

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ADDITION VON TRIMETHYLSILOXY-PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN AN DIPHENYL-UND METHYLPHENYLKETEN

Michael Well^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

To cite this Article Well, Michael and Schmutzler, Reinhard(1992) 'ADDITION VON TRIMETHYLSILOXY-PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN AN DIPHENYL-UND METHYLPHENYLKETEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 72: 1, 189 — 199

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031551

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031551>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ADDITION VON TRIMETHYLSILOXY-PHOSPHOR(III)- VERBINDUNGEN AN DIPHENYL- UND METHYLPHENYLKETEN

MICHAEL WELL und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig*

(Received: July 7, 1992)

The reaction of $R_2POSiMe_3$ [$R = Ph, Me_2N, OMe, OEt, O^iPr, OPh$] with diphenylketene was found to occur with 1,4-trimethylsilyl migration and formation of the corresponding silylated compounds, **1–6**. Hydrolysis of compound **1** gave the hydroxy-compound **7**. The reaction of iBuPhPOSiMe_3 with diphenylketene produced the racemic α -silylated phosphine oxide **8**. The reaction of iBuPhPOSiMe_3 with trimethylsilyl azide led to compound **9**. According to NMR studies ($^1H, ^{13}C, ^{31}P$), **9** was present as a phosphine imide. The reaction of $R_2POSiMe_3$ [$R = Me, Ph, Me_2N, OPh$] with the unsymmetric methylphenylketene produced the silylated compounds **10–13**. 1H -nmr-studies showed the stereospecific formation of the Z-isomers.

Key words: Phosphorus(III)-trimethylsilyl esters; ketenes; NMR-investigations.

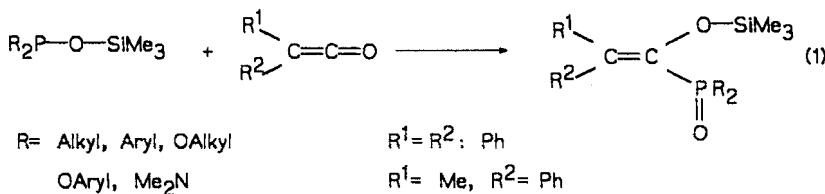
EINLEITUNG

Unter Ketenen versteht man organische Verbindungen, die die Kombination einer Methylen- mit einer Carbonyl-Gruppierung aufweisen. Diese Kombination wird kumuliertes Doppelbindungssystem genannt und verleiht dieser Substanzklasse ihre große Reaktionsfähigkeit.¹ Als erstes Keten wurde von Staudinger 1905 das Diphenylketen entdeckt.²

Die große Reaktionsfähigkeit der Ketene und ihr synthetisches Potential spiegelt sich in zahlreichen Übersichtsarbeiten über ihre Anwendung in der organischen Synthese wider.^{3–5}

Über die Umsetzungen von Trimethylsiloxy-Phosphor(III)-Verbindungen mit Ketenen ist in der Literatur wenig berichtet worden. Die Umsetzung von $(EtO)_2POSiMe_3$ mit Keten wurde von Lutsenko studiert.^{6,7} Satgé und Mitarb. haben die Reaktion von trimethylsilylierten bzw. germylierten Phosphinen untersucht.^{8–10} In all diesen Fällen greift das Phosphoratom den Carbonyl-Kohlenstoff nucleophil an, die Trimethylsilyl-Gruppe wandert dabei zum Carbonyl-Sauerstoff.

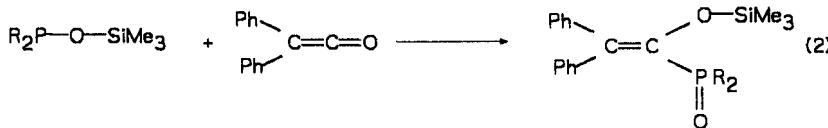
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktivität von Verbindungen des Typs $R_2POSiMe_3$ [$R = Me, Ph$] mit kumulierten Doppelbindungssystemen¹¹ interessierte uns die Addition von $R_2POSiMe_3$ [$R = Alkyl, Aryl, Dialkylamino, Alkoxy, Phenoxy$] an Diphenyl- bzw. Methylphenylketen. Diese Umsetzungen erschienen interessant, da sie mit $R = Me, Ph$ den Zugang zu α -trimethylsiloxy-substituierten tertiären Phosphinoxiden eröffnen sollten (Gleichung (1)).



