

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON ORGANOPHOSPHINEN MIT CHALKOGENEN UND HALOGENEN: RASCHE ÜBERTRAGUNG VON TELLUR UND JOD ZWISCHEN PHOSPHINEN

WOLF-WALTHER DU MONT* und HEINZ-JÜRGEN KROTH

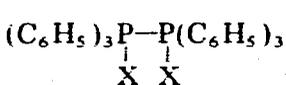
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

(Eingegangen den 30. März 1976)

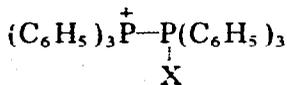
Summary

Nucleophilic attack of tertiary phosphines at tellurium in $R_3P\text{Te}$ and at iodine in R_3PI^+ is indicated by rapid Te (or I^+) transfer reactions in the systems $R_3P\text{Te}/PR_3$ and R_3PI^+/PR_3 ($R = (\text{CH}_3)_2\text{C}, (\text{CH}_3)_2\text{N}$). Linear intermediates of the type $R_3P-Y-PR_3$ ($Y = \text{Te}, I^+$) are proposed.

Für Triphenylphosphin-Halogen-Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde Struktur A vorgeschlagen, für Kationen der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{X}^+$ wurde entsprechend einem nucleophilen Angriff von Triphenylphosphin am zentralen Phosphoratom der Halogenphosphoniumgruppierung Struktur B angenommen [1, 2, 3].

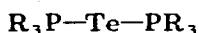


(A)

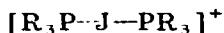


(B)

Unsere Untersuchungen an Halogeniden und Chalkogeniden einiger sterisch anspruchsvoller Phosphine zeigen, dass bei Jodphosphoniumionen und in gleicher Weise bei den isoelektronischen Phosphintelluriden durch nucleophilen Angriff eines Phosphins am Jod bzw. am Tellur Verbindungen bzw. energetisch günstige Zwischenstufen des Typs C und D gebildet werden können.



(C)



(D)

Die Existenz einer Tellurverbindung mit linearer P-Te-P Einheit wurde in einem Einzelfall bereits bewiesen [4].

TABELLE 1

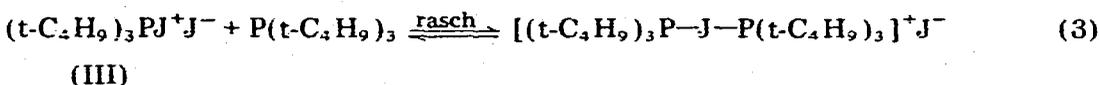
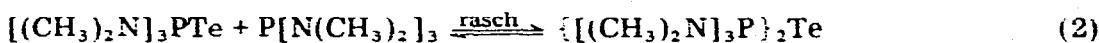
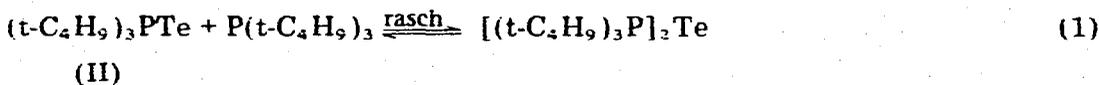
³¹P-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (in ppm, positives Vorzeichen entspricht Verschiebung zu niederem Feld gegenüber 85% H₃PO₄) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) VON TRI-t-BUTYL- UND TRIS(DIMETHYLAMINO)HALOGENPHOSPHONIUM-KATIONEN UND DEN ISOELEKTRO-NISCHEN PHOSPHINCHALKOGENIDEN (VARIAN XL-100).

Verbindung ^a	Referenz	Lösungsmittel	δ(³¹ P) (ppm)	³ J(¹ H ³¹ P) (Hz)	¹ J(³¹ P ⁷⁷ Se) (Hz)
t-Bu ₃ PBr ₂	[5]	b	121.2	17.25	
t-Bu ₃ PSe (I)		c	92.5	14.1	712
(Me ₂ N) ₃ PBr ₂	[12]			13.5	
(Me ₂ N) ₃ PSe	[10]		81.8	+11.7	-805
t-Bu ₃ PJ ₂ (III)		b	82.5	16.3	
t-Bu ₃ PJ ₂ ^d		b	92.5	16.55	
t-Bu ₃ PJ ₂ /t-Bu ₃ P (1:1)		b		13.1	
t-Bu ₃ PJ ^e B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻ (IV)		b	112.1	18.0	
t-Bu ₃ PTe (II)		c	75.2	14.2	
t-Bu ₃ PTe/t-Bu ₃ P (ca. 1:4)		c	65.2	10.6	
(Me ₂ N) ₃ PTe	[11]	c	58.8	11.4	
(Me ₂ N) ₃ PTe/(Me ₂ N) ₃ P (ca. 1:4)		c		9.4	

^aZusammensetzung der neuen Verbindungen I–IV durch Elementaranalyse belegt. ^bCH₂Cl₂/C₆D₆.

^cC₆H₅CH₃/C₆D₆. ^dAnwesenheit von geringem Überschuss an Jod (als J₂⁻). ^eBei Raumtemperatur wurde kein auflösbares ³¹P-NMR-Signal gefunden.

