

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Malisch

Silylverschiebungs- und Silylübertragungsreaktionen bei Phosphor-yliden¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 6. Juli 1970)



Bei der Deprotonierung silylierter Phosphoniumkationen kommt es zu bestimmten Umlagerungen der gebildeten Ylide unter Silylverschiebung, wenn die Ylidfunktion primär an einem nicht oder nur teilweise silylierten Kohlenwasserstoffatom auftritt. Durch einen spontanen Platzwechsel von Silylkationen und Protonen wird dabei eine maximale Stabilisierung der Carbanionfunktion des Ylids erreicht. Die Ergebnisse der hier beschriebenen Reaktionen erlauben die Aufstellung einiger allgemeiner Regeln für den Verlauf solcher carbanionischer Silylverschiebungen bei Yliden. — Silylgruppen sind auch leicht von einem Ylid (oder seinem korrespondierenden Phosphoniumsalz) auf ein anderes übertragbar, wobei die gleichen Regeln anwendbar sind. — Die Eigenschaften und PMR-Spektren zahlreicher neuer Ylide und Phosphoniumsalze werden angegeben.

Silyl Shift and Silyl Transfer Reactions in Phosphorus Ylid Chemistry¹⁾

The silylated ylids formed upon deprotonation of phosphonium cations undergo certain rearrangements with silyl shifts in cases, where the ylidic function initially is not or only partially associated with the silyl groups. By spontaneous site exchange of silyl cations and protons an optimum in stability of the ylidic function is thus achieved. From the results of reactions described here some general rules can be established for the course of such silyl shifts in ylids. — Silyl groups are easily transferred from an ylid (or its corresponding phosphonium salt) to another ylid, whereby the same rules can be applied. — The properties and p. m. r. spectra of a number of new ylids and phosphonium salts are reported.



Die Untersuchungen über die Rolle des Siliciums in der Ylidchemie¹⁾ haben unter anderem gezeigt^{2–5)}, daß bestimmte Ylide eine auffallende Tendenz zu Umlagerungen unter Verschiebung der Silylgruppen zum carbanionischen Kohlenstoffatom der Ylidfunktion aufweisen. Die bisherigen Resultate hatten es noch nicht erlaubt, die durch solche Silylverschiebungen gegebenen synthetischen Möglichkeiten planmäßig zu nutzen, da nicht alle relevanten Faktoren berücksichtigt waren. Weitere Studien über diesen neuen Reaktionstyp hatten zum Ziel, seine Anwendungsbreite zu er-

¹⁾ Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, XII. Mitteil. (XI. Mitteil.: *H. Schmidbaur* und *W. Vornberger*, *Angew. Chem.* **82**, 773 (1970)).

²⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **103**, 3007 (1970).

³⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Angew. Chem.* **80**, 239 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 448 (1967).

⁴⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **102**, 83 (1969).

⁵⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 3556 (1968).

kennen und einige allgemeine Grundregeln aufzustellen, die den Verlauf von Ylid-umlagerungen vorhersagen lassen. Solche Regeln liegen jetzt vor. Sie wurden an Hand geeigneter Beispiele getestet und bestätigt.

Grundregeln für Ylidumlagerungen unter Silylverschiebung

1. Entsteht bei einer chemischen Reaktion ein Ylid, dessen carbanionisches Zentrum noch eines oder zwei Wasserstoffatome trägt und bei dem ein anderes, zur Oniumgruppierung α -ständiges Kohlenstoffatom eine oder mehrere Silylgruppen aufweist, so tritt eine Umlagerung ein, bei der formal Wasserstoffatome und Silylgruppen ihre Plätze tauschen.

2. Triebkraft der Reaktion ist die Stabilisierung der Ylidfunktion durch Silylgruppen: Wenn möglich, werden daher bis zu zwei Silylgruppen auf das Carbanion übertragen.

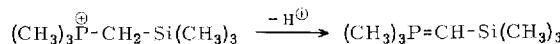
3. Alkylreste destabilisieren die Ylidfunktion. Eine Umlagerung unter Silylverschiebung tritt deshalb auch dann ein, wenn sie zur Bildung einer nicht alkylierten, aber silylierten Carbanionfunktion führt.

4. Die Regeln 1--3 gelten dementsprechend auch für Reaktionen, bei denen über verschiedene Ylide oder ihre korrespondierenden Phosphoniumsalze die insgesamt vorhandenen Silylfunktionen in einem intermolekularen Austausch neu verteilt werden (Silyl-Redistribution).

