

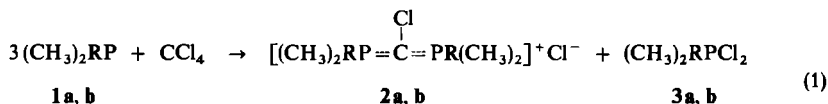
Notiz über Chlormethin-verbrückte Methylphosphonium-Salze

Rolf Appel*, Roland Milker und Ingo Ruppert

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

Eingegangen am 27. September 1976

Nach Klärung des komplexen Reaktionsablaufes im System Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ vermuteten wir, daß auch andere Triorganylphosphine in gleicher Weise mit CCl_4 zu PCP-verbrückten Phosphoniumchloriden und Dichlorphosphoranen reagieren²⁾. Diese Annahme konnten wir jetzt für Trimethyl- (**1a**) und Dimethylphenylphosphin (**1b**) bestätigen. Beide Verbindungen lassen sich mit CCl_4 glatt in die Phosphoniumsalze **2a, b** und die korrespondierenden Dichlorphosphorane **3a, b** überführen.



a	b
R	CH ₃ Ph

Die Isolierung der Chloride **2a, b** ist wegen der praktisch vollständigen Unlöslichkeit der Dichlorphosphorane **3a, b** in den verwendeten Lösungsmitteln Methylenchlorid und Acetonitril einfacher als im Falle des perphenylierten Phosphoniumsalzes¹⁾.

Für die Konstitution der Phosphonium-Salze **2a** und **b** spricht neben dem Verhältnis von ionischem zum Gesamt-Chlorgehalt (1:2) das protonenentkoppelte ³¹P-NMR-Spektrum. Aufgrund der Ladungsdelokalisierung im Kation wird für die beiden isostrukturellen Phosphoratome nur ein Singulett beobachtet, dessen chemische Verschiebung zudem im Bereich literaturbekannter, mesomer stabilisierter (PCP)-verknüpfter Monophosphonium-Salze liegt^{1, 3, 4)}.

Von besonderem Interesse erscheint uns das Protonenspektrum von **2a, b** im Methylbereich.

Dem üblichen Dublett „Phosphonium-Phosphor“-ständiger Methylgruppen mit einer Kopplungskonstanten ²J(PCH) von ca. 13 Hz ist ein strukturloser Signalberg gleicher Intensität zwischengelagert, so daß eine pseudotriplett-artige (pt) Gesamtabsorption resultiert. Dieses Protonenspektrum erfährt eine mit der Konstitution zu vereinbarende Erklärung, wenn man annimmt, daß die koppelnden ³¹P(A)- und ¹H(X)-Kerne den spektroskopischen Sonderfall eines (AX_n)₂-Heterospinsystems⁵⁾ (**2a**: n = 9, **2b**: n = 6) bilden.

Die besonderen Bindungs- und damit Kopplungsverhältnisse in den Phosphonium-Salzen **2a** und **b** spiegeln sich gleichfalls in der protonenrauschentkoppelten ¹³C-NMR-Aufnahme wider

¹⁾ R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).

²⁾ R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).

³⁾ J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964).

⁴⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 53, 3539 (1961).

⁵⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).

und erfahren hierdurch eine zusätzliche Bestätigung. Während das für die Chlormethin-Brücke zu erwartende Triplettensignal bislang nicht beobachtet werden konnte, wird für die terminalen *P*-Methylgruppen sowie das direkt phosphorständige (C^1), das *ortho* (C^2)- und das *meta* (C^3)-Kohlenstoffatom der Phenylringe in **2b** ebenfalls ein jeweils unerwartet einfaches Dreilinienmuster vom AXX' -Typ (X hier ^{13}C -Atom) gefunden.

Ob der Reaktionsablauf im System **1a, b**/ CCl_4 gemäß Gl. (1) über die gleichen Zwischenstufen abläuft, wie sie für die Umsetzung zwischen Triphenylphosphin und CCl_4 nachgewiesen wurden¹⁾, wird weiter untersucht. Noch im Fluß befindliche Untersuchungen zeigen ferner, daß eine Übertragung der Befunde auf die Reaktion beliebiger Phosphine mit CCl_4 nicht zulässig ist.

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

Experimenteller Teil

1H -NMR: Spektrometer A 56/60 D Varian, 60 MHz, Standard TMS (intern). – ^{31}P -NMR: Spektrometer JNM-C-60 HL Jeol, 24 MHz mit „Synchro-Sweep“- 1H -Entkopplung, Standard 85proz. Phosphorsäure (extern). – ^{13}C -NMR: Spektrometer CFT-20 Varian, 20 MHz mit Protonen-Breitband-Entkopplung, Standard TMS (intern). Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für chem. Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt; Kopplungskonstanten werden ohne Vorzeichenfestlegung angegeben.

