten sein und von den Substituenten am Phosphoratom abhängen.

Im Fall des bequem zu handhabenden und darum meistens verwendeten Triphenylphosphins konnte z. B. noch keine der Zwischenverbindungen 1–4 nachgewiesen bzw. isoliert werden. Reaktionen mit diesem Reagenz werden daher uneinheitlich über das Dipolassoziat 1, das Chlorphosphonium-trihalomethanid 2 oder das (Trichlormethyl)phosphoniumchlorid 4 formuliert.

Im Rahmen von Untersuchungen über die P–N-Verknüpfungs-⁵⁾ und der unabhängig auch von *Yamato* und *Sugasawa*^{6, 7)} aufgefundenen Dehydratisierungsreaktion wurden wir aufgrund von quantitativen Chloroformbestimmungen zuerst darauf aufmerksam, daß diese Umsetzungen, die zunächst auch von uns ausschließlich über das Salz 2 formuliert wurden, ihrem Verlauf nach wesentlich komplexer sind⁷⁾. Trotz hoher Ausbeuten an P–N-Verknüpfungs- oder Dehydratisierungsprodukt blieb die Chloroformmenge weit hinter der berechneten zurück, woraus auf einen nur teilweisen Reaktionsverlauf entsprechend Gl. (2) geschlossen wurde. Eine Erklärung für den ohne Chloroform-Bildung verlaufenden Reaktionsablauf bot die zuerst von *Rabinowitz* und *Marcus*⁸⁾ postulierte Reaktion gemäß Gl. (3), bei der (Dichlormethylen)phosphoran 5 und Dichlorphosphoran 6 entstehen.



6 und das Ylid 5 könnten dann in der durch die Gl. (4a–d) beschriebenen Reaktionsfolge zum Aminophosphoniumchlorid und (Chlormethyl)phosphoniumchlorid 9 reagieren, ohne daß hierbei Chloroform freigesetzt wird.



⁵⁾ R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).

⁶⁾ E. Yamato und S. Sugawara, Tetrahedron Lett. 1970, 4383.

⁷⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1030 (1971).

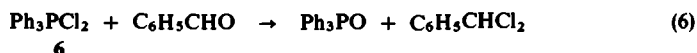
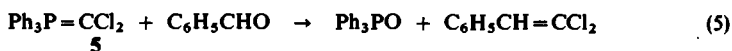
⁸⁾ R. Rabinowitz und R. Marcus, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1312 (1962).

Für die Richtigkeit dieser Hypothese sprachen Blindversuche, bei denen sich mit Dichlorphosphoran die gleichen Reaktionen wie mit dem Reagenz Triphenylphosphin/Tetrachlormethan durchführen ließen, ebenso wie der wiederholte und sichere Nachweis des als Folgeprodukt über die Gl. (4) gebildeten (Chlormethyl)phosphoniumchlorids ^{9,10}.

Weiteren Aufschluß über die tatsächlichen Zwischenprodukte und eine bessere Absicherung des noch sehr hypothetischen Reaktionsablaufs erhofften wir uns von stereochemischen ¹¹ und reaktionskinetischen Untersuchungen ¹². Die hierbei an Dreikomponentensystemen erzielten Ergebnisse ließen sich mit den bisherigen Annahmen zwar gut vereinbaren, eindeutige Schlüsse auf die Existenz der fraglichen Zwischenverbindungen erlaubten sie jedoch nicht. Da sich das Dreikomponentensystem als zu komplex erwies, haben wir erneut das einfachere Zweikomponentensystem Triphenylphosphin/ CCl_4 studiert und nach Beweisen für die Existenz der in Gl. (1) formulierten Zwischenverbindungen gesucht.

Das Zweikomponentensystem Triphenylphosphin/Tetrachlormethan

Erstaunlicherweise sind verschiedene Autoren bei Untersuchungen über die Einwirkung von Triphenylphosphin auf CCl_4 zu recht widersprüchlichen Ergebnissen gekommen. Während *Speziale* und *Ratts* ¹³ auch bei längerer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur keine Reaktion beobachten konnten, fanden *Rabinowitz* und *Marcus* ⁹, daß eine konzentrierte Lösung von Triphenylphosphin in CCl_4 nach 2–3stündigem Erhitzen auf 60°C nach Eingießen in Wasser hauptsächlich Triphenylphosphinoxid liefert. Sie schlossen aus diesem Befund auf eine Umsetzung gemäß Gl. (3). Zum weiteren Beweis führten sie an, daß bei der in Gegenwart von Benzaldehyd durchgeführten Reaktion nach Gl. (3) β,β -Dichlorstyrol, Benzylidendichlorid und Triphenylphosphinoxid entstehen ⁹. Deren Entstehung wird auf eine Wittig-Reaktion des Ylids **5** nach Gl. (5) und Umsetzung des Dichlorphosphorans nach Gl. (6) zurückgeführt ¹⁴.



Den gleichen Schluß zogen *Ramirez*, *Desai* und *McCalvie* ¹⁵ aus der von ihnen studierten Umsetzung von Triphenylphosphin und Tetrabrommethan mit Benzaldehyd, bei der sie die analogen Bromverbindungen erhielten.