Diskussion der Experimente

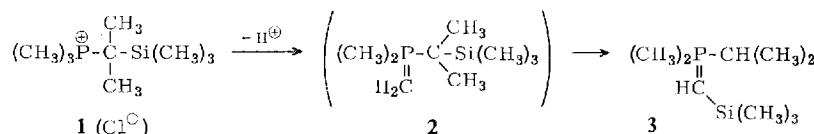
1. Die Deprotonierung silylierter Phosphoniumsalze

Es ist bekannt, daß das Trimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphonium-Kation durch Metallalkyle oder stark basische Ylide an der $P-CH_2-Si$ -Brücke deprotoniert wird^{6,7)}:



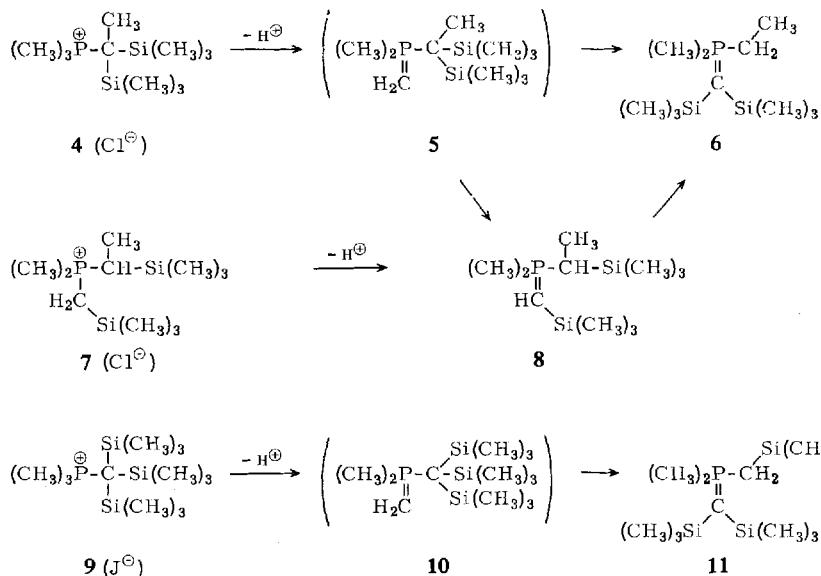
Eine solche Reaktionsweise ist dann blockiert, wenn die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe durch Alkyl- oder Silylgruppen substituiert sind.

Wir haben deshalb die Phosphoniumsalze **1**, **4** und **9** synthetisiert, in denen bei der Deprotonierung ein anders gearteter Angriff ins Auge gefaßt werden muß, nämlich an den *unsubstituierten* Methylgruppen. Diesem muß sich nun (nach Regel 1) eine Umlagerung unter Silylverschiebung anschließen, wie im Experiment auch tatsächlich gefunden:



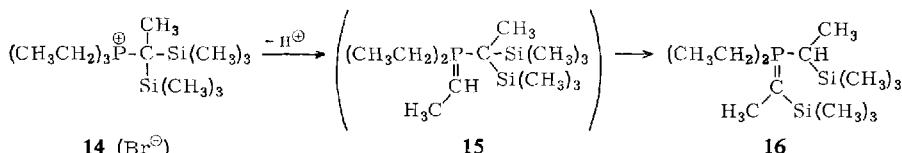
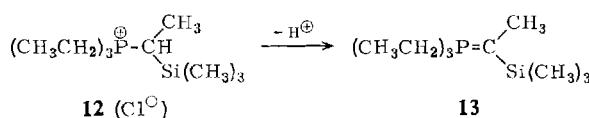
⁶⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).



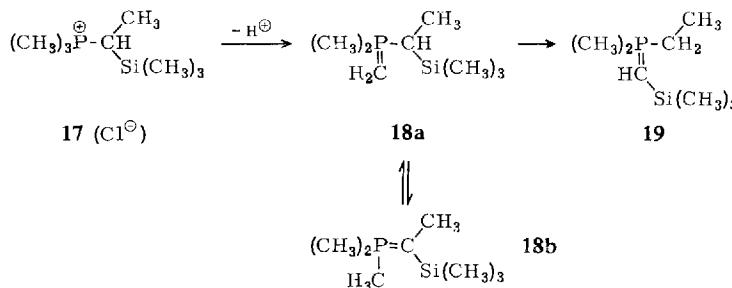
In den (nicht faßbaren) deprotonierten Zwischenstufen **2**, **5** und **10** werden eine bzw. zwei Silylgruppen auf die Ylidfunktion übertragen, wobei Wasserstoffatome deren ursprüngliche Plätze übernehmen. Die Umlagerung ist dann vollständig (Regel 2), wenn das Ylid-C-atom voll silyliert ist (**6**). Die Darstellung von **6** gelingt zudem auch aus einem zweiten Phosphoniumsalz **7**, bei dem eine **5** vergleichbare Zwischenstufe **8** umgelagert wird (Regel 3). **8** ist langlebig und daher NMR-spektroskopisch nachweisbar bzw. bei schonender Arbeitsweise sogar isolierbar. Die Wanderung der zweiten Silylgruppe ist deutlich langsamer als die offenbar sehr rasch eintretende erste Umlagerung. Sie bedarf daher der Beschleunigung durch Erwärmen, wie das auch schon an einem früheren Beispiel beobachtet wurde⁴⁾. Dies ist auf die durch die erste Silylgruppe stark verringerte Basizität des Carbanions zurückzuführen^{6,7)}.

