

Vielseitige Reaktivität eines elektrophilen Phosphasilens gegenüber anionischen Nukleophilen: Substitution oder Metall-Amino-Austausch

Philipp Willmes, Lukas Junk, Volker Huch, Cem B. Yıldız* und David Scheschkewitz*

Im Gedenken an Manfred Weidenbruch

Abstract: Die Reaktion von *MesLi* (*Mes*=2,4,6-Trimethylphenyl) mit dem elektrophilen Phosphasilen $R_2(NMe_2)Si-RSi=PNMe_2$ (**2**, $R=Tip=2,4,6$ -Triisopropylphenyl) liefert glatt $R_2(NMe_2)Si-RSi=PMes$ und stellt somit das erste Beispiel einer Substitutionsreaktion an einer unbeeinträchtigten Si=P-Bindung dar. In Toluol verläuft die Reaktion von **2** mit Lithium-Disilene, $R_2Si=Si(R)Li$ (**1**) offensichtlich ebenfalls zunächst über einen nukleophilen Substitutionsschritt (wie DFT-Rechnungen nahelegen), ergibt aber ein gesättigtes Bicyclo-[1.1.0]butan-Analogon als endgültiges Produkt, das in Form des $Fe(CO)_4$ -Komplex weiter charakterisiert wurde. Dagegen führt die Reaktion von **1** mit **2** in 1,2-Dimethoxyethan zu einer präzedenzlosen Metall-Amino-Austauschreaktion.

Mehr als 30 Jahre nach der Isolierung des ersten stabilen Disilens^[1] bleiben Verbindungen mit Doppelbindungen an Silicium^[2] (und schwereren Hauptgruppenelementen im Allgemeinen)^[3] ein zentrales Thema der Organoelementchemie. In jüngerer Zeit ziehen funktionelle Gruppen in der Peripherie schwererer Doppelbindungen zunehmend Aufmerksamkeit auf sich, da sie weitere Manipulationen ohne den unmittelbaren Verlust der ungesättigten Einheit zulassen.^[4]

Disilene vom Typ **A** enthalten ein nukleophiles Reaktionszentrum, das den Transfer der Si=Si-Einheit auf eine Vielzahl organischer und anorganischer Elektrophile ermöglicht (Abbildung 1).^[5] Die somit zugänglichen Produkte enthalten entweder eine unbeeinträchtigte Si=Si-Einheit oder lagern unter Verlust der Doppelbindung zu cyclischen Verbindungen um. Potenziell elektrophile Disilene des Typs **B** sind selten,^[6] zeigen aber nützliche Reaktivität: 1,2-Dibrom-disilene reagieren mit verschiedenen Nukleophilen zu den entsprechenden substituierten Disilenen.^[6c] Ein Ioddisilene kann durch Umsetzung mit Lithium-Diphenylphosphid in das entsprechende Phosphino-Derivat überführt werden.^[6d]



Abbildung 1. Nukleophile und elektrophile Disilene **A** und **B**, nukleophile Phosphasilene **C** und potentiell elektrophile Phosphasilene **D** ($M=Metall$, $X=anionische Abgangsgruppe$, $R=Alkyl$, $Aryl$ oder $Silyl$).

Viel weniger ist bezüglich der Funktionalisierung der heteronuklearen Phosphasilene mit inhärent polarisierter Si=P-Bindung bekannt.^[7] Obwohl das freie Elektronenpaar am Phosphor bereitwillig an Übergangsmetallzentren wie Gold oder Wolfram koordiniert,^[8,9] sind kovalent metallfunktionalisierte Phosphasilene vom Typ **C** rar. Tatsächlich ist keine nukleophile Reaktivität unter Erhaltung der Si=P-Bindung für die wenigen bekannten Beispiele dokumentiert.^[10] Phosphasilene vom Typ **D** mit typischen anionischen Abgangsgruppen X waren unbekannt bis wir vor kurzem über die Reaktionen von Disilene **1** mit Diaminochlorphosphanen berichteten, die *P*-Amino-funktionalisierte Phosphasilene ergeben.^[11] Da Dimethylamid dafür bekannt ist, mit anionischen Nukleophilen als Abgangsgruppe zu reagieren (z. B. Carbonsäureamide mit Silyllithium-Verbindungen),^[12] haben wir entsprechende Reaktionen des Phosphasilens **2** untersucht.