Wir haben nun gefunden, daß sorgfältig gereinigtes und scharf getrocknetes Triphenylphosphin und viel überschüssiges Tetrachlormethan bei mehrwöchigem Stehenlassen oder tagelangem Kochen tatsächlich nur sehr langsam miteinander reagieren. In dieser Hinsicht können die Angaben von *Speziale* und *Ratts* ¹³ bestätigt werden. Erst bei Zusatz von allerdings schon sehr geringen Mengen eines polaren Stoffes, wie Wasser, Alkohol,

⁹ R. Appel, K. D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 106, 2093 (1973).

¹⁰ R. Appel, K. D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 106, 3450 (1973).

¹¹ R. Appel und K. Warning, Phosphorus 4, 29 (1974).

¹² R. Appel und K. Warning, Chem. Ber. 108, 1437 (1975).

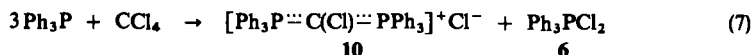
¹³ A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc. 84, 857 (1962).

¹⁴ L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).

¹⁵ F. Ramirez, N. B. Desai und N. McCalvie, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1745 (1962).

Aldehyden, Ketonen oder auch eines inerten polaren Lösungsmittels wie Dichlormethan oder Acetonitril reagieren Phosphin und CCl_4 rasch miteinander. Ist die Phosphin-Konzentration so hoch, daß dieses als Bodenkörper vorliegt, so findet ebenfalls eine schnellere Umsetzung statt.

Während mit den sauerstoffhaltigen Stoffen nach „Anspringen“ der Reaktion sich aber sofort Sekundärreaktionen der Zwischenprodukte der Phosphin/ CCl_4 -Reaktion mit den Substraten anschließen, die die Grundlagen der in der Einleitung erwähnten präparativ genutzten Chlorierungs-, Dehydratisierungs- und P–N-Verknüpfungsreaktionen sind, reagieren Phosphin und CCl_4 in den inerten Lösungsmitteln auch ohne sichtbare Beteiligung der Drittkomponente allein. Bei hoher Phosphin-Konzentration läßt sich neben Dichlorphosphoran aber nicht das nach Gl. (3) zu fordernde (Dichlormethylen)phosphoran, sondern als einziges weiteres Reaktionsprodukt nur das [Chlor(triphenylphosphoranylid)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (10) nachweisen^{15a)}. Nach der quantitativen Auswertung des ^{31}P -NMR-Spektrums reagieren beide Stoffe in einem weiten Konzentrationsbereich stets im Molverhältnis 3 : 1 entsprechend Gl. (7).



In der Abb. ist die Reaktionsdauer dieser Umsetzung bis zum vollständigen Verbrauch des Phosphins in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Acetonitril/Tetrachlormethan-Gemisches dargestellt.

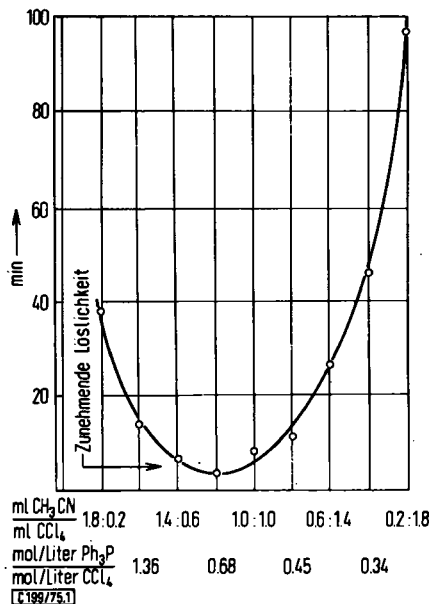


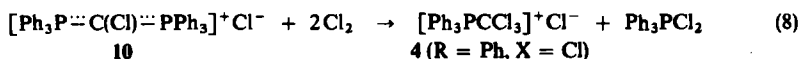
Abbildung: Umsetzung von Triphenylphosphin mit CCl_4 in Gegenwart von Acetonitril

^{15a)}Die analoge Bromverbindung wurde bereits von *F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3539 (1961), durch Reaktion von Carbobis(triphenylphosphoran) mit Br_2 erhalten.

Die Reaktion von jeweils 1.5 g Triphenylphosphin mit CCl_4 in Acetonitril entsprechend dem auf der Abszisse angegebenen Mischungsverhältnis wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen verfolgt. Unter diesen Bedingungen betrug die kürzeste Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung des Phosphins nur 4 min. (Die hohen Konzentrationen waren aus meßtechnischen Gründen erforderlich. Die durch den linken Kurvenast ausgedrückte Verlangsamung der Reaktion wird durch die geringe Löslichkeit des Triphenylphosphins verursacht.)

Obwohl unter den vorstehend genannten Bedingungen im ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale von Triphenylphosphin und den beiden stabilen Endprodukten **6** und **10** zu erkennen sind, müssen intermediär Zwischenprodukte auftreten, deren Konzentration zu gering oder deren Lebensdauer für den Nachweis durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu kurz ist. Das folgt aus der unwahrscheinlich hohen Reaktionsordnung der Umsetzung nach Gl. (7) ebenso wie aus dem Befund, daß das Salz **10** bemerkenswert stabil ist und nicht mehr mit Benzaldehyd reagiert. Zum Beleg haben wir nicht nur das nach Gl. (7) erhaltene Reaktionsgemisch mit Benzaldehyd – hierbei entstand nur Benzylidendichlorid –, sondern in gesonderten Experimenten auch das isolierte reine Salz umgesetzt und dabei keine Reaktion festgestellt. **10** konnte nach Zerstörung des Dichlorphosphorans mit 1,2-Epoxybutan¹⁶⁾ aus dem Rohprodukt in reiner Form isoliert werden. Da andererseits die Befunde von *Rabinowitz* und *Marcus*⁸⁾ über die Bildung von β,β -Dichlorstyrol auch von uns bestätigt wurden, zeigen diese Beobachtungen, daß auf dem Weg zu **6** und **10** reaktivere Verbindungen zwischengeschaltet sind.

