

Das in (1) leicht gefaltete Ringsystem ist in (2) eingebnet. Dies kann sowohl auf die Änderung im Oxidationszustand der Phosphoratome zurück gehen 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^[18].

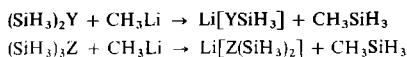
Eingegangen am 25. Oktober 1972 [Z 768]

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 $(\text{SiH}_3)_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)^[2] oder $(\text{SiH}_3)_3\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}$) 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 -silanelenat $\text{Li}[\text{YSiH}_3]$ in Diäthyläther.

Y=S	Y=Se	Zuordnung
2130 m, p	2118 m, p	v ₃ 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 $\text{Li}_2[\text{Z}(\text{SiH}_3)_2]$ in Diäthyläther.

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

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen das erwartete SiH -Singulett mit Satelliten, die auf ^{29}Si natürlicher Häufigkeit zurückzuführen sind [$^1\text{J}(\text{SiH}) \approx 200 \text{ Hz}$]. Unter heteronuclearer Entkopplung findet man bei $\text{Li}[\text{YSiH}_3]$ 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 $\text{Li}[\text{Z}(\text{SiH}_3)_2]$ aus einem Quartett von Quartetts [$^3\text{J}({}^{29}\text{SiH})$] besteht. Im Falle $\text{Z}=\text{P}$ erscheint die SiH -Hauptresonanz bei Raumtemperatur als Dublett [$^2\text{J}({}^{31}\text{PH})=15.5\text{ Hz}$], und heteronucleare Entkopplung ergibt das ^{31}P -Spektrum als Heptett. Im Falle $\text{Y}=\text{Se}$ erscheinen bei tiefer Temperatur durch ^{77}Se hervorgerufene Satellitensignale [$^2\text{J}({}^{77}\text{SeH})=11\text{ Hz}$]; 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 H₃Si—S—Si(CH₃)₃ bzw. Disilaselenan H₃Si—Se—Si(CH₃)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. Jessep, J. C. S. Dalton 1972, 359.*

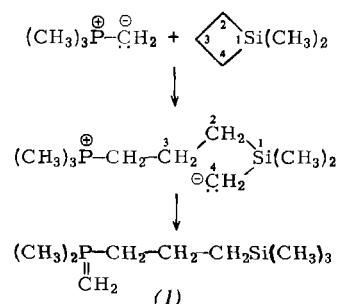
Anormale Silacyclobutan-Ringöffnung durch Alkyliden-trialkylphosphorane^[1]

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. Gleichermaßen gilt für die Carben-Einschiebung mit Organoquecksilberverbindungen^[5], wenngleich hier zusätzlich C—H-Insertionen vorkommen.

Bei Versuchen zur Silylierung von Phosphor-yliden 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^[2] 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 Gründen¹⁷¹ 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