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Umsetzung von $\text{R}_2\text{POSiMe}_3$ [$\text{R} = \text{Ph, Me}_2\text{N, OMe, OEt, O}^{\text{i}}\text{Pr, OPh}$] mit Diphenylketen

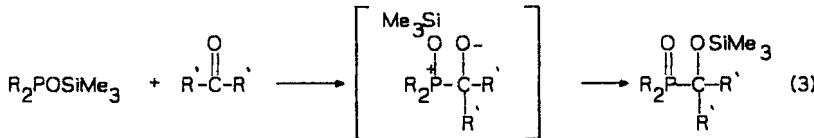
Die Umsetzung von $\text{R}_2\text{POSiMe}_3$ [$\text{R} = \text{Ph, Me}_2\text{N, OMe, OEt, O}^{\text{i}}\text{Pr, OPh}$] mit Diphenylketen lieferte wie oben beschrieben die α -trimethylsiloxysubstituierten Phosphorverbindungen **1–6** (Gleichung (2)).



R	Ph	Me_2N	OMe	OEt	$\text{O}^{\text{i}}\text{Pr}$	OPh
Nr.	1	2	3	4	5	6

Der Verlauf der Umsetzung konnte anhand der Entfärbung des Diphenylketens beobachtet werden. Die Verbindungen **1–6** stellen farblose Feststoffe dar, die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse untersucht wurden.

Für den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Trimethylsiloxy-Phosphor(III)-Verbindungen mit Carbonyl-Verbindungen wird ein schrittweiser Ablauf angenommen^{12–14} (Gleichung (3)).



$\text{R}' = \text{H, Alkyl, Aryl}$

Die elektrophile Trimethylsilyl-Gruppe wandert dabei unter Bildung der Phosphoryl-Gruppierung zum Carbonyl-Sauerstoff. Von einigen Autoren wurde auch ein konzertierter 1,2-Additionsmechanismus diskutiert.^{15,16}

Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **1–6**

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1–6** zeigen für die Resonanz der Trimethylsilyl-Gruppe das erwartete Singulett. Die Resonanzen der Methyl-Gruppen in **2** und **3** sind erwartungsgemäß durch ^{31}P -Kopplung in Dubletts aufgespalten.

TABELLE I

¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1-6 in CDCl₃

Nr.	³¹ P δ (P)	¹ H δ (H); J
1	23.40	- 0.26 [s, Me ₃ Si]; 7.12-7.78 [m, Ph, Ph ₂ P]
2	22.82	0.05 [s, Me ₃ Si]; 2.35 [d, (Me ₂ N) ₂ P, ³ J(PH) = 9.12 Hz]; 7.14-7.20 [m, Ph]
3	14.59	0.01 [s, Me ₃ Si]; 3.47 [d, (MeO) ₂ P, ³ J(PH) = 11.10 Hz], 7.29 - 7.32 [m, Ph]
4	12.06	0.08 [s, Me ₃ Si]; 1.14 [dt, Me, ³ J(HH) = 7.16 Hz], ⁴ J(PH) = 0.42 Hz]; 3.96 [d quart, CH ₂ , ³ J(PH) = 8.12 Hz, ³ J(HH) = 7.15 Hz]; 7.26 - 7.30 [m, Ph]
5	10.27	-0.03 [s, Me ₃ Si]; 1.17 [d, Me(A), ³ J(HH) = 6.1S]; 1.19 [d, Me(B), ³ J(HH) = 6.1S]; 4.52 [dsep, CH, ³ J(HH) = 6.1S, ³ J(PH) = 1.22 Hz]; 7.14 - 7.20 [m, Ph]
6	3.72	0.00 [s, Me ₃ Si]; 6.99 - 7.26 [m, Ph, (PhO) ₂ P]

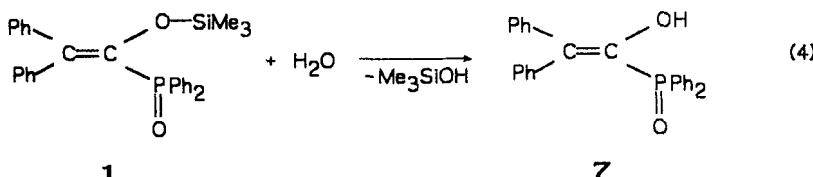
δ -Werte in ppm; J = Kopplungskonstante; s = Singulett; d = Dublett; t = Triplet; quart = Quartett; sep = Septett

Die ¹H-NMR-Resonanzen der Ethyl-Gruppe in 4 zeigen ein komplexes Aufspaltungsmuster. Die Resonanz des Methyl-Teils der Ethyl-Gruppe erscheint als ein Dublett von Triplets. Die Kopplungskonstante ⁴J(PH) beträgt 0.42 Hz. Die ¹H-NMR-Resonanz des Methylen-Teils wird in ein Dublett von Quartetts aufgespalten. Die iso-Propyl-Gruppen in 5 sind aus sterischen Ursachen nicht äquivalent, und ihr Methylteil zeigt zwei getrennte Resonanzsignale, die durch Kopplung zum Methin-Proton in Dubletts aufgespalten sind (Tabelle I).

