

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG EINIGER DI-n-ALKYL- UND n-ALKYLARYL-CHLORPHOSPHANE

W. WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Juli 1986)

Summary

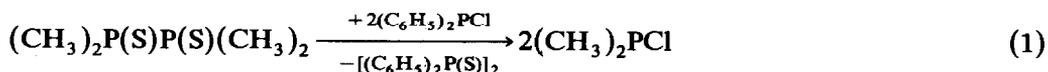
A series of di-n-alkyl and n-alkylaryl chlorophosphines has been prepared by the reaction of tetraorganodiphosphines with chlorodiphenyl or dichlorophenyl phosphine and characterized by ^{31}P and ^{13}C NMR spectra.

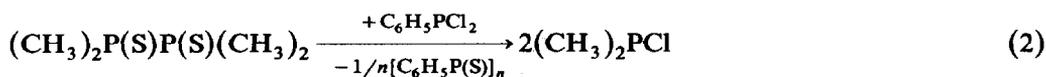
Zusammenfassung

Eine Reihe von Di-n-alkyl- und n-Alkylaryl-chlorphosphanen wurde durch Reaktion von Tetraorganodiphosphanen mit Chlordiphenyl- oder Dichlorphenylphosphan erhalten und durch ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

Diorganochlorphosphane zeichnen sich durch eine Vielfalt von Aufbaureaktionen aus [1]. Obwohl deshalb für diese Verbindungsklasse eine grosse Anzahl von Synthesewegen erprobt wurde [1,2], konnte bislang keine generell anwendbare Herstellungsmethode entwickelt werden. So sind zum Beispiel zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Diorganochlorphosphane mit sterisch anspruchslosen Substituenten (Methyl, Ethyl, etc.) Grignardreagenzien oder Lithiumalkyle nicht geeignet. Mit schwächeren Alkylierungsmitteln, wie z.B. mit Blei- [4], Quecksilber- [5] oder Cadmiumalkylen [6] kann man in Phosphortrichlorid aber gezielt ein oder zwei Chloratome durch organische Reste ersetzen. Die Verwendung dieser Metallalkyle, die in Bezug auf die Umwelt nicht unbedenklich ist, setzt allerdings besondere Vorsichtsmassnahmen voraus.

Maier [7] und Parshall [8] teilten schon vor längerer Zeit mit, dass nach den Gln. 1 und 2 Chlordimethylphosphan zugänglich ist. Für beide Reaktionen sind jedoch aufgrund der im Vergleich zu phenylierten Phosphorverbindungen höheren Affinität des Schwefels zu den korrespondierenden methylsubstituierten Analoga drastische Bedingungen (mehrere Stunden 220°C) und mässige Ausbeuten an Chlordimethylphosphan charakteristisch.



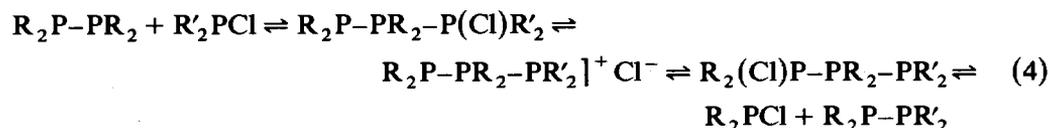


Wie die folgenden Beobachtungen vermuten lassen, wäre die Bildung des Chlor-dimethylphosphans wesentlich glatter vonstatten gegangen, wenn beide Autoren anstelle des Diphosphandisulfids die schwefelfreie Phosphorverbindung eingesetzt hätten:

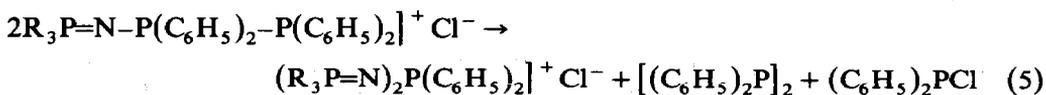
(1) Ramirez et al. [9] und Sisler et al. [10], die die Gesetzmässigkeiten elektrophil-nukleophiler Wechselwirkungen zwischen trivalenten Phosphorverbindungen studiert haben, zeigten, dass Triorganophosphane und Organochlorphosphane mit durch P-P-Verknüpfung entstehenden kovalenten oder ionischen Addukten in einem bei Raumtemperatur im allgemeinen weitgehend nach rechts verschobenen Gleichgewicht (Gl. 3) liegen.



