

Zur Reaktion von trimethylsilyl-substituierten Methyldiphenylphosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff¹⁾

Rolf Appel* und Heinz-Friedrich Schöler

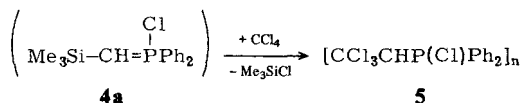
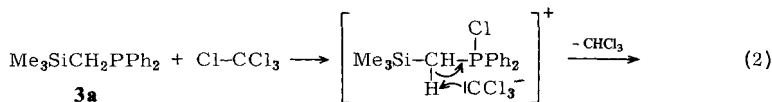
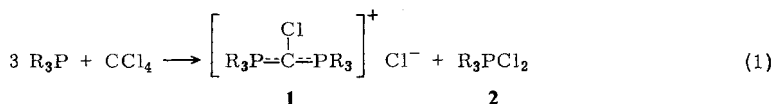
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

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 *Owen*²⁾, 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** umsetzen^{3–5)}, 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.

[Bis(trimethylsilyl)methylen]chlordiphenylphosphoran (**4b**): Ausb. 16.1 g (85%), Schmp. 75–77 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.35 (s, SiMe_3), 7.0–8.2 (m, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): δ = 54.5 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 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]