

## Umsetzung von tertiären aliphatischen Phosphinen mit Tetrachlorkohlenstoff<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Heinz-Friedrich Schöler

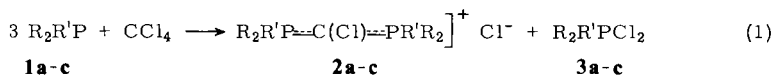
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 21. Oktober 1977

### Reaction of Tertiary Aliphatic Phosphines with Carbon Tetrachloride

$\text{CCl}_4$  reacts with tertiary phosphines **1a–c** to give the chloromethine-bridged phosphonium salts **2a–c**. The reaction, however, only proceeds according to eq. (1) under precisely chosen reaction conditions.

Bisher haben wir über die Umsetzungen von Triphenyl-<sup>2)</sup>, Trimethyl-<sup>3)</sup> und Dimethylphenylphosphin<sup>3)</sup> mit Tetrachlorkohlenstoff berichtet, die einheitlich und ganz überwiegend zu chloromethin-verbrückten Phosphoniumchloriden (**2**) und den betreffenden Dichlorphosphoranen (**3**) erfolgen.



|          | R  | R' |
|----------|----|----|
| <b>a</b> | Et | Et |
| <b>b</b> | Bu | Bu |
| <b>c</b> | Et | Ph |

Bei der Einbeziehung von Triethyl-, Tri-n-butyl- und Diethylphenylphosphin in diese Untersuchungen zeigte sich jetzt, daß die gleichen Reaktionsprodukte **2a–c** und **3a–c** nur dann in befriedigender Ausbeute erhalten werden können, wenn bestimmte Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden. Dazu ist es erforderlich, die Phosphine in Dichlormethan vorzulegen und  $\text{CCl}_4$  vorsichtig zuzutropfen. Bei Umkehrung der Reaktionsführung fällt dagegen eine Vielzahl von Reaktionsprodukten an, deren Entstehung auf Deprotonierungen an den Alkylsubstituenten der Dichlorphosphorane durch die intermediär auftretenden (Dichlormethylen)triorganylphosphorane zurückzuführen ist<sup>2, 4)</sup>. Noch in Fluß befindliche Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus weisen darauf hin, daß die im System  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$  nachgewiesenen Zwischenverbindungen

<sup>1)</sup> 10. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 9. Mittel.: R. Appel und H.-D. Whiler, Chem. Ber. **111**, 2054 (1978), vorstehend.

<sup>2)</sup> R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Whiler und H. Veltmann, Chem. Ber. **109**, 58 (1976).

<sup>3)</sup> R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, Chem. Ber. **110**, 2385 (1977).

<sup>4)</sup> R. Appel, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975).

$R_3P-CCl_3]^+ Cl^-$  und  $R_3P=CCl_2$  auch bei aliphatischen Phosphinen auftreten. Ihre Reaktivität ist aber ungleich größer als die der entsprechenden Phenylverbindungen.

Der Konstitutionsbeweis für die Salze **2a–c** gründet sich auf das Verhältnis von ionisch zu kovalent gebundenem Chlor, auf das protonenentkoppelte  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (Singulett)<sup>5,6</sup> und das  $^1H$ -NMR- sowie das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum mit seinen charakteristischen Pseudotripletts durch Kopplung mit den strukturell äquivalenten Phosphoratomen, die bereits früher ausführlich erläutert wurden<sup>3</sup>.

Die Befunde im System  $Et_3P/CCl_4$  stimmen insofern mit früheren Ergebnissen von *Hantzsch* und *Hibbert*<sup>7</sup> überein, als bei der Hydrolyse des gesamten Reaktionsproduktes nach Gl. (1) von den vier Cl-Atomen des  $CCl_4$  drei als Chlorid titriert werden können. Dieses Ergebnis hatte die Autoren – im Unterschied zu *Hofmann*<sup>8</sup>), der eine Reaktion aller vier Cl-Atome des  $CCl_4$  mit Triethylphosphin angenommen hatte – zur Annahme eines Chlortris(triethylphosphonio)methantrichlorids,  $ClC(PEt_3)_3]^{3+} 3 Cl^-$ , als dem Reaktionsprodukt dieser Umsetzung geführt.

## 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.  $H_3PO_4$  (extern). –  $^{13}C$ -NMR: Spektrometer CFT-20 Varian, 20 MHz mit Protonen-Breitband-Entkopplung, Standard TMS (intern). Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für Tieffeldverschiebungen allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt.

