

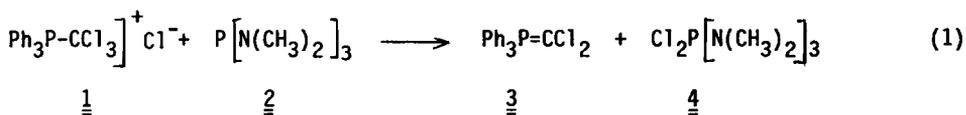
OBER EINE VEREINFACHTE SYNTHESE DES (DICHLORMETHYLEN)TRIPHENYLPHOSPHORANS UND DESSEN
ROLLE IM SYSTEM TRIPHENYLPHOSPHIN/TETRACHLORKOHLENSTOFF

R.Appel und H.Veltmann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn, BRD

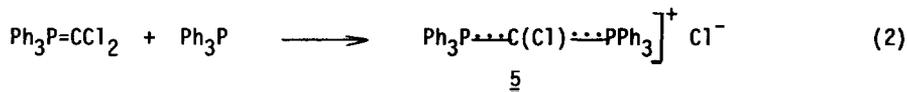
(Received in Germany 16 November 1976; received in UK for publication 6 January 1977)

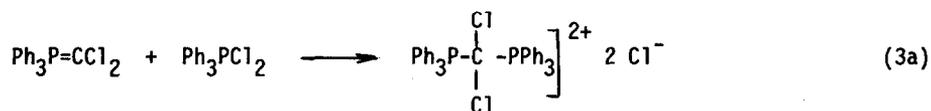
Vor kurzem haben wir berichtet, daß sich (Dichlormethylen)triphenylphosphoran (3) durch Dechlorierung von (Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (1) oder Dehydrochlorierung von (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid mit Bis(triphenylphosphoranyliden)methan gewinnen läßt¹). Es konnte auf diesem Wege erstmals in Substanz isoliert werden. Wir fanden jetzt, daß sich das Salz 1 noch einfacher in benzolischer Lösung mit dem leichter zugänglichen Tris(dimethylamino)phosphin (2) nach Gl.(1) dechlorieren läßt.



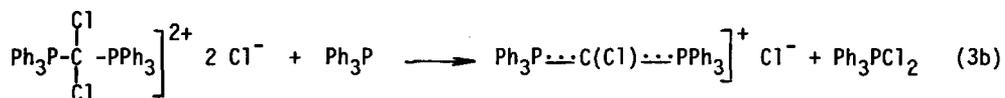
Das Ylid 3 kristallisiert beim Einengen der benzolischen Lösung aus; es ist ein kanariengelbes Pulver, das sich bei 80°C rot verfärbt, bei 112°C aufschäumt und sich bei 170°C unter Schwarzfärbung vollständig zersetzt. Anal. Ber. für C₁₉H₁₅Cl₂P (345.2) C 66.11; H 4.38; Cl 20.54; P 8.97. Gef. C 65.89; H 4.61; Cl 19.91; P 9.03; Molmasse 335 (in Benzol). Ausbeute (83%).

Der leichte Zugang zum Ylid 3 erlaubte nunmehr auch eine vollständige Klärung des Reaktionsablaufs im System Triphenylphosphin/CCl₄²). Hier war offen geblieben, ob die Bildung des [Chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]triphenylphosphoniumchlorids (5) direkt aus dem Ylid 3 und weiterem Triphenylphosphin nach Gl.(2) oder unter autokatalytischer Beteiligung des Dichlortriphenylphosphorans entsprechend Gl.(3) erfolgt.





6



Tatsächlich reagieren 3 und Triphenylphosphin nicht miteinander. Erst auf Zusatz von Dichlor-triphenylphosphoran findet Umsetzung nach Gl.(3a,b) statt. Das Kation von 6 ließ sich zwar in Gegenwart von Triphenylphosphin nicht nachweisen, da es damit sehr rasch zu 5 weiterreagiert. Seine Existenz konnte aber in einem gesonderten Experiment in Abwesenheit von Triphenylphosphin durch Überführung in das stabile Hexachloroantimonat, $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{PPh}_3 \left. \vphantom{\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{PPh}_3}} \right]^{2+} \text{SbCl}_6 \left. \vphantom{\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{PPh}_3 \left. \vphantom{\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{PPh}_3}} \right]^{2+}} \right]_2$, bewiesen werden.

Anal. Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{Cl}_{14}\text{P}_2\text{Sb}_2$ (1276.4) C 34.82; H 2.37; Cl 38.88; P 4.85; Sb 19.08.

Gef. C 34.62; H 2.47; Cl 39.05; P 4.88; Sb 18.87.

Literatur

- 1) R.Appel, F.Knohl und H.Veltmann, *Angew.Chem.* 88, 340 (1976); *Angew.Chem. intern.edit.* 15, 315 (1976).
- 2) R.Appel, F.Knohl, W.Michel, W.Morbach, H.D.Wihler und H.Veltmann, *Chem.Ber.* 109, 58 (1976).