

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Vornberger † \*)

Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide, XVI<sup>1)</sup>

## Si—Si-Struktureinheiten als Carbanion-Substituenten in Yliden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1972)

Durch Umylidierungsreaktionen oder über die Dehydrohalogenierung der korrespondierenden Phosphoniumsalze können disilanyl-substituierte Ylide erhalten werden. Beispiele für offenkettige Vertreter sind die monofunktionellen Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** sowie die difunktionellen Gebilde **7** und **8**. Komplikationen treten dann auf, wenn die gewünschte Quartärisierungsreaktion am Carbanion durch sterische Einflüsse kinetisch so stark gehemmt wird, daß ihr die Seitenkettende protonierung mit nachfolgender Silylsubstitution den Rang abläuft. Nach dem Schema der Gleichungen (2), (5), (9) und (10) kommt es dann zur Bildung der Ylide **3**, **4**, **9** und **10**. Über die Addition von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  an **7** gelingt die Synthese des cyclischen Bis-ylids **13**. Ein homologes Ringsystem **14** ist das Produkt der Reaktion nach Gl. (8) und der Wurtz-Reaktion nach Gl. (13). — Die Eigenschaften der Disilanyl-ylide werden beschrieben und ihre IR-, NMR- und (in einem Fall) Photoelektronenspektren diskutiert. Beim Vergleich der Ergebnisse mit den entsprechenden Daten von Monosilyl-yliden ergeben sich keine Besonderheiten, die die Annahme eines nennenswerten ( $p_C \rightarrow d_{Si} \rightarrow d_{Si}$ )  $\pi$ -Effektes rechtfertigen. — Der weit stärkere Einfluß der *P*-ständigen Liganden auf die Carbanion-Funktion wird sichtbar bei den Eigenschaften der erstmals dargestellten isopropyl-substituierten Ylide **15** und **16**.

### The Organosilicon Chemistry of Phosphorus Ylids, XVI<sup>1)</sup>

#### Disilanyl Units as Carbanion Substituents in Ylids

Trans-ylidation reactions or dehydrohalogenations of the corresponding phosphonium salts lead to a series of disilanyl substituted ylids. Open-chain examples isolated are mono-functional compounds **1**, **2**, **5**, and **6** as well as difunctional species **7** and **8**. Complications arise when the carbanion quaternisation is hindered by steric effects to such an extent that deprotonation in a side chain followed by silylation becomes the dominant path of the reaction. This leads to compounds **3**, **4**, **9**, and **10** according to eq. (2), (5), (9), and (10). Addition of **7** to  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  and trans-ylidation yields the cyclic bis-ylid **13**. The homologous cyclic system **14** is obtained by a trans-ylidation according to eq. (8) followed by Wurtz-synthesis (eq. 13). — The properties of the disilanyl ylids are described and their i.r., n.m.r., and (in one case) photoelectron spectra are discussed. No evidence of a ( $p_C \rightarrow d_{Si} \rightarrow d_{Si}$ )  $\pi$ -effect is gained from a comparison of these results with data available for monosilylated ylids. — The pronounced influence of substituents attached to the phosphorus atom on the carbanionic function is shown by the properties of the new triisopropylphosphorus ylids **15** and **16**.

\*) Am 18. 3. 1972 tödlich verunglückt.

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. 105, 1084 (1972). Dort frühere Literatur.

Systematische Untersuchungen über die Organosiliciumchemie der Phosphor-<sup>1)</sup> und der Schwefel-Ylide<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß Silicium als Carbanion-Substituent die Ylid-Funktion drastisch zu beeinflussen vermag<sup>3,4)</sup>. Aus diesem „Siliciumeffekt“ ergeben sich Konsequenzen, die sowohl theoretisch als auch praktisch von Interesse sind<sup>5)</sup>.