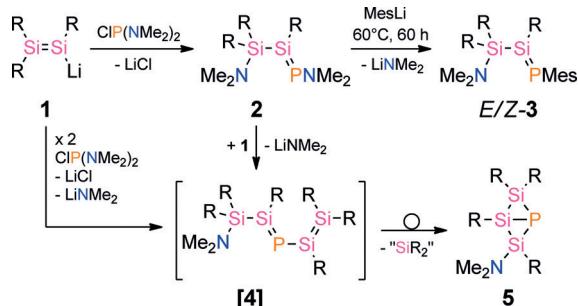
Wir berichten hier über die Reaktivität des Phosphasilens **2** in Toluol als Elektrophil mit Beispielen für den intakten Transfer der P=Si-Bindung sowie für die darauffolgende Umlagerung zu einem cyclischen Derivat. Zusätzlich zeigen wir, dass **2** eine präzedenzlose Lithium-Amino-Austauschreaktion eingeht, wenn das polarere Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan (dme) verwendet wird.

In anfänglichen Untersuchungen wurde Phosphasilen **2** mit einem Äquivalent an Methyl- oder *tert*-Butyllithium umgesetzt. Laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie laufen die Reaktionen bei Raumtemperatur nur langsam ab, und verschiedene Nebenprodukte treten vor der vollständigen Umsetzung von **2** auf. Da es uns nicht gelang, stabile Produkte in den Reaktionsmischungen eindeutig zu identifizieren oder gar zu isolieren, richteten wir unser Augenmerk auf ein sterisch anspruchsvollereres Nukleophil. Während bei Raumtemperatur keine erkennbare Reaktion stattfand, führte Erwärmen von Mesityllithium mit **2** in Toluol auf 60°C für 60 h tatsächlich zu einer selektiven und vollständigen Umsetzung. Die quantitative Bildung des *P*-Mesityl-substituierten Phosphasilens **3** als *E/Z*-Mischung wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie bestätigt (Schema 1).^[13]

[*] M. Sc. P. Willmes, M. Sc. L. Junk, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

Dr. C. B. Yıldız
Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters
Aksaray University
68100 Aksaray (Türkei)
E-Mail: cemburakyildiz@aksaray.edu.tr

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605699> zu finden.



Schema 1. Reaktionen des elektrophilen Phosphasilens **2** mit Nukleophilen; Synthese von *P*-Mesyl-substituiertem Phosphasilen **3** und Phosphatrisila[1.1.0]bicyclobutan-Derivat **5** mit Butadien-Analogon **[4]** als vorgeschlagener Zwischenstufe ($R = \text{Tip} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen von *E/Z*-**3** bei $\delta = 234.4$ und 217.9 ppm (*E/Z*-Verhältnis: 84:16) befinden sich im typischen Bereich für Si=P-Bindungen. Beide Signale zeigen Silicium-Satelliten mit charakteristisch großen Kopplungskonstanten (*E*-**3**: $^1J_{\text{P},\text{Si}} = 193.9$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{Si}} = 46.6$ Hz und *Z*-**3**: $^1J_{\text{P},\text{Si}} = 189.0$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{Si}} = 26.0$ Hz).^[7-10] Die größere $^2J_{\text{P},\text{Si}}$ -Kopplung deutet auf eine *cis*-Beziehung des freien Elektronenpaares am Phosphor mit dem β -Siliciumatom hin und erlaubt daher die Zuordnung des Hauptisomers als *E*-**3**.^[14] Bemerkenswerterweise weisen die ^{31}P -Kerne in *E/Z*-**3** eine deutlich stärkere Abschirmung als in *E/Z*-**2** (*E*-**2**: 344.8 and *Z*-**2**: 336.2 ppm)^[11] und in Sekiguchis „Push-pull“-Phosphasilen (389.3 ppm),^[15] auf, wodurch die „normale“ Polarisierung der P=Si-Bindung in **3** demonstriert wird. Die Polarisierung in Richtung des Phosphoratoms wird durch die ^{29}Si -NMR-Resonanz von *E*-**3** bei 193.9 ppm, also um $\Delta\delta = 90$ ppm tieffeldverschoben relativ zu der von *E*-**2** (103.5 ppm), bestätigt. Die langwelligste Absorption im UV/Vis-Spektrum von **3** bei $\lambda_{\text{max}} = 374$ nm ($\epsilon = 7700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist blauverschoben im Vergleich zu **2** ($\lambda_{\text{max}} = 410$ nm).

