

## Zur Reaktion von trimethylsilyl-substituierten Methyldiphenylphosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Heinz-Friedrich Schöler

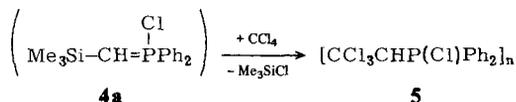
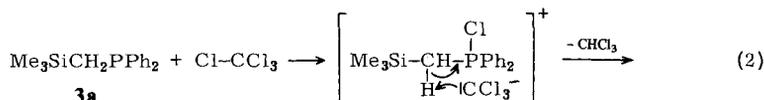
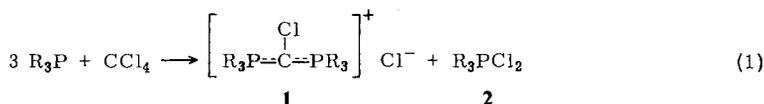
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 2. November 1978

### On the Reaction of Trimethylsilyl-substituted Methyldiphenylphosphanes with Tetrachloromethane<sup>1)</sup>

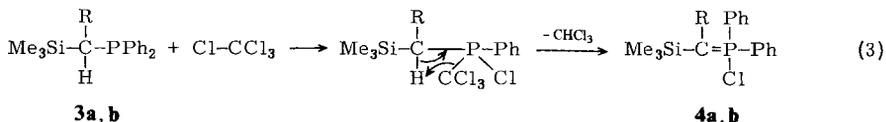
In dichloromethane the [(trimethylsilyl)methyl]-substituted phosphanes **3a, b** undergo a chloroform elimination with  $\text{CCl}_4$  to give the chloromethylenediphenylphosphoranes **4a, b**. The new *P*-chloro ylides are remarkably stable and can be isolated as pure substances.

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 Owen<sup>2)</sup>, die sich zuerst mit der Umsetzung von **3a** mit  $\text{CCl}_4$  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** umsetzen<sup>3-5)</sup>, 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  $\alpha$ -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  $\text{CCl}_4$  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 <sub>3</sub> 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  $\alpha$ -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

<sup>1</sup>H-NMR: Spektrometer A 56/60 Varian, 60 MHz, Standard TMS (intern). – <sup>31</sup>P-NMR: Spektrometer CFT-20 Varian, 32.2 MHz mit Protonenbreitbandentkopplung, Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern). – <sup>13</sup>C-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]phosphan<sup>2)</sup> und [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan<sup>6)</sup> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 250 mmol CCl<sub>4</sub> (fünffacher Überschuß) gegeben. Unter kräftigem Magnetühren ist die Reaktion nach 0.5 h beendet (leichte Wärmetönung). Das Lösungsmittel und das Reaktionsprodukt CHCl<sub>3</sub> 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. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.3 (s, SiMe<sub>3</sub>), 2.1 (d, <sup>2</sup>J(PCH) = 22 Hz, CH), 7.0–8.3 (m, Ph). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 57.3 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.4 (d, <sup>3</sup>J(PCSiC) = 8.1 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 32.6 (d, J(PC) = 72.5 Hz, PC), 128.5 (d, <sup>3</sup>J(PC<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>) = 13.9 Hz, C<sup>3</sup>), 131.9 (d, <sup>4</sup>J(PC<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>) = 2.9 Hz, C<sup>4</sup>), 132.7 (d, <sup>2</sup>J(PC<sup>1</sup>C<sup>2</sup>) = 12.4 Hz, C<sup>2</sup>), 134.4 (d, J(PC<sup>1</sup>) = 113.5 Hz, C<sup>1</sup>).

C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.35$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 7.0–8.2 (m, Ph). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 54.5$  (s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.5$  (d,  $^3J(\text{PCSiC}) = 6.6$  Hz,  $\text{SiMe}_3$ ), 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,  $\text{C}^3$ ), 130.8 (d,  $^4J(\text{PC}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4) = 2.9$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 132.4 (d,  $^2J(\text{PC}^1\text{C}^2) = 10.3$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 136.9 (d,  $J(\text{PC}^1) = 107.6$  Hz,  $\text{C}^1$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{ClPSi}_2$  (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

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

[410/78]