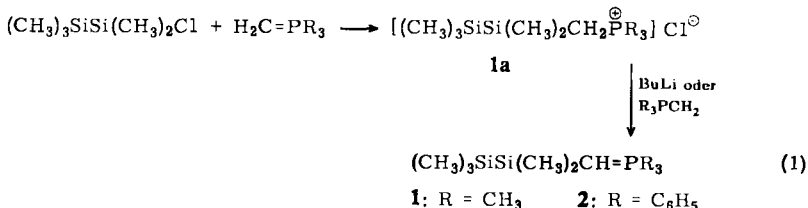
Im Verlauf dieser Arbeiten wurden auch *Disilanyl*-Verbindungen von Yliden in die Betrachtungen mit einbezogen. Diese Erweiterung hatte mehrere Gründe: 1) Die Einführung einer Si—Si-Kette anstelle eines einzelnen Siliciumatoms sollte prinzipiell die Möglichkeit zur Delokalisation der Carbanionladung in ein vergrößertes „d-Orbitalsystem“ bieten. 2) Der verstärkte positive induktive Effekt des Substituenten konnte die Einflußnahme des Substituenten stark ändern. 3) Eine Steigerung der Raumansprüche des Liganden mußte bei Ligandenhäufung zu Komplikationen führen. Diese drei teilweise wohl gegenläufigen Effekte ließen eine Reihe von Besonderheiten erwarten, die darüber Aufschluß geben konnten, welchem von ihnen die entscheidende Rolle zukommt.

Zu diesem Zweck wurde planmäßig eine Gruppe von disilanyl-substituierten, offenkettigen und cyclischen Phosphor-Yliden synthetisiert und analytisch sowie NMR-spektroskopisch näher charakterisiert. Die einfachste Verbindung wurde in einen Vergleich der Photoelektronenspektren silylierter Ylide mit einbezogen<sup>6)</sup>. Über einen ersten Teil der Untersuchungen ist bereits kurz berichtet worden<sup>7)</sup>.

## Synthesen

1) *Mono(disilanylalkylden)phosphorane* entstehen ohne Komplikationen nach den schon früher für einfache Silyl-ylide ausgearbeiteten Verfahren<sup>1,3)</sup>.

(Pentamethyldisilanylmethylen)-trimethylphosphoran (**1**) und -triphenylphosphoran (**2**) sind somit aus den zugehörigen Phosphoniumsalzen sowohl über die Umylidierung als auch über die Dehydrohalogenierung mittels *n*-Butyllithium zugänglich:



**2** ist in Analogie zu einer kürzlich beschriebenen Synthese<sup>1)</sup> für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$  auch aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und **1** durch *gleichzeitige Umylidierung und Umsilylierung* erhältlich:



Die Salzvorstufe für **1** wurde isoliert und identifiziert (**1a**).

<sup>2)</sup> H. Schmidbaur und W. Kapp, Chem. Ber. **105**, 1203 (1972). Dort frühere Literatur.

<sup>3)</sup> H. Schmidbaur in „20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 129 ff.

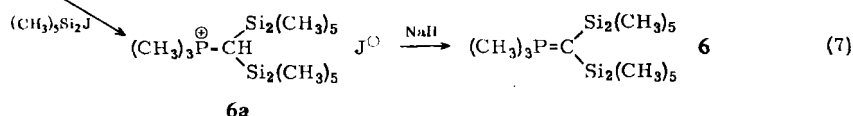
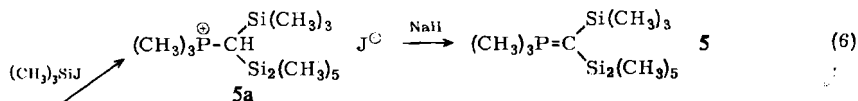
<sup>4)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

<sup>5)</sup> H. Schmidbaur, Vortrag auf dem 3. Internat. Symp. on Organosilicon Chemistry, Madison 1972.

<sup>6)</sup> Gemeinsam mit H. Bock und S. Elbel, Frankfurt/M.

<sup>7)</sup> H. Schmidbaur und W. Vornberger, Angew. Chem. **82**, 773 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 737 (1970).