Wenn die Zahl der wanderungsfähigen α -Protonen nicht ausreicht, dann muß die vollständige Silylverschiebung unterbleiben. Das ist bei den Kationen **12** und **14** der Fall:



Eine Umlagerung unter $\text{H/Si}(\text{CH}_3)_3$ -Platzwechsel führt nämlich bei **13** nur zur Reproduktion des Moleküls, und für **15** ist nur noch *ein* Verschiebungsschritt (zu **16**) möglich. Die zweite Silylgruppe kann nicht mehr auf die Ylidfunktion übertragen werden, da letztere kein bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt. Alkylreste sind *nicht* wanderungsfähig!

Der destabilisierende Einfluß der Alkylgruppe gibt Anlaß, daß die Deprotonierung von **17** eine Silylwanderung nach sich zieht. Auf diese Weise wird die Ylidfunktion auf ein nichtalkyliertes C-Atom verlagert (Regel 3)³⁾:

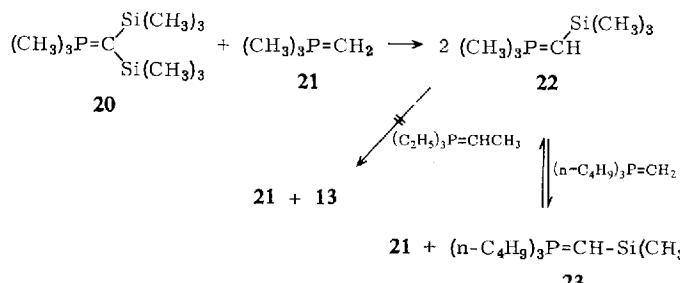


Angesichts der Kenntnis von dem Protonenaustauschvermögen der Ylide⁸⁾ erübrigts sich die Frage nach möglichen Isomeren der Bruttozusammensetzung **18**: Die Isomeren **18a** und **18b** liegen mit Sicherheit miteinander im Protonengleichgewicht, so daß in jedem Fall die Voraussetzungen für eine Umlagerung zu **19** gegeben sind.

*Mathiason und Miller*⁹⁾ glaubten durch Deprotonierung von **17** das Ylid **18b** erhalten zu haben. Es ist zweifelhaft, ob diese Vermutung zutrifft, zumal ein eindeutiger Strukturbeweis fehlt. Die Struktur von **19** ist durch das NMR-Spektrum und eine unabhängige Synthese aus Dimethyläthylphosphin gesichert³⁾.

2. Silylgruppenübertragung zwischen verschiedenen Yliden und ihren korrespondierenden Phosphoniumsalzen

Es ist bekannt, daß das doppelt silylierte Ylid **20** vom nicht silylierten Ylid **21** zum Teil entsilyliert wird⁷⁾:



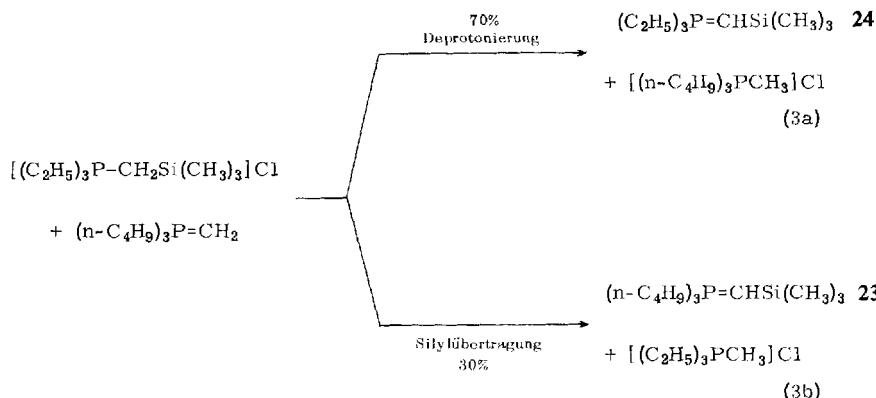
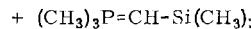
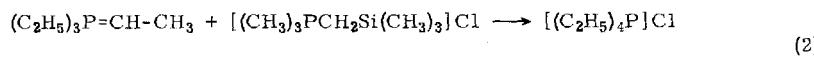
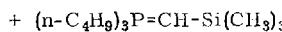
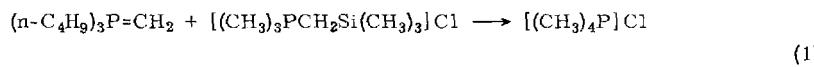
⁸⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, Angew. Chem. **79**, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 488 (1967); Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

⁹⁾ *D. R. Mathiason* und *N. E. Miller*, Inorg. Chem. [Washington] **7**, 709 (1968).