Es fällt nicht schwer, sich für die Kombination Tetraorganodiphosphan/Organochlorphosphan ein ähnliches Verhalten (Gl. 4) vorzustellen.



(2) Die Thermolyse von $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{]}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder C_2H_5) verläuft im Sinne der Gl. 5 [11].



Die thermische Zersetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{PR}'_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{]}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) lieferte als Hauptprodukte u.a. stets R_2PCl und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, wohingegen $\text{R}_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nie nachzuweisen war [12]. Dieses Ergebnis ist nur dann zu verstehen, wenn die aufgrund der Gl. 5 zu erwartenden Produkte $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und $\text{R}_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dem zuletzt formulierten Gleichgewicht (Gl. 4) unterliegen, das in diesen Fällen allerdings vollkommen nach rechts verschoben sein muss.

Die nach diesen Überlegungen vorgenommene experimentelle Prüfung der zu Beginn angestellten Vermutung ergab, dass nach Gl. 6 Dialkylchlorphosphane tatsächlich in einer spontan und stark exotherm verlaufenden Reaktion und in guten Ausbeuten gewonnen werden können. Auch Alkylarylchlorphosphane lassen sich auf diesem Wege erhalten.



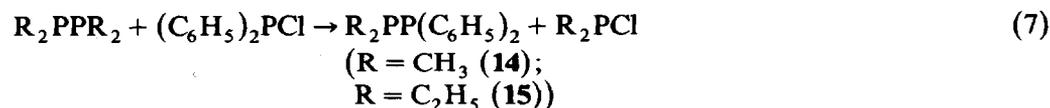
Nr.	R	R'	Nr.	R	R'
1	CH ₃	CH ₃	8	CH ₃	C ₃ H ₇
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9	CH ₃	C ₄ H ₉
3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	10	C ₆ H ₅	CH ₃
4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	11	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
5	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	12	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇
6	(-CH ₂) ₄	(-CH ₂) ₄	13	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉
7	CH ₃	C ₂ H ₅			

Während wir für unsere Untersuchungen zunächst Chlordiphenylphosphan bevorzugten, wurde im späteren Verlauf der Arbeit bei der Darstellung der Dialkylverbindungen 1–9 das billigere Dichlorphenylphosphan benutzt.

Die Diorganochlorphosphate 1–13 sind, mit Ausnahme von 8 und 9, gut bekannte Verbindungen, deren Identität aber trotzdem durch Elementaranalysen und vor allem durch ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tab. 1) sichergestellt wurde. Die ^1H -NMR-Spektren sind bei einigen der Verbindungen 1–13 recht kompliziert und daher zur Reinheitsprüfung weniger empfehlenswert. Ein Teil der ^{31}P -NMR-Daten konnte mit Literaturwerten verglichen werden, die ^{13}C -NMR-Spektren sind bisher noch nicht publiziert worden.

Eine wesentliche Einschränkung der hier vorgestellten Darstellungsmethode für Diorganochlorphosphate besteht darin, dass die für die Gewinnung der Diphosphate benötigten Diphosphandisulfide $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}'\text{R}$ durch Grignardierung von $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$ bzw. $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ nicht generell zugänglich sind [13]. Dies gilt besonders dann, wenn der Rest R oder R' voluminös ist, also z.B. für t-butyl- oder i-butylsubstituierte Diphosphandisulfide [14]. Das ist aber insofern unerheblich, also sich t-Butyl- [12,16] oder i-Butyl-chlorphosphate [12,17] unmittelbar aus PCl_3 bzw. RPCI_2 nach Grignard herstellen lassen.

Setzt man Tetraorganodiphosphate mit einem Mol Chlordiphenylphosphan um, so erhält man unsymmetrische Diphosphate (Gl. 7).



Die Verbindungen 14 und 15, die ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert wurden, fallen jedoch nur dann in befriedigender Reinheit an, wenn man die frisch destillierten Edukte genau im Verhältnis 1/1 zur Reaktion bringt, da infolge einer bei höheren Temperaturen relativ rasch verlaufenden Symmetrisierung (Gl. 8 [18]) eine Reinigung durch Destillation nicht möglich ist.



Die Spaltung von Tetraorganodiphosphanen mit Chlorphenylphosphan ist übrigens nicht nur für synthetische Zwecke brauchbar. Als Beispiel sei die Reinigung von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ angeführt, das bedingt durch den Herstellungsprozess (Umsetzung von PCl_3 mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ [16]) von mehr oder minder grossen Mengen an $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ begleitet ist. Durch Einwirkung von elementarem Natrium führt man dieses Gemisch in die Phosphate $(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P})_4$ und $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ über [19], deren Siedepunktsdifferenz diejenige der ursprünglichen Chlorphosphate übertrifft. Nach dem Abdestillieren des leichterflüchtigen $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ und nachfolgender Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ erhält man ein besonders reines $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Diphosphate wurden mit Ausnahme von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ [19] durch Reduktion der korrespondierenden Diphosphandisulfide [15,24–29] mittels Kupfer [27], Eisen [27] oder $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ [30,31] erhalten. $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ waren

TABELLE 1
³¹P- UND ¹³C-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 1-13^a

Nr.	δ(P)	¹³ C-NMR																		
		R	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	R'	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)									
1	93.6 (Lit. 8: 93.0)	CH ₃	23.04 (27.6)				= R													
2	117.7 (Lit. 20: 119.0)	C ₂ H ₅	26.74 (27.3)	8.36 (12.8)			= R													
3	111.5	C ₃ H ₇	39.35 (28.1)	18.03 (14.9)	15.24 (12.2)		= R													
4	118.8	C ₄ H ₉	36.78 (28.5)	26.57 (14.4)	23.70 (11.7)	13.68 (< 0.5)	= R													
5	146.4 (Lit. 21: 145.0)	t-C ₄ H ₉	35.65 (41.0)	27.78 (17.1)			= R													
6	124.2 (Lit. 22: 126.6)	(CH ₂) ₄	35.51 (27.9)	26.87 (4.4)																
7	105.1 (Lit. 4: 105.2)	CH ₃	19.76 (31.1)																	
8	100.3	CH ₃	20.45 (29.1)																	
9	102.9	CH ₃	20.23 (30.8)																	
10	84.9 (Lit. 23: 83.4)	C ₆ H ₅	139.63 (33.7)	130.36 (24.8)	128.42 (7.3)	130.41 (< 0.5)	C ₂ H ₅	29.74 (26.2)	8.15 (12.9)											
11	96.3 (Lit. 23: 97.0)	C ₆ H ₅	138.32 (34.8)	130.69 (24.5)	128.40 (7.4)	130.31 (< 1.0)	C ₃ H ₇	39.74 (26.2)	17.92 (13.1)	15.33 (11.7)										
12	93.3 (Lit. 23: 89.6)	C ₆ H ₅	138.78 (34.5)	130.79 (25.0)	128.45 (7.7)	130.36 (< 1.0)	C ₄ H ₉	37.03 (27.2)	26.57 (12.8)	23.88 (11.2)										
13	93.7 (Lit. 23: 89.6)	C ₆ H ₅	138.78 (34.4)	130.81 (24.9)	128.44 (7.6)	130.36 (< 1.0)	C ₃ H ₇	39.35 (27.2)	18.03 (14.6)	15.24 (12.2)										
							C ₄ H ₉	36.78 (28.5)	26.57 (14.4)	23.70 (11.7)										

^a Alle Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt gemessen; Solvens: CDCl₃, 1, 2 und 7 jedoch in C₆D₆; Indizierung der C-Atome vom P-Atom aus beginnend; die Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ sind in Hz angegeben und in Klammern beigefügt. ³¹P: δ in ppm bei 34.6 MHz, 85% H₃PO₄ ext.; ¹³C: δ in ppm bei 22.6 bzw. 100.6 MHz, int. TMS, digitale Auflösung der 22.6 MHz-Spektren 0.122 Hz pro Messpunkt.

TABELLE 2
ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG SOWIE SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN 1-13

RR'PPR'R	R'	(g (mmol))	(C ₆ H ₅) ₂ PCl (g (mmol))	Produkt Nr.	Ausbeute (g (mmol) %)	Kp. ^a (°C/Torr)	Lit.- Wert	Ref.
CH ₃	CH ₃	6.55 (53.5)	23.8 (108)	1	8.35 (86.5) 81	75-76/ND	72-75/ND	[7]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10.2 (57.2)	25.8 (117)	2	11.2 (89.9) 79	129-130/ND	131-132/ND	[32]
		16.7 (93.7)	34.5 ^b (193)		17.8 (142.9) 76			
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	21.5 (91.8)	60.5 (219)	3	24.2 (158.6) 86	101-102/75	65/15	[32]
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	18.7 (64.3)	28.9 (131)	4	18.8 (104.1) 81	98-99/15	92-93/12	[33]
t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	8.72 (30.0)	12.0 ^b (67)	5	8.95 (49.5) 83	69-71/12	70-72/13	[34]
(-CH ₂) ₄		8.80 (50.5)	22.5 (102)	6	7.58 (61.9) 61	115-116/200	65/20	[22]
CH ₃	C ₂ H ₅	5.50 (36.6)	16.2 (73)	7	6.88 (62.2) 85	104-105/ND	100-101/ND	[35]
		8.75 (58.3)	21.3 ^b (119)		9.68 (87.6) 75			
CH ₃	C ₃ H ₇	12.9 (72.4)	32.0 (145)	8 ^c	15.8 (126.9) 88	131-132/ND		
CH ₃	C ₄ H ₉	11.4 (55.3)	25.5 (116)	9 ^d	11.9 (85.9) 78	49-51/14		
C ₆ H ₅	CH ₃	15.2 (61.7)	27.8 (126)	10	12.7 (80.1) 65	89-90/10	66-67/2.5	[23]
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	22.5 (82.0)	36.4 (165)	11	26.1 (151.2) 92	100-101/10	73-75/2.5	[23]
C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	17.4 (57.6)	25.8 (117)	12	16.7 (89.5) 78	96-97/0.1	104-105/1	[23]
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	16.5 (49.9)	22.5 (102)	13	18.3 (91.2) 91	103-104/0.1	135-140/1.5	[23]

^a ND = Normaldruck. ^b C₆H₅PCl₂. ^c Gef.: C, 38.63; H, 8.38; Cl, 28.23. C₄H₁₀CIP ber.: C, 38.57; H, 8.07; Cl, 28.47%. ^d Gef.: C, 43.46; H, 8.95; Cl, 25.23. C₅H₁₂CIP ber.: C, 43.34; H, 8.73; Cl, 25.59%.

Handelsprodukte. ^{31}P -NMR: Bruker WH 90-FT. ^{13}C -NMR: Bruker WH 90-FT und Bruker Cryospec WM 400.

Darstellung der Organochlorphosphate 1–13

Das jeweilige Diphosphan wurde innerhalb weniger Minuten mit einem geringen Überschuss an $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ versetzt. Es trat stets eine spontane Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, aus dem spätestens nach 2 h das gebildete Organochlorphosphan (eventuell unter red. Druck) herausdestilliert und durch nochmalige Destillation gereinigt wurde. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 2.

Umsetzung von Tetraorganodiphosphanen mit einem Mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$

Zu dem in ca. 100 ml Benzol gelösten Diphosphan wurde $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$, gelöst in 50 ml Benzol, langsam zugetropft. Am nächsten Tag wurde das Solvens und das gebildete Dimethyl- bzw. Diethylchlorphosphan bei vermindertem Druck abgezogen und der verbliebene flüssige Rückstand analysiert.

14: 2.80 g (22.9 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{PP}(\text{CH}_3)_2$ und 5.06 g (22.9 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ ergaben 5.38 g (21.8 mmol; 95%) **14**. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 10.6, PC_6H_5 ; 63.0, PCH_3 ; $J(\text{PP})$ 195.5 Hz. (Gef.: C, 69.26; H, 5.97. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2$ ber.: C, 68.29; H, 6.55%).