Die ³¹P-NMR-Daten liegen im für tetrakoordinierten Phosphor üblichen Bereich.¹⁷ Besonders für die alkoxy-substituierten Verbindungen 3-5 variieren die δ (P)-Werte kaum (Tabelle I).

Umsetzung von [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid 1 mit Wasser

Die Umsetzung von [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid 1 mit Wasser sollte zeigen, ob die Kohlenstoffdoppelbindung dabei erhalten bleibt, oder ob eine Tautomerisierung zum Acylphosphinoxid eintritt. Es wurde die stöchiometrische Menge H₂O zugesetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt (Gleichung (4)).



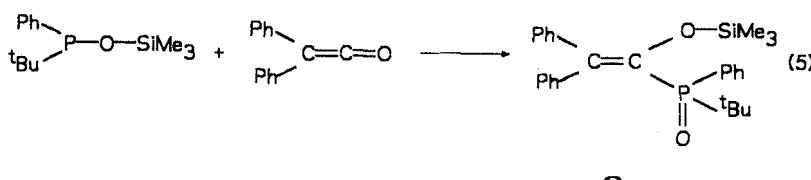
Es wurde ein Feststoff **7** isoliert, der ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen weitgehend denen von Verbindung **1**. Ein Infrarotspektrum von **7** in Dichlormethan zeigt die OH-Schwingung bei 3700 cm^{-1} . Eine CO-Schwingung, entsprechend Struktur **7a**, wurde nicht beobachtet.

Das konjugierte Doppelbindungssystem in **7** ist also sehr stabil und lässt eine Tautomerisierung nicht zu. Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **7**.



Umsetzung von *rac*-*tert*-Butyl-phenylphosphinigsäure-trimethylsilylester mit Diphenylketen und Trimethylsilylazid

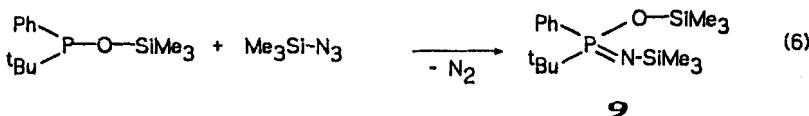
Die Umsetzung von *rac*-tert-Butyl-phenylphosphinigsäure-trimethylsilylester mit Diphenylketen sollte analog Gleichung (2) zum racemischen α -Trimethyl-siloxy-phosphinoxid **8** führen. Bedingt durch drei unterschiedliche Substituenten am Phosphoratom, wurde ein Enantiomerenpaar erwartet, das als racemisches Gemisch anfiel (Gleichung (5)).



Verbindung **8** wurde ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. **8** ist ein niedrig schmelzender, amorpher Feststoff, der nach kurzer Zeit unzersetzt zu einem Öl zerfließt. Offensichtlich bewirken die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphoratom eine geringere Kristallisationsneigung.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** zeigt für die Resonanz der tert-Butyl-Gruppe das erwartete Dublett mit einer Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.72$ Hz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 38.60 ppm.

Die Umsetzung des unsymmetrisch substituierten *rac*-tert-Butyl-phenylphosphinigsäure-trimethylsilylestes mit Trimethylsilylazid als kumuliertes Doppelbindungssystem im Sinne einer Staudinger-Reaktion^{18,19} sollte zeigen, ob die voluminöse tert-Butyl-Gruppe Auswirkungen auf die Stellung der Trimethylsilyl-Gruppen hat. Es wurde folgende Reaktion erwartet (Gleichung (6)):



Der Verlauf der Reaktion konnte anhand der N_2 -Entwicklung verfolgt werden. Verbindung **9** stellt ein destillierbares Öl dar, das ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurde.

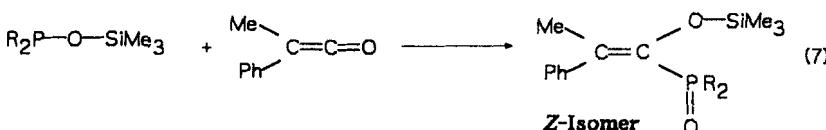
Das ^1H -NMR-Spektrum von **9** zeigt zwei Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen. Die Resonanz der tert-Butyl-Gruppe erscheint durch ^{31}P -Kopplung als ein Dublett mit der Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{PH}) = 16.11$ Hz. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls zwei Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen. Die ^1H -NMR-Resonanz der Me_3SiN -Gruppierung wird durch ^{31}P -Kopplung in ein Dublett mit der Kopplungskonstanten $^4\text{J}(\text{PC}) = 1.84$ Hz aufgespalten. Eine Kopplung mit der Me_3SiO -Gruppierung wird nicht beobachtet. Der $\delta(\text{P})$ -Wert von 18.55 ppm liegt im für Phosphinimine typischen Bereich.¹⁷ Auf Grund dieser NMR-spektroskopischen Daten liegt **9** vollständig in der Phosphinimin-Form und nicht als Phosphoryl-Tautomer **9a** vor.



