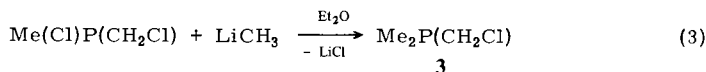
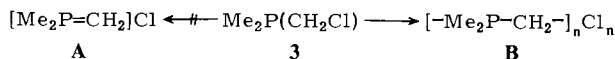


Darstellung und Eigenschaften von $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**3**)

Eine geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung des Trimethylphosphanderivats **3** steht in $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})$ ⁸⁾ zur Verfügung. Aus diesem läßt sich $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**3**) nach (3) in mäßigen Ausbeuten darstellen, wenn das Produkt sogleich bei tiefer Temperatur (z. B. in einer Kühlfalle) ausgefroren wird.



Die leicht flüchtige Flüssigkeit, mit einem an PMe_3 erinnernden, aber unangenehmeren Geruch, ist bei tiefer Temperatur mäßig beständig. Ihre in Substanz sehr rasche Zersetzung bei Raumtemperatur verhindert jedoch eine weitergehende Charakterisierung, so daß nur die NMR-spektroskopischen Daten (in Toluol-Lösung) aufgenommen wurden (Tab. 1). Danach ist **3** ein typischer Vertreter der jetzt kompletten Reihe $(\text{ClCH}_2)_{3-x}\text{PMe}_x$ ($x = 0-3$). Erwartungsgemäß spielt eine Formulierung **A**, wie sie beim Stickstoffanalogen zutreffend ist, keine Rolle.

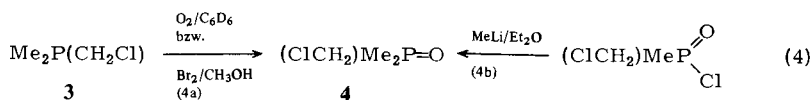


Dagegen entspricht das farblose, unlösliche Zersetzungsprodukt bei Raumtemperatur einer Formulierung als Polymeres **B**.

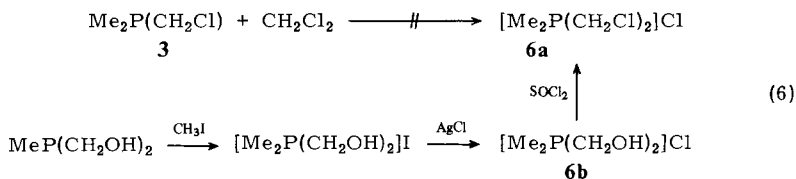
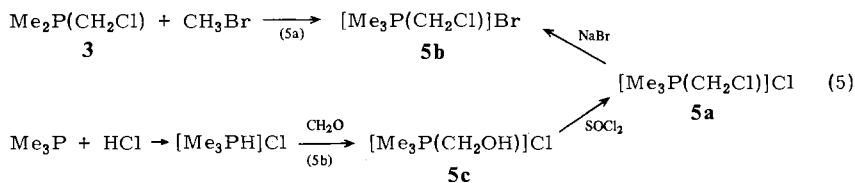
Derivate von $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**3**)

Eine weitere Charakterisierung war über die Derivate möglich, die einmal ausgehend von **3**, zum anderen auf einem unabhängigen Weg erhalten wurden.

Mit Luftsauerstoff oder mit $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ reagiert **3** bei tiefer Temperatur nach (4a) zum bereits auf verschiedenen Wegen^{5,9-11)} dargestellten Oxid **4**, das auch nach (4b) erhältlich ist.



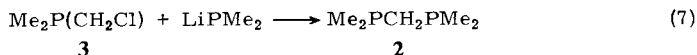
Auch das Phosphoniumsalz **5b** entsteht leicht aus **3** mit Methylbromid (5a), dieses kann aber auch auf einem anderen, bei analogen Verbindungen bereits erfolgreichen Weg (5b)¹²⁾ dargestellt werden.



Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für **5a** ist in der Reaktion von PMe_3 mit CH_2Cl_2 gegeben⁴⁾. Dagegen wird mit **3** und CH_2Cl_2 nicht ein Quartärisierungsprodukt **6a** erhalten. Dessen Isolierung gelingt aber auf einem anderen, zu (5) ähnlichen Weg (6)^{12,13)}.

Die neuen Phosphoniumsalze **5a–c** und **6a, b** erhält man als farblose Pulver. Ihre NMR-spektroskopischen Daten sind zusammen mit denen von Vergleichssubstanzen, die z. T. neu dargestellt und vermessen wurden, in Tab. 1 zusammengestellt.