Daraus kann geschlossen werden, daß die erste Silylgruppe eine größere Stabilisierung der Ylidfunktion mit sich bringt als die zweite.

22 kann seinerseits vom Butyl-Homologen von **21** entsilyliert werden, allerdings ohne daß die Reaktion (zu **23**) vollständig verläuft (60%). Triäthyl-äthyliden-phosphoran vermag dagegen *keine* Silylgruppe von **22** zu übernehmen, da das dabei entstehende Ylid **13** in jedem Fall durch eine Methylgruppe destabilisiert sein würde, so daß es energetisch gegenüber **22** benachteiligt wäre (Regel 3).

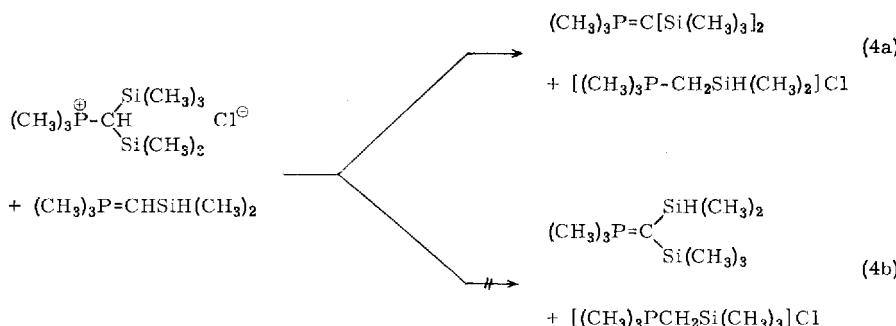
Bei den Reaktionen von Yliden mit nicht korrespondierenden Phosphoniumsalzen werden die Verhältnisse experimentell zwar oft übersichtlicher, ihre Deutung aber problematisch. Die Umsetzungen erhalten als zusätzliche Triebkraft den Gewinn an Gitterenergie der Salze, deren Auswirkung meist schwer in Rechnung zu stellen ist. Die folgenden Gleichungen lassen aber einen Trend erkennen, der den eingangs aufgestellten Regeln entspricht:



Im ersten Fall (Gl. (1)) wird nämlich das eingesetzte Salz ausschließlich *entsilyliert*, im zweiten (Gl. (2)) dagegen *deprotoniert* und somit die Bildung eines an der Ylid-funktion alkylierten Produkts vermieden (Regeln 3 und 4).

Bewirkt der Übergang von Trimethylsilylmethyl-trimethylphosphoniumchlorid zum -triäthylphosphoniumsalz nach GI. (3a, b) bereits eine erfolgreiche Konkurrenz der Deprotonierungsreaktion (zu 24), so ist im Falle gleicher Phosphorsubstitution

schließlich keinerlei Silylübertragungsprodukt mehr zu beobachten (Gll. 4a, b): Die Dimethylsilylmethylengruppierung übernimmt lediglich ein Proton des Salzes, nicht aber eine Trimethylsilylgruppe.

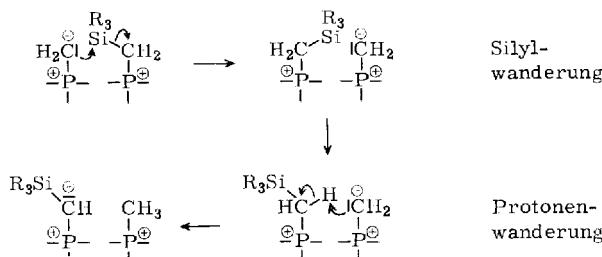


Bei der Bildung silylierter Ylide aus ihren korrespondierenden Salzen auf dem Wege der Umylidierung wird demnach der Reaktionsverlauf (Deprotonierung oder Silylübertragung) von der relativen Basitität der Ylide bestimmt, wobei aber unter Umständen die Gitterenergien der Salze unerwartete Seitensprünge nicht ausschließen.

3. Reaktionsmechanismus

Die hier und früher²⁻⁵⁾ beschriebenen Silylübertragungen verlaufen ebenso wie die Umsilylierungsreaktionen¹⁰⁾ vermutlich nach einem gemeinsamen Mechanismus. Einige Experimente haben zweifelsfrei gezeigt, daß die Reaktionen wenigstens zum Teil *intermolekular* verlaufen⁴⁾. Mehrfach waren Zwischenprodukte nachweisbar, die eine vorübergehende ungleiche Verteilung von Liganden auf die Ylidmoleküle anzeigen⁴⁾. Bei den Umsilylierungen¹⁰⁾, auch wie sie unter 2. oben angeführt sind, versteht sich der *intermolekulare* Verlauf von selbst, da unterschiedliche Ylide um die Silylgruppen konkurrieren.