Die tert-Butyl-Gruppe hat keinen Einfluß auf die Isomeren-Verteilung. Offensichtlich verhindert die Trimethylsilyl-Gruppe am Stickstoffatom eine Wanderung der Trimethylsilyl-Gruppe am Sauerstoff. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem ähnlichen Umsetzungen von Phosphor(III)-Trimethylsilylestern mit Trimethylsilylazid. Auch hier liegt das Reaktionsprodukt vollständig in der Phosphinimin-Form vor.^{11,20-22} Eine Ausnahme stellt die Verbindung $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{:O})-\text{NPhSiMe}_3$ dar, die zu 89% in Form des P(:O)-Tautomeren vorliegt.²³

Umsetzung von $\text{R}_2\text{POSiMe}_3$ [$\text{R} = \text{Me, Ph, Me}_2\text{N, OPh}$] mit Methylphenylketen

Die Umsetzung von $\text{R}_2\text{POSiMe}_3$ [$\text{R} = \text{Me, Ph, Me}_2\text{N, OPh}$] mit Methylphenylketen sollte zeigen, ob das unsymmetrisch substituierte Keten die Stereochemie der Additionsreaktion der Phosphor-Verbindung an das Keten beeinflußt. Prinzipiell können bei dieser Reaktion das *Z*- und das *E*-Isomer entstehen, da die Doppelbindung vier unterschiedliche Substituenten trägt. Es wurde eine Reaktion entsprechend Gleichung (7) beobachtet.



R	Me	Ph	Me_2N	OPh
Nr.	10	11	12	13

Die Verbindungen **10–12** stellen niedrig schmelzende Feststoffe dar, die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden. Verbindung **13** ist ein im Hochvakuum destillierbares Öl.

Die Methyl-Gruppe am Kohlenstoffatom in den Verbindungen **10–13** und die Kopplung ihrer Protonen zu ^{31}P ist ein Indikator für die Stellung der Substituenten zueinander. In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **10–13** wird nur jeweils ein Dublett beobachtet. Die Kopplungskonstante $^4\text{J}(\text{PH})$ beträgt zwischen 2.73–3.39 Hz (Tabelle II). Da die Kopplung $^4\text{J}(\text{trans})$ immer größer als $^4\text{J}(\text{cis})$ ist,²⁴ und $^4\text{J}(\text{PHcis})$ in Vinylphosphor-Verbindungen in der Regel null ist,²⁵ wird angenommen, daß ausschließlich das Z-Isomer gebildet wird. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den anderer ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Vinylphosphor-Verbindungen, bei denen $^4\text{J}(\text{PHtrans})$ größer als $^4\text{J}(\text{PHcis})$ ist.^{25,26}

Die restlichen ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den oben diskutierten Tendenzen. In den ^{31}P -NMR-Spektren wird entsprechend der stereo-selektiven Reaktion nur ein Resonanzsignal für das jeweilige Z-Isomer gefunden.

*Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen an den Verbindungen **1–6** und **10–13***

Das Molekülion $[\text{M}]^+$ ist nur im Massenspektrum der Verbindung **2** mit erhöhter Intensität (8%) zu beobachten. Bei den Verbindungen **1** und **3–6** ist das Molekülion jeweils nur mit einer relativen Intensität kleiner als 2% zu beobachten (Tabelle III).

Die unter Elektronenbeschuß relativ instabilen Molekülionen können sich unter Abgabe der Trimethylsilyl-Gruppe und Kohlenmonoxid stabilisieren. Das Frag-

TABELLE II
 ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **10–13** in CDCl_3

Nr.	^{31}P $\delta(\text{P})$	^1H $\delta(\text{H})$; J
10	37.58	- 0.24 [s, Me_3Si]; 1.62 [d, Me_2P , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.10 Hz]; 2.37 [d, Me , $^4\text{J}(\text{PH})$ = 2.73 Hz]; 7.17 - 7.31 [m, Ph]
11	27.26	- 0.59 [s, Me_3Si]; 2.19 [d, Me , $^4\text{J}(\text{PH})$ = 2.75 Hz]; 7.45 - 7.92 [m, Ph , Ph_2P]
12	26.27	- 0.32 [s, Me_3Si]; 2.19 [d, Me , $^4\text{J}(\text{PH})$ = 2.96 Hz]; 2.59 [d, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 9.57 Hz]; 7.06 - 7.17 [m, Ph]
13	6.45	- 0.09 [s, Me_3Si]; 2.42 [d, Me , $^4\text{J}(\text{PH})$ = 3.39 Hz]; 7.12 - 7.97 [m, Ph , $(\text{PhO})_2\text{P}$]

δ -Werte in ppm; J = Kopplungskonstante; s = Singulett;
d = Dublett; m = Multiplett