3 erweist sich auch als geeignete Ausgangssubstanz zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (**2**) (7).



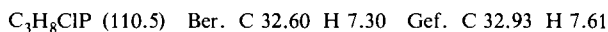
Damit bestätigt sich, daß **3** bei Reaktion (2) nicht als Zwischenstufe auftreten kann. Allerdings lassen die mäßige Ausbeute und die unangenehmen Eigenschaften von **3** (vermutlich hochtoxisch) Reaktion (7) nicht als konkurrenzfähige Alternative zu anderen Darstellungsverfahren für **2**²⁾ erscheinen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und Geräte sind an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

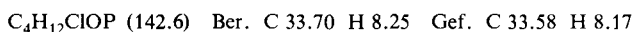
(*Chlormethyl*)dimethylphosphan (**3**): Zu 5.0 g (38.2 mmol) $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})$ ⁸⁾ in 50 ml Ether werden bei -78°C 39.2 ml 1 N LiCH_3 langsam zugetropft und bei -50°C 2 h gerührt. Man läßt auf -20°C kommen und zieht dann die flüchtigen Bestandteile i. Vak. (10^{-2} Torr) über zwei Kühlfallen (-20°C und -78°C) ab. In der ersten Kühlfalle sammelt sich reines **3** als farblose Flüssigkeit von phosphanartigem Geruch, Ausb. 450 mg (11%). Auch aus der zweiten Kühlfalle läßt sich weiteres **3** durch fraktionierende Kondensation gewinnen.



Beim Stehenlassen bei Raumtemp. entsteht ein farbloser Feststoff, der analytisch **3** entspricht.

(*Chlormethyl*)dimethylphosphanoxid (**4**): Zutritt von (getrockneter) Luft zu Lösungen von **3** in Toluol ergibt bereits bei -50°C einen farblosen Feststoff. Er ist identisch mit einem Feststoff, der bei der Umsetzung von $(\text{ClCH}_2)\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit LiCH_3 (analog Lit.⁹⁾) entsteht. Ebenso wird **4** erhalten, wenn zum Inhalt der 2. Kühlfalle bei der Darstellung von **3** eine $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung getropft und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wird. Schmp. $64-66^\circ\text{C}$ (Lit.⁹⁾ $69-72^\circ\text{C}$, Lit.¹⁰⁾ $65-67^\circ\text{C}$).

(*Chlormethyl*)trimethylphosphonium-chlorid und -bromid (**5a, b**) und (*Hydroxymethyl*)trimethylphosphonium-chlorid (**5c**): Zu 3.0 g (39.5 mmol) Me_3P in 50 ml Ether werden 50 ml 2 N etherische HCl getropft. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der i. Vak. getrocknete Rückstand in Wasser gelöst und 1.0 g Paraformaldehyd dazugegeben. Unter gelegentlichem Erwärmen läßt man 3 h rühren, dann wird das Wasser i. Vak. entfernt und aus dem farblosen Rückstand überschüssiges $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$ durch Erhitzen i. Vak. ($100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) entfernt. Der Rückstand ist reines **5c**, Schmp. 200°C (Zers.). – IR (Nujol): 3070 st $\nu(\text{OH})$, 1052 cm^{-1} sst $\nu(\text{C}-\text{O})$.

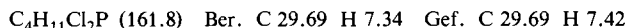


Tab. 1. Zusammenstellung von NMR-Daten einiger funktioneller Methylphosphanderivate ($+30^{\circ}\text{C}$, δ -Werte, J in Hz, TMS bzw. H_3PO_4 ext.)^{a)}

