

## Versuche zur Synthese von Methylenphosphonium-Kationen aus *P*-Chlormethylenphosphoranen<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Rudolf Schmitz

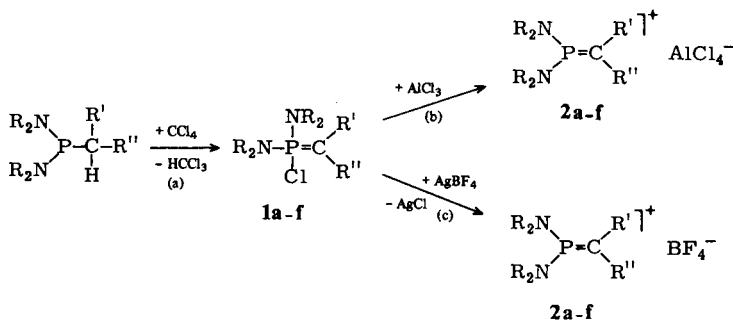
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 25. März 1983

### Attempts at the Synthesis of Methylenephosphonium Cations from *P*-Chloromethylenephosphoranen<sup>1)</sup>

In dichloromethane as solvent the *P*-chloromethylenephosphoranen **1a–f** undergo an abstraction of chloride by  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{AgBF}_4$  to give the methylenephosphonium cations **2a–f**. In one case the salt **2f** was isolated from liquid  $\text{SO}_2$  and characterized by elemental analysis.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen berichteten wir über die Darstellung von *P*-Chlormethylenphosphoranen mit  $\text{CCl}_4$  nach Gl. (a)<sup>2)</sup>. Aufgrund ihrer reaktiven Chlorfunktion besitzen die auf diesem Wege leicht zugänglichen *P*-Chlor-Ylide präparatives Interesse. Sie sollten durch Chloridabstraktion mittels geeigneter Chloridakzeptoren in noch nicht beschriebene Methylenphosphonium-Kationen übergeführt werden können. Bisher kennt man neben 2fach koordinierten<sup>3)</sup> wenige 3fach koordinierte Phosphorkationen des Typs  $\text{R}_2\text{P}=\text{X}^{1+}$  mit  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  und  $\text{NR}$ , deren Identifizierung in Lösung durch <sup>31</sup>P- bzw. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen erfolgte<sup>4,5)</sup>.



1, 2	R	R'	R''	1, 2	R	R'	R''
a	Et	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{Si}$	d	$\text{CH}_3, \text{CH}_2-$	Ph	Ph
b	<i>i</i> -Pr	H	$\text{Me}_3\text{Si}$	e	$\text{CH}_3, \text{CH}_2-$		
c	$\text{CH}_3, \text{CH}_2-$	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{Si}$	f	<i>i</i> -Pr		

Wir fanden, daß *P*-Chlormethylenphosphorane **1a**–**f** in Dichlormethan mit  $\text{AlCl}_3$  zu tiefroten Lösungen reagieren, deren Farbe auch nach Monaten nicht an Intensität verliert. Parallel durchgeführte Versuche mit  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  als Chloridakzeptoren führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Neben den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen, die allerdings über die Konstitution der Verbindungen keine eindeutigen Aussagen erlauben, kann mit Hilfe der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie das als Koppelprodukt anfallende  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion sicher nachgewiesen werden. Wir nehmen daher an, daß die Umsetzung im erwarteten Sinn gemäß Gl. (b) verläuft. Hierfür spricht auch die unter Abcheidung von  $\text{AgCl}$  verlaufende Reaktion der Ylide **1a**–**f** mit  $\text{AgBF}_4$  [Gl. (c)].

Beim Versuch, **2f** aus der Umsetzung gemäß Gl. (b) in flüssigem  $\text{SO}_2$  zu isolieren, wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der 1 mol  $\text{SO}_2$  enthielt, das beim Lösen in Dichlormethan abgegeben wird. Eine Rekristallisation des Produktes aus der roten Lösung war nicht mehr möglich.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR: Spektrometer EM 390 Varian, 90 MHz, Standard TMS (intern). –  $^{31}\text{P}$ -NMR: CFT 20 Varian, 32.4 MHz mit Breitbandentkopplung, Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern). –  $^{27}\text{Al}$ -NMR: FT 80 A Varian, 20.7 MHz, Standard  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (extern).

