

Beiträge zur Chemie der Phosphinalkylene, I

Zur Reaktion der Phosphinalkylene mit Dialkyl- und Diarylchlorphosphinen

von Kurt Issleib und Rolf Lindner

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

Eingegangen am 30. April 1966

Substituierte Triphenyl- und Tricyclohexyl-phosphinalkylene reagieren mit Chlorphosphinen R''_2PCl unter nucleophiler Substitution nicht nur zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen **1–5**, sondern auch in Abhängigkeit der Substituenten, des Mol-Verhältnisses der Reaktionspartner sowie der Temperatur unter intermolekularer Umylidierung zu Verbindungen des Typs $R''_2P-CR=P(C_6H_5)_3$ (**6–14**) bzw. $R''_2P-CR=P(c-C_6H_{11})_3$ (**15–18**). Letztere werden durch Umsetzung mit Wasser bzw. Alkylhalogeniden näher charakterisiert und liefern mit Benzaldehyd im Sinne einer Wittig-Reaktion die α,β -ungesättigten tert. Phosphine **30** und **31**. Als Nebenprodukt dieser Umsetzungen werden in Abhängigkeit vom Substituenten unterschiedliche Mengen Triphenylphosphin isoliert; der Mechanismus der Reaktion wird diskutiert.

Im Rahmen von Untersuchungen über Darstellungsmethoden α,β -ungesättigter Organo-Element-Verbindungen der V. Hauptgruppe scheint es angesichts der vielfältigen Reaktionsweise der Phosphinalkylene^{1,2,3)} möglich, diese Substanzklasse entsprechend einer Wittig-Reaktion synthetisieren zu können. Triphenylphosphinalkylene reagieren mit Diphenylbromphosphin unter nucleophiler Substitution des Halogens zu Triphenyl-diphenylphosphinoalkyl-phosphoniumsalzen⁴⁾. Nach neueren Arbeiten von *Bestmann*^{5,6)} über den intermolekularen Protonenaustausch zwischen Phosphinalkylene und Phosphoniumsalzen sollten diese Umsetzungen von Umylidierungsreaktionen begleitet sein.

Im folgenden wird über Ergebnisse der Reaktion von Phosphinalkylene mit Chlorphosphinen des Typs R_2PCl berichtet.

Umsetzung der Phosphinalkylene mit Chlor-diphenyl-phosphin

Triphenylphosphinalkylene reagieren je nach Konstitution und Reaktionsführung mit Chlor-diphenyl-phosphin entweder unter Bildung der Phosphoniumsalze ent-

1) U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 260 (1959).

2) S. Trippett, Pure appl. Chem. **9**, 255 (1964) [C. A. **62**, 5296 (1965)].

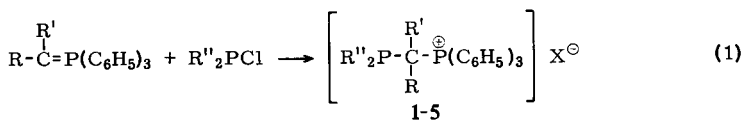
3) H. J. Bestmann, Pure appl. Chem. **9**, 285 (1964) [C. A. **62**, 6510 (1965)]; Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645 (1965).

4) D. Seyferth und K. A. Brändle, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2055 (1961).

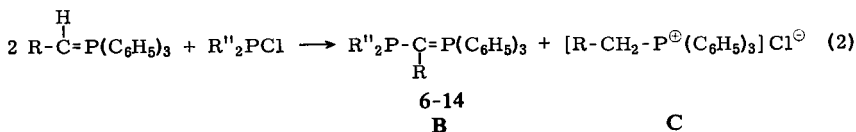
5) H. J. Bestmann, Chem. Ber. **95**, 58 (1962).

6) H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).

sprechend Gl. (1) oder im Sinne einer Umylidierung nach Gl. (2). Bei Abwesenheit von H-Atomen am Methylen-C-Atom ist eine Umylidierung von Phosphinalkylene mit primär nach Gl. (1) entstandenem Phosphoniumsalz *a priori* auszuschließen, wie es das Beispiel der Umsetzung von Triphenylphosphin-isopropyliden mit Chlor-diphenyl-phosphin zu 2-Diphenylphosphino-propyl-(2)-triphenylphosphoniumchlorid (1) beweist. Das quantitativ gebildete 1 kann mit Kalignost als Tetraphenylborat (2) charakterisiert werden. Auch bei Zugabe des Triphenylphosphin-äthylidens bzw. -benzylidens zu Chlor-diphenyl-phosphin in Benzol erfolgt eine Umsetzung nach Gl. (1). Es ist hier eine sofortige Reaktion mit dem stets im Überschuß vorliegenden Chlor-diphenyl-phosphin anzunehmen und somit ein intermolekularer Protonenaustausch auszuschließen. Die Phosphoniumchloride werden in die gut kristallisierenden Tetraphenylborate bzw. Reineckate (3, 4 bzw. 5) überführt. — Mit Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-methylen tritt unter gleichen Reaktionsbedingungen offensichtlich die Umylidierung schneller ein als die nucleophile Substitution des Halogenatoms. Trotz überschüssigem Chlor-diphenyl-phosphin entstehen nach Gl. (2) Triphenylphosphin-diphenylphosphino-methoxycarbonyl-methylen (10) und Triphenyl-meth-



R	R'	R''	X
1: CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
2: CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ₄
3: CH ₃	H	C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ₄
4: C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ₄
5: C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂



oxycarbonylmethyl-phosphoniumchlorid. Diese Umylidierungen werden stets bei umgekehrter Reaktionsführung beobachtet (s. S. 49, vgl. Tab. 1). In Reaktionen nach Gl. (2) entstehen die Triphenylphosphoniumchloride in 90–100-proz. Ausbeute. Ähnliche Reaktionen werden auch zwischen Phosphinalkylene mit halogenfunktionellen Organo-Selen- und Organo-Silicium-Verbindungen beobachtet^{7,8)}.

