

Zur Reaktion von trimethylsilyl-substituierten Methyldiphenylphosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff¹⁾

Rolf Appel* und Heinz-Friedrich Schöler

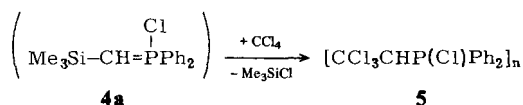
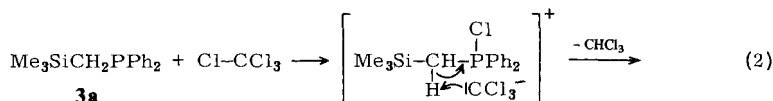
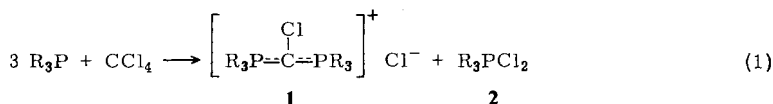
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 2. November 1978

On the Reaction of Trimethylsilyl-substituted Methyldiphenylphosphanes with Tetrachloromethane¹⁾

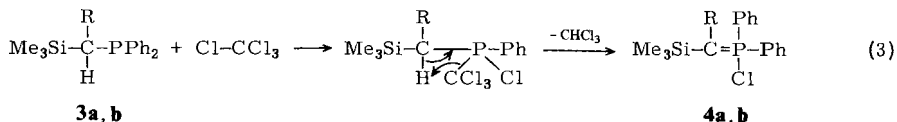
In dichloromethane the [(trimethylsilyl)methyl]-substituted phosphanes **3a, b** undergo a chloroform elimination with CCl_4 to give the chloromethylenediphenylphosphoranes **4a, b**. The new *P*-chloro ylides are remarkably stable and can be isolated as pure substances.

In unsere Untersuchungen über die Reaktionen von Phosphanen mit Polyhalogenalkanen haben wir jetzt auch die trimethylsilyl-substituierten Methyldiphenylphosphane **3a, b** einbezogen. Die Anregung hierzu gaben frühere Versuche von Cooper und Owen²⁾, die sich zuerst mit der Umsetzung von **3a** mit CCl_4 beschäftigt und dabei einen von dem im System $\text{R}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Alkyl) deutlich abweichenden Reaktionsverlauf festgestellt hatten. Während Aryl- und Alkylphosphane (letzte nur bei Einhaltung genau definierter Reaktionsbedingungen) sich ganz überwiegend zu [Chlor(triorganylphosphoranyliden)methyl]triorganylphosphoniumchlorid (**1**) und dem betreffenden Dichlorphosphoran **2** umsetzen³⁻⁵⁾, beobachteten die Autoren eine 100proz. Chloroform- und Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu einem polymeren Feststoff der ungefähren Zusammensetzung **5**, aber unbekannter Konstitution.



Dieser Befund wurde in dem Sinne gedeutet, daß die Umsetzung durch einen nucleophilen Angriff des P-Atoms an einem Cl-Atom eingeleitet wird, an den sich die Ablösung des α -Protons durch das Trichlorcarbanion anschließt. Auf diese Weise entsteht primär das Ylid **4**, das allerdings weder in Substanz noch durch Wittig-Reaktion nachzuweisen war und sehr rasch mit weiterem CCl_4 unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung in den polymeren Feststoff **5** übergeht.

Beim Nacharbeiten dieser Experimente, wobei abweichend von den dort beschriebenen Versuchsbedingungen Dichlormethan als Lösungsmittel diente, gelang es uns jetzt, die Reaktion ausschließlich unter Chloroformabspaltung zum *P*-Chlor-Ylid **4a** ablaufen zu lassen, das rein und in guter Ausbeute isoliert werden konnte. Das zweifach trimethylsilyl-substituierte Methyl-diphenylphosphan **3b** verhält sich analog und liefert [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlor-diphenylphosphoran (**4b**) (85%).



3, 4	a	b
R	H	Me ₃ Si

Den bemerkenswerten Unterschied zwischen den trimethylsilyl-substituierten Methylphosphanen und den tertiären Alkylphosphanen, bei denen nur eine äußerst geringe Chloroformabspaltung beobachtet wird, führen wir auf die erhöhte Acidität des α -Protons und die Stabilisierung des Ylid-Bindungssystems durch d-Orbitalbeteiligung des Siliciums und die sterische Abschirmung durch die Trimethylsilyl-Gruppe zurück.