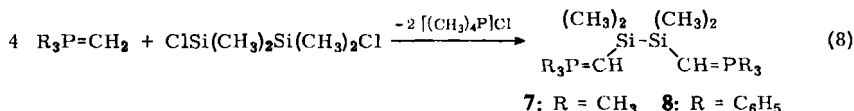


### 3) Disilanyl-bis-ylide

Bei Studien an einfachen silylierten Phosphor-Yliden ist bereits beobachtet worden, daß die Einführung zweier Ylid-Funktionen an ein und demselben Siliciumatom wesentlich schwieriger ist als die Synthese von monofunktionellen Yliden<sup>8)</sup>.

Ähnliche Erfahrungen wurden jetzt gemacht, als versucht wurde, Disilanyl-ylide des Typs 7 herzustellen, auch wenn die Ursache hierfür völlig anders geartet ist. Es gilt nämlich hier, die zahlreichen möglichen, zum Ringschluß führenden Folgereaktionen so stark zurückzudrängen, daß sie die Ausbeute nicht mehr nennenswert beeinflussen (siehe dazu auch weiter unten).

Dies gelingt bei der Synthese nach Gl. (8) durch Einsatz eines sehr großen Überschlusses an Trimethylmethylenphosphoran (12 : 1).

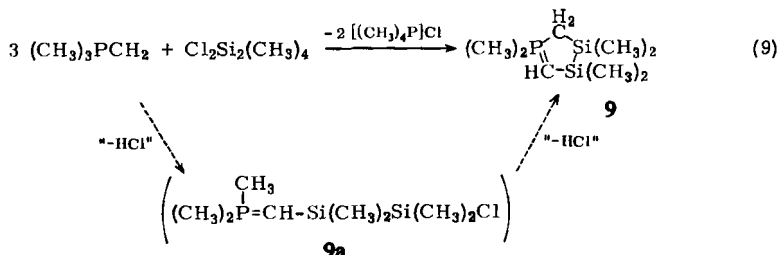


Bei Einsatz von weniger Ylid tauchen in zunehmendem Maße heterocyclische Produkte auf, die teilweise wieder eine Folge von Seitenketten-Substitutionen, teilweise das Ergebnis einer Ringschlußreaktion unter (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>-Eliminierung sind.

Mit Triphenylmethylenphosphoran bleiben die Komplikationen aus, da sich die Seitenkettensubstitution von selbst verbietet, und die verringerte Basizität des Ylids eine Zweisilylierung energetisch weniger stark begünstigt<sup>1)</sup>.

### 4) Cyclische Disilanyl-ylide

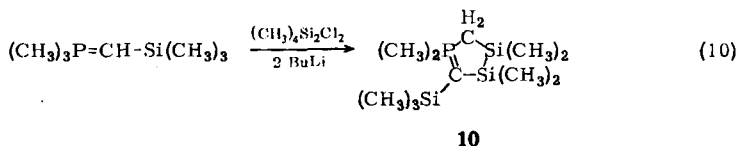
Wird Tetramethyldichlordisilan nicht mit 12, sondern nur mit 4 Äquivalenten (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> umgesetzt, so tritt nicht mehr 7, sondern ein neues Produkt auf. Nach der Erstsilylierung, die vermutlich zu dem nicht faßbaren Ylid 9a führt,



<sup>8)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 103, 97 (1970).

tritt jetzt vor der Verdrängung des zweiten Chloratoms durch ein Ylid ein Ringschluß ein. Dabei leistet ein weiteres Ylid-Molekül durch Deprotonierung einer phosphorständigen Methylgruppe Hilfestellung. Insgesamt werden aber nur  $3/4$  des ursprünglich eingesetzten Ylids verbraucht.

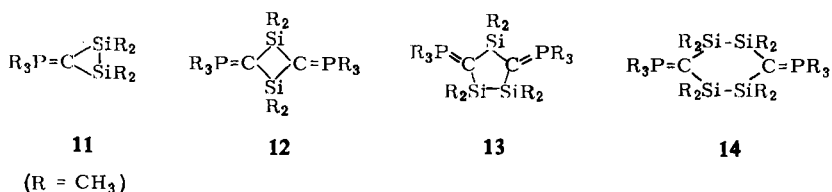
Ein Trimethylsilyl-Derivat von **9** entsteht entsprechenderweise bei der Reaktion von  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$  mit Trimethyl(trimethylsilylmethylen)-phosphoran und nachfolgender Deprotonierung des Salzes mit *n*-Butyllithium.



