

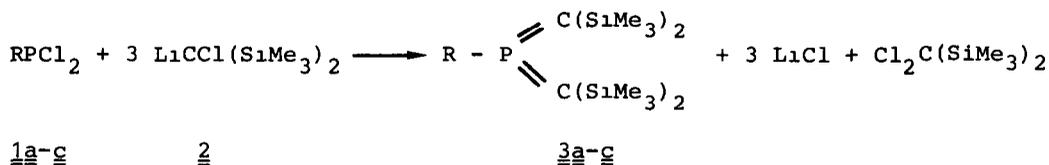
$\text{Cl-P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, DAS ERSTE P-CHLOR-BIS(METHYLEN)PHOSPHORAN

Rolf Appel* und Axel Westerhaus

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

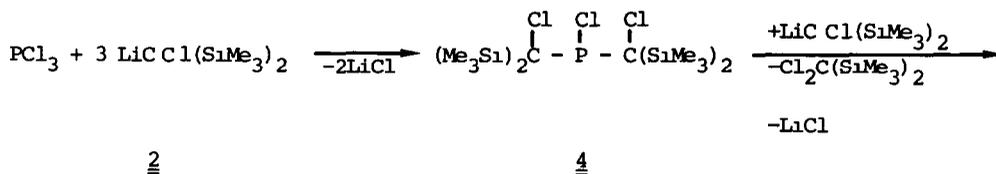
Summary: Interaction of phosphorus-trichloride with the lithium-chloro(bis-trimethylsilyl)-methane yields the P-chloroalkyl-methylenphosphane, which rearranges by thermal chlorine migration to the P-chlorobis-(methylen)phosphorane.

Durch Umsetzung von Dichlor-organylphosphanen mit lithiertem Chlor-bis(trimethylsilyl)methan konnten erstmals mehrere Vertreter der bis dahin noch unbekanntem Bis(methylen)phosphorane 3a-c erhalten werden ¹⁾.



<u>1,3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	Ph	C ₆ H ₁₁	NMe ₂

Wird diese Reaktion auf Phosphortrichlorid (R=Cl) übertragen, so entsteht nach zweifacher Kondensation das Chlorphosphan 4, das von einem 3. Molekul des Lithiumreagenz 2 quantitativ zum P-Chloroalkyl-methylenphosphan 5 dechloriert wird.



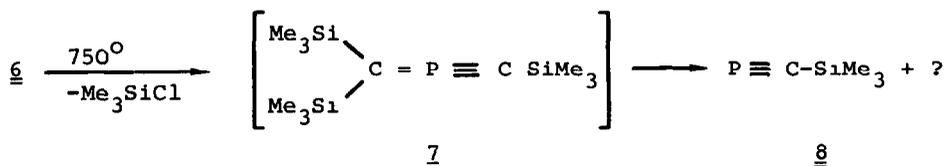


5 ist bei Raumtemperatur stabil, lagert sich aber beim Erhitzen auf 140° C unter 1.2(C → P)-Chlorverschiebung und oxidativer Valenzaufweitung in das P-Chlor-bis(methylen)phosphoran 6 um. Die Umlagerung verläuft vollständig, wenn 5 eine Stunde in o-Xylol unter Rückfluß erhitzt wird oder über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert wird; Kp.: 106° C / 0.001 Torr, Fp. 58° C.

Außer durch korrekte Elementaranalyse, kryoskopische Molmassebestimmung und NMR-Daten ²⁾ ist die Konstitution von 6 auch durch eine Röntgenstrukturanalyse ³⁾ belegt.

Das Halogen in 6 läßt sich durch andere Reste substituieren, wie die Umsetzung mit Phenyllithium zu dem bereits bekannten Phenylderivat 3a zeigt. Danach durfte sich 6 auch zur Einführung der Bis(methylen)phosphoran-Funktion in andere protonenaktive Substrate eignen.

Die Gasphasenthermolyse von 6 führt unter Chlortrimethylsilan-Eliminierung zum Phospha-alkin 8 ⁴⁾. Spektroskopische Hinweise für das intermediär anzunehmende Alkyliden-alkylidin-phosphoran 7 ergaben sich bisher nicht.



References: 14. Mitteilung über niederkoordinative Phosphorverbindungen;
13. Mitteilung: R.Appel, H.Förster, B.Laubach, F.Knoll, I.Ruppert
Angew.Chem., im Druck.

1) R.Appel, J.Peters, A.Westerhaus, Angew.Chem. 94, 76 (1982).

2) NMR-Parameter: ³¹P{¹H}-NMR(CDCl₃, H₃PO₄ ext.): δ = +136.8 ppm;
¹³C{¹H}-NMR(TMS int.): δ = +83.3 ppm (d, J(P=C)=38.6 Hz).

3) R.Appel, F.Knoch, in Vorbereitung.

4) R.Appel, A.Westerhaus, Tetrahedron Lett. 1981, 2159.

(Received in Germany 8 March 1982)