

Hubert Schmidbaur, Herbert Stühler und Wolfgang Vornberger

Notiz über die Reindarstellung des Triphenyl-methylen-phosphorans und seiner Silylderivate¹⁾

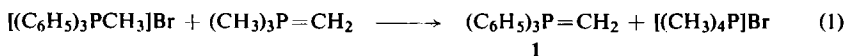
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. Oktober 1971)

Triphenyl-methylen-phosphoran (1) — ein klassisches Wittig-Reagens²⁾ — wird in der Praxis zwar außerordentlich häufig verwendet, jedoch dazu nur selten in reiner Form hergestellt. Offenbar ist es schon mehrfach in Substanz isoliert worden, denn sowohl sein Schwingungsspektrum³⁾ als auch seine Kristallstruktur⁴⁾ wurden mitgeteilt⁵⁾. Bis in jüngster Zeit fehlte aber eine brauchbare detaillierte Synthesevorschrift, die deshalb notwendig ist, weil sich beim herkömmlichen Verfahren²⁾ unerwartet Schwierigkeiten einstellen, die in der Wechselwirkung des Ylids mit dem Salz begründet sind. Köster et al.⁶⁾ haben dieses Problem jüngst durch Arbeiten mit Natriumamid in Tetrahydrofuran gelöst. Im Rahmen eigener Arbeiten über salzfreie Ylide und ihre Silyl-Verbindungen haben wir jetzt den Weg der Umylidierung beschritten, der bei hoher Reinheit des Produkts besonders gute Ausbeuten liefert (Gl. (1)). Eine weitere günstige Synthesemöglichkeit bietet die Umsetzung des Phosphoniumsalzes mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (Gl. (2))^{*)}.

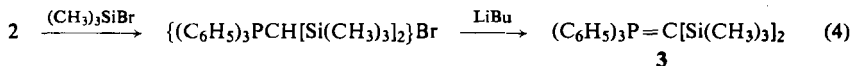
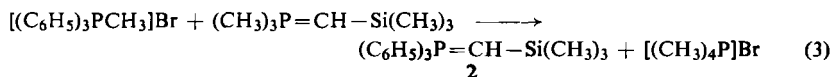
Gleichzeitig beschreiben wir ein neues und ergiebiges Darstellungsverfahren für Triphenyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (2)^{7, 8)}, bei dem zur Umylidierung und gleichzeitigen Umsilylierung⁹⁾ das leicht zugängliche $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ benützt wird^{8, 10)} (Gl. (3)).

Diese Angaben werden schließlich ergänzt durch die erstmalige Synthese des Triphenyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphorans (3) aus dem korrespondierenden Salz durch einfache Dehydrohalogenierung mit Butyllithium und nachfolgende Pyrolyse des Salz-Addukts (Gl. (4)).



*) Ergänzung bei der Korrektur (10. 1. 72).

- 1) Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide, 15. Mitteil.; 14. Mitteil.: H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke und J. Weidlein, Angew. Chem., im Druck.
- 2) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1327 (1954).
- 3) W. Lüttke und K. Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 875 (1965).
- 4) J. C. J. Bart, J. chem. Soc. [London] B 1969, 350.
- 5) Eine Hauptquelle für die Substanz war dafür offenbar das Laboratorium von M. Schlosser, Heidelberg⁴⁾.
- 6) R. Köster, D. Simić und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. 789, 211 (1970). Siehe dazu auch H. J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, Chem. Ber. 95, 2750 (1962).
- 7) H. Gilman und R. A. Tomasi, J. org. Chemistry 27, 3647 (1962); D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. chem. Soc. 87, 4156 (1965).
- 8) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967).
- 9) H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007 und 3448 (1970); 104, 150 (1971).
- 10) M. E. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965); Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).



Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG* für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Triphenyl-methylen-phosphoran (1): a) Zu 9.5 g *Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid*¹¹⁾ (0.026 Mol), suspendiert in 75 ccm trockenem Diäthyläther, werden unter Rühren langsam 2.4 g *Trimethyl-methylen-phosphoran*¹²⁾ (0.026 Mol), gelöst in 20 ccm Äther, gegeben. Nach 20stdg. Rühren wird vom ausgefallenen Tetramethylphosphoniumbromid abfiltriert und das gelbe Filtrat eingengt. Das dabei gebildete tiefgelbe Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Petroläther (40–60°) gereinigt. Bei allen Operationen wird für eine Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff oder Argon Sorge getragen. Ausb. 6.0 g (82%), Schmp. 96°.

b) *) Zu 29.0 g $[(C_6H_5)_3PCH_3]Br$ (0.081 Mol), suspendiert in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran, werden unter Rühren 1.67 g *NaH* (Überschuß) gegeben und die Reaktionsmischung 24 Std. bei 20° gerührt. Anschließend wird von unumgesetztem *NaH* und vom entstandenen *NaBr* filtriert und das tiefgelbe Filtrat i. Vak. stark eingengt. Das dabei anfallende Rohprodukt kann durch Extraktion mit Petroläther (40–60°) und Kristallisation weiter gereinigt werden. Evtl. durch nicht ganz wasser- und sauerstoffreies Arbeiten nebenher entstandenes Diphenylmethylphosphinoxid ist durch Sublimation bei 100°/0.1 Torr zu entfernen. Anschließend kann nochmals aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 19.1 g (85%).

¹H-NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta_{CH_2} = -0.13$ ppm, $J(HCP)$ 7.5 Hz (d, 2 H); $\delta_{C_6H_5} -7.17$ bis -6.17 ppm (m, 15H).

Triphenyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (2): In einem 1-l-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffanschluß werden 50 g $[(C_6H_5)_3PCH_3]Br$ (0.140 Mol) in 500 ccm Äther suspendiert und mit einer Lösung von 20.6 g *Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran*^{8,10)} (0.128 Mol) in 200 ccm Äther versetzt. Nach zweitägigem Erwärmen unter Rückfluß, Abfiltrieren des Niederschlags von $[(CH_3)_4P]Br$ und Einengen des Filtrats wird destilliert. Sdp._{0,1} 163–165°, Schmp. 72–73°. Ausb. 35.1 g (77%). Eigenschaften und Spektren siehe in l. c.⁸⁾

Triphenyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran (3): 5.3 g *Trimethylbromsilan* (0.035 Mol) in 25 ccm Äther werden mit einer Lösung von 6 g $(C_6H_5)_3P=CH-Si(CH_3)_3$ (**2**) (0.017 Mol) in 50 ccm Äther versetzt. Nach 24stdg. Rühren wird das gebildete *Triphenyl-(bis-trimethylsilyl-methyl)-phosphoniumbromid* abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 8.0 g (93%), Schmp. 141°.

$C_{25}H_{34}PSi_2]Br$ (501.7) Ber. C 59.76 H 6.84 Gef. C 60.20 H 6.52

*) Ergänzung bei der Korrektur (10. I. 72).

¹¹⁾ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

Zu einer Suspension von 6 g dieses Salzes (0.012 Mol) in 20 ccm Äther wird die Lösung einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (20proz.) gegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird noch 3 Stdn. gerührt, dann der Äther i. Vak. entfernt und der schwach gelbe feste Rückstand i. Vak. pyrolysiert (270 bis 300° bei 0.1 Torr). Zur Reinigung kann aus Äther umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (49%), gelbe Kristalle, Schmp. 139–140°.

$C_{25}H_{33}PSi_2$ (420.7) Ber. C 71.37 H 7.92

Gef. C 72.2 H 8.57 Mol.-Gew. 415 (kryoskop. in Benzol)

1H -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta_{C_6H_5}$ -7.25 bis -6.83 und -6.51 bis -6.23 ppm (m, 15H); δ_{CH_3} + 0.38 ppm (s, 18H).

[423/71]