Es ist uns jetzt gelungen, als erste der bereits früher postulierten Zwischenverbindungen Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid (**4**, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Cl}$) durch Chlorierung von **10** mit Cl_2 darzustellen und seine Reaktionen zu verfolgen.



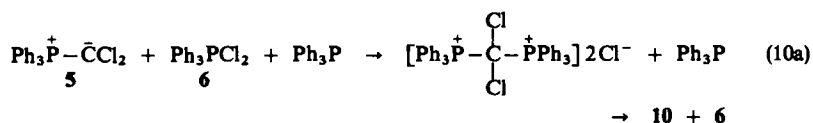
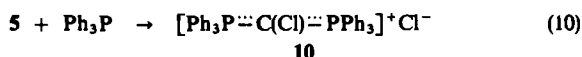
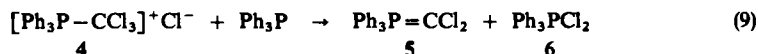
Das nach Zerstörung des Dichlorphosphorans mit 1,2-Epoxybutan zurückbleibende Salz erwies sich in Acetonitril-Lösung als so stabil, daß damit eine Reihe von Versuchen durchgeführt werden konnte. Zunächst haben wir der Lösung Triphenylphosphin zugefügt, worauf das ^{31}P -Signal von **4** augenblicklich verschwand. Dafür tauchten als neue Signale die der Verbindungen **6** und **10** auf. Bei einem weiteren Experiment wurde der Lösung Benzaldehyd zugefügt, worauf im NMR-Spektrum keinerlei Veränderung zu beobachten war. Erst nachdem auch noch Triphenylphosphin hinzugesetzt worden war, verschwand das Signal von **4**, während gleichzeitig das des Triphenylphosphinoxids auftauchte. Außerdem konnten in der Lösung noch β,β -Dichlorstyrol und Benzylidendichlorid nachgewiesen werden. Diese Befunde beweisen zweierlei:

1. Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid kann in Gegenwart von Triphenylphosphin nicht länger existieren, es wird von diesem sehr schnell nach Gl. (9) dechloriert.

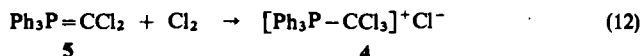
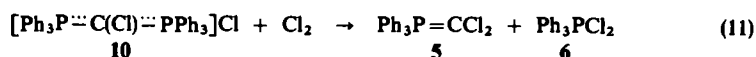
2. Da weder **4** noch **10** mit Benzaldehyd reagieren, muß es sich hierbei um das nach Gl. (9) gebildete (Dichlormethylen)phosphoran handeln. Das Ylid **5** kann nach diesen Ergebnissen im System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ jedoch nur als sehr kurzlebige Zwischenverbindung angesehen werden, die mit Aldehyden und Ketonen in einer Wittig-Reaktion abgefangen werden kann. In Abwesenheit der Carbonylverbindungen reagiert es aber mit weiterem

¹⁶⁾ A. N. Thakore, P. Pope und A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2617.

Phosphin so schnell nach Gl. (10), evtl. auch nach Gl. (10a), zum Salz **10**, daß es sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt.

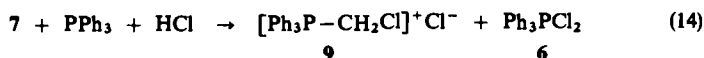
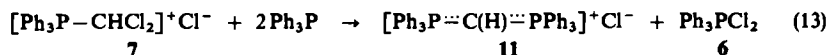


Für die hohe Reaktivität des (Dichlormethylen)phosphorans sprechen auch vergebliche Versuche, es durch Chlorierung von **10** mit 1 mol Cl₂ zu gewinnen:



Bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsablaufs waren schon nach kurzer Zeit neben dem Signal des Salzes **10** nur die der Verbindungen **4** und **6** zu erkennen. Führte man die gleiche Umsetzung in Gegenwart von Benzaldehyd durch, so ließen sich wiederum β,β-Dichlorstyrol, Benzylidendichlorid und Triphenylphosphinoxid nachweisen. Das bedeutet, daß das nach Gl. (11) zunächst gebildete Ylid **5** mit Cl₂ sehr schnell zu **4** weiterreagiert, bevor noch unumgesetztes **10** nach Gl. (11) chlorierend gespalten wird.

Bei Versuchen, das bei der Reaktion von Ph₃P mit CCl₄ intermediär entstehende Ylid **5** durch Hydrochlorierung abzufangen, erhielten wir anstelle des erwarteten (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorids (**7**) das um 1 Chloratom ärmere (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**9**). Experimentell ließ sich zeigen, daß es aus **7** durch Dechlorierung mit Triphenylphosphin in Gegenwart von HCl entsteht. Während **7** mit Triphenylphosphin zum Salz **11** reagiert (Gl. 13), findet die Umsetzung zum (Chlormethyl)phosphoniumchlorid entsprechend Gl. (14) statt, wenn gleichzeitig Chlorwasserstoff zugegen ist.



