

Das in (1) leicht gefaltete Ringsystem ist in (2) eingebnet. Dies kann sowohl auf die Änderung im Oxidationszustand der Phosphoratom zurückgehen als auch ein Effekt der Orientierung der Chloratome zueinander sein, da das *trans*-Isomer des strukturell verwandten Dithiocyclodiphosphazans $[C_6H_5(S)P-NC_2H_5]_2$ einen planaren Ring, das *cis*-Isomer hingegen einen gefalteten Ring besitzt^[8].

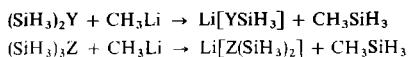
Eingegangen am 25. Oktober 1972 [Z 768]

Lithium-Derivate von Silanol und verwandten Verbindungen

Von Stephen Cradock, E. A. V. Ebsworth,
Hans Moretto, David W. H. Rankin
und W. John Savage^[*]

Während Disilylphosphan sich bei geringem Druck noch als relativ stabil erweist, gilt dies nicht für Silanthiol sowie Silanselenol; Silanol ist bisher nicht bekannt^[11]. Eine direkte Synthese von Alkalimetall-Derivaten dieser Verbindungen erscheint daher wenig aussichtsreich.

Wir haben gefunden, daß sich Methylolithium in Diäthyläther bei 227 °K in wenigen Minuten glatt mit Silylverbindungen des Typs $(SiH_3)_2Y$ ($Y = O, S, Se$)^[2] oder $(SiH_3)_3Z$ ($Z = P, As$) umsetzt. Ungefähr 90% des nach



entstehenden Methylsilans wird dabei freigesetzt. Die entsprechenden Lithium-Derivate lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels unter verminderter Druck als farblose, kristalline Feststoffe isolieren. Sie wurden anhand ihrer Raman-Spektren (fest oder in Lösung; vgl. Tabelle 1 und 2) charakterisiert.

Tabelle 1. Raman-Spektren (cm^{-1}) von Lithium-silanthiolat und -silanselenolat $Li[YSiH_3]$ in Diäthyläther.

$Y=S$	$Y=Se$	Zuordnung
2130 m, p	2118 m, p	v _s SiH
945 s(br), dp	940 s(br), dp	δSiH ₃
655 ss(br), dp	624 ss(br), dp	ρSiH ₃
565 st, p	429 sst, p	vSiY

Tabelle 2. Raman-Spektren (cm^{-1}) von Lithium-disilylphosphid und -disilylarsenid $Li[Z(SiH_3)_2]$ in Diäthyläther.

$Z=P$	$Z=As$	Zuordnung
2105 m, p	2110 m, p	v _s SiH
940 s(br), dp	930 m(br), dp	δSiH ₃
635 ss(br), dp	580 s(br), dp	ρSiH ₃
495 m, dp	—	v _s Si ₂ Z
470 st, p	374 sst, p	v _s Si ₂ Z
145 s, p?	122 s, p?	δSi ₂ Z

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen das erwartete SiH-Singulett mit Satelliten, die auf ^{29}Si natürlicher Häufigkeit zurückzuführen sind [$^1J(^{29}\text{SiH}) \approx 200 \text{ Hz}$]. Unter heteronucllearer Entkopplung findet man bei $Li[YSiH_3]$ das ^{29}Si -Spektrum wie zu erwar-

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. S. Cradock, Dr. H. Moretto, Dr. D. W. H. Rankin und Dr. W. J. Savage
Department of Chemistry, Edinburgh University
West Mains Road, Edinburgh EH 9 3JJ (Schottland)

ten als Quartett scharfer Linien, während das ^{29}Si -Spektrum bei $Li[Z(SiH_3)_2]$ aus einem Quartett von Quartetts [$^3J(^{29}\text{SiH})$] besteht. Im Falle $Z=P$ erscheint die SiH-Hauptresonanz bei Raumtemperatur als Dublett [$^2J(^{31}\text{PH}) = 15.5 \text{ Hz}$], und heteronucllearer Entkopplung ergibt das ^{31}P -Spektrum als Heptett. Im Falle $Y=Se$ erscheinen bei tiefer Temperatur durch ^{77}Se hervorgerufene Satellitensignale [$^2J(^{77}\text{SeH}) = 11 \text{ Hz}$]; sie kollabieren oberhalb 273 °K vermutlich aufgrund eines Austauschprozesses. Bei 253 °K läßt sich das ^{77}Se -Spektrum als Quartett beobachten.

LiSSiH₃ sowie LiSeSiH₃ reagieren in Lösung mit Trimethylchlorsilan zum Disilathian $H_3Si-Si(CH_3)_3$ bzw. Disilaselenan $H_3Si-Se-Si(CH_3)_3$, die durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert wurden. Wir untersuchen zur Zeit das Leistungsvermögen der neuen Lithiumsalze für weitere Synthesen.

Eingegangen am 11. Dezember 1972 [Z 776]

[1] C. Glidewell, D. W. H. Rankin u. G. M. Sheldrick, Trans. Faraday Soc. 65, 1409 (1969).