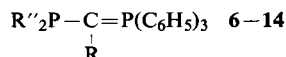
⁷⁾ N. Petragnani und M. de Moura Campos, Chem. and Ind. 1964, 1461.

⁸⁾ D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. chem. Soc. 87, 4156 (1965).

Wir schlagen für Gl. (2) einen Zweistufenmechanismus unter primärer Bildung eines Phosphoniumsalzes $[\text{R}''_2\text{P}-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}^\ominus$ (A) vor, das sich dann mit einem weiteren Molekül

des Phosphinalkyls im Sinne einer Säure-Base-Reaktion zu B und C umsetzt. Vorbedingung dieser Protonenübertragung sind die gegenüber C stärker sauren Eigenschaften des Kations A als Folge induktiver und mesomerer Effekte. Ein Vergleich der pK'_a -Werte von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4.64) und $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (4.07) zeigt, daß der PH_2 -Substituent einen (–)I-Effekt auf die Carboxylgruppe ausübt⁹⁾.

Tabelle 1
Daten für Triphenylphosphinalkylene des Typs



Verbindung	R	R''	Schmp. a)	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse P	³¹ P-NMR-Spektrum b) [ppm]
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	214–216°	gelb	C ₃₇ H ₃₀ P ₂ (536.6)	Ber. 11.54 Gef. 11.47	
7	CH ₃	C ₆ H ₅	148–150°	gelb	C ₃₂ H ₂₈ P ₂ (474.5)	Ber. 13.06 Gef. 13.22	+5.5 –23.2 –1.9 –30.7
8	H	C ₆ H ₅	113–115°	hellgelb	C ₃₁ H ₂₆ P ₂ (460.5)	Ber. 13.45 Gef. 13.53	+22.4 –20.1 +16.6 –25.9
9 c)	P(C ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	239–243° (Zers.)	farblos	C ₄₃ H ₃₅ P ₃ (644.7)	Ber. 14.41 Gef. 14.56	
10	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	192–194°	farblos	C ₃₃ H ₂₈ O ₂ P ₂ (518.5)	Ber. 11.95 Gef. 11.90	
11	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	151–153°	farblos	C ₃₄ H ₃₀ O ₂ P ₂ (532.6)	Ber. 11.63 Gef. 11.41	
12	CH ₃	C ₂ H ₅	173–176° (Zers.)	gelb	C ₂₄ H ₂₈ P ₂ (378.4)	Ber. 16.37 Gef. 16.39	+22.7 –21.2 +15.1 –28.9
13	CH ₃	C ₆ H ₁₁	226–229°	gelb	C ₃₂ H ₄₀ P ₂ (486.6)	Ber. 12.73 Gef. 12.56	+6.9 –21.4 –0.5 –28.8
14	CH ₃	C ₃ H ₇	als orangefarbene Benzollösung weiterverarbeitet.				

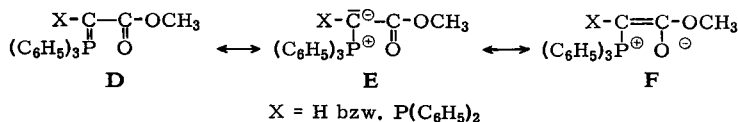
a) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

b) Gesättigte Lösungen der Proben in Benzol; die chemischen Verschiebungen sind auf 85-proz. H₃PO₄ als Standard bezogen. Die Spektren zeigen AB-Struktur mit Kopplungskonstanten um 150–180 Hz.

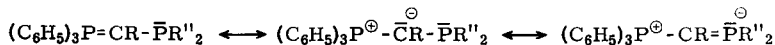
c) Darstellung nach Gl. (4) oder (5) (s. S. 44).

Desgleichen kann die Verschiebung der Valenzschwingungsbande der Carbonylgruppe auf 1650 cm^{–1} in 10 gegenüber dem Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (1616 cm^{–1}) durch den (–)I-Effekt des (C₆H₅)₂P-Substituenten erklärt werden, da dessen elektronenanziehende Wirkung eine geringere Beteiligung der Grenzstruktur F am Resonanzsystem und

⁹⁾ K. Issleib, R. Kümmel und P. Knop, unveröffentlicht; potentiometrisch gemessen bei 25° in wäBr. 0.1 M KCl-Lösung.



damit eine Verstärkung der Carbonylbindung bewirkt. Auch die durch Einführung einer $\text{R}''_2\text{P}$ -Gruppe hervorgerufene Erweiterung des mesomeren Systems gemäß



unter Ausbildung von $\text{C}_{\text{p}\pi}-\text{P}_{\text{d}\pi}$ -Bindungen stabilisiert das phosphinosubstituierte Phosphinalkyl B und begünstigt damit die Deprotonisierung von A¹⁰⁾.