Das für diese Umsetzung benötigte (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**7**) wurde bei der in Gegenwart von Wasser durchgeführten Umsetzung von Triphenylphosphin und CCl₄ in Benzol erhalten. Hierüber wird ausführlicher an anderer Stelle berichtet ¹⁷⁾.

¹⁷⁾ R. Appel, W. Michel und W. Morbach, in Vorbereitung.

Die hohe Reaktivität des (Trichlormethyl)phosphoniumchlorids gegenüber Triphenylphosphin macht es verständlich, daß 4 bisher noch nicht im System Triphenylphosphin/ CCl_4 beobachtet werden konnte. Aussicht auf seinen direkten Nachweis bei der in Acetonitril sehr rasch ablaufenden Umsetzung bestand daher nur dann, wenn eine verdünnte Lösung und CCl_4 in großem Überschuß angewendet wurde, so daß zum Abbau von 4 kein Triphenylphosphin mehr zur Verfügung stand.

Tatsächlich konnte bei der im Molverhältnis 1 : 10 unter den im exp. Teil näher beschriebenen Bedingungen durchgeführten Umsetzung 4 durch sein charakteristisches ^{31}P -NMR-Signal sicher nachgewiesen werden. Daneben waren im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch die Verbindungen 6, 7, 10 und etwas Triphenylphosphinoxid zu erkennen.

Bedeutung des Zweikomponentensystems für die Dreikomponenten-Reaktionen

Von Bedeutung für die in den Dreikomponentensystemen Phosphin/ CCl_4 /acides Nucleophil stattfindenden Reaktionen ist auch der Befund, daß bei der Einwirkung von Anilin oder Diäthylamin auf das (Trichlormethyl)phosphoniumchlorid 4 bemerkenswerterweise keine P–N-Verknüpfung erfolgt und Chloroform – wenn überhaupt – nur in unbedeutender Menge freigesetzt wird. Die mit Anilin unter Schwarzfärbung verlaufende Reaktion deutet auf eine Oxidation hin, sie ist in ihrem Verlauf noch nicht geklärt. Wird der Mischung von 4 und Diäthylamin aber Triphenylphosphin zugefügt, so entsteht sofort das Aminophosphoniumsalz, weil jetzt die Reaktion nach Gl. (9) abläuft und dabei gebildetes 6 in bekannter Weise mit dem Amin zum Aminophosphoniumsalz reagiert. Aus diesen Versuchen ist zu folgern, daß die im System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ beobachtete P–N-Verknüpfungsreaktion, für die die Chloroform-Bildung charakteristisch ist, bereits vor der Entstehung von 4 einsetzt. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß sich das Substrat bereits mit dem Dipolkomplex 1 umsetzt¹²⁾.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ergebnisse sowie früherer, auch der von anderen Arbeitskreisen durchgeführten Untersuchungen auf diesem Gebiet können die Reaktionsabläufe in Dreikomponentensystemen wie folgt verstanden werden: Auf die Polarisierung des CCl_4 -Moleküls durch den permanenten Dipol des Phosphins erfolgt über das Dipolassoziat eine Ladungsübertragung vom Phosphin auf das polarisierbare CCl_4 . Dabei wird das entsprechend Gl. (1) verdeutlichte Ausmaß der Ladungsübertragung weitgehend von der Natur der Phosphinsubstituenten abhängen. Bei stark basischen Phosphinen, wie Tris(dimethylamino)phosphin, ist die Ladungsübertragung am weitestgehenden, so daß der Komplex Phosphin/ CCl_4 nach gängiger Ansicht als Ionenpaar 2 formuliert werden kann^{18,19)}. In Gegenwart einer protonenaktiven Drittkomponente reagiert das Trichlormethanid-Ion bereits mit dem Proton des Substrats zu Chloroform, bevor sich 2 in das stabilere 4 umlagern kann. Hierfür spricht u. a., daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf die Kombination $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4$ in sehr kurzer Zeit quantitativ Chloroform entsteht²⁰⁾.

Im Fall des Triphenylphosphins ist das Ausmaß der Ladungsübertragung auf das Kohlenstoffatom des CCl_4 viel geringer. Der Bindungszustand des Ionenpaares 2 wird daher

¹⁸⁾ G. Lavielle, J. C. Combret und J. Villieras, Bull. Soc. Chim. France 1971, 2047.

¹⁹⁾ J. C. Combret, J. Villieras und G. Lavielle, Tetrahedron Lett. 1971, 1035.

²⁰⁾ B. Castro und C. Selvo, Bull. Soc. Chim. France 1971, 2296.

nur in unbedeutendem Ausmaß erreicht. Die unter Freisetzung von Chloroform ablaufende Reaktion mit dem Substrat erfolgt in diesem Falle bereits am Dipolkomplex 1. Nebenher läuft aber auch die intramolekulare Umlagerung des Charge-Transfer-Komplexes 1 über die Phosphoran-Zwischenstufe zum (Trichlormethyl)phosphoniumchlorid 4 weiter. Dieses findet aufgrund seiner langsamen Bildungsgeschwindigkeit noch unumgesetztes Triphenylphosphin vor, von dem es darauf in einer sehr rasch verlaufenden Reaktion zum Ylid 5 abgebaut wird und wobei nach Gl. (3) noch Dichlorphosphoran 6 entsteht. Während das Zweikomponentensystem entsprechend den Gl. (9–10) zum Salz 10 und 6 weiterreagiert, setzen sich 6 und 5 im Dreikomponentensystem mit den protonenaktiven Substraten z. B. im Sinne der Reaktionsfolge (4a, b) um; Chloroform entsteht hierbei nicht.