[2] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth u. H. F. Jesse, J. C. S. Dalton 1972, 359.

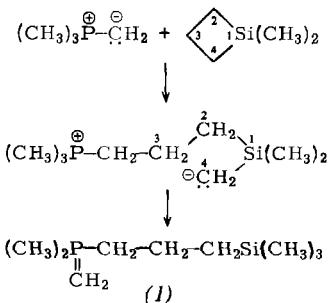
Anormale Silacyclobutan-Ringöffnung durch Alkylen-trialkylphosphorane^[11]

Von Hubert Schmidbaur und Walter Wolf^[*]

Ein Überblick über die Chemie der Silacyclobutane^[2] zeigt, daß sowohl elektrophile^[3] als auch nucleophile Ringöffnungsreaktionen^[4] ausschließlich an einer der Si-C-Bindungen angreifen. Auch Monosilacyclobutan-Ringe werden also in der Regel – z. B. mit Phenyllithium^[4] – am „Schloß“ geöffnet, nicht aber unter C–C-Trennung. Gleicher gilt für die Carben-Einschiebung mit Organoquecksilberverbindungen^[5], wenngleich hier zusätzlich C–H-Insertionen vorkommen.

Bei Versuchen zur Silylierung von Phosphorylidien mit Silacyclobutanen haben wir nun gefunden, daß die ylidischen Carbanion-Funktionen das gespannte Ringsystem unerwartet am C-Atom in 3-Stellung angreifen. Unter heterolytischer C–C-Spaltung entsteht dabei ein neues, jetzt siliciumständiges Carbanion, das sich unter Prototropie zu einem neuen Phosphor-ylid stabilisiert. Aus Methylen-trimethylphosphoran^[6] und 1,1-Dimethylsilacyclobutan^[12] bildet sich so bei –10 °C in Diäthyläther in fast quantitativer Ausbeute Methylen-dimethyl-(3-trimethylsilyl-n-propyl)phosphoran (1).

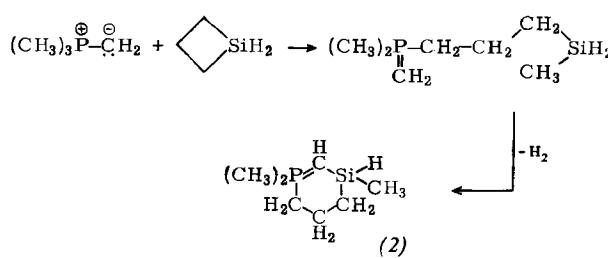
Bei der zuletzt genannten Isomerisierung wird aus bekannten Gründen^[7] ein Proton aus einer der P-Methylgruppen abgezogen. (1), $K_p = 47^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$, $F_p = -10^\circ\text{C}$, ist ana-



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

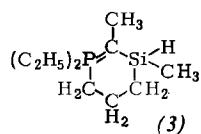
lytisch und spektroskopisch zweifelsfrei identifizierbar. $^1\text{H-NMR}$ (rein, TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ 0.82, d, J(HCP) 7; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.12; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ –1.15, d, J(HCP) 12.5; δCH_2 bei –0.48, –1.3 und –1.4 Hz ($\text{A}_2\text{B}_2\text{M}_2\text{X}$). Der durch wenig Methanol induzierte Protonenaustausch läßt $\delta\text{CH}_2=\text{P}$, $\delta\text{CH}_3\text{P}$ und $\delta\text{CH}_2\text{P}$ (A_2) zu einem einzigen Singulett kollabieren. Es verbleiben dann δCH_2 und $\delta\text{CH}_2\text{Si}$ als $\text{B}_2\text{M}_2\text{X}$ -Teil, der auf P-Entkopplung schließlich zum B_2M_2 -System vereinfacht werden kann. Der anormale Reaktionsverlauf erklärt sich aus der Stabilisierung des Carbanions der Zwischenstufe durch das Siliciumatom. Bei allen alternativen Ringöffnungsweisen (Angriff in 1- oder 2-Stellung) wäre diese Möglichkeit nicht gegeben.

Bei Verwendung des unsubstituierten Silacyclobutans schließt sich an die analoge Ringöffnung ein *neuerlicher Ringschluß* unter Wasserstoffentwicklung an:



Diese Wasserstoffentwicklung geht auf die Anwesenheit acider Phosphonium- sowie negativierter Si-Wasserstoffatome in für einen Ringschluß günstigen Positionen des gleichen Moleküls zurück.