Als erster entscheidender Schritt der Silylübertragung ist ein nucleophiler Angriff des Carbanions¹¹⁾ auf ein Siliciumatom unter Ausbildung eines pentakoordinierten Übergangszustandes anzunehmen. Diesem ersten Schritt schließt sich die (evtl. katalytisch erleichterte⁸⁾) Rückwanderung des Protons an:



¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Angew. Chem. **82**, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 77 (1970).

¹¹⁾ Bezüglich der Formulierung der Ylide im Sinne von $\text{R}_3\text{P} = \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{R}_3\text{P}^+ - \overset{\ominus}{\text{CH}}_2$ siehe H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

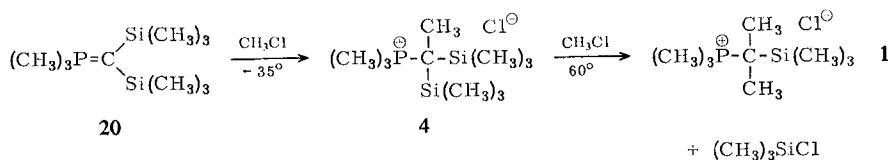
Damit ist der Platzwechsel einer Silylgruppe und eines Wasserstoffatoms vollzogen. Er kann sich in geeigneten Fällen wiederholen, um zwei Silylgruppen an das Carbanion zu binden.

Der Verlauf dieser Umlagerungen unter Silylgruppenübertragung wird durch die Möglichkeit des Siliciumatoms zur Ausbildung relativ energieärmer pentakoordinierter Übergangszustände sehr erleichtert. Eine Übertragung von Alkylgruppen würde demgegenüber wesentlich höhere Aktivierungsenergien E_A erfordern. Aus diesem Grunde sind Alkylgruppen unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* wanderungsfähig. Mit dieser Vorstellung ist auch in Einklang, daß Germanium- und Zinn-Derivate von Yliden ebenfalls entsprechenden Umlagerungen unterliegen^{4,7)}.

Darstellung der Phosphoniumsalze

Eines der für die Ylidsynthesen verwendeten Phosphoniumsalze (**1**) wurde auf einem „nicht-klassischen“ Wege erhalten, der insofern von Interesse ist, als das hier verwendete Verfahren eine *Entsilylierungsreaktion* einschließt.

Die Darstellung von **4** erfolgt durch einfache Addition von Methylchlorid an Trimethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran^{7,9)} (**20**) unter milden Bedingungen (-35°). Schon bei Raumtemperatur, am besten aber bei $+60^\circ$ unter Druck, reagiert dieses Primärprodukt weiter. Unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan wird dabei ein weiteres Mol CH_3Cl addiert:



Das Salz **7** entsteht durch Addition von CH_3Cl an Dimethyl-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran⁴⁾ bei -35° , **12** ist aus Triäthyl-äthyliden-phosphoran^{8,11)} und Trimethylchlorsilan, **14** aus Triäthyl-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-phosphoran und Trimethylbromsilan zugänglich. **9** ist nur durch die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit Trimethyljodsilan¹⁰⁾, nicht aber mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ erhältlich. **17** wurde bereits früher beschrieben^{3,9)}.

Der *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, hat diese Arbeiten in dankenswerter Weise unterstützt. Den *Farbenfabriken Bayer* sei für die Förderung der Untersuchungen durch Chemikalienspenden gedankt.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter einer trockenen Inertgasatmosphäre ausgeführt.

Phosphoniumsalze

*Trimethyl-[*a*-trimethylsilyl-isopropyl]-phosphoniumchlorid (1):* 3.5 g **20** (15 mMol) werden in ein i. Vak. ausgeflammtes und mit trockenem Stickstoff gefülltes Bombenrohr eingebracht und unter Luftausschluß 20 ccm trockenes *Methylchlorid* aufkondensiert (-78°). Nach dem Abschmelzen wird 2 Tage auf 60° erwärmt. Das wieder auf -78° gekühlte Rohr enthält nach dem Öffnen und Abdampfen des überschüssigen CH_3Cl 2.9 g eines farblosen Rückstandes (85 %), Schmp. 179° . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CHCl_3) des mit Äther gewaschenen Salzes bestätigt die Struktur **1**:

$\delta\text{CH}_3\text{P}$ — 141 Hz (d, 9H), $J(\text{HCP})$ 13 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ — 90.5 (d, 6H), $J(\text{HCCP})$ 20; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ — 24.5 (s, 9H).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{PSi}_2\text{Cl}$ (226.8) Ber. C 47.66 H 10.67 Cl 15.63 Gef. C 47.4 H 10.4 Cl 15.78