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

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Triphenylphosphin (BASF AG) wurde aus Petroläther umkristallisiert und i. Hochvak. über P_4O_{10} getrocknet. Alle anderen Chemikalien sind Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet und jeweils vor Gebrauch frisch destilliert wurden. Alle Versuche wurden in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt.

Schmpp.: Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, unkorrigiert. – 1H -NMR-Spektren: Varian A 60, interner Standard Tetramethylsilan. – ^{31}P -NMR-Spektren: C 60 HL der Firma Jeol, 24 MHz, Standard H_3PO_4 extern.

Versuchsbeschreibung zur Abbildung: In jeweils 2 ml Lösungsmittel werden 1.5 g (2.87 mol/Liter) Ph_3P gelöst und in NMR-Meßröhrchen (8 mm) abgefüllt. Das Lösungsmittel besteht aus einem Gemisch von CCl_4 und CH_3CN . Bei gleichbleibender Gesamtlösungsmittelmenge steigt der CCl_4 -Anteil auf Kosten des CH_3CN -Anteils um jeweils 0.2 ml (1.05 mol/Liter) pro Meßprobe.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man die zeitliche Abnahme der Ph_3P -Konzentration und die Bildung von äquivalenten Mengen an Ph_3PCl_2 (6) und $[Ph_3P \rightleftharpoons C(Cl) \rightleftharpoons PPh_3]^+ Cl^-$ (10). Die bis zum vollständigen Verbrauch benötigte Zeit wird gemessen.

Tab. 1. Werte für die Abbildung

$\frac{ml\ CH_3CN}{ml\ CCl_4}$	$\frac{mol/Liter\ Ph_3P}{mol/Liter\ CCl_4}$	min
1.8 : 0.2	2.73	38
1.6 : 0.4	1.36	14
1.4 : 0.6	0.91	7
1.2 : 0.8	0.68	4
1.0 : 1.0	0.55	8.5
0.8 : 1.2	0.45	11.5
0.6 : 1.4	0.39	27
0.4 : 1.6	0.34	46
0.2 : 1.8	0.30	96

[Chlor(triphenylphosphoranylid)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (10): 78.6 g (0.3 mol) Ph_3P , 150 ml absol. CH_2Cl_2 und 31 g (0.2 mol) absol. CCl_4 werden bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung färbt sich nach wenigen min gelbbraun; nach 60 min erwärmt sie sich und färbt sich

Tab. 2. Kernresonanzdaten: ^{31}P , ^{13}C und $^1\text{H}^a$

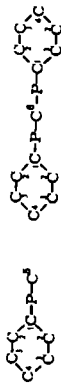
	Ph_3P	$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+$	$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Cl}]^+$	$[\text{Ph}_3\text{PCHCl}_2]^+$	$[\text{Ph}_3\text{PCCl}_3]^+$	$[\text{Ph}_3\text{P}::\text{CH}::\text{PPh}_3]^+$
^{31}P	+5.9 (CH_2Cl_2)	-21.1 (CH_2Cl_2)	-23.5 (CH_2Cl_2)	-32.5 (CH_2Cl_2)	-47.5 (CH_2Cl_2)	-20.7 (CH_2Cl_2)
$^{13}\text{C}(1)$	-137.23 (CD_3CN)	-120.32 (CD_3CN)	-116.48 (CD_3CN)	-115.37 (CDCl_3)	-113.67 (CDCl_3)	-126.47 (CDCl_3)
$^{13}\text{C}(2)$	-133.63	-134.29	-134.53	-135.00	-135.21	-132.82
$^{13}\text{C}(3)$	-128.51	-131.05	-130.64	-130.45	-131.25	-129.55
$^{13}\text{C}(4)$	-128.47	-135.90	-135.90	-135.84	-137.55	-133.39
$^{13}\text{C}(5)$		-10.53	-33.74	-61.76	-88.47	
$^{13}\text{C}(6)$						+1.70
$^1\text{H}_{\text{alk}}$		-3.13 (CD_2Cl_2)	-6.47 (CD_2Cl_2)	-11.00 (CD_2Cl_2)		-1.89 (CD_2Cl_2)
$J_{\text{C}(1)-\text{P}}$	11.3 (CD_3CN)	88.9 (CD_3CN)	88.0 (CD_3CN)	87.9 (CDCl_3)	86.6 (CDCl_3)	$J_{\text{AX}+\text{AX}'}$ 99.2 (CDCl_3)
$J_{\text{C}(2)-\text{P}}$	19.5	10.7	10.6	9.8	9.9	10.2
$J_{\text{C}(3)-\text{P}}$	7.0	13.0	13.0	11.9	13.1	12.6
$J_{\text{C}(4)-\text{P}}$		2.9	2.9		2.3	
$J_{\text{C}(5)-\text{P}}$		57.2	56.5	56.6	71.3	
$J_{\text{C}(6)-\text{P}}$						123.7
$J_{\text{C}(5)-\text{H}}$		135.0	157.2	185.1		
$J_{\text{C}(6)-\text{H}}$						150.5
$J_{\text{P-H}}$		13.0	6.2	3.0		5.0

Tab. 2 (Fortsetzung)