TABELLE III

Wichtigste Fragmente in den Massenspektren der Verbindungen 1-6 (m/z (%))

$C_{29}H_{29}O_2PSi$ (468) 1	468 (<2) $[M]^+$; 396 (<2) $[M-Me_3Si+H]^+$; 368 (4) $[M-Me_3Si-CO+H]^+$; 201 (28) $[Ph_2PO]$; 165 (100) $[M-Me_3Si-CO-Ph_2PO+H]^+$; 77 (30) $[Ph]^+$; 73 (18) $[Me_3Si]^+$
$C_{21}H_{31}N_2O_2PSi$ (402) 2	402 (8) $[M]^+$; 387 (11) $[M-Me]^+$; 164 (100) $[M-Me_3Si-CO-(Me_2N)_2PO-2H]^+$; 135 (30) $[(Me_2N)_2PO]^+$; 77 (35) $[Ph]^+$; 73 (68) $[Me_3Si]^+$; 44 (63) $[Me_2N]^+$
$C_{19}H_{25}O_4PSi$ (376) 3	376 (<2) $[M]^+$; 304 (4) $[M-Me_3Si+H]^+$; 276 (13) $[M-Me_3Si-CO+H]^+$; 194 (27) $[M-(MeO)_2POSiMe_3]^+$; 167 (100) $[M-(MeO)_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 165 (56) $[167-2H]^+$; 109 (12) $[(MeO)_2PO]^+$
$C_{21}H_{29}O_4PSi$ (404) 4	404 (<2) $[M]^+$; 332 (10) $[M-Me_3Si+H]^+$; 304 (8) $[M-Me_3Si-CO+H]^+$; 167 (100) $[M-(EtO)_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 73 (37) $[Me_3Si]^+$.
$C_{23}H_{33}O_4PSi$ (432) 5	432 (<2) $[M]^+$; 332 (10) $[M-Me_3Si-CO+H]^+$; 194 (33) $[M-(^4PrO)_2POSiMe_3]^+$; 167 (100) $[M-(^4PrO)_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 73 (18) $[Me_3Si]^+$
$C_{29}H_{29}O_4PSi$ (500) 6	500 (<2) $[M]^+$; 194 (63) $[M-(PhO)_2POSiMe_3]^+$; 167 (100) $[M-(PhO)_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 165 (48) $[167-2H]^+$; 77 (7) $[Ph]^+$

TABELLE IV

Wichtigste Fragmente in den Massenspektren der Verbindungen 10-13 (m/z (%))

$C_{14}H_{23}O_2PSi$ (282) 10	282 (<2) $[M]^+$; 132 (48) $[M-Me_2POSiMe_3]^+$; 105 (100) $[M-Me_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 77 (38) $[Me_2PO]^+$
$C_{24}H_{27}O_2PSi$ (406) 11	334 (6) $[M-Me_3Si+H]^+$; 201 (100) $[Ph_2PO]^+$; 105 (13) $[M-Ph_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 77 (21) $[Ph]^+$; 73 (7) $[Me_3Si]^+$
$C_{16}H_{29}N_2O_2PSi$ (340) 12	340 (<2) $[M]^+$; 135 (100) $[(Me_2N)_2PO]^+$; 73 (18) $[Me_3Si]^+$; 44 (40) $[Me_2N]^+$
$C_{24}H_{27}O_4PSi$ (438) 13	105 (100) $[M-(PhO)_2POSiMe_3-CO+H]^+$; 94 (68) $[PhOH]^+$; 77 (78) $[Ph]^+$; 73 (18) $[Me_3Si]^+$

mention $[M—Me_3Si—CO + H]^+$ tritt nur bei Verbindung **2** nicht auf. Durch Abspaltung von R_2PO wird das Fragmention $[M—Me_3Si—CO—R_2PO + 2H]^+$ gebildet, das bei den Verbindungen **3–6** den Basispeak darstellt.

In den Massenspektren der unsymmetrischen Ketenaddukte **10–13** ist das Molekülion $[M]^+$ nicht zu beobachten. Entweder stellt das Fragmention $[R_2PO]^+$ (wie in den Verbindungen **11** und **12**) oder das Fragmention $[Ph—C—Me + H]^+$ (in **10** und **13**) den Basispeak dar (Tabelle IV).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden²⁷ getrocknet. NMR: Bruker AC-200 (1H : 200 MHz; ^{31}P : 81 MHz). Als Standard dienten $CDCl_3$ (1H , intern) und 85% H_3PO_4 (^{31}P , extern). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tiefem Feld erfolgt. Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben. Das Infrarotspektrum wurde auf einem Beckman IR-4260 Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen) sowie Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: $Me_2POSiMe_3$ ²⁰; $Ph_2POSiMe_3$ ²⁸; 3BuPhPOSiMe_3 ²⁹; $(Me_2N)_2POSiMe_3$ ³⁰; $(MeO)_2POSiMe_3$ ³¹; $(EtO)_2POSiMe_3$ ³¹; $(^3PrO)_2POSiMe_3$ ³²; $(PhO)_2POSiMe_3$ ³³; Methylphenylketen³⁴; Diphenylketen.³⁵

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Trimethylsiloxy-Phosphor(III)-Verbindungen mit Diphenylketen. Es wurde eine Lösung der Phosphorverbindung vorgelegt und das Diphenylketen zugetropft. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand umkristallisiert bzw. gewaschen. NMR-Daten in Tabelle I.