Im abgezogenen CH_3Cl kann $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Trimethyl-[1,1-bis-trimethylsilyl-äthyl]-phosphoniumchlorid (4): Auf 1.17 g **20** (5 mMol) kondensiert man bei -78° 20 ccm CH_3Cl auf und läßt die erhaltene Lösung 2 Stdn. auf -35° kommen. Anschließend wird überschüssiges CH_3Cl bei dieser Temperatur abgepumpt. Es hinterbleibt eine viskose Masse, die innerhalb von 2 Tagen das kristalline Salz liefert. Nach Waschen mit Äther 1.2 g **4** (82 %), Zers.-P. 187° .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ — 143 Hz (d, 9H), $J(\text{HCP})$ 13 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ — 100 (d, 3H), $J(\text{HCCP})$ 20; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ — 29.5 (s, 18H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{PSi}_2\text{Cl}$ (285.0) Ber. C 46.36 H 10.61 Cl 12.44 Gef. C 46.4 H 10.1 Cl 12.12

Dimethyl-trimethylsilylmethyl-[1-trimethylsilyl-äthyl]-phosphoniumchlorid (7): Auf 2.0 g *Dimethyl-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran*³⁾ (8.6 mMol) werden bei -78° 10 ccm CH_3Cl aufkondensiert, dann wird wie bei **4** verfahren. Ausb. 2.0 g **7** (82 %), Schmp. 330° .

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ — 133 Hz (d, 6H), $J(\text{HCP})$ 13.2 Hz; δCH_2 — 102 (d, 2H), $J(\text{HCP})$ 17; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ — 87 (dd, 3H), $J(\text{HCCP})$ 20, $J(\text{HCCH})$ 7.5; δCH — 143 (dq, 1H), $J(\text{HCP})$ 16; $\delta\text{CH}_3\text{SiCH}_2$ — 24 (s, 9H); $\delta\text{CH}_3\text{SiCH}$ — 22 (s, 9H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{PSi}_2\text{Cl}$ (285.0) Ber. C 46.36 H 10.61 Cl 12.44 Gef. C 47.0 H 10.85 Cl 12.22

Trimethyl-[tris-trimethylsilyl-methyl]-phosphoniumjodid (9): Ein Gemisch von 1.2 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5.1 mMol) und 1.2 g *Trimethyljodsilan* (6 mMol) wird 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt und das Produkt mit Äther gewaschen. Ausb. 1.9 g **9** (85 %), Zers.-P. 135° .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ — 146.5 Hz (d, 9H), $J(\text{HCP})$ 12.2 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ — 37 (s, 27H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{PSi}_3\text{J}$ (434.3) Ber. C 45.36 H 8.78 J 36.86 Gef. C 45.2 H 8.16 J 37.1

Triäthyl-[1-trimethylsilyl-äthyl]-phosphoniumchlorid (12): 10 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (92 mMol) werden langsam mit einer Lösung von 2.0 g *Triäthyl-äthyliden-phosphoran* in 10 ccm Äther versetzt. Dann wird 2 Tage bei 25° stehengelassen und wie bei **9** aufgearbeitet. Ausb. 3.4 g **12** (98 %).

Das gleiche Produkt entsteht aus *Triäthyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran* (4.8 g, 23.5 mMol) und überschüssigem CH_3Cl (50 ccm) bei -35° (1.5 Stdn.), Ausb. 5.1 g **12** (85 %).

¹H-NMR (CHCl₃): δCH₃CH₂ - 87 Hz (dt, 9H), J(HCCP) 18 Hz, J(HCCH) 8; δCH₃CH₂ - 152 (dq, 6H), J(HCP) 12; δCH₃C - 91 (dd, 3H), J(HCCP) 18, J(HCCH) 7.7; δCH - 142 (dq, 1H), J(HCP) 12.2; δCH₃Si - 24 (s, 9H).

C₁₁H₂₈PSi₂Cl (254.9) Ber. C 51.84 H 11.09 Cl 13.91 Gef. C 52.6 H 11.35 Cl 13.87

Triäthyl-[1,1-bis-trimethylsilyl-äthyl]-phosphoniumbromid (14): 2.3 g *Triäthyl-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-phosphoran* (10.5 mMol) werden mit 4.0 g *Trimethylbromsilan* (26.1 mMol) versetzt und 2 Tage auf 50° erhitzt. Dann wird wie bei **4** aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g **14** (82%).

¹H-NMR (CHCl₃): δCH₃CH₂ - 96 Hz (dt, 9H), J(HCCP) 17.5 Hz, J(HCCH) 8; δCH₃CH₂ - 163 (dq, 6H), J(HCP) 11.8; δCH₃C - 100 (d, 3H), J(HCCP) 18, δCH₃Si - 30 (s, 18H).