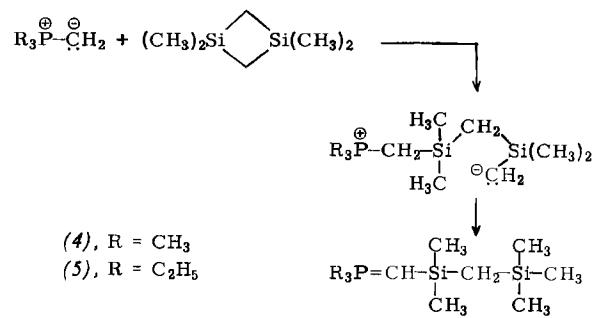
Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_2$ entsteht analog der homologe Heterocyclus (3). Beide Reaktionen laufen schon bei 0°C rasch und vollständig ab: (2), $K_p=46$ bis $47^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , TMS ext.): δCH 1.2, d, J(HCP) 7.5; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ –0.03, dd, J(HCSiH) 3, J(HCSi) 6.7, J(HCSiCP) 0.5; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ –1.13, d, J(HCP) 12 (durch das Chiralitätszentrum an Si verbreitert); δHSi –7.73, dsex, J(HSiCP) 8.5; δCH_2 bei –0.70, –1.73 und –2.63 Hz ($\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{X}$); P-Entkopplung erzeugt die zu erwartenden Veränderungen. (3), $K_p=63^\circ\text{C}/0.5$ Torr.



1,1,3,3-Tetramethyl-disilacyclobutan wird von Methylenetrialkylphosphoranen gleichfalls leicht gespalten; hier bieten sich jedoch keine Ringöffnungsalternativen an. Unter Si—C-Spaltung entstehen silylierte Ylide des Typs (4) und (5).

In diesen Fällen kann auch bei nucleophilem Angriff am Heteroatom ein stabilisiertes Carbanion entstehen, das sich dann unter Abstraktion eines Protons aus der PCH_2Si -Brücke^[8] zum Phosphor-ylid umlagert^[9].

Die Tatsache, daß andere nucleophile Agentien Silacyclobutane ausschließlich am Heteroatom angreifen, erklärt sich daraus, daß hierbei die gleichzeitig anwesenden Gegenionen – z. B. Li^+ im Falle von LiR – durch Stabilisierung der intermediär auftretenden Carbanionen assistieren können. Solche Gegenionen-Assistenz entfällt bei den salzfreien Yilden und daher bestimmt die Stabilisierung durch das Siliciumatom den Reaktionsverlauf.



Umsetzungen mit Methylen-triisopropyl-phosphoran^[11] verlaufen wegen starker sterischer Hinderung nur langsam und unvollständig. Die Nucleophilie von Methylen-triphenylphosphoran^[10] reicht zur Ringöffnung von Disilacyclobutanen nicht mehr aus.

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 777 a]

- [1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: *H. Schmidbaur u. W. Vornberger*, Chem. Ber. 105, 3173 (1972).
- [2] *R. Damrauer*, J. Organometal. Chem. Rev. A 8, 67 (1972).
- [3] z. B.: *H. Schmidbaur, L. Sechser u. M. Schmidt*, Chem. Ber. 102, 376 (1969).
- [4] z. B.: *H. Gilman u. W. H. Atwell*, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2687 (1964).
- [5] *D. Seyerth, R. Damrauer, S. B. Andrews u. S. S. Washburne*, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3709 (1971).
- [6] *H. Schmidbaur u. W. Tronich*, Chem. Ber. 101, 595, 603 (1968).
- [7] *H. Schmidbaur u. W. Malisch*, Chem. Ber. 103, 3448 (1970).
- [8] *H. Schmidbaur u. W. Tronich*, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); *H. Schmidbaur u. W. Malisch*, ibid. 103, 3007 (1970).
- [9] (4), $K_p=99^\circ\text{C}/5$ Torr; (5), $K_p=98^\circ\text{C}/0.5$ Torr.
- [10] *H. Schmidbaur, H. Stühler u. W. Vornberger*, Chem. Ber. 105, 1084 (1972).

Silylierte Ylide als Komponenten von Wittig-Reaktionen^[1, 2]

Von Hubert Schmidbaur und Herbert Stühler^[*]

Die wenigen bisher beschriebenen Versuche zur Synthese silylierter Olefine aus Carbonylverbindungen und silylierten Yliden machen deutlich, daß die Wittig-Olefinsynthese mit diesen Komponenten nicht nach dem gewohnten Schema verläuft, sondern zu unerwarteten Produkten führt^[3, 4]. Zur Deutung der meist komplizierten Produktverteilung mußten verwickelte Mechanismen vorgeschlagen werden^[3], deren Gültigkeit schwer nachprüfbar war. Nur in einem Fall^[5] verlief die Reaktion nach dem klassischen Vorbild^[6].

Wir haben jetzt gefunden, daß allein beim stöchiometrischen Verhältnis Ylid : Carbonylverbindung von 2:3 und bei Verwendung reiner, salzfreier Ylide ein sehr übersichtlicher Reaktionsablauf beobachtet wird, der dann kalkulierbare Produkte ergibt. Der Grund dafür ist, daß nur auf diese Weise sowohl der Phosphinoxid- als auch der Disiloxan-Bildungstendenz Rechnung getragen werden kann.

Drei Beispiele sollen die unter diesen Bedingungen ange troffenen wichtigsten Varianten des Reaktionsverlaufes demonstrieren:

1. Aus Trimethylsilylmethylen-triphenylphosphoran^[5, 7] und Benzophenon entstehen z. B. nach folgender Brutto-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. Stühler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr