

1,2-UMLAGERUNG VON PHOSPHOR ZU KOHLENSTOFF

Heinrich Hellmann und Jörg Bader

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 23 October 1961)

Der Abbau von Phosphoniumsalzen durch Basen kann nach bisherigen Erfahrungen drei Wege einschlagen:

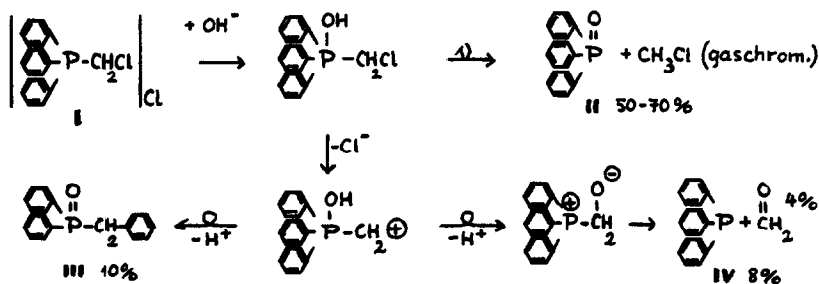
1) Spaltung der Phosphoniumbase in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoff.

Nach Ingold¹ wird dabei ein Übergangszustand mit pentakovalentem Phosphor durchlaufen.

2) α -Eliminierung von Wasserstoff, die zum Phosphinalkylen (G.Wittig²) führt.

3) β -Eliminierung von Wasserstoff und Zerfall in Phosphin und Olefin,

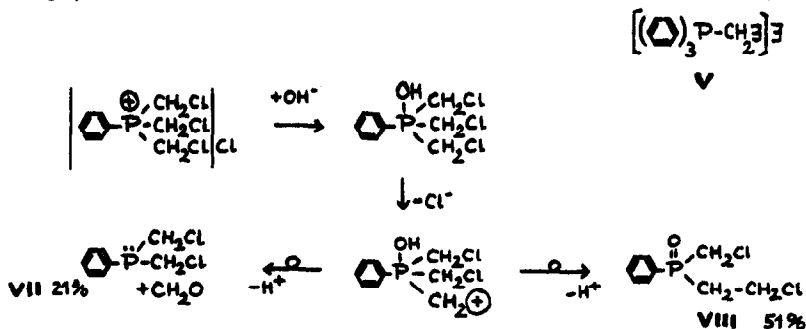
In wasserhaltigen Lösungsmitteln stellt der zuerst genannte den Regelfall dar. Es wurde nun gefunden, daß Halogenmethyl-phosphoniumsalze in Wasser noch einen ganz anderen Abbau erleiden können, der mit dem unter 1) genannten konkurriert und möglicherweise den gleichen Übergangszustand passiert. Die erhaltenen Ergebnisse und eine vorläufige Deutung sind nachstehend durch Formeln wiedergeben. Z.B. bildet I nebeneinander II, III und IV:



Offenbar wird α -ständiges Halogen aus einem pentakovalenten Übergangszustand abgespalten (in Konkurrenz zur Eliminierung von Methylchlorid), worauf einer der anderen Liganden unter Lösung der Bindung zum Phosphor in die entstehende Lücke einrücken kann. Ob auch Hydroxyl in der formulierten Weise intramolekular wandert, ist noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, jedoch in Anbetracht der weitgehenden p_H -Unabhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses III : IV denkbar. Eine weitergehende Aussage ist erst nach Abschluß der reaktionskinetischen Untersuchung möglich, die zur Zeit im Gange ist.

Halogeneliminierung und Umlagerung scheinen gekoppelte Vorgänge zu sein, denn das analoge Jodmethyl-Salz V liefert zwar ebenfalls III (Phenyl wandert), aber kein IV. V entsteht aus Triphenylphosphin und Dijodmethan in Dimethylformamid mit 70% Ausbeute (von Michaelis³ irrtümlich als $[(C_6H_5)_3P-CH_2-P^+(C_6H_5)_3]J_2$ beschrieben).

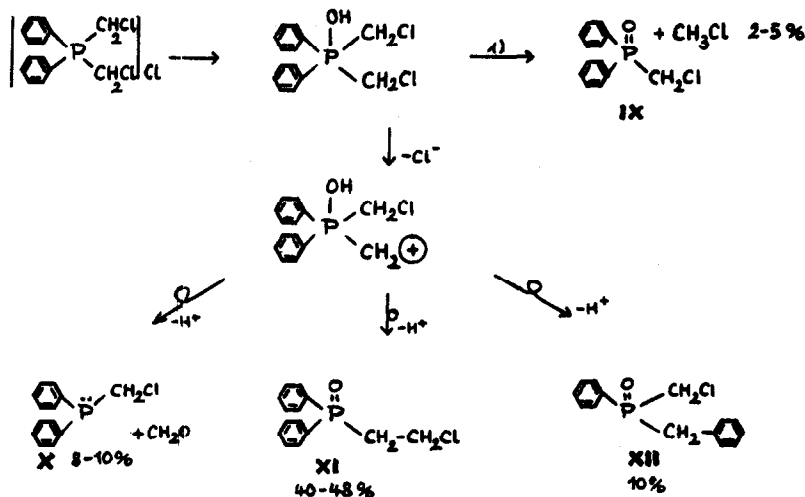
In den folgenden Beispielen ist der Abbau nach 1) fast vollständig unterdrückt. Sie zeigen, daß der elektronegativerer Ligand (Chloromethyl) leichter wandert:



¹C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 1929, 2342; 1933, 531.

²G. Wittig, Angew. Chemie 68, 505 (1956).

³A. Michaelis und Gleichmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 15, 801 (1882).



Da kürzlich über eine ähnliche Hydridwanderung bei Chlormethyl-dimethylsilan⁶ und bei Chlormethylphosphonigsäure⁷ berichtet wurde, scheint es sich um eine Reaktion allgemeinerer Art zu handeln, die wir weiter verfolgen.

Strukturbeweise und Daten der Verbindungen VII bis XII:

IX (Fp. 138-140°) und XI (Fp. 125-127°) wurden auf einem zweiten, strukturell eindeutigen Wege aus $(C_6H_5)_2P(O)CH_2OH$ (siehe unten) bzw. $(C_6H_5)_2P(O)CH_2-CH_2OH$ ⁸ und Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Oele VII und X wurden durch folgende Reaktionen charakterisiert (Ausbeuten 80-90%): Bei der Oxydation mit Peressigsäure ging VII in das bekannte $C_6H_5P(O)(CH_2Cl)_2$ ⁹ (VIIa, Fp. 142°), X in IX über. Triäthylxonium-fluoroborat lieferte aus VII $[C_6H_5P(CH_2Cl)_2C_2H_5]BF_4$ ¹⁰ (VIIb, Fp. 105-107°),

⁶L.H.Sommer, W.P.Barie und D.R.Weyenberg, *J.Amer.Chem.Soc.* **81**, 251 (1959).

⁷E.Uhing, K.Ratenbury und A.D.F.Toy, *J.Amer.Chem.Soc.* **83**, 2299 (1961).

⁸K.Issleib und H.M.Möbius, *Chem.Ber.* **94**, 102 (1961).

⁹L.M.Yagupolski und P.A.Yufa, *Z.obsh.Kim.SSSR* **28**, 2853 (1958).

¹⁰Dissertation O.Schumacher, Tübingen 1961.

aus X $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5) \right] \text{BF}_4^{10}$ (Xb, Fp. 129-130°). VIIb und Xb wurden von O.Schumacher¹⁰ auch auf unabhängigem Wege aus Phenyl-äthylphosphin bzw. Diphenyl-äthylphosphin in üblicher Weise dargestellt¹³ ($\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$ liefert das Hydroxymethyl-phosphoniumsalz, das mit Thionylchlorid chloriert und mit AgBF_4 in das Fluoborat überführt wird).

Die Strukturen von VIII und XII wurden aus den IR-Spektren und Analysen erschlossen. (VIII: Fp. 68-70°; gefunden C 45,60; H 4,52; P 12,86; Cl 29,76; berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{OP}$: C 45,58; H 4,68; P 13,08; Cl 29,91. XII: Fp. 132-133°; gefunden C 63,94; H 5,10; P 11,77; Cl 13,32; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClOP}$: C 63,54; H 5,35; P 11,72; Cl 13,42). VIII zeigt die qualitativ gleichen IR-Hauptabsorptionen wie VIIa und IX, ($\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1112, 1143, 1191 (P=O), 1227, 1400, 1438 (P-C₆H₅) cm^{-1}), aber zusätzlich zwei starke Banden bei 1026 und 1307 cm^{-1} , die ebenso bei XI auftreten, hingegen nicht bei II, III und XII. XII stimmt mit III im Bereich von 900 bis 1600 cm^{-1} qualitativ überein (charakteristisch für die Benzylgruppe: 909(III) bzw. 916(XII), 1240, 1250, 1450, 1494 cm^{-1}).

Aus $\left[\text{C}_2\text{H}_5\text{-P}(\text{CH}_2\text{Cl})_3 \right] \text{BF}_4$ erhält man durch Alkaliabbau Äthyl-bis-chlormethyl-phosphin $\text{C}_2\text{H}_5\text{-P}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (LXX) in 71-76% Ausbeute (Sdp.₅ 55-57°). Die Chlormethylphosphine VII, X und LXX sind unbeständig. Ihre geringe Reaktionsbereitschaft gegenüber Schwefel und Alkylierungsmitteln ist auffällig.

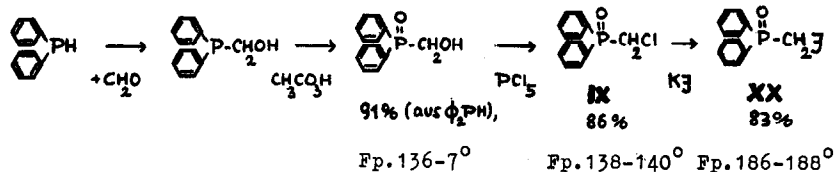
In den Phosphinoxyden reagiert β -ständiges Chlor normal, α -ständiges hingegen ist erwartungsgemäß durch die Phosphinylgruppe desaktiviert und schwerer zur Reaktion zu bringen^{11,12}.