C₁₄H₃₆PSi₂Br (371.5) Ber. C 52.56 H 9.77 Br 21.31 Gef. C 52.8 H 10.0 Br 21.73

Umsetzung der Phosphoniumsalze mit Butyllithium

Zu einer Aufschämmung der fein pulverisierten, i. Vak. getrockneten *Salze* in Äther wird unter starkem Rühren langsam die äquivalente Menge einer Lösung von *n-Butyllithium* in Hexan gegeben. Es tritt Butanentwicklung ein. Anschließend wird noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, dann vom gebildeten Lithiumchlorid, -bromid oder -jodid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Zur Isomerisierung **8** → **6** wird auf 140° erhitzt.

Dimethyl-isopropyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (3): Aus 4.6 g **1** und 9 ccm *n-C₄H₉Li*-Lösung (je 20.3 mMol) in 40 ccm Äther. Ausb. 3.2 g **3** (83%), Sdp._{0.001} 38–39°, Schmp. -45 bis -43°.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): δCH₃P - 71 Hz (d, 6H), J(HCP) 11.8 Hz, δCH₃C - 57 (dd, 6H), J(HCCP) 16, J(HCCH) 6.5; δCH - 84 (m, 1H), J(HCP) 12; δCH = P + 97.5 (d, 1H), J(HCP) 8.8; δCH₃Si + 8 (s, 9H).

C₉H₂₃PSi (190.3) Ber. C 56.79 H 12.18

Gef. C 57.6 H 11.57 Mol.-Gew. 182.5

Dimethyl-äthyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran (6)

a) Aus 2.7 g **4** und 4.2 ccm *n-C₄H₉Li*-Lösung (je 9.5 mMol) in 40 ccm Äther. Nach dem Erhitzen auf 140° (5 Tage) 1.9 g **6** (81%). Sdp._{0.01} 44°, Schmp. -28 bis -27° (glasartig).

¹H-NMR (Benzol): δCH₃P - 78.5 Hz (d, 6H), J(HCP) 11.5 Hz; δCH₂ - 39 (dq, 2H), J(HCP) 11.0; δCH₃C - 17 (dt, 3H), J(HCCP) 18, J(HCCH) 8; δCH₃Si ± 0 (s, 18H).

C₁₁H₂₉PSi₂ (248.5) Ber. C 53.17 H 11.76

Gef. C 53.3 H 11.2 Mol.-Gew. 235

b) Aus 1.4 g **7** und 2.16 ccm *n-C₄H₉Li*-Lösung (je 4.9 mMol) in 25 ccm Äther. Ausb. 0.95 g **6** (78%), nach Erhitzen auf 140° (5 Tage) und Destillation.

Wird bei a) und b) ein Erwärmen auf > 50° vermieden, so entsteht nur das teilweise umgelagerte *Dimethyl-[1-trimethylsilyl-äthyl]-trimethylsilylmethylen-phosphoran* (**8**), Sdp._{0.001} 38–39°, Schmp. -23 bis -22°.

¹H-NMR (Benzol): (CH₃)₂P - ^{*}CH(CH₃)Si Multiplett von -81 bis -53 Hz (13H) (komplex wegen des Chiralitätszentrums!); δCH = P + 61.5 (d, 1H), J(HCP) 7.5 Hz; δCH₃SiCH = P + 8 (s, 9H); δCH₃SiCHCH₃ - 4 (s, 9H).

C₁₁H₂₉PSi₂ (248.5) Ber. C 53.17 H 11.70

Gef. C 53.3 H 10.8 Mol.-Gew. 255

8 isomerisiert beim Erhitzen zu **6** (s. o.).

Dimethyl-trimethylsilylmethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran (11): Aus 2.9 g 9 und 3.0 ccm *n*-C₄H₉Li-Lösung (je 6.7 mMol) in 40 ccm Äther. Ausb. 1.2 g 11 (58%), Sdp. 0.001 55–56°, Schmp. –40° (glasartig). Analysen und NMR-Spektren s. l. c.⁴⁾.

Triethyl-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-phosphoran (13): Aus 2.95 g 12 und 5.1 ccm *n*-C₄H₉Li-Lösung (je 11.6 mMol) in 40 ccm Äther. Ausb. 1.5 g 13 (71%). Sdp. 0.01 48°, Schmp. –45°.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): δCH₃CH₂ – 53 Hz (dt, 9H), *J*(HCCP) 16 Hz; δCH₃CH₂ – 84 (dq, 6H), *J*(HCP) 10.5; *J*(HCCH) 7.5; δCH₃C – 83 (d, 3H), *J*(HCCP) 18.5; δCH₃Si + 7 (s, 9H).