*Ausgangsmaterialien.* Triethylphosphin<sup>9</sup>), Tri-n-butylphosphin<sup>10</sup>), Diethylphenylphosphin<sup>11</sup>) synthetisierten wir nach Literaturangaben. Sämtliche Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

[Chlor(triorganylphosphoranyliden)methyl]triorganylphosphonium-chloride **2a–c**. Unter Magnetrührung werden zu einer Lösung von 60.0 mol Alkylphosphin **1a–c** in 150 ml absol.  $CH_2Cl_2$  3.08 g (20.0 mmol)  $CCl_4$  in 50 ml  $CH_2Cl_2$  getropft. Anschließend wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel bis auf einen geringen Rest im Ölpumpenvak. abgezogen und zur Isolierung der Salze **2a–c** wie folgt aufgearbeitet: **2a**: Die Ausfällung von **3a** wird durch Zugabe von wenig wasserfreiem Diethylether vervollständigt. Nach Abfiltrieren von **3a** wird die Lösung eingedampft und der Rückstand zweimal aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$  umgefällt. Etwa noch anhaftende Reste von **3a** können mit Epoxybutan ausgewaschen werden. Ausb. 5.10 g (80%), Schmp. 185–186°C (Zers.). – **2b**: Durch die Zugabe von Epoxybutan wird **3b** in das entsprechende Phosphinoxid übergeführt. Das Salz **2b** kristallisiert nach mehreren Tagen im Kühlschrank aus. Ausb. 3.65 g (37%), Schmp. 87–90°C (Zers.). – **2c**: Die Zugabe von Epoxybutan trennt **3c** gezielt ab. Das Salz **2c** kann abfiltriert werden. Zur Reinigung wird aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$  umgefällt. Ausb. 5.95 g (72%), Schmp. 270–275°C (Zers.).

**2a**:  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 1.00–1.45$  (m,  $CH_3$ ),  $1.40–2.00$  (m,  $PCH_2$ ). –  $^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 36.4$  (s). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 6.5$  (s,  $CH_3$ ), 15.3 (pseudo-t,  $J(PC) + ^3J(PCPC) = 55.6$  Hz,  $PCH_2$ ).

$[C_{13}H_{30}ClP_2]Cl$  (319.2) Ber. C 48.91 H 9.47 Cl 22.22 P 19.42  
Gef. C 48.97 H 9.45 Cl 22.14 P 19.28

<sup>5</sup>) J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, J. Org. Chem. **29**, 2427 (1964).

<sup>6</sup>) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3539 (1961).

<sup>7</sup>) A. Hantzsch und H. Hibbert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 1508 (1907).

<sup>8</sup>) A. W. Hofmann, Proc. R. Soc. London **10**, 186 (1859).

<sup>9</sup>) F. G. Mann und D. Purdie, J. Chem. Soc. **1935**, 1549.

<sup>10</sup>) A. R. Stiles, F. F. Rust und W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3282 (1952).

<sup>11</sup>) W. C. Davies und C. J. O. R. Morris, Bull. Soc. Chim. Belg. **53**, 980 (1933).

**2b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.95$  (t,  $^3J(\text{HCCH}) = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.30–1.80 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.00–2.60 (m,  $\text{PCH}_2$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31.5$  (s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.3$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.0 (pseudo-t,  $J(\text{PC}) + ^3J(\text{PCPC}) = 54.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 23.3 (pseudo-t,  $^2J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PCPCC}) = 7.4$  Hz,  $\text{PCCH}_2$ ), 23.9 (s,  $\text{PCCCH}_2$ ).

$[\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClP}_2]\text{Cl}$  (487.5) Ber. C 61.58 H 11.16 Cl 14.54 P 12.71  
Gef. C 61.28 H 11.17 Cl 14.50 P 12.51

**2c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.00$ –1.60 (m,  $\text{CH}_3$ ), 2.80–3.60 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 7.20–8.40 (m, Ph). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.4$  (s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.3$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 14.6 (pseudo-t,  $J(\text{PC}) + ^3J(\text{PCPC}) = 57.8$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 115.4 (pseudo-t,  $J(\text{PC}^1) + ^3J(\text{PCPC}^1) = 64.5$  Hz,  $\text{C}^1$ ), – 130.8 (pseudo-t,  $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) + ^5J(\text{PCPC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 11.7$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 113.7 (pseudo-t,  $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) + ^4J(\text{PCPC}^1\text{C}^2) = 8.4$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 135.4 (s,  $\text{C}^4$ ; bei üblicher Indizierung der  $^{13}\text{C}$ -Atome des Phenylrestes).

$[\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ClP}_2]\text{Cl}$  (415.3) Ber. C 60.73 H 7.28 Cl 17.73 P 14.92  
Gef. C 60.78 H 7.31 Cl 17.60 P 14.74

[359/77]