¹¹A.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 52, 2997 (1930).

¹²H.Hoffmann, L.Horner, H.Ertel und G.Klahre, Tetrahedron Letters 1961, 9.

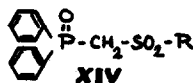
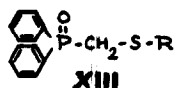
¹³H.Hellmann und O.Schumacher, Angew.Chemie 72, 77 (1960).

Mono-halogenmethyl-phosphinoxyde erhält man auf diesem und einigen anderen Wegen schlecht (vgl. auch Kosolapoff und Struck¹⁴), hingegen leicht auf folgende Weise:



(Gefunden für XX: C 45,80, H 3,37, J 36,57, P 9,15. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{JOP}$: C 45,65, H 3,54, J 37,10, P 9,06).

IX reagiert bei 30-60° in Alkohol rasch mit Thiolaten zu Sulfiden XIII, die mit Peressigsäure α -Sulfonyl-phosphinoxyde XIV liefern:



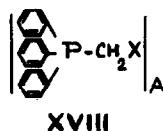
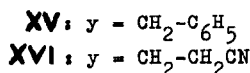
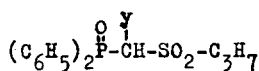
R	Fp.	Ausbeute	R	Fp.	Ausbeute
a) CH_3	139-140°	87%	a) CH_3	203-205°	85%
b) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	112-113°	91%	b) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	157-158°	83%
c) $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	134-136°	95%	c) $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	221-222°	93%
d) C_6H_5	101-102°	75%	d) C_6H_5	180-181°	71%
			e) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	169-172°	62%

(Repräsentative Analysendaten: XIIIa; gefunden: C 64,10, H 5,71, P 12,15; Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{POS}$: C 64,10, H 5,77, P 11,84.- XIVd; gefunden: C 64,13, H 4,62, S 8,77, P 8,51; berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{PO}_3\text{S}$: C 64,03, H 4,82, S 8,98, P 8,70).

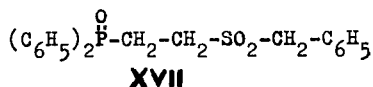
α -Sulfonyl-phosphinoxyde XIV bilden mit Kaliummetall in Dioxan

¹⁴G.M.Kosolapoff und R.F.Struck, J.Chem.Soc. 1961, 2423.

Kaliumsalze, die durch Alkylhalogenide glatt alkyliert werden, z.B. XIVb mit Benzylbromid zu XV (Fp. 217-219°, Ausbeute 61%. Gefunden: P 7,54, S 7,80. Berechnet für $C_{23}H_{25}O_3PS$: P 7,52, S 7,77). In Gegenwart katalytischer Mengen der Kaliumsalze wird Acrylnitril addiert, z.B. zu XVI (Fp. 165-167°). Natronlauge spaltet XIVc in Diphenylphosphinsäure und Methyl-benzyl-sulfon, während aus dem homologen XVII (Fp. 202-203°; aus XI analog XIV gewonnen) Benzylsulfinat abgespalten wird.



- a) $X = OCH_3$ ¹⁵
 b) $X = SCH_3$ ¹⁵
 c) $X = SO_2CH_3$, Fp. 210-213°.



Die Phosphoniumsalze XVIIIa - c lagern sich beim Alkaliabbau nicht um. XVIIIa liefert $(C_6H_5)_2P(O)CH_2-OCH_3$, XVIIIb hingegen $(C_6H_5)_3PO$. Da O elektronegativer ist als S, fügt sich dieser Befund nicht in die Ingold'sche Regel ein. XVIIIc ergibt mit wässriger Natronlauge das luftbeständige Phosphinalkylen XXI (Fp. 201-203°, Ausbeute 65%. max 950-980, 1098-1110, 1260, 1482 cm^{-1} . Gef.: C 67,80, H 5,90, S 8,89, P 8,56. Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2PS$: C 67,78, H 5,41, S 9,04, P 8,76). Dieses Ergebnis, ebenso wie die Synthese eines stabilen α -Phosphinyl-phosphinalkylens durch F.Ramirez und Mitarbeiter¹⁶ bestätigen den Befund von L.Horner¹⁷, daß die Stabilisierung von Phosphinalkylenen auch durch den induktiven Effekt möglich ist.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, den Farbenfabriken Bayer, der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Farbwerken Hoechst für die großzügige Ueberlassung von Chemikalien.

¹⁵ G. Wittig und M. Scklosser, Chem.Ber. **94**, 1381 (1961).

¹⁶ F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen und N.Mc. Kelvie, J.Amer. Chem.Soc. **83**, 3539 (1961).

¹⁷ L. Horner und H. Oediger, Chem.Ber. **91**, 438 (1958).