	$[\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{PCClPPh}_2\text{CH}_3]^+ 2^{11})$	$[\text{Ph}_3\text{PCClPPh}_3]^+$	Ph_3PO	Ph_3PCl_2
^{31}P	-19.4 (CD_3CN)	-24.9 (CH_2Cl_2)	-26.4 (CH_2Cl_2)	-55.1 bis -63.8 (CH_2Cl_2)
$^{13}\text{C}(1)$	-126.41 (CDCl_3)	-123.13 (CDCl_3)	-132.56 (CDCl_3)	-122.97 (CD_3CN)
$^{13}\text{C}(2)$	-131.33	-133.78	-131.87	-134.23
$^{13}\text{C}(3)$	-129.61	-129.68	-128.38	-132.53
$^{13}\text{C}(4)$	-133.24	-134.02	-131.80	-137.21
$^{13}\text{C}(5)$	-13.07			
$^{13}\text{C}(6)$	-16.34	-19.38		
$^1\text{H}_{\text{alk}}$	-2.27			
	$J_{\text{AX} + \text{AX}'}$	$J_{\text{AX} + \text{AX}'}$		
$J_{\text{C}(1)-\text{P}}$	93.6 (CDCl_3)	93.9 (CDCl_3)	103.6 (CDCl_3)	100.6 (CD_3CN)
$J_{\text{C}(2)-\text{P}}$	10.6	10.0	9.7	13.0
$J_{\text{C}(3)-\text{P}}$	12.6	12.7	12.3	14.9
$J_{\text{C}(4)-\text{P}}$	62.0		3.0	3.2
$J_{\text{C}(5)-\text{P}}$	114.7			
$J_{\text{C}(6)-\text{P}}$	13.6	113.3		
$J_{\text{P-H}}$				

^{31}P gegen TMS (intern) in ppm, negative Werte zu schwächerem Feld (± 0.02 ppm); Spektrometer A 56/60 D Varian. ^{31}P gegen 85 proz. Phosphorsäure (extern), negative Werte zu schwächerem Feld (± 0.10 ppm); Spektrometer JNM-C-60HL Jeol, mit „Synchro-Sweep“. ^1H -Entkopplung. ^{13}C gegen TMS (intern) in ppm, negative Werte zu schwächerem Feld (± 0.05 ppm); Spektrometer CFT-20 Varian. J in Hz ohne Vorzeichenfestlegung.

$2^{11})$ I. Ruppert, Dissertation, Univ. Bonn 1975.



stark dunkelbraun. Nach 4 h fällt Ph_3PCl_2 kristallin aus. Man läßt noch 2 h rühren und gibt dann 15 g (0.2 mol) 1,2-Epoxybutan unter Kühlung so langsam zu, daß die Temp. der Mischung nicht über 40°C ansteigt. Zur Ausfällung von **10** werden tropfenweise etwa 80 ml Äther zugegeben, bis eine bleibende Trübung auftritt. Bei weiterem Rühren ist die Ausfällung innerhalb von 20 min vollständig. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand erneut in wenig CH_2Cl_2 aufgelöst und die Lösung wieder bis zur Trübung mit Äther versetzt. Der weiße Feststoff wird i. Vak. bei $80-100^\circ\text{C}$ getrocknet. Schmp. $258-260^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 45 g (74% nach Gl. 7).

$[\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClP}_2]\text{Cl}$ (607.5) Ber. C 73.15 H 4.94 P 10.21 Cl^- 5.85 gesamt Cl 11.70
Gef. C 73.30 H 4.87 P 10.27 Cl^- 5.88 gesamt Cl 11.77

Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid (4, R = Ph, X = Cl): In eine Lösung von 79 g (0.13 mol) **10** in 200 ml CH_2Cl_2 werden unter starkem Rühren und Eiskühlung in möglichst kurzer Zeit 18.5 g (0.2 mol) Cl_2 eingeleitet. Man rührt weiter, bis die gelbgrüne Farbe des Cl_2 verschwunden ist und vernichtet überschüssiges Cl_2 durch Zugabe von Cyclohexan (4 ml). Zur Zerstörung des Ph_3PCl_2 gibt man 25 g (0.35 mol) 1,2-Epoxybutan zu, rührt noch 15 min und zieht anschließend die Lösungsmittel bei 30°C i. Vak. vollständig ab. Den verbleibenden Feststoff kocht man mit 200 ml Benzol auf. Nach Abkühlen wird filtriert, mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen und i. Vak. bei $30-40^\circ\text{C}$ getrocknet. Schmp. $171-180^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 48.8 g (91% nach Gl. 8).

$[\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{P}]\text{Cl}$ (416.1) Ber. C 54.84 H 3.63 P 7.44 Cl^- 8.52 gesamt Cl 34.1
Gef. C 54.95 H 3.67 P 7.53 Cl^- 8.51 gesamt Cl 33.4

(Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (7): 26.2 g (0.1 mol) Triphenylphosphin werden in einem sorgfältig ausgeheizten 500-ml-Einhalskolben mit seitlichem Ansatz in 210 ml absol. Benzol und 40 ml absol. Acetonitril gelöst. Anschließend wird unter Rühren mit 380 μl Wasser versetzt. Nach Zugabe von ca. 100 ml CCl_4 (1 mol) wird der Kolben verschlossen und die Reaktionslösung 2 h bei 50°C gerührt. Der entstehende leichte Überdruck wird über ein Hg-Überdruckventil ausgeglichen. Aus der sich allmählich gelbbraun färbenden Lösung fällt nach 20 min eine weiße kristalline Substanz aus. Nachdem nach Ablauf der 2 h noch 1 h bei Raumtemp. gerührt wurde, filtriert man den Rückstand ab, löst erneut in Methylenechlorid und versetzt unter Rühren bis zur erneuten Auskristallisation tropfenweise mit Äther; Rohausb. 16.5 g (87% bezogen auf Ph_3P), Schmp. 228°C (Zers.).

$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{P}]\text{Cl}$ (381.7) Ber. C 59.89 H 4.20 Cl^- 9.30 Cl 27.91 P 8.13
Gef. C 59.56 H 4.20 Cl^- 9.29 Cl 28.02 P 8.29

Führt man den gleichen Versuch ohne Zugabe von Wasser durch, so lassen sich nach dem Einengen bis zur Trockne und dem Wiederaufnehmen in Methylenechlorid im ^{31}P -NMR-Spektrum folgende Produkte nachweisen: **6**, **10**, $[\text{Ph}_3\text{PCCl}_3]\text{Cl}$ und durch unvermeidlichen Restwassergehalt Ph_3PO und **7**.

Umsetzung von Triphenylphosphin und Tetrachlormethan mit anschließender Zugabe von Benzaldehyd: 2.62 g Ph_3P in 10 ml Methylenechlorid werden in einem 100-ml-Seithalskolben mit 10 ml CCl_4 versetzt und bis zum Aufsieden des Lösungsmittels evakuiert. Es wird 2 h auf 50°C erhitzt, abgekühlt und mit 1 ml Benzaldehyd versetzt. Nach Destillation i. Wasserstrahlvak. sind nur Benzaldehyd und Benzylidendichlorid im ^1H -NMR-Spektrum nachzuweisen.

*Umsetzung von **10** mit Benzaldehyd*: Zu 6 g des Salzes werden 30 ml Methylenechlorid und 4 ml Benzaldehyd gegeben. Es wird unter Rühren 24 h auf 40°C erhitzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist kein Phosphinoxid zu erkennen. Durch Destillation ist nur Benzaldehyd zurückzugewinnen.

In einer weiteren Umsetzung mit zusätzlicher Zugabe von 1.5 ml CCl_4 konnte ebenfalls keine Reaktion festgestellt werden.

Umsetzung von 10 mit Chlor: 12.2 g (0.02 mol) des Salzes werden in 50 ml Methylenchlorid unter Eiskühlung langsam mit 0.71 g Chlor versetzt. Es wird eingeeengt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigt die Anwesenheit der Ausgangssubstanz von **6** und von Triphenyl(trichlormethyl)phosphoniumchlorid (**4**, $R = \text{Ph}$, $X = \text{Cl}$) an.

Der gleiche Ansatz wurde in Anwesenheit von 4 ml Benzaldehyd durchgeführt. Im Destillat waren restlicher Benzaldehyd und zu gleichen Anteilen Benzylidendichlorid und β,β -Dichlorstyrol durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

Umsetzung von Triphenylphosphin und Tetrachlormethan in Anwesenheit von Chlorwasserstoff: Zu einer Lösung aus 2.62 g Ph_3P und 1 ml CCl_4 in 20 ml Methylenchlorid wird eine Lösung von Chlorwasserstoff in Acetonitril im Unterschuß gegeben. Die Verfolgung der Reaktion im ^{31}P -NMR-Spektrometer zeigt keine Bildung von (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**7**), sondern die Bildung von (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**9**) bei gleichzeitig noch anwesendem Ph_3P und **6**. **7** wurde im ^{31}P -NMR-Röhrchen in Methylenchlorid gelöst. Nach Versetzen mit Triphenylphosphin war im Spektrum neben Ph_3P Triphenyl(triphenylphosphoranylidemethyl)phosphoniumchlorid (**11**) zu erkennen.

Der gleiche Versuch wurde in Anwesenheit von **6** und Wasser durchgeführt. Dem Spektrum war die Anwesenheit von Triphenylphosphinoxid und (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**9**) zu entnehmen.

Reaktion von 4 ($R = \text{Ph}$, $X = \text{Cl}$) mit Ph_3P und Benzaldehyd: Man gibt zu einer Lösung von 25.5 g (61 mmol) **4** in 100 ml CH_2Cl_2 12.9 g (122 mmol) Benzaldehyd und läßt bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 16 g (61 mmol) Ph_3P in CH_2Cl_2 zutropfen. Nach wenigen min erwärmt sich die Mischung und färbt sich gelbbraun. Man läßt noch 1 h bei Raumtemp. rühren. Das CH_2Cl_2 wird bei Normaldruck, die verbleibende Lösung i. Vak. destilliert. Bei $100-110^\circ\text{C}/25$ Torr destillieren 18 g einer farblosen Flüssigkeit über, die nach dem ^1H -NMR-Spektrum aus einem Gemisch aus β,β -Dichlorstyrol und Benzylidendichlorid besteht.

In einem analog durchgeführten Versuch wird untersucht, ob **4** auch ohne Zusatz von Ph_3P mit Benzaldehyd reagiert. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß nach 60 h fast ausschließlich **4** vorhanden ist – durch Hydrolyse mit Restwasser im Lösungsmittel entstehen wenig Ph_3PO und **7**–, während beim vorstehenden Versuch nach 1 h nur noch der Peak von Ph_3PO (-26 ppm) vorhanden ist. Eine Reaktion des Benzaldehyds mit **4** kann daher ausgeschlossen werden.