*[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid **1**.* $Ph_2POSiMe_3$ (3.96 g; 15 mmol) in 30 ml Diethylether; 2.80 g (15 mmol) Keten innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur zugetropft; zweimal mit je 5 ml Petrolether (60/70) gewaschen.
Ausbeute: 6.18 g (88%); Schmp.: 137–140°C.
 $C_{29}H_{29}O_2PSi$ (468.55): Ber. C 74.33 H 6.24
Gef. C 74.36 H 5.79

*[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]phosphonsäure-bis-dimethylamid **2**.* $(Me_2N)_2POSiMe_3$ (3.0 g; 14 mmol) in 50 ml Petrolether (60/70); 2.79 g (14 mmol) Keten innerhalb von 20 min bei Raumtemperatur zugetropft; kristallisiert aus 20 ml Pentan.
Ausbeute: 4.80 g (85%); Schmp.: 86°C.
 $C_{21}H_{31}N_2O_2PSi$ (401.61): Ber. C 62.65 H 7.76 N 6.95
Gef. C 61.91 H 7.73 N 6.96

*[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]phosphonsäure-dimethylester **3**.* $(MeO)_2POSiMe_3$ (10.70 g; 58 mmol) in 50 ml Pentan bei 0°C; 11.40 g (58 mmol) Keten innerhalb von 30 min zugetropft; **3** fiel analysenrein an.
Ausbeute: 18.55 g (85%); Schmp.: 78–80°C.
 $C_{19}H_{25}O_4PSi$ (376.44): Ber. C 60.61 H 6.69 P 8.22
Gef. C 60.79 H 6.41 P 8.27

*[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]phosphonsäure-diethylester **4**.* $(EtO)_2POSiMe_3$ (5.60 g; 26 mmol) in 30 ml Pentan bei 0°C; 5.11 g (26 mmol) Keten innerhalb von 15 min zugetropft; **4** erstarrt bei –25°C.
Ausbeute: 8.1 g (75.2%); Schmp.: 22°C.
 $C_{21}H_{29}O_4PSi$ (404.49): Ber. C 62.35 H 7.22 P 7.65
Gef. C 62.67 H 7.10 P 7.43

[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]phosphonsäure-diisopropylester **5**. $(\text{PrO})_2\text{POSiMe}_3$ (4.19 g; 17.5 mmol) in 30 ml Pentan bei 0°C; 3.41 g (17.5 mmol) Keten innerhalb 15 min zugetropft; **5** fiel analysenrein an.

Ausbeute: 7.26 g (96%); Schmp.: 32°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PSi}$ (432.54): Ber. C 63.86 H 7.69 P 7.16
Gef. C 63.93 H 7.70 P 7.23

[(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]phosphonsäure-diphenylester **6**. $(\text{PhO})_2\text{POSiMe}_3$ (3.45 g; 11.2 mmol) in 30 ml Petrolether (30/40) bei Raumtemperatur; 2.18 g (11.2 mmol) Keten innerhalb von 10 min zugetropft; kristallisiert aus 15 ml Petrolether (60/70).

Ausbeute: 4.03 g (71.9%); Schmp.: 63°C.

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSi}$ (500.57): Ber. C 69.57 H 5.83 P 6.18
Gef. C 69.28 H 5.64 P 6.23

Umsetzung von [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid **1** mit H_2O ; Darstellung von [(1-Hydroxy-2,2-diphenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid **7**. Eine Lösung von 1.50 g (3.20 mmol) **1** in 20 ml Diethylether wurde mit 0.05 g (3.20 mmol) H_2O versetzt. Anschließend wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.01 mm) abkondensiert und der Rückstand aus 10 ml Diethylether umkristallisiert. Es wurden 1.09 g (86%) **7** isoliert. Schmp.: 118–121°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (396.39): Ber. C 78.77 H 5.34
Gef. C 78.16 H 5.34

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ 7.28 [m, Ph₂P, Ph₂C]. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ 17.68 [s].