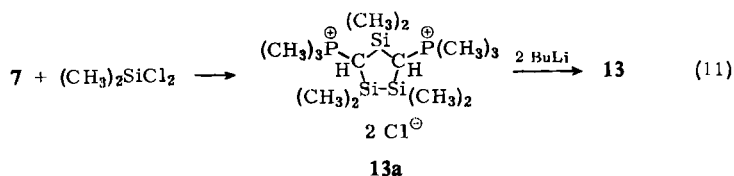
Diese Umsetzung ist in gewissem Sinne analog der nach Gl. (2), jedoch ist hier das Zwischenprodukt durch die  $\beta$ -ständige Chlorfunktion zur Cyclisierung fähig.

#### 5) Cyclische Disilanyl-bis-ylide

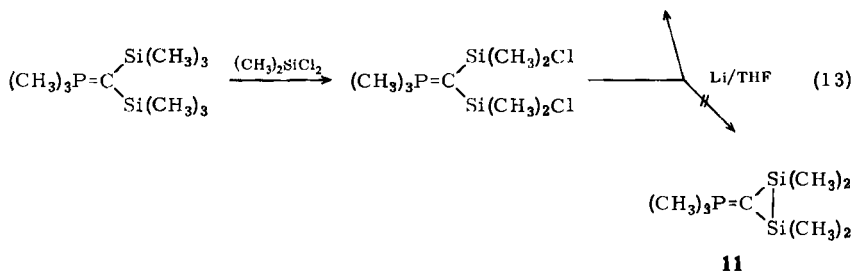
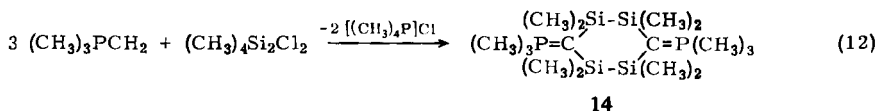
Eine weitere mögliche und reizvolle Kombination von ylidischen mit Disilanyl-Struktureinheiten findet sich schließlich in Bis(trimethylphosphoranylidene)-trisila- und -tetrasilacyclopentan **13** bzw. -hexan **14**. Diese beiden Heterocyklen schließen sich an das vor kurzem bekannt gewordene Cyclobutanderivat **12** an<sup>8)</sup>. Alle unsere Versuche zur Darstellung des (Trimethylphosphoranylidene)-disilacyclopropans **11** sind dagegen fehlgeschlagen.



Verbindung **13** ist jetzt ausgehend von **7** gut zugänglich. Dessen Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan ergibt zunächst das Salz **13a**, aus dem durch Dehydrohalogenierung mit *n*-Butyllithium **13** entsteht.



**14** kann wie **7** und **9** aus  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  synthetisiert werden, wenn dabei wieder ein anderes Mengenverhältnis der Komponenten gewählt wird. Bei 1 : 3-Ansätzen erscheint die Verbindung mit ca. 50% Ausbeute formal nach der Bruttogleichung (12).



Ein zweiter Syntheseweg (13) geht aus von Trimethyl[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphoran<sup>9)</sup>, das durch Umsilylierung<sup>10)</sup> mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  in die doppelt chlorfunktionelle Stufe übergeführt werden kann, und schließt mit einer Wurtz-Synthese mittels Lithium in Tetrahydrofuran.

**14** ist weiter das Produkt einer thermisch induzierten Isomerisierung<sup>11)</sup> von **9**, fällt dabei aber stark verunreinigt und in schlechten Ausbeuten aus. Die Triebkraft dieser Umlagerung ist, wie in ähnlich gelagerten Fällen<sup>11, 12)</sup>, der Energiegewinn bei der Vereinigung aller Silylgruppen auf die Carbanionfunktion.

### Eigenschaften, Spektren und Struktur

Die allgemeinen *Eigenschaften* der Disilanyl-ylide unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der zahlreichen bekannten Monosilyl-ylide. Es handelt sich durchwegs um oxydations- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe, die unter Schutzgas gehandhabt werden müssen. Nur die phenylsubstituierten Verbindungen **2** und **8** sind gelb, alle übrigen farblos. Die thermische Beständigkeit ist mit Ausnahme der umlagerungsfähigen Substanzen (s.u.) gut, so daß die Proben meist unbegrenzt lagerfähig und im Vakuum unzersetzt destillierbar sind.