Einkristalle wurden aus Hexan bei Raumtemperatur erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Anwesenheit des Hauptisomers, *E*-**3**, im Festkörper (Abbildung 2).^[13] Bemerkenswerterweise führt das Auflösen von Kristallen von *E*-**3** zu einer Mischung von *E/Z*-**3** mit ^{31}P -Signalen im gleichen Verhältnis wie im Rohprodukt. Durch das Fehlen des Stickstoff-Donorsubstituenten ist die Si2=P1-Bindung etwas kürzer als in *E*-**2** (*E*-**3**: 2.0923(6); *E*-**2**: 2.1187(7) Å), liegt aber gut im typischen Bereich für Phosphasilene.^[7] Wie für eine „normale“ Polarisierung der P=Si-Bindung zu erwarten, ist die Koordinationssphäre um Si2 perfekt planar (Winkelsumme an Si2: 360.0°), anders als im Fall von *E*-**2** (Winkelsumme an Si2: 358.85%).^[11]

Bestärkt durch diese Ergebnisse, untersuchten wir die Reaktivität von **2** gegenüber Disilnid **1** als Nukleophil. Wir erwarteten das Phosphatrisila-1,3-butadien **[4]** und/oder seine Isomere als mögliche Produkte. Für das verwandte homonukleare Si_4R_6 -Gerüst wurde über Analoga von 1,3-Butadien,^[16] Bicyclo[1.1.0]butan^[17] und Cyclobuten^[18,19] berichtet. Von den möglichen P/SiR-Permutationen sind allerdings bis jetzt nur Bicyclo[1.1.0]butan-Analoga als stabile Derivate bekannt: 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan^[20] und 1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane.^[21]

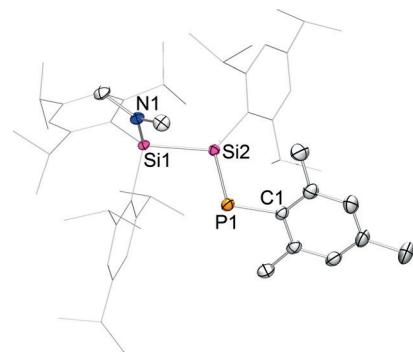


Abbildung 2. Struktur von *E*-**3** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50%, Wasserstoffatome und fehlgeordnete *i*Pr-Gruppen sind weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si2-P1 2.0923(6), Si1-Si2 2.4175(5), Si1-N1 1.736(1), P1-C1 1.846(2).

Eine Lösung von Disilnid **1** und *P*-Dimethylamino-Phosphasilen **2** in Toluol zeigt keine Reaktion bei Raumtemperatur. Jedoch liefert Erhitzen auf 65°C für 3 Stunden quantitativ ein neues Produkt mit einem ^{31}P -Signal bei $\delta = -212.3$ ppm, was die Abwesenheit einer Si=P-Bindung nahelegt (Schema 1).^[13] Drei ^{29}Si -NMR-Dubletts bei $\delta = -5.1$ ($^1J_{\text{Si},\text{P}} = 84.7$ Hz), -39.5 ($^1J_{\text{Si},\text{P}} = 84.7$ Hz) und -119.8 ppm ($^1J_{\text{Si},\text{P}} = 5.2$ Hz) wurden beobachtet. Insbesondere die starke Abschirmung und kleine Kopplungskonstante des Signals am Hochfeldende des Spektrums sind typisch für Brückenkopfatome in Bicyclobutan-Derivaten.^[17,20-22] Im Übrigen wird das gleiche Produkt bei einer einfachen Eintopfsynthese ausgehend von **1** ohne Isolierung des Phosphasilens **2** erhalten. (Schema 1).^[13] Die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle von **5** bestätigt die Struktur als Phosphatrisilabicyclo[1.1.0]butan (Abbildung 3).^[13] Die Si-P-Brückenkopfbindung (Si2-P1 2.4273(8) Å) ist deutlich länger als Einfachbindungen bekannter cyclischer Silicium-Phosphor-Spezies.^[23] Durch die Brückenkopfposition wird für das Phosphoratom in **5** eine extreme Pyramidalisierung erzwungen. (Winkelsumme an P1: 214°).