Massenspektrum m/z (%) = 396 (<2) $[\text{M}]^+$; 368 (2.5) $[\text{M}-\text{CO}]^+$; 194 (48) $[\text{M}-\text{Ph}_2\text{POH}]^+$; 165 (100) $[\text{M}-\text{Ph}_2\text{PO}-\text{CO}-2\text{H}]^+$; 77 (32) $[\text{Ph}]^+$.

IR-Spektrum (CH_2Cl_2): ν = 3700 cm^{-1} (OH); ν = 2980 cm^{-1} (Aryl-H); ν = 1690 cm^{-1} (C=C); ν = 1420 cm^{-1} (Ph-P); ν = 1250 cm^{-1} (PO).

Umsetzung von tert-Butyl-phenylphosphinigsäuretrimethylsilylester mit Diphenylketen; Darstellung von [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]tert-butyl-phenylphosphinoxid **8**. tert-Butyl-phenylphosphinigsäuretrimethylsilylester (2.85 g; 11 mmol) wurde in 30 ml Petrolether (30/40) gelöst und innerhalb von 10 min 2.17 g (11 mmol) Diphenylketen zugetropft. Das Diphenylketen entfärbte sich jeweils beim Zutropfen und **8** fiel als weißer Feststoff aus. **8** wurde mit einer Umkehrfritte abgetrennt und aus 15 ml Petrolether (60/70) umkristallisiert. Es wurden 3.55 g (72%) **8** isoliert. Schmp.: 58°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{PSi}$ (448.56): Ber. C 72.29 H 7.41 P 6.90
Gef. C 72.09 H 7.32 P 6.63

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ 0.01 [s, Me₃Si]; δ 1.26 [d, Me₃C, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 14.72 Hz]; δ 7.31 [m, PhP, Ph₂C]. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ 38.60 [s].

Massenspektrum m/z (%) = 448 (<2) $[\text{M}]^+$; 376 (<2) $[\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}+\text{H}]^+$; 165 (35) $[\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}-\text{CO}-\text{BuPhPO}-\text{H}]^+$; 77 (42) $[\text{Ph}]^+$; 73 (22) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$, 57 (16) $[\text{Bu}]^+$.

Umsetzung von tert-Butyl-phenylphosphinigsäure-trimethylsilylester mit Trimethylsilylazid; Darstellung von tert-Butyl-phenyltrimethylsiloxy-N-trimethylsilylphosphinimid **9**. tert-Butyl-phenylphosphinigsäuretrimethylsilylester (3.15 g; 12 mmol) wurden bei 50°C tropfenweise innerhalb von 15 min 1.43 g (12 mmol) Trimethylsilylazid zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1.5 h bei 100°C gerührt und das Reaktionsprodukt anschließend bei 0.75 mm über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Es wurden 2.25 g (55%) **9** erhalten. Sdp.: 97°C (0.75 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{NOPSi}_2$ (341.54): Ber. C 56.25 H 9.44 N 4.09
Gef. C 56.31 H 9.45 N 3.53

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ 0.07 [d, Me₃SiO, $^4\text{J}(\text{PH})$ = 0.42 Hz]; δ 0.23 [s, Me₃SiN]; δ 0.99 [d, Me₃C, $^4\text{J}(\text{PH})$ = 16.11 Hz]; δ 7.40 [m, Ph]. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 1.44 [s, Me₃SiO]; δ 4.09 [d, Me₃SiN, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 1.84 Hz]; δ 24.75 [s, Me₃C]; δ 33.69 [d, Me₃C, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 105.96 Hz]; δ 127.46 [d, meta-Ph, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 11.85 Hz]; δ 130.35 [d, para-Ph, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 2.52 Hz]; δ 132.67 [d, ortho-Ph, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 9.55 Hz]. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ 18.55 [s]. Massenspektrum m/z (%) = 341 (4) $[\text{M}]^+$; 326 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$; 270 (87) $[\text{M}-\text{Me}-\text{Bu}+\text{H}]^+$; 213 (22) $[\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}-\text{Bu}+\text{H}]^+$; 73 (8) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$; 57 (7) $[\text{Bu}]^+$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Trimethylsiloxy-Phosphor(III)-Verbindungen mit Methylphenylketen. Die Phosphorverbindung wurde gelöst vorgelegt und das Methylphenylketen zugetropft. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand umkristallisiert bzw. gewaschen. NMR-Daten in Tabelle II.

[(1-Trimethylsiloxy-2-methyl-2-phenyl)ethenyl]dimethylphosphinoxid 10. $\text{Me}_2\text{POSiMe}_3$ (3.95 g; 26 mmol) in 50 ml Petrolether (30/40) bei 0°C; 3.47 g (26 mmol) Keten innerhalb von 15 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan.