Der Verlauf der Deprotonierungs- bzw. Umylidierungsschritte bei den Synthesen zeigt klar und einheitlich, daß auch am Carbanion *disilanylierte* Ylide gegenüber unsubstituierten Yliden bevorzugt sind. In keinem Fall treten silyl-freie Ylid-Funktionen auf, obwohl die zu solchen Produkten verlaufenden Reaktionen statistisch begünstigt und von raumerfüllenden Gruppen weniger stark behindert wären.

Der bereits erwähnte, die Ylid-Funktion stabilisierende „Silicium-Effekt“ bleibt also auch bei Disilanylsubstitution grob gesehen erhalten. Er wird aber auch nicht wesentlich verstärkt, denn selbst empfindliche „Sonden“ erbrachten hierfür keine Anhaltspunkte:

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

<sup>10)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **104**, 150 (1971).

<sup>11)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970).

<sup>12)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969).

So zeigte sich bei der Deprotonierung des Salzes **3a** mit *n*-BuLi oder überschüssigem Ylid keine Selektivität. Das entstehende Produkt bestand vielmehr aus einem Ylidgemisch aus **3** und **3'**, das in seiner Zusammensetzung nur wenig um ein Verhältnis von 4 : 5 schwankte.

Die *NMR-Spektren* ließen weder bei den chemischen Verschiebungen der ylidischen oder SiCH<sub>3</sub>-Protonen noch bei den Kopplungskonstanten *J*(PCH) größere Unterschiede zwischen Silyl- und Disilanyl-yliden erkennen. Tab. 1 gibt hierfür einige Beispiele.

Tab. 1. Vergleich spektroskopischer Daten von (Trimethylsilylmethylen)- und (Pentamethyldisilanylmethylen)trimethylphosphoran

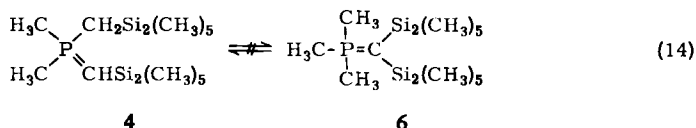
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PCHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PCHSi <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
<i><sup>1</sup>H-NMR</i> , 60 MHz (ohne Lösungsmittel, TMS ext., in Hz)		
δCH <sub>3</sub> P	-72.5	-75
<i>J</i> (H <sub>3</sub> CP)	12.0	12.1
δCH	+57	+57.5
<i>J</i> (HCP)	7.9	6.5
δCH <sub>3</sub> Si	+12	+6
δCH <sub>3</sub> Si	—	+8
<i>J</i> (HCSiCP)	0.3	0
<i>IR</i> (kapillare Flüss., in cm <sup>-1</sup> ) νP=C		
	1150 <sup>a)</sup>	1150
<i>Ionisierungspotentiale</i> (aus Photoelektronen- <sup>6)</sup> und Massenspektren, in eV)		
	6.01 (MS)	—
	6.80 (PE)	6.87 (PE)

<sup>a)</sup> Die früher getroffene Zuordnung<sup>9)</sup> ist insofern zu revidieren, als ν(P=C) und δ(CH) bei 1150 bzw. 1000/cm anzusetzen sind und nicht umgekehrt. Dies geht aus späteren Arbeiten an (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> und anderen Verbindungen hervor (W. Sawodny, Z. anorg. allg. Chem. 368, 284 (1969)).

Dort sind neben einigen *IR-Frequenzen* auch die wichtigsten Ionisierungspotentiale aus *Massenspektren* bzw. *Photoelektronenspektren* angegeben. Auch diese zeigen die frappierende Invarianz der Kenngrößen gegen die Erweiterung von der Silyl- zur Disilanylgruppe.