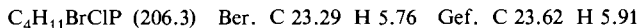
Verbindung	Lösungsmittel	^1H		^{13}C		^{31}P	
		δPCH_2 ($^2J_{\text{PCH}}$)	δPCH ($^2J_{\text{PCH}}$)	$\delta^{13}\text{CH}_2$ ($^1J_{\text{PC}}/^1J_{\text{CH}}/^3J_{\text{CH}}$)	$\delta^{13}\text{CH}$ ($^1J_{\text{PC}}/^1J_{\text{CH}}/^3J_{\text{CH}}$)	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$
PMe_3 ^{b)}	pur	—	+0.89 d (2.7)	—	+17.3 (14.0/127.0/4.8)	—	-61.0
$[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$ ^{b)}	CD_3OD	—	+2.28 d (14.6)	—	+11.3 (56.5/133.4/2.4)	—	+25.1
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (2) ^{c)}	C_6D_6	+1.40 t (0.9)	+1.32 t (3.0) ^{e)}	+35.63 ttm (21.5/127.0/ \approx 4)	—	+16.01 t ^{tt} gm (16.8) ^{e)} /126.9/ \approx 4	-55.7
$\text{Me}_2\text{P}(\text{Cl})$ ^{d)}	C_6D_6	—	+1.54 d (8.4)	—	—	+22.71 dqg (29.3/129.9/4.9)	+96
$(\text{ClCH}_2)_2\text{Me}_2\text{PO}$ (4) ^{e)}	CD_2Cl_2	+3.60 d (8.6)	+1.57 d (14.0)	—	δ	—	+42.0
$(\text{ClCH}_2)_2\text{MeP}(\text{Cl})$	pur/ C_6D_6	+3.50 ^{e)} (10.7/9.6)	+1.48 d (9.9)	+45.02 dtq (40.6/152.3/5.4)	—	+17.66 dqf (32.3/130.9/3.9)	+86.3 ^{h)}
$(\text{ClCH}_2)_2\text{Me}_2\text{P}$ (3) ⁱ⁾	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	+3.25 d (7.5)	+0.76 d (3.3)	+44.36 d (31.3/ $-\delta$ / $-\delta$)	—	+9.79 d (11.7/ $-\delta$ / $-\delta$)	-42.0
$(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{Cl})$ ^{k)}	CD_2Cl_2	+4.81 d (10.3)	—	+41.20 dtf (43.0/153.8/3.9)	—	—	+51.1
$(\text{ClCH}_2)_2\text{MeP}(\text{I})$	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	+3.38 d (7.3)	+0.81 d (4.3)	+39.10 dtq (28.3/150.4/4.9 u. <2)	—	+6.22 dqguin (15.7/127.0/3.9)	-26.9
$(\text{ClCH}_2)_2\text{MeP}(\text{O})(\text{Cl})$ ^{m)}	pur	+4.98 ^{e)} (6.9/6.8)	+2.96 d (14.1)	+41.56 dt (83.0/167.6/ $<$ 2)	—	+19.02 dq (83.0/146.3/ $<$ 2)	+57.0
$(\text{ClCH}_2)_2\text{MeP}(\text{S})(\text{Cl})$ ^{m)}	pur	+5.13 ^{e)} (4.3/4.0)	+3.35 d (13.4)	+46.36 dt (61.0/164.9/ $<$ 2)	—	+25.60 dq (63.5/146.3/ $<$ 2)	+85.0
$(\text{HOCH}_2)_2\text{MeP}$	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	+3.75 d (8.3/6.8)	+0.74 d (3.0)	+61.17 dtq (13.6/143.6/4.0 u. <2)	—	+2.79 dqguin (12.7/128.5/3.0)	-36.9
$[\text{Me}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})]\text{Cl}$ (5c)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{D}_2\text{O}/ \\ \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \end{array} \right\}$	+4.47 d (2.2)	+1.83 d (14.8)	+56.19 dt (64.4/148.4/ $<$ 2)	—	+5.22 dq (53.8/133.8/ $<$ 2 u. <2)	+25.3
$[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ (6b)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{D}_2\text{O}/ \\ \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \end{array} \right\}$	+4.47 d (2.0)	+1.77 d (14.6)	+52.58 dt (60.6/150.4/ $<$ 2 u. <2)	—	+0.50 dq (50.8/134.8/ $<$ 2 u. <2)	+26.9
$[\text{Me}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ (5a)	CD_3OD	+4.23 d (7.3)	+1.70 d (14.7)	+34.22 dt (57.3/155.3/ $<$ 2)	—	+7.00 dq (55.7/135.3/ $<$ 2 u. <2)	+33.3
$[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ (6a)	CD_3OD	+4.40 d (7.3)	+1.94 d (14.6)	+31.60 dt (56.6/157.2/ $<$ 2 u. <2)	—	+4.00 dq (53.7/135.3/ $<$ 2 u. <2)	+39.7

a) Die ^{13}C -NMR-Daten für PMe_3 und $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$ sind der Lit.¹⁴⁾ entnommen, alle anderen Messungen wurden neu vorgenommen. — b) Lit.¹⁴⁻¹⁷⁾, — c) Lit.²⁾, — d) ^1H ¹⁷⁾, ^{31}P ¹⁶⁾, — e) ^1H ^{13,16)}, ^{31}P ^{13,18)}, — f) Nicht gemessen. — g) ^1H ¹³⁾, ^{31}P ¹³⁾, — h) Lit.¹⁶⁾; +99.4. — i) 0°C . — j) ^1H ¹³⁾, ^{31}P ¹³⁾, — k) ^1H ¹⁹⁾, — l) ^1H ¹⁹⁾, ^{31}P ¹⁶⁾, — m) ^{31}P ¹⁶⁾.