Die Beteiligung sterischer Effekte an der erhöhten CH-Acidität der phosphinosubstituierten Phosphoniumsalze A $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}-\text{P}'\text{R}''_2\text{Cl}^{\ominus}$ gegenüber der unsubstituierten Verbindung C $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{RCl}^{\ominus}$ kann nur geringfügig sein, da bei der Substitution des Phosphoratoms P' durch Arsen oder Antimon trotz des beträchtlichen Anstieges der Kovalenzradien in Einfachbindungen von 1.10 Å (P) auf 1.21 Å (As) bzw. 1.41 Å (Sb)¹¹⁾ die intermolekulare Protonenübertragung zwischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHR}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}-\text{AsR}''_2\text{Cl}^{\ominus}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}-\text{SbR}''_2\text{Br}^{\ominus}$ ebenso glatt verläuft wie bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}-\text{PR}''_2\text{Cl}^{\ominus}$ ¹²⁾.

Der diskutierte Reaktionsmechanismus wird durch folgende Experimente gestützt: 1) Die Reaktion zwischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHR}$ und $\text{R}''_2\text{PCl}$ kann selbst in Gegenwart eines Überschusses an Ylen nach erfolgter nucleophiler Substitution des Halogenatoms (Bildung von A) bei hinreichend tiefer Temperatur „eingefroren“ werden. Die Umylidierung (Bildung von B und C) findet nur in untergeordnetem Maße statt. 2) Äquimolare Mengen von Triphenylphosphin-benzyliden und Triphenyl- α -diphenylphosphinobenzyl-phosphoniumchlorid reagieren quantitativ unter intermolekularer Umylidierung.

Tabelle 2. Daten für Phosphinalkylene des Typs $\text{R}''_2\text{P}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ 15–18

Verbindung	R	R''	Zers.-P.	Summenformel/ Mol.-Gew.	Analyse P
15	C_6H_5	C_6H_5	ab 170°	$\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{P}_2/554.7$	Ber. 11.17 Gef. 10.93
16	CH_3	C_6H_5	155–156°	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{P}_2/492.7$	Ber. 12.58 Gef. 12.15
17	H	C_6H_5	ab 160°	$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{P}_2/478.6$	Ber. 12.94 Gef. 12.58
18	CH_3	C_6H_{11}	ab 130°	$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{P}_2/504.8$	Ber. 12.27 Gef. 11.85

Anstelle der Triphenylphosphinalkylene lassen sich auch Tricyclohexylphosphinalkylene verwenden. Eine Änderung des Reaktionstyps wird dadurch nicht verursacht; es entstehen so nach Gl. (2) die farblosen Phosphinalkylene 15–18 (s. Tab. 2).

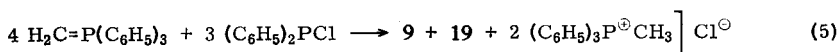
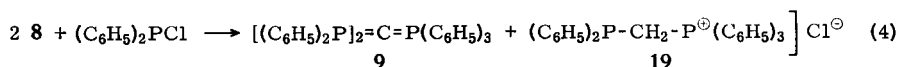
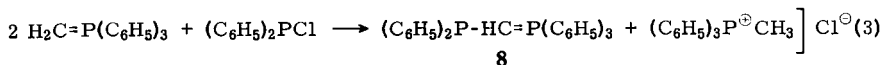
¹⁰⁾ N. E. Miller, J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965).

¹¹⁾ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, S. 224, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.

¹²⁾ K. Issleib und R. Lindner, in Vorbereitung.

Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Chlor-diphenyl-phosphin

Triphenylphosphinmethylen besitzt innerhalb der Phosphinalkylene insofern eine Sonderstellung, als es wegen der $\text{CH}_2=\text{P}$ -Gruppierung zu einem zweifachen intermolekularen Protonenaustausch fähig ist. Mit Chlor-diphenyl-phosphin bildet sich nach Gl. (3) zunächst **8**, das als CH -funktionelles Phosphinalkylen erneut nach Gl. (4) unter Umylidierung reagiert. Infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeit beider Reaktionsschritte ist es möglich, die Teilreaktionen nacheinander auszuführen und alle Reaktionsprodukte in reiner Form zu isolieren.

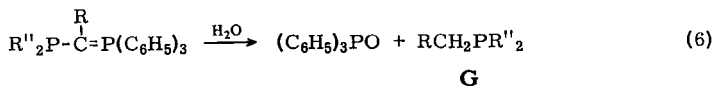


9 läßt sich auch durch eine „Eintopfsynthese“ nach Gl. (5) in guter Ausbeute darstellen. — Die Konstitution von **19** wird durch Überführung in **8** mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak bestätigt. Die diskutierten Reaktionstypen bleiben unverändert, wenn an Stelle des Chlor-diphenyl-phosphins das Diphenylphosphinsäurechlorid verwendet wird¹²⁾.

Reaktionen der Phosphinalkylene

Umsetzungen mit Wasser

Triphenylphosphinalkylene werden bei der Hydrolyse unter Spaltung einer $\text{P}-\text{C}$ -Bindung zu einem tert. Phosphinoxid und einem Kohlenwasserstoff abgebaut^{1,13)}, wobei stets der am stärksten elektronegative bzw. mesomeriestabilisierte Rest vom P-Atom abgespalten wird¹⁴⁾. Entsprechend dieser Regel entstehen nach Gl. (6) bei der Hydrolyse der phosphinosubstituierten Triphenylphosphinalkylene tert. Phosphine (**G**) und Triphenylphosphinoxid (vgl. Tab. 3).