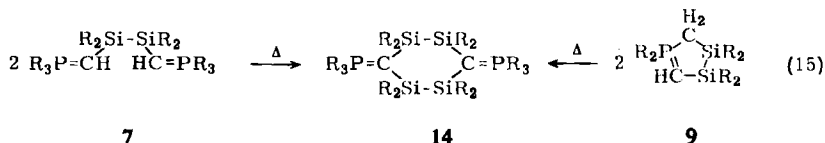
Veränderte Verhaltensweisen finden sich dagegen bei den Versuchen zur Zweitsubstitution am Carbanion des Ylids. Während diese bei den Silyl-yliden ohne Schwierigkeiten glatt an der gewünschten Stelle erfolgte<sup>9)</sup> und auf Umwegen seitenkettensubstituierte Ylide sich beim Erwärmen irreversibel in die isomeren, am Carbanion doppelt silylierten Verbindungen umlagerten<sup>12)</sup>, geht bei den mehrfach disilanylierten Yliden diese eindeutige Bevorzugung einer der isomeren Formen verloren. Wie oben gezeigt wurde, sind zwar sowohl **4** als auch **6** gezielt darstellbar, aber **4**

lagert sich beim Erhitzen nicht mehr in **6** um. Jedenfalls sind dazu so hohe Temperaturen erforderlich, daß sie die Grenze der thermischen Belastbarkeit der Substanzen überschreiten. Umgekehrt kann auch **6** nicht in **4** umgelagert werden:



Bei diesen Versuchen zeigt sich mit Sicherheit ein sterischer Effekt, der das hinsichtlich der Bindungsenergien an sich bevorzugte Ylid **6** stärker benachteiligt, so daß die Triebkraft für eine Reorganisation fast ganz verloren geht. Dazu kommt die schon oben angedeutete Verlangsamung der Umlagerungsreaktion durch sterische Hinderung, also ein rein kinetischer Faktor.

Die verhältnismäßig hohe Bildungstendenz der Ringverbindungen **13** und **14** zeigt, wie bei Beseitigung sterischer Einflüsse durch Verknüpfen der Liganden die Bevorzugung der am Carbanion doppelt silylierten Species wieder klar zum Ausdruck kommt. Letzteres geht auch aus der Zerfallsneigung der Ylide **7** und **9** hervor, die beide wenigstens teilweise in **14** verwandelt werden können.



Beide Umlagerungen sind in Einklang mit den kürzlich für solche Reorganisationsvorgänge an silylierten Yliden aufgestellten Regeln<sup>11)</sup>.

### Schlußfolgerung

Insgesamt ergeben sich also keine Anhaltspunkte für eine nennenswerte Steigerung des stabilisierenden Einflusses von Silylgruppen auf ylidische Carbanionen durch Erweiterung des Substituenten zur Si—Si-Einheit. Will man überhaupt den Silicium-Effekt auf eine (p→d)π-Wechselwirkung zurückführen und nicht auf der Basis anderer Faktoren im σ-Gerüst erklären<sup>13)</sup>, so spielt hierfür eine Erweiterung zum (p→d→d)π-System offenbar keine wesentliche Rolle. Kleineren spektroskopischen Details, wie der stärkeren Abschirmung der β-Silylprotonen relativ zu der der α-Silylprotonen<sup>7)</sup> in den NMR-Spektren, kommt hierfür keine ausreichende Aussagekraft zu. Gerade dieser Befund ist aber als solcher sehr bemerkenswert, und deshalb, weil er als einziger einen gewissen Anhaltspunkt bietet, für weitere Arbeiten eine wichtige Bezugsgröße<sup>7)</sup>.

<sup>13)</sup> H. Schmidbaur, *Advances organomet. Chem.* (F. G. A. Stone und R. West, Herausgeber), Band IX, S. 260, Acad. Press, New York 1970.



## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten mit Yliden wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

### Trimethyl(pentamethyldisilanylmethylen)phosphoran (1)

a) *Durch Umylidierung*: Zu einer Lösung von 1.64 g Trimethylmethylenphosphoran<sup>16,17)</sup> (18.2 mMol) in 25 ccm Diäthyläther wird unter Rühren eine Lösung von 1.52 g Pentamethylchloridsilan<sup>18)</sup> (9.1 mMol) in 20 ccm Äther gegeben. Nach 20stdg. Rühren bei 20° wird filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. 1.74 g **1** (87%), Sdp.<sub>0.1</sub> 35°, Schmp. –10°.

b) *Über das Salz 1a und Umsetzung mit Butyllithium*: 1.23 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (13.6 mMol) in 50 ccm Äther werden innerhalb von 4 Stdn. zu einer Lösung von 7.65 g (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl (45.9 mMol, über 3facher Überschuß) in 20 ccm Äther getropft. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren wird das ausgefallene Salz filtriert, dreimal mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.86 g (82%, bezogen auf Ylid) Trimethyl(pentamethyldisilanylmethyl)phosphoniumchlorid, Schmp. >300° (Zers.).

C<sub>9</sub>H<sub>26</sub>PSi<sub>2</sub>Cl (256.5) Ber. C 42.14 H 10.21 Cl 13.80 Gef. C 41.5 H 11.2 Cl 13.7

<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>P δ –134 Hz d (9H), J(HCP) 13.9 Hz; CH<sub>2</sub> –119 d (2H), J(HCP) 19.0; CH<sub>3</sub>Si –23 s (6H); CH<sub>3</sub>Si –13 s (9H) (60 MHz).

2.85 g **1a** (11.1 mMol) werden in 20 ccm Äther suspendiert und mit einer Lösung der äquivalenten Menge n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Unter Gasentwicklung entsteht ein Niederschlag von LiCl. Nach Destillation 1.95 g **1** (79%). <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 1.

C<sub>9</sub>H<sub>25</sub>PSi<sub>2</sub> (220.5) Ber. C 49.03 H 11.43

Gef. C 49.0 H 10.9 Mol.-Gew. 199 (kryoskop. in Benzol)

### Triphenyl(pentamethyldisilanylmethylen)phosphoran (2)

a) 5.7 g Triphenylmethylenphosphoran (20.6 mMol)<sup>1,17)</sup> werden, gelöst in 50 ccm Äther, mit 1.7 g (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl (10.3 mMol) versetzt. Nach Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels und flüchtiger Anteile i. Vak., Aufnehmen in n-Pentan, Filtrieren vom Ungelösten und Abziehen des Pentans 0.8 g **2** (19%) als gelbes Öl.

b) *Aus 1 durch Umylidierung und Umsilylierung*<sup>1)</sup>: 1.8 g **1** (8.2 mMol) und 2.8 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (8 mMol) setzen sich in 40 ccm Äther innerhalb von 24 Stdn. unter Rühren zu [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]Br und **2** um. Nach Aufarbeitung wie oben 1.6 g **2** (49%).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>PSi<sub>2</sub> (406.4) Ber. C 70.93 H 7.69 Gef. C 71.5 H 8.76

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> δ –408 Hz m (15H); CH<sub>3</sub>Si +14 s (9H); CH<sub>3</sub>Si +23 s (6H). δCH liegt unter den CH<sub>3</sub>Si-Signalen.

### Dimethyl(trimethylsilylmethyl)(pentamethyldisilanylmethylen)phosphoran (3) und sein Isomeres 3'

a) *Umylidierung*: 6.11 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (37.6 mMol) werden in 50 ccm Äther mit 3.17 g (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl (19.0 mMol) umgesetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° hat sich ein Niederschlag gebildet. Es wird filtriert, vom Filtrat werden Lösungsmittel und flüchtige Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 4.7 g einer farblosen Flüssigkeit (s. u.).

<sup>16)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

<sup>17)</sup> R. Köster, D. Simić und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. **789**, 211 (1970).