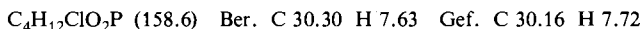
5c wird in frisch destilliertem, überschüssigem Thionylchlorid gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren und Trocknen i. Vak. ($150^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) erhält man **5a** als farbloses Pulver, Ausb. ca. 100%, Schmp. 255°C (Zers.). – IR (Nujol): 709 cm^{-1} st $\nu(\text{C}-\text{Cl})$.



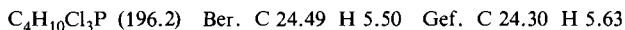
Das Bromid **5b** wird durch Umsalzen mit NaBr/Aceton oder durch Lösen in CH_2Br_2 erhalten. Schmp. 190°C (Zers.). – **5b** wird auch erhalten, wenn man zu einer Lösung von **3** in Ether eine Lösung von CH_3Br in Ether bei -10°C tropft und dann erwärmt.



Bis(chlormethyl)dimethylphosphonium-chlorid (6a) und Bis(hydroxymethyl)dimethylphosphonium-chlorid (6b): Zu 5.0 g (46.3 mmol) $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ in 50 ml Ethanol werden 6.6 g (46.5 mmol) CH_3I in 20 ml Ethanol getropft. Nach 1 h werden 10.0 g AgCl dazugegeben und 1 d gerührt. Dann wird filtriert und durch Zugabe von Ether ein farbloser Niederschlag von **6b** gefällt. Ausb. 5.43 g (74%), Schmp. 210°C . – IR (Nujol): $3220\text{ st } \nu(\text{OH})$, 1051 cm^{-1} sst $\nu(\text{C}-\text{O})$.



Analog zu **5a** wird aus **6b** mit SOCl_2 **6a** erhalten: Farbloses Pulver, Ausb. 100%, Schmp. 220°C . – IR (Nujol): 723 st , 698 cm^{-1} st $\nu(\text{C}-\text{Cl})$.



Bis(dimethylphosphino)methan (2) nach Gl. (7): Zu 200 mg (2.9 mmol) LiPMe_2 in 20 ml Ether werden bei -80°C 325 mg (2.9 mmol) **3** kondensiert. Unter Rühren läßt man langsam auf -10°C erwärmen, hält die Mischung 1 h bei dieser Temp. und läßt dann auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wird durch Pentan ersetzt, und nach Filtration und Abkondensieren des Pentans verbleiben 180 mg (46%) einer Flüssigkeit, die NMR-spektroskopisch als **2** identifiziert wird.

- 1) XIV. Mitteil.: H. H. Karsch, Chem. Ber. **115**, 818 (1982), vorstehend.
- 2) H. H. Karsch und H. Schmidbauer, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).
- 3) K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).
- 4) H. H. Karsch, Phosphorus and Sulfur, im Druck.
- 5) C. Charrier und F. Mathey, Tetrahedron Lett. **1978**, 2407.
- 6) R. Appel und M. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 7 (1979).
- 7) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 2465 (1981).
- 8) M. Wieber und B. Eichhorn, Chem. Ber. **106**, 2753 (1973).
- 9) J. P. King, B. P. Block und I. C. Popoff, Inorg. Chem. **4**, 198 (1965).
- 10) H.-J. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 751.
- 11) E. N. Tsvetkov, T. E. Kron und M. I. Kabachnik, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **29**, 491 (1980).
- 12) H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **659**, 49 (1962).
- 13) E. I. Grinshtein, A. B. Bruker und L. Z. Soborovskii, J. Gen. Chem. USSR **36**, 311 (1966).
- 14) V. H. Elser und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 619 (1969).
- 15) E. F. Mooney, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol. 5B, Academic Press, London 1973.
- 16) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, P-31 Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York 1967.
- 17) J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta **22**, 565 (1966).
- 18) O. A. Raevskii, N. G. Mumzhieva, N. A. Aleksandrova und R. G. Gainullina, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **26**, 726 (1977).
- 19) L. Maier, Helv. Chim. Acta **54**, 1651 (1971).

[287/81]