

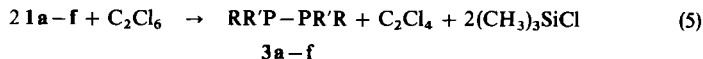
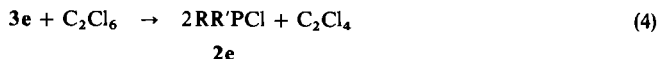
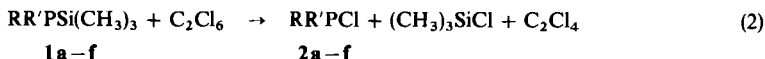
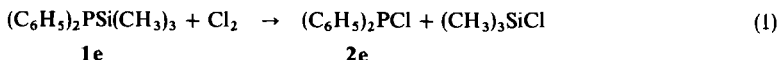
Notiz über die Reaktion silylierter Phosphine mit Hexachlorethan

Rolf Appel*, Klaus Geisler und Heinfried Schöler

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

Eingegangen am 27. April 1976

Die Reaktion von Silylphosphinen mit Halogenen und Interhalogenverbindungen wurde bereits von Abel¹⁾ eingehend untersucht, sie führt z. B. nach Gl. (1) zu Chlordiorganylphosphin und Chlortrimethylsilan.



1, 2, 3	a	b	c	d	e	f
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁

Da elementares Chlor mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin selbst bei -80°C noch explosionsartig reagiert, suchten wir einen Weg, die sonst nur wenig beschriebenen Chlordiorganylphosphine²⁻⁷⁾ des Typs RR'PCL (**2a-d, f**) auf andere Weise darzustellen.

Ein besser geeignetes Chlorierungsmittel fanden wir im Hexachlorethan, das auch bei tiefen Temperaturen glatt nach Gl. (2) reagiert. Gegenüber anderen Verfahren zur Darstellung der Verbindungen **2** bietet dieser Weg über die Silylphosphine **1** den Vorteil erheblich höherer Ausbeuten.

¹⁾ E. W. Abel, R. A. McLean und T. H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A **1968**, 2371.

²⁾ Monsanto Co., Franz. Pat. 347066 (27. 12. 1963) [C. A. **60**, 12055d (1964)].

³⁾ L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962).

⁴⁾ Monsanto Co. (Erf. L. Maier), US-Pat. 3321557 (23. 5. 1967) [C. A. **67**, 73684u (1967)]; G. Kamai und G. M. Rusetskaya, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1817 (1965) [C. A. **64**, 3587e (1966)].

⁵⁾ A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

⁶⁾ American Potash & Chemical Corp. (Erf. A. B. Burg und R. J. Wagner), US-Pat. 2934564 (26. 4. 1960) [C. A. **54**, 18437b (1960)].

⁷⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

Tab.: Präparative und analytische Daten der Verbindungen 2 und 3

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (%)	³¹ P-NMR (CH ₃ Cl, H ₃ PO ₄ extern) (ppm)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	Cl	P
2a	66–67/2.5 Lit. ^{a)} 67–69/2	86.5	–83.4					
b	73–75/2.5 Lit. ^{a)} 73–75/2	87	–97.0					
c	104–105/1 Lit. ^{b)} 100–102/0.8	90	–89.6					
d	135–140/1.5	85	–89.6	C ₁₀ H ₁₄ ClP (200.7)	Ber. 59.86 Gef. 60.03	7.03 7.23	17.67 17.69	15.44 15.42
e	114–116/0.2 Lit. ^{c)} 178–180/18	93.2	–78.6					
f	123–127/0.8	88.2	–95.6	C ₁₂ H ₁₆ ClP (226.7)	Ber. 63.58 Gef. 63.54	7.11 7.15	15.64 15.63	13.66 13.52
3a	Schmp. 75–77°C Lit. ^{b)} 73–76°C	73	38.2; 41.7					
b	160–164/2 Lit. ^{c)} 160–162/4	75.3	21.5; 28.3					
c	200–203/21.5	65.2	26.4; 33.0	C ₁₈ H ₂₄ P ₂ (302.3)	Ber. 71.51 Gef. 71.37	8.00 8.17	20.49 20.55	
d	190–193/2 Lit. ^{d)} 188–190/4	68.3	25.1; 31.6					
e	Schmp. 120–122°C Lit. ^{e)} 120.5°C	79.8	16.8					
f	Schmp. 133–135°C	72.8	15.4; 23.6	C ₂₄ H ₃₂ P ₂ (382.5)	Ber. 75.37 Gef. 75.30	8.43 8.48	16.20 16.05	