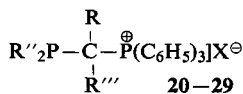


¹³⁾ J. A. Ford und Ch. V. Wilson, J. org. Chemistry **26**, 1433 (1961).

¹⁴⁾ C. W. Fenton und C. J. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2342; L. Hey und K. Ingold, ebenda **1933**, 531; L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wipfel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).

a) Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. — b) Als Äthojodid ^{15d)} charakterisiert. — c) Schmp. ^{15e)} 128° .

Tabelle 4. Substituierte Phosphinoalkyl-triphenyl-phosphoniumsalze

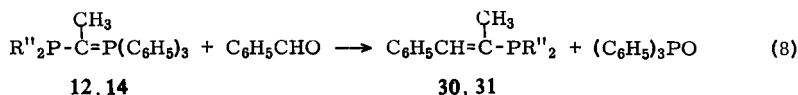


Verbindungen	R	R''	R'''	X	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen oben Ber., darunter Gef.			
							P	C	H	X
8 → 20	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	249–252°	C ₃₈ H ₃₃ ClP ₂ (587.1)	10.55 10.65	— —	— —	6.04 6.02
7 → 21	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	229–231°	C ₃₉ H ₃₅ ClP ₂ (601.1)	10.31 10.47	— —	— —	5.90 5.95
7 → 22	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	B(C ₆ H ₅) ₄	182.5–184.5°	C ₅₇ H ₅₁ BP ₂ (808.8)	7.65 7.79	84.65 84.16	6.36 6.53	— —
6 → 23	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	B(C ₆ H ₅) ₄	216–218°	C ₆₈ H ₅₇ BP ₂ (947.0)	6.54 6.48	— —	— —	— —
10 → 24	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	J	212–214°	C ₃₄ H ₃₁ JO ₂ P ₂ (660.5)	9.38 9.25	61.83 61.65	4.73 4.82	19.22 19.11
11 → 25	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	J	219–221°	C ₃₅ H ₃₃ JO ₂ P ₂ (674.5)	9.18 9.10	62.32 62.66	4.93 5.12	18.82 18.53
12 → 26	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	249–251°	C ₃₁ H ₃₅ ClP ₂ (505.0)	12.27 12.38	— —	— —	7.02 6.98
12 → 27	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	B(C ₆ H ₅) ₄	169–170°	C ₅₅ H ₅₅ BP ₂ (788.8)	7.86 7.80	— —	— —	— —
13 → 28	CH ₃	C ₆ H ₁₁	CH ₃	B(C ₆ H ₅) ₄	211–213°	C ₅₇ H ₆₃ BP ₂ (820.9)	7.55 7.54	83.40 83.16	7.73 7.85	— —
14 → 29	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	225–228°	C ₃₃ H ₃₉ ClP ₂ (533.1)	11.62 11.50	— —	— —	6.59 6.65

Umsetzungen mit Benzaldehyd

Carbonylverbindungen werden durch Umsetzung mit Phosphinoalkylenen olefiniert (Wittig-Reaktion^{1, 2, 16}). Erwartungsgemäß sollten daher auch phosphinosubstituierte Phosphinoalkylene mit Benzaldehyd α -verzweigte Styrylphosphine liefern, wie es das Beispiel der Umsetzungen von **12** und **14** zu **30** und **31** entsprechend Gl. (8) bestätigt (vgl. Tab. 5).

Neben dem normalen Olefinierungsprodukt wird aber bei allen Experimenten das Entstehen von Triphenylphosphin beobachtet; für **7** ist Triphenylphosphin das Hauptprodukt.



Die Bildung des Triphenylphosphins läßt sich nach Schema (9a)–(9c) erklären. Die Betain-zwischenstufe der normalen Wittig-Reaktion könnte in Analogie zur Umsetzung spezieller

¹⁶ G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953).

Tabelle 5. Reaktionen der Phosphinalkylene $R''_2P-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}=P(C_6H_5)_3$ mit Benzaldehyd

Ver- bin- dungen	R''	Aus- beute	Sdp./Torr	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse P	Ausbeute (C ₆ H ₅) ₃ P
12 → 30	C ₂ H ₅	48 %	142—145°/12	C ₁₃ H ₁₉ P (206.3)	Ber. 15.02 Gef. 14.86	9 %
14 → 31	C ₃ H ₇	58	162—164°/14	C ₁₅ H ₂₃ P (234.3)	Ber. 13.22 Gef. 13.15	11
7	C ₆ H ₅	—	—	—	—	70

Arsinalkylene¹⁷⁾ bzw. Sulfoniumylide¹⁸⁾ mit Carbonylverbindungen eine Spaltung zum Oxiranderivat eingehen (9a). Zum anderen sind auch eine anomale Carbonylolefinierung unter Bildung eines ungesättigten Phosphinoxids (9b) und schließlich eine Hydridwanderung¹⁹⁾ zum β -Ketophosphin (9c) zu diskutieren. Eine Entscheidung zwischen diesen Mechanismen muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, da bisher keines der Umlagerungsprodukte isoliert werden konnte.