Umsetzung von 4 ($R = \text{Ph}$, $X = \text{Cl}$) mit Anilin: 210 mg (0.5 mmol) **4** werden in einem NMR-Röhrchen in 1.5 ml CD_3CN gelöst und mit 47 mg (0.5 mmol) Anilin versetzt. Das Röhrchen wird zugeschmolzen und 6 h bei 60°C gehalten. In dem nach dieser Zeit aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum erkennt man nur die Signale von **4** und der durch Hydrolyse entstandenen Produkte Ph_3PO und **7**. Danach ist bei diesem Versuch keine P–N-Verknüpfung eingetreten.

Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ mit Anilin: Löst man 70 mg (0.27 mmol) Ph_3P in 1.5 ml CD_3CN und fügt 23 mg (0.27 mmol) Anilin hinzu, dann tritt sofort nach Zugabe von 41 mg (0.27 mmol) CCl_4 eine Reaktion ein. In dem sogleich aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum erkennt man das Signal des Anilino-triphenylphosphoniumchlorids bei $\delta = -31$ ppm. Die Umsetzung ist vollständig, das Signal von Ph_3P bei $\delta = +5.8$ ppm ist nicht mehr zu erkennen.

Umsetzung von 4 ($R = \text{Ph}$, $X = \text{Cl}$) mit Diäthylamin: 150 mg (0.36 mmol) **4** werden in 1.5 ml CD_2Cl_2 gelöst. Dann werden 52 mg (0.72 mmol = 75 μl) $\text{HN}(\text{Et})_2$ zugegeben, und das NMR-Röhrchen wird zugeschmolzen. In Abständen von ca. 4 h wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei stellt sich heraus, daß selbst nach einer Reaktionszeit von 8 Tagen kein P–N-verknüpftes Produkt entstanden ist: Im ^1H -NMR-Spektrum tritt das für Aminophosphoniumsalze charakteristische Doppelquadruplett der Amin- CH_2 -Gruppe mit der Kopplungskonstanten

$J_{\text{PH}} = 12$ Hz nicht auf. Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum weist nach dieser Zeit nach wie vor das Signal von **4** bei $\delta = -45.6$ ppm auf.

Vollkommen anders verläuft die Reaktion von **4** mit Diäthylamin in Gegenwart von Ph_3P : Man löst 79 mg (0.19 mmol) **4** in CD_3CN und gibt 14 mg (0.19 mmol = 19.5 μl) $\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ zu. Gibt man in diese Lösung die äquimolare Menge (51 mg) Ph_3P , dann setzt sofort unter Erwärmung und Braunfärbung eine Reaktion ein. Das sofort aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei $\tau = 6.70$ das Doppelquartett mit der Kopplungskonstanten $J_{\text{PH}} = 12$ Hz. In diesem Falle ist also eine P–N-Verknüpfung eingetreten.

Im Verlaufe dieser Umsetzung kann noch eine weitere Reaktion beobachtet werden: Gibt man Ph_3P im Überschuß zu, dann treten im ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich zu den Resonanzsignalen des Aminophosphoniumsalzes noch die Signale der Verbindung **9** auf ($\tau = -2.52$ ppm).

Um nachzuweisen, daß im zweiten Fall wirklich (Diäthylamino)triphenylphosphoniumchlorid entstanden ist, wird die Reaktion von Ph_3P , $\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und CCl_4 NMR-spektroskopisch verfolgt. Zu diesem Zweck werden 60 mg (0.23 mmol) Ph_3P in 1.5 ml CD_3CN gelöst und mit 34 mg (0.46 mmol) (47 μl) $\text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ sowie 34 mg (0.23 mmol = 22 μl) CCl_4 versetzt. Die Reaktion setzt spontan ein, die Lösung erwärmt sich leicht und verfärbt sich dunkel. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann man das Signal von Ph_3P nicht mehr erkennen (+ 5.8 ppm), wohl aber tritt das Signal des (Diäthylamino)triphenylphosphoniumchlorids bei $\delta = -44.2$ ppm auf.

Umsetzung von (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (7) mit Triphenylphosphin: 3.8 g (0.01 mol) **7** in 20 ml Methylenchlorid werden mit 5.2 g (0.02 mol) Triphenylphosphin versetzt. Man erwärmt unter Rühren 30 min auf 50 °C, läßt abkühlen und untersucht das ^{31}P -Kernresonanzspektrum. Es sind keine Signale der Ausgangsprodukte mehr vorhanden, sondern zwei Signale bei $\delta = -48.8$ und -20.4 ppm, die **6** und **11** zuzuordnen sind. Sie treten im Verhältnis 1 : 2 auf, welches einem Produktverhältnis von 1 : 1 entspricht.

Umsetzung von 7 mit Triphenylphosphin in Anwesenheit von Chlorwasserstoff: Führt man die gleiche Umsetzung in Anwesenheit von 0.365 g (0.01 mol) in Methylenchlorid gelöstem Chlorwasserstoff durch, so ist dem ^{31}P -Kernresonanzspektrum zu entnehmen, daß Dichlortriphenylphosphoran (**6**) und (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (**9**) im Verhältnis 1 : 1 vorhanden sind.

[199/75]