Ausbeute: 6.38 g (87%); Schmp.: 43°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PSi}$ (282.37): Ber. C 59.45 H 8.21 P 10.96
Gef. C 58.12 H 8.04 P 10.33

[(1-Trimethylsiloxy-2-methyl-2-phenyl)ethenyl]diphenylphosphinoxid 11. $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$ (8.0 g; 29 mmol) in 60 ml Petrolether (60/70) bei Raumtemperatur; 3.85 g (29 mmol) Keten innerhalb von 20 min zugetropft; zweimal mit je 10 ml Petrolether (60/70) gewaschen.

Ausbeute: 9.74 g (83.1%); Schmp.: 72°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PSi}$ (406.51): Ber. C 70.90 H 6.60 P 7.61
Gef. C 70.67 H 6.47 P 7.16

[(1-Trimethylsiloxy-2-methyl-2-phenyl)ethenyl]phosphonsäure-bis-dimethylamid 12. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POSiMe}_3$ (4.73 g; 22 mmol) in 40 ml Diethylether bei 0°C; 3.00 g (22 mmol) Keten innerhalb von 15 min zugetropft; zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen.

Ausbeute: 6.12 g (81.8%); Schmp.: 28°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}$ (340.46): Ber. C 56.44 H 8.54 N 8.22
Gef. C 56.05 H 7.97 N 8.54

[(1-Trimethylsiloxy-2-methyl-2-phenyl)ethenyl]phosphonsäure-diphenylester 13. $(\text{PhO})_2\text{POSiMe}$ (3.72 g; 12 mmol) in 30 ml Petrolether (30/40) bei Raumtemperatur; 1.60 g (12 mmol) Keten innerhalb von 10 min zugetropft; 13 erstarrte bei -30°C.

Ausbeute: 4.10 g (78%); Schmp.: 22°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PSi}$ (438.50): Ber. C 65.73 H 6.20
Gef. C 65.48 H 6.12

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

REFERENZEN

1. D. Borrmann, *Ketene*, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 7/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1968, S. 65ff.
2. H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **38**, 1735 (1905).
3. W. T. Brady, in: The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds; Hrsg.: S. Patai; Wiley, New York, 1980, Teil 1 und 2.
4. W. T. Brady, *Tetrahedron*, **37**, 2949 (1981).
5. T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 273 (1990).
6. Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 2129 (1970).
7. S. V. Ponomarev, A. I. Moskalenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 296 (1978).
8. J. Satgé und C. Courret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 333 (1969).
9. J. Satgé, C. Courret und J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 633 (1970).
10. C. Courret, J. Satgé und F. Courret, *J. Organomet. Chem.*, **47**, 67 (1973).
11. M. Well und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **54**, 151 (1990).
12. L. V. Nesterov, N. E. Krepysheva, R. A. Sabirov und G. N. Romanova, *Zh. Obshch. Khim.*, **41**, 2449 (1971).
13. D. A. Evans, K. M. Hurst, L. K. Truesdale und J. M. Takacs, *Tetrahedron Letters*, 2495 (1977).
14. D. A. Evans, K. M. Hurst und J. M. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3467 (1978).

15. A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 77 (1974).
16. R. J. P. Corriu und C. Guerin, *Tetrahedron*, **37**, 2467 (1981).
17. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in: *Topics in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Grayson, E. J. Griffith); Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Band 5, S. 227ff.
18. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **37**, 437 (1980).
19. Yu. G. Gololobov und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **48**, 1353 (1992).
20. M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 890 (1978).
21. D. E. Gibbs, *Tetrahedron Letters*, 679, 1977.
22. R. H. Neilson, R. D. Jacobs, R. W. Scheirman und J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **17**, 1880 (1978).
23. P. K. G. Hodgson, R. Katz und G. Zon, *J. Organomet. Chem.*, **117**, C63 (1976).
24. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983, S. 105ff.
25. S. O. Grim und R. P. Molenda, *J. Org. Chem.*, **45**, 250 (1980).
26. P. Tavs und H. Weitkamp, *Tetrahedron*, **26**, 5529 (1970).
27. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
28. K. Isseib und B. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 375 (1970).
29. V. L. Voss, V. A. Solodenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 2418 (1979).
30. A. Lopusinski, L. Luczak, J. Michalski, M. M. Kabachnik und M. Moriyama, *Tetrahedron*, **37**, 2011 (1981).
31. W. R. Hertler, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)*, **27**, 165 (1986); *C.A.*, **105**, 97980s (1986).
32. E. A. Chernyshev, E. F. Bugerenko, A. S. Akat'eva und A. D. Naumov, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 242 (1975).
33. D. W. Burt und P. Simpson, *J. Chem. Soc. C*, 2273 (1969).
34. J. Chojnowski, M. Cypryk und J. Michalski, *J. Organomet. Chem.*, **255**, 355 (1981).
35. H. Pracejus und G. Wallura, *J. prakt. Chem.*, **19**, 33 (1963).
36. E. C. Taylor, A. McKillop und G. H. Hawks, *Org. Synth.*, **52**, 36 (1972).