Diese starke Pyramidalisierung sollte exzellente σ -Donor-Eigenschaften verleihen. Die Behandlung von **5** mit einem Überschuss an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führt in der Tat zu einer vollständigen Umsetzung zu **5**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Schema 2).^[13] Das ^{31}P -NMR-Signal von **5**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bei $\delta = -92.5$ ppm ist im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben (**5**: $\delta = -212.3$ ppm). Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **5**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Abbildung 3) bestätigt dessen Konstitution.^[13] Vermutlich aufgrund sterischer Überlastung ist die P-Fe-Bindung (2.3181(3) Å) signifikant länger als in anderen Phosphan-Eisen-Komplexen (2.08–2.211 Å).^[24] Nichtsdestotrotz ist die P-Si-Brückenkopfbindung in **5**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$ kürzer als im freien Liganden (**5**: 2.4273(8); **5**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$: 2.3418(3) Å). Die offenkundige Verstärkung der Si1-P1-Bindung wird in einem erhöhten Wiberg-Bindungsindex für das rechnerische Modell **5Dip**· $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (WBI = 0.933) im Vergleich zu **5Dip** widergespiegelt (WBI = 0.821, Rechnungen auf B3LYP/6-31 + G(d,p)-Niveau;^[13] **5Dip**: Tip-Substituenten durch 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen ersetzt). Diese Zunahme ist hauptsächlich auf eine konstruktive Wechselwirkung des Fe-Zen-

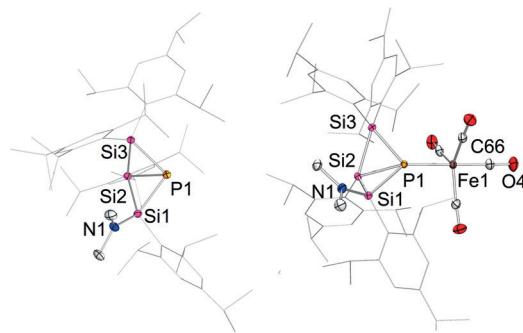
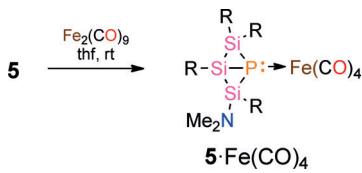


Abbildung 3. Struktur von **5** (links) und **5-Fe(CO)₄** (rechts) im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50%, Wasserstoffatome und fehlgeordnete *iPr*-Gruppen sind weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **5**: Si1-P1 2.2217(8), Si2-P1 2.4273(8), Si3-P1 2.2566(8), Si1-Si2 2.2899(8), Si2-Si3 2.2915(8), Si1-N1 1.711(2); P1-Si1-Si2 65.08(3), Si1-Si2-Si3 94.58(3) P1-Si3-Si2 64.51(3). **5-Fe(CO)₄**: Si1-P1 2.3764(3), Si2-P1 2.3418(3), Si3-P1 2.2609(3), Si1-Si2 2.2736(3), Si2-Si3 2.3447(3), Si1-N1 1.7079(7), P1-Fe1 2.3182(3); P1-Si1-Si2 60.43(1), Si1-Si2-Si3 96.45(1), P1-Si3-Si2 61.09(1).

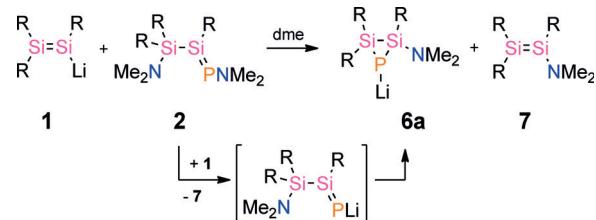


Schema 2. Synthese von Tetracarbonyl-Eisenkomplex **5-Fe(CO)₄**.

trums entlang des Brückenkopf-Si-P-Vektors im HOMO-3 von **5Dip**·Fe(CO)₄ zurückzuführen. Im freien Ligand wird das freie Elektronenpaar am Phosphor hauptsächlich dem HOMO zugeschrieben und wechselwirkt vorwiegend mit den beiden anderen Siliciumatomen (siehe Abbildung S35 und S36 in den Hintergrundinformationen). Die NBO-Analyse resultiert in der Tat in einem viel höheren p-Charakter für die Fe-P-Bindung in **5Dip**·Fe(CO)₄ (55.91%) im Vergleich zum freien Elektronenpaar in **5Dip** (36.17%). Infolgedessen wird der s-Charakter der Brückenkopfbindung bei Koordination erhöht (**5Dip**: 4.75%; **5Dip**·Fe(CO)₄: 11.2%; Mittelwert für B und P). Entsprechend dem IR-Spektrum von **5-Fe(CO)₄** ist der Ligand **5** ein etwas stärkerer σ -Donor als gewöhnliche Phosphane^[25] und von ähnlicher Stärke wie N-heterocyclische Carbene (**5-Fe(CO)₄**: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2036, 1959, 1941, 1926 cm⁻¹; **NHC^{Dip}Fe(CO)₄**: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2035, 1947, 1928, 1919 cm⁻¹,^[26] **NHC^{Dip}** = C[N(Ar)CH]₂, Ar = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die hohe Temperatur, die für die Bildung von **5** in Toluol benötigt wird, schloss die Beobachtung eines Intermediats wie etwa **[4]** aus (Schema 1). Wir kamen zu dem Schluss, dass die Verwendung von 1,2-Dimethoxyethane (dme) als polares Donor-Lösungsmittel die Nukleophilie von Disilenid **1** soweit erhöhen sollte, dass eine Isolierung des postulierten Intermediats **[4]** möglich werden könnte. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphasilen **2** und Disilenid **1** in dme nach 48 h bei Raumtemperatur zeigte in der Tat eine einzelne neue Signale, allerdings bei sehr hohem Feld (δ = -245.9 ppm) und daher ein Indiz für eine selektive Umsetzung zu einer neuen Verbindung ohne P-Si-Doppelbindung. Eine Strukturanalyse von Einkristallen, die durch

Kristallisation aus Pentan erhalten wurden, zeigte, dass ein Austausch zwischen dem Lithiumatom und der Dimethylamino-Gruppe stattgefunden hat, um das Lithium-Disilaphosphiranid **6a** (Smp. 151 °C) in 22 % Ausbeute zu liefern (Schema 3, Abbildung 4).^[13] Der Silicium-Silicium-Abstand (Si1-Si2 2.2958(7) Å) ist eher klein für eine Einfachbindung, ebenso wie beide Si-P-Bindungen (Si1-P1 2.1720(7) Å, Si2-P1



Schema 3. Metall-Amino-Austauschreaktion von **2** mit Disilenid **1** in dme liefert Disilaphosphiranid **6a** und Aminodisilen **7** mit P-Lithiophosphasilen als plausibler Zwischenstufe ($R = \text{Tip} = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$).

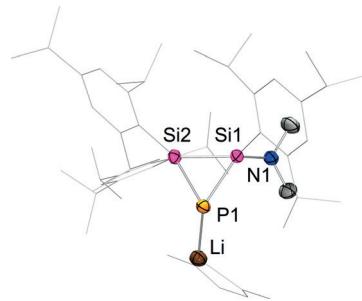


Abbildung 4. Struktur von **6a** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50%, Wasserstoffatome und fehlgeordnete *iPr*-Gruppen sind weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si2-P1 2.2312(7), Si1-P1 2.1720(7) Si1-Si2 2.2958(7), Si1-N1 1.7405(15), P1-Li1 2.464(3).

2.2312(7) Å). Ähnlich verkürzte Si-P-Bindungen (2.203–2.234 Å) wurden für offenkettige Disilaphosphide berichtet, was der elektrostatischen Anziehung zwischen dem negativ geladenen Phosphor und den positiv polarisierten Siliciumatomen zugeschrieben wurde.^[27] In Fall von **6a** dagegen beruht die Verkürzung wohl eher auf einer Rückbindung des anionischen Phosphors in σ^* -Orbitale am Silicium. Eine vergleichbare Verkürzung wurde für ein homonukleares Cyclotrisilanol beobachtet.^[28] Die ²⁹Si-NMR-Signale bei -33.0 und -68.5 ppm von **6a** sind in Übereinstimmung mit der Erhaltung der Dreiring-Struktur von **6a** in Lösung. Abgesehen von Spuren von **6a** zeigt das ²⁹Si-NMR-Spektrum der Mutterlauge in Übereinstimmung mit einer polarisierten Si-Si-Doppelbindung nur zwei Hauptresonanzen bei 95.5 und 26.2 ppm. Ein korreliertes ²⁹Si, ¹H-NMR-Spektrum beweist die direkte Bindung dreier Tip-Substituenten und einer Dimethylamino-Gruppe und bestätigt folglich die Bildung des Aminodisilens **7** (Schema 3), auch ohne Röntgenstrukturanalyse im Festkörper.^[29]

Während die Metall-Halogen-Austauschreaktion in der organischen Chemie einen Lehrbuchfall darstellt, ist der Lithium-Amino-Austausch zwischen **1** und **2** unseres Wissens

völlig präzedenzlos. Typischerweise üben Aminogruppen nur dirigierende Effekte in Metallierungen aus, zum Beispiel im Fall der *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethylanilin.^[30] Wir vermuten, dass die Trennung eines Lithium-Disilicid-Ionenpaars durch 1,2-Dimethoxyethan die anfängliche Koordination des freien Elektronenpaares am Phosphor in **2** an das Lithium-Kation in **1** in einen konkurrenzfähigen Prozess überführt. Ein darauffolgender Transfer der NMe_2 -Gruppe zur Si=Si-Einheit würde die Bildung des Amino-substituierten Disilens **7** und eines lithiierten Phosphasilen-Intermediats, das schnell zu **6a** cyclisiert, erklären (Schema 3). Über ähnliche Cyclisierungen wurde bei der Reduktion verwandter Trisilaallylchloride berichtet.^[28] Es sollte erwähnt werden, dass zwar viele P_2Si -Systeme beschrieben wurden,^[31] PSi_2 -Ringsysteme hingegen relativ rar sind.^[23,32] Driess et al. berichteten, dass ein Lithium-Phosphadisiliranid, **6a** nicht unähnlich, zu reaktiv für die Isolierung war.^[23] In Lösung wird **6a** nur langsam zu einem *cis*- und *trans*-Gemisch von Disilaphosphiran **6b** protoniert.^[13]

Um ihr mögliches Auftreten als kurzlebige Spezies während der Bildung des Bicyclus **5** in einem nicht donierenden Lösungsmittel zu prüfen, wurde ein Gemisch aus **6a** und **7** in C_6D_6 für drei Stunden auf 65 °C erhitzt, aber abgesehen von einem bestimmten Anteil an Protonierung zu **6b** wurde kein signifikanter Umsatz durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Unter identischen Bedingungen wandeln sich **1** und **2** quantitativ zu **5** um, nachvollziehbarerweise über das Auftreten des Substitutionsprodukts **[4]** als kurzlebige Zwischenstufe (Schema 1). Laut DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau an einem vereinfachten Modell (Schema 4, Methyl- und NH_2 -anstelle von Tip- bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen; für Details siehe die Hintergrundinformationen),^[13] ist die intramolekulare Koordination der Aminogruppe in **[4]**-Me zur neu eingeführten Si=Si-Einheit (das cyclische **[4']-Me** ergebend) mit $\Delta G = 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur leicht endergonisch. Die reversible Koordination von Lewis-Basen an Si=Si-Bindungen wurde kürzlich demonstriert.^[33] Die Extrusion von SiR_2 aus dem Fünfring **[4']-Me** mit einer exocyclischen SiR_2 -Einheit ist mit $+21.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark endergonisch. Dieser Wert ist noch kompatibel mit den Reaktionsbedingungen und könnte im experimentellen Fall durch

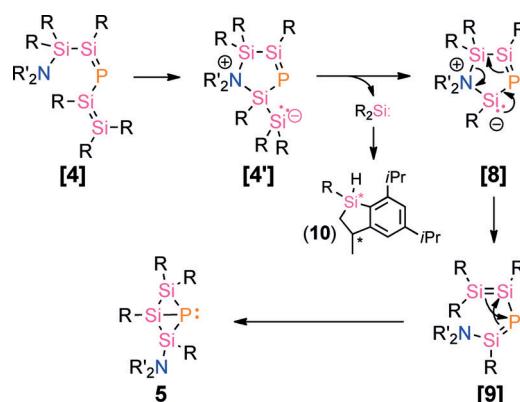
die viel ausgeprägtere sterische Belastung durch die Tip-Substituenten weiter reduziert werden. Wie Okazaki, Tokitoh und Mitarbeiter gezeigt haben, kann sterische Spannung in der Tat zur Dissoziation von Si-Si-Doppelbindungen in zwei Silylen-Fragmente führen, entweder mit oder ohne deren Auffangen durch Koordination einer externen Base.^[34] Die Ringöffnung des resultierenden Ylids **[8]-Me**, die zu einem instabilen 1-Phospha-1,3,4-trisilabutadien **[9]-Me** führt, ist nur leicht endergonisch mit $\Delta G = +6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenngleich mit einer erheblichen Energiebarriere von $\Delta G^\# = +21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der letzte Schritt des Weges zum Bicyclo-[1.1.0]butan-Analogon **5-Me** überkompenziert dies, indem er mit $\Delta G = -28.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergonisch ist, in Übereinstimmung mit bekannten Isomerisierungen von 1,3-Butadien zu Bicyclo[1.1.0]butan in Systemen der dritten Periode.^[35] Ein alternativer Mechanismus über direkte Extrusion von SiR_2 aus **[4]** ist unwahrscheinlich, basierend auf der viel höheren Energiebarriere von $\Delta G^\# = +38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Wie zu erwarten ist die SiTip_2 -Einheit, die im experimentellen Fall freigesetzt wird, zu kurzlebig für die Beobachtung: Zusätzlich zu den Signalen des Produkts **5** zeigt die Roh-Reaktionsmischung jedoch zwei weitere ^{29}Si -NMR-Signale bei $\delta = -21.5$ und -25.1 ppm im Verhältnis 2:3, die wir dem Diastereomerengemisch von **10** zuordnen (Schema 2).^[13] Das $^{29}\text{Si},^1\text{H}$ -Korrelationsexperiment zeigt Kreuzsignale zu ^1H -Resonanzen im typischen Bereich für Si-H ($\delta = 6.05 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{Si}-\text{H}} = 295.8 \text{ Hz}$ und $\delta = 5.77 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{Si}-\text{H}} = 213.3 \text{ Hz}$). Silylene (ebenso wie Germylene) durchlaufen typischerweise intramolekulare C-H-Insertionsreaktionen, insbesondere wenn sie bei erhöhten Temperaturen erzeugt werden.^[34a,36] Offenbar insertiert SiTip_2 unter den Reaktionsbedingungen in eine Methylgruppe des Tip-Substituenten.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass das *P*-Aminofunktionalisierte Phosphasilen **2** in nicht donierenden Lösungsmitteln als elektrophiles Phosphasilen in einer bei spiellosen Umwandlung der funktionellen Gruppe unter Erhaltung einer intakten $\text{P}=\text{Si}$ -Einheit reagiert. Die Reaktion von **2** mit Mesityllithium liefert in der Tat das entsprechende *P*-Mesityl-substituierte Phosphasilen **3** in guter Ausbeute. Die Umsetzung von **2** mit Disilicid **1** in Toluol mag anfänglich auch in der Bildung eines kurzlebigen Substitutionsprodukts resultieren, jedoch ergibt die schnelle darauffolgende Extrusion eines Silylens das sehr stabile Trisilaphosphabicyclo-[1.1.0]butan **5**, das als stark σ -donierender Ligand charakterisiert wurde. In deutlichen Kontrast dazu verläuft die Reaktion von **1** mit **2** im Donor-Lösungsmittel dme über einen einzigartigen Amino-Lithium-Austausch, der zum Disilaphosphiran **6a** und einem seltenen Beispiel eines Amino-disilens führt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHE906/4-1), der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers) für finanzielle Unterstützung sowie den Gutachtern für Ihre hilfreichen Kommentare.



Schema 4. Plausibler Mechanismus für die Bildung von **5** und vorgeschlagenes Nebenprodukt **10** (Experiment: $\text{R} = \text{Tip} = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl, $\text{R}' = \text{Me}$; DFT-Rechnungen: $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{H}$).

Stichwörter: Bicyclische Verbindungen · Elektrophile · Phosphasilene · Phosphor · Silicium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10913–10917
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11074–11078

- [1] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
[2] Reviews: a) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 5; b) M. Kurni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 1; c) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; d) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
[3] Review: R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
[4] Reviews: a) T. Iwamoto, S. Ishida, *Struct. Bond.* **2014**, *156*, 125–202; b) C. Präsang, D. Scheschkewitz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 900–921.
[5] Reviews: a) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2–11; b) D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485.
[6] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066–1070; b) N. Wiberg, S. K. Vassisit, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823–1828; c) T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13856–13857; d) M. Hartmann, A. Hajj-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9288–9295.
[7] Reviews: a) M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1–25; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 312–318.
[8] B. Li, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **2011**, *30*, 3453–3456.
[9] N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11272–11275.
[10] a) M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 313–321; b) M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293–2296; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2351–2354; c) S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.* **2007**, 3844–3846.
[11] P. Willmes, M. C. Cowley, M. Hartmann, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2216–2220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2248–2252.
[12] a) I. Fleming, U. Ghosh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 257–262; b) M. Buswell, I. Fleming, U. Ghosh, S. Mack, M. Russell, B. P. Clark, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3006–3017.
[13] Details zu Experimenten, DFT-Rechnungen und Röntgenbeugung an Einkristallen von **E-3**, **5**, **5**-Fe(CO)₄ und **6a** befinden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC 1471765 (**E-3**), 1471766 (**5**), 1471767 (**5**-Fe(CO)₄) und 1484690 (**6a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
[14] Übersicht: V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
[15] V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics* **2009**, *28*, 4262–4265.
[16] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613.
[17] K. Ueba-Ohshima, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2008**, *27*, 320–323.
[18] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303–10304.
[19] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2342–2344.
[20] M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038–1040; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087–1088.
[21] M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981.
[22] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056–1057; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050.
[23] Zum Vergleich siehe z.B. Phosphadisilacyclop propane: M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1326–1329; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1384–1386.
[24] H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1990**, *9*, 1758–1766.
[25] M. van Rentegem, G. P. van der Kelen, E. C. Claeys, *J. Mol. Struct.* **1982**, *80*, 317–324.
[26] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, *32*, 893–897.
[27] M. Westerhausen, T. Rotter, H. Görts, C. Birg, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 766–770.
[28] K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121.
[29] Bekannte Aminodisilene: a) M. J. Michalczik, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 821; b) S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955–9956; c) M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 347–348; d) P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, W. W. Schoeller, H.-G. Stammler, A. B. Rozhenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12137–12143; e) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 930–931; f) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1156–1162.
[30] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363.
[31] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
[32] M. Drieß, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 858.
[33] K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895.
[34] a) N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428–10429; b) N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456–1457; c) S. Tsutsui, H. Tanaka, E. Kwon, S. Matsumoto, K. Sakamoto, *Organometallics* **2004**, *23*, 5659–5661; d) K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19710–19713.
[35] Mechanistische Studien: a) K. A. Nguyen, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3835–3847; b) J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Mol. Model.* **2006**, *12*, 531–536.
[36] a) W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 952–954; b) M. Kosa, M. Kurni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9032–9040; c) L. Lange, B. Meyer, W. W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17; d) P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2898–2899; e) D. Lei, M. E. Lee, P. P. Gaspar, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10179–10186; f) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2514–2516; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2624–2626.

Eingegangen am 14. Juni 2016

Online veröffentlicht am 11. August 2016