C₁₁H₂₇PSi (218.4) Ber. C 49.16 H 12.46
Gef. C 49.1 H 11.9 Mol.-Gew. 220

Diäthyl-[1-trimethylsilyl-äthyl]-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-phosphoran (16): Aus 3.2 g 14 und 3.75 ccm *n*-C₄H₉Li-Lösung (je 8.6 mMol) in 40 ccm Äther. Das zunächst entstehende LiBr-Addukt wird bei 150°/10⁻² Torr pyrolysiert. Ausb. 1.9 g 16 (76%), Sdp. 0.1 90°, Schmp. –27 bis –26°.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): δCH₃CH₂ – 57 Hz (dt, 9H), *J*(HCCP) 15.2 Hz, *J*(HCCH) 7.5; δCH₃CH₂ – 92 (dq, 6H), *J*(HCP) 10.5; δCH₃CH – 63 (dd, 3H), *J*(HCCP) 15.5, *J*(HCCH) 7.5; δCH₃CH – 96 (m, 1H), δCH₃C=P – 80 (d, 3H), *J*(HCCP) 18.5; δCH₃SiCHP – 7 (s, 9H); δCH₃SiC=P + 2 (s, 9H).

C₁₄H₂₆PSi₂ (290.6) Ber. C 57.87 H 12.14
Gef. C 58.1 H 11.9 Mol.-Gew. 298.3

Die Deprotonierung 17 → 19 und die Eigenschaften des Produktes wurden schon früher beschrieben³⁾, ebenso die Komproportionierung von 20 und 21 zu 22⁷⁾.

Silylgruppenübertragungsreaktionen

Tri-n-butyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (23): entsteht bei der Umsetzung einer Suspension von 3.2 g *Trimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid*^{6,7)} (16.1 mMol) in 30 ccm Äther mit 3.32 g (*n*-C₄H₉)₃P=CH₂ (15.3 mMol). Nach 12 stdg. Rühren, Filtration und Destillation 3.82 g 23 (87%). Sdp. 0.01 89°, Schmp. –20° (glasartig).

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): δC₄H₉ – 138 bis –90 Hz (m, 27H); δCH + 74 (d, 1H), *J*(HCP) 8.8 Hz; δCH₃Si + 8 (s, 9H).

C₁₆H₃₇PSi (288.5) Ber. C 66.59 H 12.92
Gef. C 66.0 H 12.65 Mol.-Gew. 284

Der Reaktionsniederschlag besteht zum größten Teil aus Tetramethylphosphoniumchlorid (IR).

23 wird auch bei achttägigem Erhitzen einer Mischung von *Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran* und *Tri-n-butyl-methylen-phosphoran*¹²⁾ auf 130° erhalten. Der Versuch wurde im NMR-Rohr durchgeführt. NMR-Spektroskopisch lässt sich dabei eine 60proz. Bildung von 23 ermitteln.

Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (22): entsteht analog bei der Reaktion einer Suspension von 3.6 g *i*(CH₃)₃P=CH₂Si(CH₃)₃Cl (18.1 mMol) in 40 ccm Äther mit 2.65 g (C₂H₅)₃P=CHCH₃ (18.1 mMol). Ausb. 2.4 g (82%). Eigenschaften s. l. c.^{6,7)}. Das abgeschiedene Salz besteht zum größten Teil aus Tetraäthylphosphoniumchlorid (IR).

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 103, 97 (1970).

Triäthyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (24) wird neben **23** bei 12 stdg. Röhren von 2.5 g *Trimethylsilylmethyl-triäthyl-phosphoniumchlorid* (10.4 mMol) in 20 ccm Äther mit 2.1 g *Tri-n-butyl-methylen-phosphoran* (9.71 mMol) erhalten. Ausb. 1.38 g (70%) **24** und 0.84 g (30%) **23**.

Trimethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran (20) entsteht bei der Deprotonierung von 3.72 g $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]\text{Cl}$ (18.7 mMol) mit 2.0 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (13.5 mMol) in 40 ccm Äther. Ausb. 83% (2.62 g). Die Eigenschaften dieser Stoffe sind bekannt^{2,7)}.

Analysen und Spektren

Die C,H-Analysen fertigte Frau *E. Ullrich* im Mikrolaboratorium des Instituts an einem Gerät der Fa. F. und M. (Automat 185) an. Die Halogenwerte wurden nach *Volhard* bestimmt, die Molekulargewichte kryoskopisch nach Beckmann in Benzol. Für die meisten der neuen Verbindungen liegen IR-Spektren vor. Die NMR-Spektren entstammen einem Gerät Varian A 60, 60 MHz. Alle Werte sind in Hz angegeben, negative Vorzeichen gelten für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den externen Standard TMS (5% in CCl_4) bei 30 – 35°.

[233/70]