^{a)} Siehe Lit.⁴⁾. – ^{b)} U. Warning, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1975. – ^{c)} Siehe Lit.¹¹⁾. – ^{d)} L. Mater, J. Inorg. Chem. **24**, 275 (1962). – ^{e)} K. Issleib und H. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966). – ^{f)} W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

Auch Chlordiphenylphosphin (**2e**) läßt sich so leichter als nach bisher beschriebenen Methoden⁸⁻¹¹⁾ im Labormaßstab darstellen.

Pentachlorethan und Dichlortriphenylphosphoran eignen sich ebenfalls als Halogenierungsmittel, doch sind die Ausbeuten hiermit geringer.

Weitere Untersuchungen über den Reaktionsweg zeigten, daß die Chlorierungsmittel mit **1e** in drei Schritten reagieren. Zuerst wird gemäß Gl. (2) Chlorphosphin gebildet, das sich sofort mit noch vorhandenem Silylphosphin zu Tetraorganyldiphosphanen umsetzt [Gl. (3)]. Erst wenn kein Silylphosphin mehr vorhanden ist, tritt die Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung ein [Gl. (4)].

Damit ist auch ein Weg für eine weitere Synthese der Tetraorganyldiphosphane **3a-f** aus **1a-f** aufgezeigt. Man erhält sie in guter Ausbeute durch Umsetzung von 2 mol **1** mit 1 mol Hexachlorethan [(Gl. (5))].

Experimenteller Teil

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Jeol, Typ C 60/HL, bei 24 MHz aufgenommen. Als Standard diente extern 85proz. Phosphorsäure. Die MS-Daten sind auf Anfrage beim Autor erhältlich; Gerät: Typ 9000 der Fa. Produkter, Bromma/Schweden, nach der Ionenstoßmethode im Direkteinlaß.

Die Silylphosphine¹²⁾ und Dichlortriphenylphosphoran¹³⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt; alle anderen Chemikalien sind Handelsware. Aufgrund der großen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen müssen alle Operationen unter trockenem und sauerstofffreiem Spezialargon durchgeführt werden.

1. *Darstellung der Chlordiorganyldiphosphine 2a-f mit Hexachlorethan*: In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter magnetischem Rühren 0.1 mol Silylphosphin (**1a-f**) in 100 ml absol. Methylenchlorid zu einer Lösung von 0.1 mol Hexachlorethan in 125 ml Dichlormethan getropft. Dabei erwärmt sich das Gemisch zum Sieden. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel und das entstandene Tetrachlorethylen abdestilliert und das zurückbleibende Öl i. Hochvak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Die Ausbeuten betragen 85–93%.

2. *Darstellung der Tetraorganyldiphosphane 3a-f mit Hexachlorethan*: Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt wie unter 1. beschrieben, aber im Molverhältnis 2:1 (Silylphosphin: Hexachlorethan). Die festen Diphosphane werden nach Abziehen des Lösungsmittels aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen 65–80%.

⁸⁾ A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 627 (1877).

⁹⁾ A. Michaelis und H. Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 303 (1885).

¹⁰⁾ G. M. Kosalopoff und W. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2020 (1947).

¹¹⁾ F. G. Mann und I. T. Milnar, J. Chem. Soc. **1952**, 4453.

¹²⁾ R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).

¹³⁾ R. Appel und H. Schöler, Chem. Ber., im Druck.