Ausgangsmaterialien: Trimethylphosphin (**1a**)⁶⁾ und Dimethylphenylphosphin (**1b**)⁷⁾ synthetisierten wir nach Literaturangaben. Sämtliche Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

[Chlor(trimethylphosphoranylid)methyl]trimethylphosphonium-chlorid (**2a**): Zu 19,0 g (250 mmol) **1a** in 500 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ in 0,5 h unter gutem Rühren 13,0 g (84,4 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 300 ml CH_2Cl_2 getropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen und trennt den aus Dichlorphosphoran **3a** (Schmp. $263^\circ C$, Lit.⁸⁾ $267-268^\circ C$) und etwas **2a** bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeeengt und die farblose, extrem hygroskopische Kristallmasse i. Vak. getrocknet. Ausb. 17,1 g (87%), Schmp. $156^\circ C$ (Zers.). Durch erneutes Eluieren des angefallenen Niederschlages mit CH_2Cl_2 läßt sich die Ausbeute steigern.

1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -2.03$ ppm [pt, $^2J(PCH) + ^4J(PCPCH) = 13.4$ Hz, PCH_3]. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -18.7$ ppm (s). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -13.3$ ppm [pt, $J(PC) + ^3J(PCPC) = 62.3$ Hz, PCH_3] (zur Erläuterung der Pseudotriplett-Muster (pt) s. theor. Teil).

$[C_7H_{18}ClP_2]Cl$ (235.1) Ber. C 35.76 H 7.72 Cl 30.16 P 26.35
Gef. C 35.50 H 7.80 Cl 29.28 P 26.41

[Chlor(dimethylphenylphosphoranylid)methyl]dimethylphenylphosphonium-chlorid (**2b**)⁹⁾: Eine Lösung von 7,69 g (50 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 50 ml Acetonitril wird unter Magnetriührung bei $-30^\circ C$ innerhalb 1 h zu 20,7 g (150 mmol) Phosphin **1b** in 70 ml Acetonitril getropft. Nach einer kurzen Induktionsperiode fällt ein farblos-flockiges Festprodukt aus. Man entfernt das Kältebad und läßt die breiige Masse über Nacht (ca. 15 h) stehen. Anschließend wird abfiltriert und der Rückstand mit 250 ml siedendem Acetonitril digeriert. Die heiße Suspension wird schnell

⁶⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **4**, 149 (1974).

⁷⁾ J. Meisenheimer, J. Casper, M. Horning, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 (1926).

⁸⁾ J. Goubeau und R. Baumgärtner, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **64**, 598 (1960).

⁹⁾ **2b** wurde in der NMR-Tab. von Lit.²⁾ versehentlich als $CH_3Ph_2P-CCl-PPH_2CH_3]^+ Cl^-$ aufgeführt.

abgefrittet, der Frittenrückstand (ca. 12 g, weitgehend unlösliches Dichlorphosphoran **3b**) verworfen. Im Filtrat fällt bei langsamem Abkühlen das Phosphonium-Salz **2b** in Form einer dichten, nadelartigen Kristallmasse aus. Wiederholte Umkristallisation aus wenig siedendem Acetonitril unter Aufarbeitung der Mutterlösung ergibt 7.80 g (43%) feuchtigkeitsempfindliches **2b** vom Schmp. 194°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -2.27$ (pt, $^2J(\text{PCH}) + ^4J(\text{PCPCH}) = 13.3$ Hz, PCH_3), -7.43 bis -8.20 ppm (m, Ph). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = -19.4$ ppm (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13.1$ [pt, $J(\text{PC}) + ^3J(\text{PCPC}) = 62.0$ Hz, PCH_3], -126.4 [pt, $J(\text{PC}^1) + J(\text{PCPC}^1) = 93.6$ Hz, C^1 von Ph], -129.6 [pt, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) + ^5J(\text{PCPC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 12.6$ Hz, C^3 von Ph], -131.4 [pt, $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) + ^4J(\text{PCPC}^1\text{C}^2) = 10.6$ Hz, C^2 von Ph], -133.2 ppm (s, C^4 von Ph) (zur Indizierung der ^{13}C -Atome des Phenylrestes s. theor. Teil).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClP}_2]\text{Cl}$ (359.2) Ber. C 56.84 H 6.17 Cl 19.74 P 17.25

Gef. C 56.94 H 5.99 Cl 19.96 P 17.12

Ionischer Cl-Gehalt: Ber. 9.87 Gef. 9.93

[420/76]