15: 2.96 g (16.6 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 3.66 g (16.6 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ lieferten 4.52 g (16.5 mmol; 99%) **15**. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 20.8, PC_6H_5 ; 30.1, PC_2H_5 ; $J(\text{PP})$ 208 Hz; Lit. 36: δ 20.3, PC_6H_5 ; 28.4, PC_2H_5 ; $J(\text{PP})$ 205.5 Hz. (Gef.: C, 70.72; H, 6.84. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{P}_2$ ber.: C, 70.06; H, 6.84%).

Trotz mehrmaliger Syntheseversuche bei geänderten Bedingungen (Temperatur, Solvens) wurden **14** und **15** nie völlig frei von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhalten, da sich die Nebenreaktion $\text{R}_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl} \rightarrow \text{R}_2\text{PCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nie ganz unterdrücken liess.

Dank

Der Institutsleitung (Prof. Dr. M. Schmidt und Prof. Dr. H. Werner) danke ich für die grosszügige Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel, Herrn Dr. W. Buchner für die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 M. Regitz (Hrsg), Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1 (Phosphorverbindungen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- 2 Ein übersichtliches Schaubild über die bekannten Synthesen des Chlordiethylphosphans gibt Lit. [3].
- 3 W. Wolfsberger, Chem.-Ztg., 107 (1983) 77.
- 4 L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 1073.
- 5 B. Hinton, F.G. Mann und D. Todd, J. Chem. Soc., (1961) 5454.
- 6 W. Chodkiewicz, D. Guillerm, D. Jore, E. Mathieu und W. Wodzki, J. Organomet. Chem., 269 (1984) 107.
- 7 L. Maier, Chem. Ber., 94 (1961) 3051.
- 8 G.W. Parshall, J. Inorg. Nucl. Chem., 12 (1960) 372.
- 9 F. Ramirez und E.A. Tsois, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 7553.
- 10 J.C. Summers und H.H. Sisler, Inorg. Chem., 9 (1970) 862.
- 11 W. Wolfsberger, J. Organomet. Chem., 86 (1975) C3.

- 12 W. Wolfsberger, Chem.-Ztg., im Druck.
- 13 L. Maier in G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1972, Vol. 1, S. 289 und Vol. 7, S. 1.
- 14 Nach einer von P.J. Christen et al. [15] publizierten Vorschrift soll $(i-C_4H_9)_2P(S)P(S)(i-C_4H_9)_2$ in einer Ausbeute von 11% zugänglich sein. Wir konnten diese Arbeit nicht nachvollziehen.
- 15 P.J. Christen, L.M. van der Linde und F.N. Hooge, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 78 (1959) 161.
- 16 M. Fild, O. Steizer und R. Schmutzler, Inorg. Synth., 14 (1973) 4.
- 17 W. Voskuil und J.F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82 (1963) 302.
- 18 K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber., 98 (1965) 1093.
- 19 K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber., 99 (1966) 1320.
- 20 K. Moedritzer, L. Maier und L.C.D. Groenweghe, J. Chem. Eng. Data, 7 (1962) 307.
- 21 M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A), (1970) 2359.
- 22 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem., 379 (1970) 56.
- 23 R. Appel, K. Geisler und H. Schöler, Chem. Ber., 110 (1977) 376.
- 24 H. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, Chem. Ber., 90 (1957) 1656.
- 25 K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber., 92 (1959) 704.
- 26 L. Maier, Chem. Ber., 94 (1961) 3043.
- 27 H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber., 95 (1962) 64.
- 28 K.A. Pollart und H.J. Harwood, J. Org. Chem., 27 (1962) 4444.
- 29 R. Schmutzler, Inorg. Chem., 3 (1964) 421.
- 30 G.W. Parshall, J. Inorg. Nucl. Chem., 14 (1960) 291.
- 31 L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 275.
- 32 M.H. Beeby und F.G. Mann, J. Chem. Soc., (1951) 411.
- 33 W. Voskuil und J.F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 81 (1962) 993.
- 34 H. Hoffman und P. Schellenbeck, Chem. Ber., 100 (1967) 692.
- 35 V.G. Gruzdev, S.Z. Ivin und K.V. Karavanov, Zh. Obshch. Khim., 35 (1965) 1027.
- 36 R.K. Harris, E.M. Norval und M. Fild, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 826.