**Ausgangsmaterialien:** Die *P*-Chlormethylenphosphorane **1a**–**f** wurden nach Literaturangaben<sup>2)</sup> dargestellt. Käufliches  $\text{AlCl}_3$  wurde vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt; alle übrigen Chemikalien sind Handelsware. Sämtliche Versuche wurden unter striktem Feuchtigkeitsschluß unter Argon durchgeführt.

**Darstellung der Methylenphosphonium-Kationen 2a–f mit  $\text{AlCl}_3$ :** In einem 250-ml-Seithahnkolben mit Argoneinlaß werden bei  $0^\circ\text{C}$  zu 30 mmol der *P*-Chlormethylenphosphorane **1a**–**f** in 40 ml Dichlormethan 4.0 g (30 mmol) frisch sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  gegeben. Man rührt noch 30 min nach und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die spektroskopischen Untersuchungen werden mit der eingengten Reaktionslösung durchgeführt.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Methylenphosphonium-Ionen

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2e</b>	<b>2f</b>
$^{31}\text{P}$ :	+ 82.8	+ 51.5	+ 76.1	+ 70.0	+ 67.8	+ 66.7

**2f:**  $^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.0$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.48 (d,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.7–4.2 (m, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 7.3–7.9 (m, 8H, Aromaten-H). –  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +102.7$  (leicht verbreitertes s,  $\text{AlCl}_4^-$ ).

**Darstellung von Bis(diisopropylamino)fluorenylidenphosphonium-tetrachloroaluminat (2f) in flüssigem  $\text{SO}_2$ :** In einem 250-ml-Schlenkgefäß werden in 120 ml  $\text{SO}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  1.33 g (10 mmol)  $\text{AlCl}_3$  und 4.3 g (10 mmol) **1f** suspendiert und unter langsamem Erwärmen auf  $-35^\circ\text{C}$  kräftig gerührt. Im Verlauf von 3 h löst sich der gelbliche Niederschlag langsam unter Bildung einer blaßrosa gefärbten Lösung und Ausfällung eines farblosen Niederschlags auf. Nach 3.5 h wird die Reaktionsmischung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt, der Feststoff mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Umkehrfritte abgetrennt und bei Raumtemp. dreimal mit Pentan gewaschen. Anschließend wird im Hg-Vakuum bei  $40^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. 6.15 g (98%), Schmp.  $194^\circ\text{C}$  (Zers.). Das Produkt enthält 1 mol  $\text{SO}_2$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{AlCl}_4\text{N}_2\text{P} \cdot \text{SO}_2$  (628.3) Ber. C 47.80 H 5.77 Al 4.29 Cl 22.57 N 4.46 O 5.09 P 4.93 S 5.06  
Gef. C 47.93 H 5.77 Al 4.27 Cl 22.60 N 4.40 O 4.90 P 5.40 S 5.06

*Darstellung von 2a – f* mit  $\text{AgBF}_4$ : Zu einer Suspension von 0.78 g (4.0 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 40 ml Dichlormethan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4 mmol der Ylide **1a – f** in 10 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wird 0.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung allmählich von Gelb über Rosa nach Dunkelrot (bei **1d – f**) verändert. Nach Beendigung der Reaktion läßt man auf Raumtemp. erwärmen, filtriert das entstandene  $\text{AgCl}$  ab und engt das Filtrat ein. Die mit den erhaltenen Lösungen durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen decken sich mit den Ergebnissen der  $\text{AlCl}_3$ -Umsetzungen.

- 
- 1) 34. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 33. Mitteil.: *R. Appel und W. Paulen*, Chem. Ber. **116**, 2371 (1983).
  - 2) *R. Appel, J. Peters und R. Schmitz*, Z. Anorg. Chem. **475**, 18 (1981).
  - 3) *S. Fleming, M. K. Lupton und K. Jekot*, Inorg. Chem. **11**, 2534 (1972).
  - 4) *R. W. Light und R. T. Paine*, Phosphorus Sulfur **8**, 255 (1980).
  - 5) *M. R. Marre, M. Sanchez und R. Wolf*, Phosphorus Sulfur **13**, 327 (1982).

[109/83]