Die neuen *P*-Chlor-Ylide sind erstaunlich stabile Substanzen, die keine Wittig-Reaktionen mehr eingehen und deren weitere Reaktionen, besonders im Hinblick auf die Halosilan- bzw. Chlorwasserstoff-Abspaltung, wir zur Zeit untersuchen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Spektrometer A 56/60 Varian, 60 MHz, Standard TMS (intern). – ³¹P-NMR: Spektrometer CFT-20 Varian, 32.2 MHz mit Protonenbreitbandentkopplung, Standard 85proz. H₃PO₄ (extern). – ¹³C-NMR: Spektrometer Bruker WH 90, 22.628 MHz mit Protonenbreitbandentkopplung, Standard TMS (intern). Bezogen auf den Standard gelten für Tieffeldverschiebungen allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt.

Ausgangsmaterialien: Diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphan²⁾ und [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan⁶⁾ synthetisierten wir nach Literaturangaben. Alle weiteren Chemikalien sind Handelsware. Sämtliche Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Darstellung der P-Chlor-methylendiphenylphosphorane 4a, b: Zu 50 mmol Phosphan (**3a, b**) in 200 ml CH₂Cl₂ werden 250 mmol CCl₄ (fünffacher Überschuß) gegeben. Unter kräftigem Magnetühren ist die Reaktion nach 0.5 h beendet (leichte Wärmetönung). Das Lösungsmittel und das Reaktionsprodukt CHCl₃ werden im Ölpumpenvakuum abgezogen (bis zur Trockene). Mit Petrolether (40–60°C) werden die Chlor-Ylide **4a, b** aus dem Rückstand extrahiert. Danach wird der Petrolether im Ölpumpenvakuum abgezogen. **4a, b** fallen analysenrein an (bei **4b** muß das Lösungsmittel bei 0°C entfernt werden).

Chlordiphenyl[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (4a): Ausb. 8.2 g (52%), Schmp. 5–8°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.3 (s, SiMe₃), 2.1 (d, ²J(PCH) = 22 Hz, CH), 7.0–8.3 (m, Ph). – ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = 57.3 (s). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 2.4 (d, ³J(PCSiC) = 8.1 Hz, SiMe₃), 32.6 (d, J(PC) = 72.5 Hz, PC), 128.5 (d, ³J(PC¹C²C³) = 13.9 Hz, C³), 131.9 (d, ⁴J(PC¹C²C³C⁴) = 2.9 Hz, C⁴), 132.7 (d, ²J(PC¹C²) = 12.4 Hz, C²), 134.4 (d, J(PC¹) = 113.5 Hz, C¹).

C ₁₆ H ₂₀ ClPSi (306.8)	Ber.	C 62.63	H 6.57	Cl 11.55	P 10.09	Si 9.15
	Gef.	C 62.54	H 6.40	Cl 11.41	P 10.10	Si 9.03

[Bis(trimethylsilyl)methylen]chlordiphenylphosphoran (**4b**): Ausb. 16.1 g (85%), Schmp. 75–77°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s, SiMe_3), 7.0–8.2 (m, Ph). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 54.5$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.5$ (d, $^3J(\text{PCSiC}) = 6.6$ Hz, SiMe_3), 30.6 (d, $J(\text{PC}) = 50.6$ Hz, PC), 127.4 (d, $^3J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3) = 13.9$ Hz, C^3), 130.8 (d, $^4J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4) = 2.9$ Hz, C^4), 132.4 (d, $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) = 10.3$ Hz, C^2), 136.9 (d, $J(\text{PC}^1) = 107.6$ Hz, C^1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{ClPSi}_2$ (379.0) Ber. C 60.21 H 7.45 Cl 9.35 P 8.17 Si 14.82

Gef. C 60.54 H 7.54 Cl 9.19 P 8.15 Si 14.69

Literatur

- ¹⁾ 13. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 12. Mittel.: R. Appel, K. Geisler und H.-F. Schöler, Chem. Ber. **112**, 648 (1979).
- ²⁾ B. E. Cooper und W. J. Owen, J. Organomet. Chem. **21**, 329 (1970).
- ³⁾ R. Appel, F. Knoll, W. Morbach, W. Michel, H. D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber. **109**, 58 (1976).
- ⁴⁾ R. Appel, I. Ruppert und R. Milker, Chem. Ber. **110**, 2385 (1977).
- ⁵⁾ R. Appel, H.-F. Schöler und H.-D. Wihler, Chem. Ber. **112**, 462 (1979).
- ⁶⁾ R. Appel und J. Peters, in Vorbereitung.

[410/78]