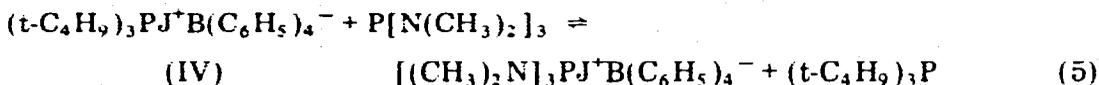
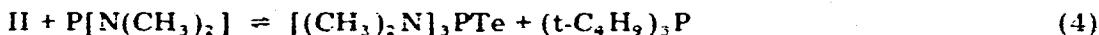
Tri-t-butylphosphin reagiert mit Chlor, Brom und Jod [5] zu den ionisch gebauten Tri-t-butyl-dihalogenphosphoranen t-Bu₃PX⁺X⁻, mit Schwefel [6], Selen und Tellur entstehen die Tri-t-butylphosphinchalkogenide t-Bu₃PZ (Z = S, Se, Te). Während im ³¹P-NMR-Spektrum von Tri-t-butylphosphinselenid (I) ein scharfes Signal bei δ 92.5 ppm auftritt, das von einem Satellitenpaar flankiert wird [¹J(³¹P⁷⁷Se) 712 Hz], gibt das praktisch analysenreine Rohprodukt von Tri-t-butylphosphintellurid (II) ein verbreitertes ³¹P-Resonanzsignal bei δ 75.2 ppm. Zusatz von Triphenylphosphin führt zu einer weiteren Verbreiterung des Signals bei jetzt etwa 74 ppm. Versetzt man eine Probe von II mit der ungefähr äquimolaren Menge an Tri-t-butylphosphin, so findet man im ³¹P-NMR-Spektrum des Gemisches in C₆D₆ nur ein verbreitertes Signal bei Verschiebungen zwischen δ 62.5 ppm [Tri-t-butylphosphin] und δ 75 ppm [2]. Dieselbe Beobachtung machten wir im System Tris(dimethylamino)phosphin/Tris(dimethylamino)phosphintellurid (Tabelle 1). Auch in Gemischen von Tri-t-butyl-dijodphosphoran (III) mit Tri-t-butylphosphin tritt bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂/C₆D₆ nur ein, zum Teil extrem verbreitertes, ³¹P-NMR-Signal auf, in den ¹H-NMR-Spektren der Gemische nach Gl. 1–3 tritt stets nur ein Dublettsignal mit "Kopplungskonstanten" ³J(¹H³¹P) zwischen den Werten der jeweiligen Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Verbindung (Tabelle 1) auf.



Folgende Tatsachen stützen die Formulierung der Tellur- und Jod-Übertragungen über Zwischenstufen C und D nach Gl. 1--3: 1. Zwischenstufen vom Typ B sind bei II und III aus sterischen Gründen auszuschliessen. Ein nucleophiler Angriff am Phosphor in III ist, wie am Si im entsprechenden Tri-*t*-butyljodsilan [7], ausserordentlich erschwert. III ist beständig gegen Wasser, mit AgNO_3 wird nur das Jodid-Anion erfasst.

2. Auf nucleophilen Angriff am Jod deuten auch Lösungsmittel- und Anion-abhängigkeit von ^{31}P -NMR-chemischer Verschiebung, Kopplungskonstante $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ und Farbe des Kations $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PJ}^+$. (III kristallisiert schwach gelblich, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ bzw. CHCl_3 gelbe Lösungen, $^3J(\text{HP})$ 16.3 bzw. 15.8 Hz, in H_2O farblose Lösung, $^3J(\text{HP})$ 17.9 Hz. $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PJ}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ IV farblose Kristalle, in CH_2Cl_2 farblose Lösung, $^3J(\text{HP})$ 18.0 Hz, verhält sich mit Überschuss an Tri-*t*-butylphosphin wie III. Zusatz von Pyridin senkt $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ von 18 auf 15.8 Hz!).

3. Auch Tellur- und Jodübertragungen zwischen verschiedenen sterisch anspruchsvollen Phosphinen verlaufen schnell, die Reaktionen nach Gl. 4 und 5 wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch studiert:



So fanden wir im System nach Gl. 4 (entsprechend Gl. 1 und 2) nur zwei ^{31}P -NMR-Signale ($\delta(\text{P})$ 67.2 und 62.3 ppm) und zwei Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum [δ 0.9 ppm/ $^3J(\text{HP})$ 10.3 Hz und δ 2.0 ppm/ $^3J(\text{HP})$ 11.3 Hz]. Danach wird im Gleichgewicht 4 Tellur weitgehend von Tri-*t*-butylphosphin auf Tris(dimethylamino)phosphin übertragen. Bei IV handelt es sich anscheinend um ein sehr mildes Agens zur Übertragung der Einheit [$\text{J}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$].

Versuche zur Stabilisierung von Bis(tri-*t*-butylphosphin)halogenkationen mit geeigneten Gegenionen sind im Gange. Die Existenzfähigkeit von Verbindungen des Typs C und D in Gleichgewichten entsprechend Gl. 1--3 sollte auch verbesserte Deutungen der unvollständigen Reaktion von Tellur mit Phosphinen sowie der Disproportionierung von Triphenyldijod-phosphoranen und -arsenen ermöglichen [8, 9].

Dank

Herrn Professor Dr. H. Schumann danken wir für seine Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B. Miller, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience, New York, 2 (1965) 195.
- 2 M.F. Ali und G.S. Harris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 819.
- 3 D.B. Denney, D.Z. Chang und B.C. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6332.
- 4 T. Austad, T. Rød, K. Åse, J. Songstad und A.H. Norbury, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1939.
- 5 W.-W. du Mont, B. Neudert und H. Schumann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 6 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- 7 M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 670; *Angew. Chem. internat. Edit.*, 14 (1975) 642.
- 8 R.A. Zingaro, B.H. Steeves und K. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 320.
- 9 A.B. Beveridge, G.S. Harris und F. Inglis, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 520.
- 10 W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2162.
- 11 N.P. Grechkin, I.A. Nuretdinov und N.A. Buina, *Izv. Akad. Nauk-SSR, Ser. Khim.*, (1969) 168.
- 12 H. Nöth und H.J. Vetter, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1981.