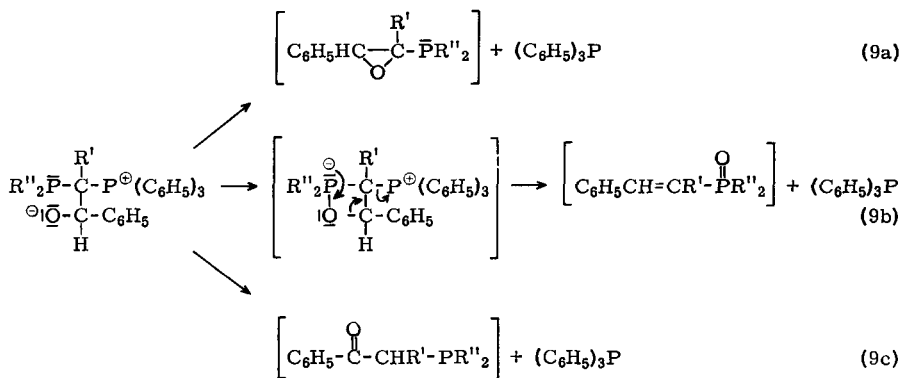


Tabelle 6. Derivate α,β -ungesättigter Phosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{PR}''_2 \cdot \text{Y}$

Ver- bin- dung	R''	Y	Schmp. (umkrist. aus)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (CH_2Cl_2)	Analysen				
						P	C	H	J	
30a	C_2H_5	CH_3J	181—182.5° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$)	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{JP}$ (348.2)	1634 cm^{-1}	Ber.	8.90	48.29	6.37	36.45
						Gef.	8.83	48.56	6.56	36.39
30b	C_2H_5	S	63—64° (wenig CH_3OH)	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{PS}$ (238.3)	1631	Ber.	13.00	65.51	8.04	—
						Gef.	13.17	65.43	8.16	—
31a	C_3H_7	CH_3J	136—137° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$)	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{JP}$ (376.3)	1633	Ber.	8.23	51.07	6.97	33.73
						Gef.	8.08	51.37	7.13	33.50

¹⁷⁾ *A. W. Johnson und J. O. Martin*, Chem. and Ind. **1965**, 1726.

18) A. W. Johnson und R. B. La Count, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 417 (1961); A. W. Johnson, V. J. Hruby und J. L. Williams, *ebenda* **86**, 918 (1964).

19) G. Wittig und W. Böll, Chem. Ber. **95**, 2526 (1962).

Zur näheren Charakterisierung von **30** und **31** werden mit Methyljodid oder Schwefel die entsprechenden Derivate **30a**, **30b** und **31a** (vgl. Tab. 6) dargestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Die Absorptionsbande der konjugierten C=C-Bindung ist in den Lösungsspektren sehr gut zu erkennen.

Beschreibung der Versuche

1) *Triphenylphosphinalkylen-Lösungen* ($(C_6H_5)_3P=CHR$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$). — Die Triphenylphosphinalkylene werden aus den entsprechenden *Phosphoniumsalzen* nach der Natriumamid-Methode dargestellt^{5, 20)}. Es ist zweckmäßig, NH_3 sorgfältig zu trocknen (Destillation über Natrium²¹⁾) und nach Zugabe des Phosphoniumsalzes zur $NaNH_2$ -Suspension 1 Stde. zu rühren. Alle Operationen werden wegen der Empfindlichkeit der Phosphinalkylene in inerter Atmosphäre unter Verwendung spezieller Arbeitsgeräte ausgeführt²²⁾.

Triphenylphosphin-alkoxycarbonylalkyliden ($R = CO_2\text{—Alkyl}$). — Aus *Triphenyl-alkoxy-carbonylmethyl-phosphoniumsalzen*²³⁾ in wäßr. Medium durch Einwirkung von *Natronlauge*.

2) *2-Diphenylphosphino-propyl-(2)-triphenylphosphoniumchlorid (1)*. — Zu einer Benzollösung von 50 mMol *Triphenylphosphin-isopropyliden* gibt man bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Min. 50 mMol *Chlor-diphenyl-phosphin* in 50 ccm Benzol. Es entsteht ein Niederschlag, und die tiefrote Ylenlösung wird nach Zugabe einer äquimolaren Menge an $(C_6H_5)_2PCl$ nahezu farblos. **1** wird abfiltriert und durch Umfällen aus einer Methylenchloridlösung mit absol. Essigester gereinigt. Ausbeute 23.6 g (90%); Schmp. 173—178°.

$C_{33}H_{31}ClP_2$ (525.0)	Ber. C 75.50	H 5.95	Cl 6.75	P 11.80
	Gef. 75.14	6.12	6.98	11.93

Eine Probe von **1** in Äthanol ergibt mit einer alkohol. Lösung von *Kalignost* das Tetraphenylborat **2**. Es wird aus einer DMF-Lösung mit Alkohol umgefällt; Schmp. 182.5—184.5°.

$C_{57}H_{51}BP_2$ (808.8)	Ber. C 84.65	H 6.36	P 7.65	Gef. C 84.16	H 6.43	P 7.75
----------------------------	--------------	--------	--------	--------------	--------	--------

3) *Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylidenen der Formel $(C_6H_5)_3P=CHR$* :
a) *Chlor-diphenyl-phosphin* vorgelegt ($R = CH_3, C_6H_5$): Zu 200 ccm einer Benzollösung von 50 mMol $(C_6H_5)_2PCl$ läßt man bei Raumtemperatur langsam eine *Phosphinalkylen-Lösung* zutropfen. Das tiefrote Phosphinalkylen reagiert sofort unter Entfärbung und Bildung eines zähflüssigen, an der Gefäßwandung haftenden Produktes. Nach Zugabe von 46—48 mMol des Phosphinalkylens bewirkt ein weiterer Zusatz Gelbfärbung. Die nach 1 Tag erstarrten benzolunlöslichen Hauptprodukte ($R = CH_3$, Ausbeute 24 g; $R = C_6H_5$, Ausbeute 28 g) werden in die entsprechenden luftbeständigen *Tetraphenylborate* bzw. *Reineckate* überführt.

²⁰⁾ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954); G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

²¹⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 414, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

²²⁾ G. Thomas, Chemiker-Ztg. **85**, 567 (1961).

²³⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. chim. Acta **40**, 1242 (1957); M. Gerecke, G. Ryser und P. Zeller, Amer. Pat. 2912467 v. 10. 11. 1959 [C. A. **54**, 2254 (1960)].

Im Filtrat können nach Einengen auf 30 ccm durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden 1 bis 2 mMol an **6** bzw. **7** nachgewiesen werden (s. S. 51).

3 (R = CH₃, Tetraphenylborat). — Schmp. 184–185° (aus DMF mit Äthanol gefällt).

C₅₆H₄₈BP₂ (794.8) Ber. C 84.62 H 6.21 P 7.79 Gef. C 84.12 H 6.40 P 7.89

4 (R = C₆H₅, Tetraphenylborat). — Schmp. 179–181° (aus DMF mit Äthanol gefällt).

C₆₁H₅₁BP₂ (856.9) Ber. C 85.51 H 6.00 P 7.23 Gef. C 85.36 H 6.17 P 7.10

5 (R = C₆H₅, Reineckat). — Schmp. 183° (aus Äthanol).

C₄₁H₃₇CrN₆P₂S₄ (856.0) Ber. Cr 6.08 P 7.24 Gef. Cr 6.07 P 7.35

b) *Chlor-diphenyl-phosphin* vorgelegt (R = CO₂CH₃); Aus 50 mMol *Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen* und 50 mMol (C₆H₅)₂PCl resultieren 25 mMol *Triphenylmethoxycarbonylmethyl-phosphoniumchlorid* vom Schmp. 166°; Ausbeute 9.25 g [100%, entspr. einer Umsetzung nach Gl. (2)].

C₂₁H₂₀ClO₂P (370.8) Ber. Cl 9.56 P 8.35 Gef. Cl 9.56 P 8.48

Im Filtrat können durch Umsetzung mit weiteren 50 mMol *Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen* 25 mMol unverbrauchtes *Chlor-diphenyl-phosphin* nachgewiesen werden, die 25 mMol des gleichen Produktes ergeben. Aus der benzol. Lösung werden durch Einengen auf 80 ccm 21.5 g **10** (86.5%) isoliert.

c) (C₆H₅)₃P=CHR vorgelegt: Der Reaktionsablauf bei ca. 80° wird unter 4) beschrieben. Für eine Umsetzung der Komponenten bei ca. 10° resultiert eine Änderung im Reaktionsmechanismus für R = C₆H₅, während für R = CO₂-Alkyl die Komponenten unter Umyldierung wie unter 4) reagieren. — Gibt man ca. 1 ccm/Min. einer ca. 1 m benzol. Lösung von *Chlor-diphenyl-phosphin* bei 10° unter Rühren zu 100 mMol *Triphenylphosphin-benzyliden*, so entsteht unter Farbaufhellung ein zähflüssiges, benzolunlösliches Produkt, das nach 1 Tag erstarrt. Nach Zugabe von 85 mMol (C₆H₅)₂PCl schlägt die Farbe nach Gelb um. Aus der Benzolphase werden nach Einengen auf 20 ccm und Zusatz von wenig Benzin (110°) 5.5 g (10.3%) **6** isoliert. Der Rückstand (48.2 g) stellt ein Gemisch von *Triphenylbenzylphosphoniumchlorid* und *Triphenyl-α-diphenylphosphinobenzyl-phosphoniumchlorid* dar, in dem letzteres anhand der Analysendaten stark überwiegt.

(C₆H₅)₃P[⊕]—CH₂C₆H₅]Cl[⊖]: Ber. Cl 9.12 P 7.97

(C₆H₅)₃P[⊕]—CH(C₆H₅)—P(C₆H₅)₂]Cl[⊖]: Ber. Cl 6.19 P 10.81 Gef. Cl 6.24 P 10.07

α-Phosphinosubstituierte Triphenylphosphinalkylene

4) *Allgemeine Methode zur Darstellung von 6–7 und 10–14*: Zu einer nach 1) erhaltenen Lösung von 100 mMol *Triphenylphosphinalkyl*en in 300 ccm Benzol wird bei 80° unter Rühren eine verdünnte Benzollösung von 50 mMol des jeweiligen R''₂PCl langsam zutropft, wobei das Phosphoniumsalz ausfällt. Der „Äquivalenzpunkt“ der Umsetzung ist durch einen Farbumschlag von Rot nach Orange bzw. Gelb (für R = CH₃, C₆H₅) bzw. durch das Ausbleiben der Phosphoniumsalzfällung bei weiterer R''₂PCl-Zugabe (für R = H, CO₂-Alkyl) zu erkennen. Nach beendeter Reaktion wird das Phosphoniumsalz über eine G-3-Fritte abfiltriert und die benzol. Lösung auf 50 ccm eingengt. Die Kristallisation erfordert in einigen Fällen mehrtägiges Aufbewahren im Kühlschrank und wird durch einen geringen Zusatz an Benzin

(80–100°) beschleunigt (vgl. Tab. 1). Die Verbindungen sind außer **10** und **11** oxydations- und hydrolyseempfindlich. Für die weiteren Umsetzungen mit H_2O , Alkylhalogeniden und Benzaldehyd können die Benzollösungen direkt verwendet werden. — Die Alkyltriphenylphosphoniumchloride werden nahezu quantitativ gebildet und erneut für die Darstellung der Phosphinalkylene verwendet.

5) *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-benzyliden und Triphenyl- α -diphenylphosphino-benzyl-phosphoniumchlorid*: Die tiefrote Benzollösung von $(C_6H_5)_3P=CHC_6H_5$ wird mit einer äquimolaren Menge (50 mMol) $(C_6H_5)_3P^+-CH(C_6H_5)-P(C_6H_5)_2]Cl^-$ versetzt und unter Rückfluß gekocht. Die Farbe der heterogenen Reaktionsmischung hellt sich allmählich auf. Nach ca. 1 Stde. zeigt die Lösung die orange Farbe von **6**, während der kristalline Niederschlag als *Triphenylbenzylphosphoniumchlorid* identifiziert wird. Der intermolekulare Protonenaustausch verläuft quantitativ. Auch mit einer Reihe anderer Protonenakzeptoren, wie $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak oder Lithiumphenyl in Äther kann die Abspaltung eines Protons aus dem Triphenyl- α -diphenylphosphinobenzyl-phosphonium-Kation realisiert werden.

Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Chlor-diphenyl-phosphin

Triphenylphosphin-diphenylphosphino-methylen (8) und -bis-diphenylphosphino-methylen (9). — Zu einer Lösung von 100 mMol $(C_6H_5)_3P=CH_2$ in 400 ccm Benzol läßt man bei 50–60° im Verlaufe von 10 Stdn. unter Rühren eine ca. 1 *m* Benzollösung von $(C_6H_5)_2PCl$ tropfen. Den entstehenden Niederschlag läßt man von Zeit zu Zeit absetzen und prüft durch erneute Zugabe von Chlordiphenylphosphin auf nicht umgesetztes Triphenylphosphin-methylen [44–46 mMol $(C_6H_5)_2PCl$]. Der Niederschlag (15.2 g entspr. 97%) wird abfiltriert und als *Methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* identifiziert. Eine Probe wird mit *Kalignost* in das Tetraphenylborat überführt, Schmp. 195–196°.

$C_{43}H_{38}BP$ (596.6) Ber. C 86.57 H 6.42 P 5.19 Gef. C 86.39 H 6.70 P 5.36

Das gelbe Filtrat wird auf ca. 50 ccm eingengt und mit Petroläther (30–50°) versetzt. Das abgeschiedene Öl erstarrt bei mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank und wird aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Man erhält 18.6 g (81%) **8**.

In einem anderen Ansatz wird das Filtrat der $(C_6H_5)_3CH_3P^+Cl^-$ -Fällung direkt weiterverarbeitet. Zur Lösung, die maximal 50 mMol **8** enthält, gibt man 25 mMol $(C_6H_5)_2PCl$ und erhitzt zum Sieden, wobei nach wenigen Minuten ein gut kristalliner Niederschlag zu erkennen ist. Nach 4stdg. Reaktionszeit wird abfiltriert und als *Diphenylphosphinomethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (19)* identifiziert. Ausbeute 10.3 g (82%), Schmp. 228–230° (Zers.) (aus Methylenchlorid/Essigester).

$C_{31}H_{27}ClP_2$ (496.9) Ber. Cl 7.13 P 12.47 Gef. Cl 7.09 P 12.61

19 wird in alkohol. Lösung in das entsprechende Tetraphenylborat überführt, Schmp. 203 bis 205° (Lit.⁴⁾ 185.5–186°).

$C_{55}H_{47}BP_2$ (780.8) Ber. C 84.61 H 6.07 P 7.93 Gef. C 84.46 H 5.94 P 7.84

Aus dem auf 100 ccm eingengten Filtrat kristallisieren nach mehrtägigem Stehen 8.6 g **9**. Nach Einengen der Mutterlauge Gesamtausbeute 11.2 g (70%).

9 durch „Eintopfsynthese“: Man läßt zu 100 mMol einer siedenden Benzollösung von $(C_6H_5)_3P=CH_2$ (400 ccm) unter gutem Rühren 75 mMol $(C_6H_5)_2PCl$ tropfen und läßt 4 Stdn. kochen. Nach Abfiltrieren von Triphenylmethylphosphoniumchlorid und **19** wird die Lösung eingeeengt, wobei **9** farblos auskristallisiert, Ausbeute 13.2 g (82%); Schmp. 239 bis 243° (Zers.).

$C_{43}H_{35}P_3$ (644.7) Ber. C 80.11 H 5.45 P 14.41 Gef. C 79.77 H 5.32 P 14.56

Reaktionen der α -phosphinosubstituierten Triphenylphosphinalkylene

Hydrolyse: Die nach 4) dargestellten Benzollösungen von **6–8** und **12–14** (jeweils 50 mMol) werden mit 5–10 ccm Wasser und 1–2 ccm 2*n* NaOH versetzt und unter gutem Rühren erhitzt, bis die Mischung farblos bzw. schwach gelb geworden ist; man trennt die beiden Phasen, trocknet die benzol. Schicht mit Na_2SO_4 und fügt danach einen Überschuß Methyljodid zu. Nach einigen Stunden wird das Phosphoniumsalz abgesaugt und durch Umfällen aus einer Methylenchloridlösung mit absol. Essigester gereinigt (vgl. Tab. 3). Das Filtrat der Phosphoniumsalzfällung wird eingeeengt und der Rückstand aus Benzin (80–90°) umkristallisiert; farblose Nadeln von $(C_6H_5)_3PO$, Schmp. 155°.

Eine Variante der Trennung von tert. Phosphinen und Triphenylphosphinoxid besteht darin, den nach Abdestillieren des Benzols verbleibenden Rückstand mit Äther zu versetzen. $(C_6H_5)_3PO$ wird abfiltriert und die äther. Phosphinlösung mit Methyljodid bzw. Schwefel zu dem entsprechenden Phosphoniumsalz bzw. Phosphinsulfid umgesetzt; z. B. $(C_6H_{11})_2C_2H_5PS$, Schmp. 74–75° (aus Methanol).

$C_{14}H_{27}PS$ (258.4) Ber. P 11.99 S 12.41 Gef. P 12.14 S 12.61

Umsetzungen mit Alkylhalogeniden: Eine Benzollösung von 10 mMol des jeweiligen Phosphinalkylens **6–8** und **10–14** wird mit einem Überschuß an Alkylhalogenid versetzt. Mit Methyljodid entsteht unter Erwärmung und sofortiger Entfärbung ein öliges, benzolunlösliches Produkt, das über Nacht erstarrt und aus Methylenchlorid mit Essigester umgefällt wird. Zur Vervollständigung der Reaktion mit Benzylchlorid muß einige Stunden unter Rückfluß erhitzt werden, wobei die entsprechenden Phosphoniumsalze gut kristallin entstehen; die entsprechenden Tetraphenylborate werden durch Umfällen aus Dimethylformamid/Äthanol gereinigt (vgl. Tab. 4).

Reaktion mit Benzaldehyd: a) Reaktion von Triphenylphosphin- α -diäthylphosphino-äthyliden (**12**) bzw. - α -dipropylphosphino-äthyliden (**14**): 100 mMol einer Benzollösung von **12** bzw. **14** werden mit 11 ccm (110 mMol) Benzaldehyd 12 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht. Nach Einengen wird der Rückstand bei etwa 1 Torr fraktioniert destilliert, wobei nach Abtrennung des unumgesetzten Benzaldehyds (ca. 4–5 g) folgende Fraktionen isoliert werden:

Fraktion	Ausgangsprodukt			
	12 Sdp.	Menge	14 Sdp.	Menge
1	95–120°	10.9 g	120–145°	14.6 g
2	120–220°	8.2	145–220°	9.0
3	220–260°	14.2	220–260°	17.3

Die Fraktionen 1 sind leichtbewegliche, farblose Flüssigkeiten mit typischem Phosphingeruch. Durch erneute fraktionierte Destillation werden aus den Rohprodukten Diäthyl- (30) und Dipropyl- $[\alpha$ -methyl-styryl]-phosphin (31) in reiner Form erhalten. Zur Charakterisierung werden sie mit Methyljodid bzw. Schwefel in die entsprechenden Derivate 30a, 30b und 31a (vgl. Tab. 6) übergeführt. Die gelblichen Fraktionen 2 erstarren nach kurzer Zeit. Sie werden in Benzol gelöst und mit Methyljodid umgesetzt; die entstehenden Phosphoniumsalze werden nach einigen Stunden abgetrennt und wiederholt aus CH_2Cl_2 /Essigester fraktioniert gefällt. Nach Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Jod- bzw. Phosphoranalyse



Das benzol. Filtrat der Phosphoniumsalzfällung wird vollständig eingeeengt und der Rückstand aus Benzin (80–90°) umkristallisiert: 4–5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ vom Schmp. 155°. — Die Fraktionen 3 erstarren bereits im Lufterkühler; die gelbbraunen Substanzen werden durch Umkristallisation aus Benzin (80–90°) gereinigt. — 12–15 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ vom Schmp. 155°.

b) *Reaktion von Triphenylphosphin- α -diphenylphosphino-äthyliden (7)*: 100 mMol 7 in 400 ccm Benzol werden mit 11 ccm Benzaldehyd (110 mMol) 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die gelbe Mischung intensiv rot wird. Nach Einengen und Abdestillieren des nicht umgesetzten Benzaldehyds wird der Rückstand bei ca. 0.5 Torr destilliert: Fraktion 1: 3.9 g, gelbes Öl, Sdp. 100–120°. Fraktion 2: 28.0 g, hellgelbe kristalline Substanz, Sdp. 150 bis 170°. Fraktion 3: 15.2 g, inhomogenes braunes Produkt (teils Öl, teils Kristalle), Sdp. 170 bis 220° (Hauptmenge 205–210°). — Fraktion 2 liefert nach Umkristallisation aus Äthanol 19 g *Triphenylphosphin*, Schmp. 79–80° (*Sulfid*, Schmp. 160.5–161.5°; *Methojodid*, Schmp. 182–183°). [78/66]