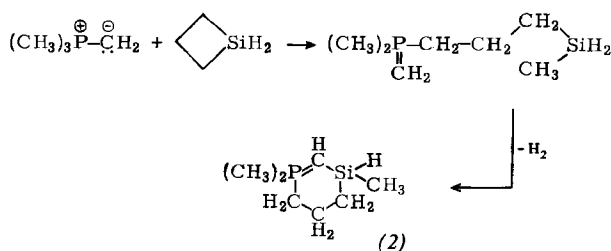


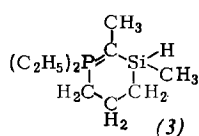
lytisch und spektroskopisch zweifelsfrei identifizierbar. ^1H -NMR (rein, TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ 0.82, d, $J(\text{HCP})$ 7; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.12; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ -1.15, d, $J(\text{HCP})$ 12.5; δCH_2 bei -0.48, -1.3 und -1.4 Hz ($\text{A}_2\text{B}_2\text{M}_2\text{X}$). 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.

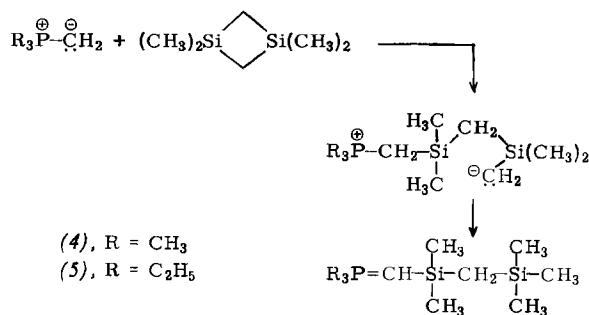
Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_2$ entsteht analog der homologe Heterocyclus (3). Beide Reaktionen laufen schon bei 0°C rasch und vollständig ab: (2), $K_p=46$ bis $47^\circ\text{C}/0.1$ Torr; ^1H -NMR (in C_6D_6 , TMS ext.): δCH 1.2, d, $J(\text{HCP})$ 7.5; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ -0.03, dd, $J(\text{HCSiH})$ 3, $J(\text{HCSi})$ 6.7, $J(\text{HCSiCP})$ 0.5; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ -1.13, d, $J(\text{HCP})$ 12 (durch das Chiralitätszentrum an Si verbreitert); δHSi -7.73, dsx, $J(\text{HSiCP})$ 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 Methylentrialkylphosphoranen 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 Yliden 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 Methylentriphenylphosphoran^[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. Seyferth, 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^[1]

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].

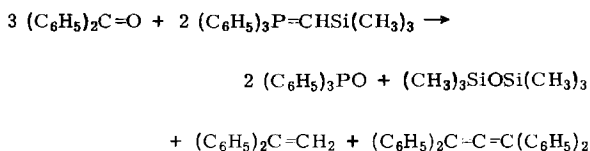
Wir haben jetzt gefunden, daß allein beim stöchiometrischen Verhältnis Ylid : Carbonylverbindung von 2:3 und bei Verwendung reiner, salzfreier Ylide ein sehr übersichtlicher Reaktionsablauf beobachtet wird, der dann kalkulierbare Produkte ergibt. Der Grund dafür ist, daß nur auf diese Weise sowohl der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

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

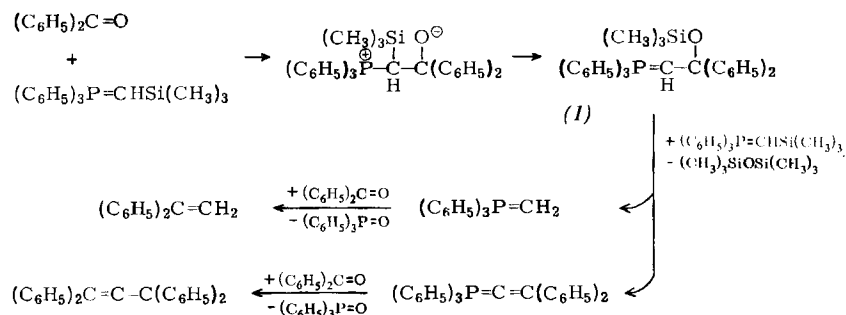
1. Aus Trimethylsilylmethylen-triphenylphosphoran^[5, 7] und Benzophenon entstehen z. B. nach folgender Brutto-

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

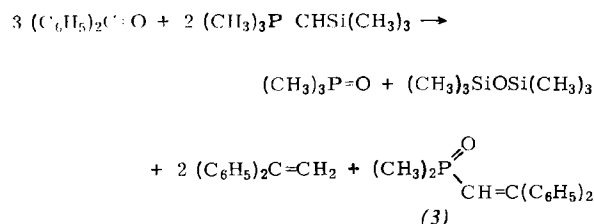
gleichung neben Triphenylphosphanoxid und Hexamethyldisiloxan *quantitativ* Tetraphenylallen und 1,1-Diphenyläthylen^[3].



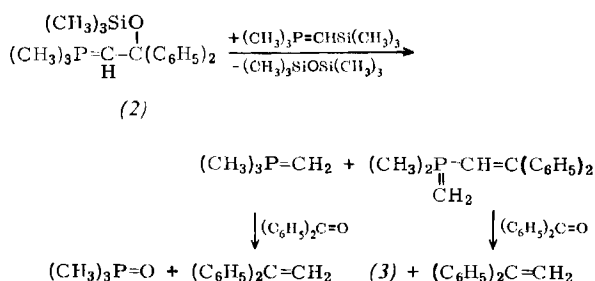
Dieses Ergebnis erklärt sich aus der Entsilylierung^[8] des zweiten Mols Ylid durch das Primärprodukt (1). Dadurch gebildetes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ reagiert dann in gewohnter Weise:



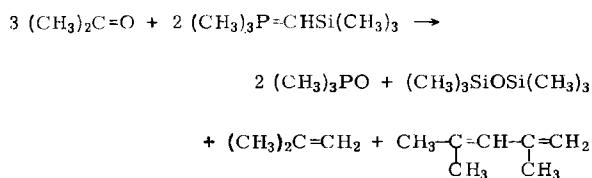
2. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^[15,9] stabilisiert sich bei der Addition von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ das Primärprodukt (2) nach der Entsilylierung durch Prototropie^[10] in anderer Weise und wird dann in ein definiertes Phosphanoxid (3) umgewandelt^[11]:



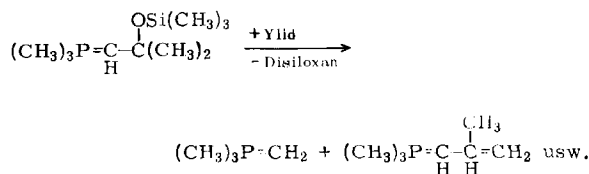
Mechanismus:



3. Ähnlich entsteht aus dem gleichen Ylid mit Aceton 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien neben Isobuten:



Plausible Zwischenstufe ist hier Methallyliden-trimethylphosphoran, da bei der Entsilylierung die Deprotonierung bevorzugt an einer der beiden Methylgruppen des Acetons erfolgt:



Reaktionen nach diesem neuen Schema ermöglichen die Synthese auch komplizierter Olefine unter sehr schonenden

Bedingungen, da der Silylrest für die Ylide eine ideale Schutz- sowie Abgangsgruppe ist^[12].

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 777b]

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Wolf, *Angew. Chem.* 85, 344 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 4 (1973).

[2] H. Stühler, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.

[3] H. Gilman u. R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* 27, 3647 (1962).

[4] D. R. Mathiason, *Diss. Abstr. B* 27, (12) 4294 (1967); *Chem. Abstr.* 68, 2942m (1968).

[5] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967).

[6] G. Wittig u. G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* 580, 44 (1953).

[7] D. Seyferth u. G. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4157 (1965).

[8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1966).

[9] N. E. Miller, *Inorg. Chem.* 4, 1458 (1965).

[10] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 604 (1966).

[11] (3), $\text{Fp} = 114\text{--}115^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δCH_3 –1.27 (d, 6 H), J(HCP) 13; δCH –6.42 (d, 1 H), J(HCP) 15.5; $\delta \text{C}_6\text{H}_5$ –7.3 Hz (m, 10 H). IR: $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm^{-1} . Relative Molekülmasse 240 (256.3).

[12] H. Schmidbaur u. W. Malisch, *Chem. Ber.* 103, 3007 (1970).

Vilsmeier-Formylierung von Endiaminen^[11]

Von Christian Reichardt und Klaus Schagerer^{[*][**]}

Während die Vilsmeier-Formylierung von Enaminen zu Formylketonen und Formylaldehyden (Dialdehyden) führt^[2], sollte die entsprechende Reaktion mit Endiaminen die Darstellung der bisher nicht zugänglichen Dialkylamino-malondialdehyde gestatten.

Setzt man 1,2-Dipiperidino- (1a) oder 1,2-Dimorpholinoäthylen (1b)^[3] mit dem aus *N,N*-Dimethylformamid und

[*] Prof. Dr. Chr. Reichardt und Dipl.-Chem. K. Schagerer
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.