<sup>18)</sup> M. Kumada, Pure appl. Chem. **13**, 167 (1966).

b) *Über das korrespondierende Salz 3a*: 5.43 g Dimethyl(trimethylsilylmethyl)phosphin<sup>12</sup> (3.7 mMol) und 6.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (3.9 mMol) werden zusammengegeben und verschlossen 5 Tage auf 60° erhitzt. Der Kolbeninhalt verfestigt sich. Flüchtige Anteile werden i. Vak. entfernt und Verunreinigungen von Phosphinoxiden nach Pulverisieren bei 80° absublimiert. Ausb. 9.1 g (76%) **3a**, Zers.-P. 205° (braun gefärbt ab 146°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{PSi}_3\text{Cl}$  (329.1) Ber. C 43.80 H 10.41 Cl 10.77 Gef. C 44.5 H 11.85 Cl 10.9

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta$  -134 Hz d (6H),  $J(\text{HCP})$  13.6 Hz;  $\text{CH}_2$  -127 d (2H),  $J(\text{HCP})$  19;  $\text{CH}_2$  -124 d (2H),  $J(\text{HCP})$  19;  $\text{CH}_3\text{Si}$  -26 s (6H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  -32.5 s (9H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  -15 s (9H).

8.5 g **3a** (26 mMol) werden in 50 ccm Äther mit einer äquivalenten  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung dehydrohalogeniert. Nach Filtrieren und Abziehen aller flüchtigen Anteile 6.4 g farbloses flüssiges Ylid-Gemisch (s. u.).

c) *Über die Metallierung von 1*: 1.95 g **1** (8.9 mMol) werden mit einer äquivalenten  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung umgesetzt (s. o.). Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 2.0 g farblose Kristalle (100%) (nicht analysiert).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta$  -47 Hz d (6H),  $J(\text{HCP})$  11 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si}$  +13 s (6H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  +16.5 s (9H);  $\text{CH}_2\text{Li}$  +47 d (2H),  $J(\text{HCP})$  17; CH +75.5 d (1H),  $J(\text{HCP})$  11.

2.0 g dieses Produkts werden in 20 ccm Äther mit 0.98 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (je 8.9 mMol) umgesetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von LiCl. Nach 5 Stdn. Rühren wird filtriert und evakuiert. 2.3 g farblose Flüssigkeit als Rückstand (88%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{PSi}_3$  (292.3) Ber. C 49.31 H 11.38

Gef. C 50.2 H 11.75 Mol.-Gew. 283 (kryoskop. in Benzol)

<sup>1</sup>H-NMR (ohne Lösungsmittel):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta$  -74 d und -72 Hz d,  $J(\text{HCP})$  je 11.5 Hz;  $\text{CH}_2$  -56 d und -54 d,  $J(\text{HCP})$  je 15;  $\text{CH}_3\text{Si}$  bei -8 s, -4 s, 0 s, +4 s, +7 s und +8.5 s; CH +53 d und +55 d,  $J(\text{HCP})$  7 bzw. 6. Die Zahl und relative Intensität der Signale bleiben in Benzol als Lösungsmittel erhalten, ihre Lage zueinander verschiebt sich. Die Summe der Resonanzen entspricht jeweils einem Gemisch von **3** und **3'** im Mengenverhältnis von ca. 4 : 5. Eine spezifische Zuordnung ist nicht möglich. Bei der Destillation der Substanzen ändern sich die Spektren ebenso wie beim längeren Erhitzen auf 150° und höher. Eine Zuordnung ist auch dann nicht möglich, da noch zusätzlich neue Produkte auftauchen.

*Dimethyl(pentamethyldisilanyl)methyl(pentamethyldisilanyl)methylen)phosphoran (4) und das Hydrochlorid 4a*: Wie für **3** unter a) und b) beschrieben, entsteht **4** aus Ansätzen von  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{Cl}$  in Äther im Molverhältnis 3 : 2 nach 5 Tagen mit 60% Ausb. als nicht unzerstört destillierbare Flüssigkeit, die noch mit etwas **1** verunreinigt ist. Aus den gleichen Komponenten kann als ein chloroform-lösliches Nebenprodukt das zu **4** korrespondierende Salz **4a** isoliert werden (20%), das bei Deprotonierung mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  wieder **4** ergibt.

**4a**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{PSi}_4\text{Cl}$  (387.3) Ber. C 43.41 H 10.41 Cl 9.17

Gef. C 41.1 H 9.92 Cl 9.20 (argomentometrisch nach Volhard)

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta$  -136 Hz d (6H),  $J(\text{HCP})$  13.8 Hz;  $\text{CH}_2$  -122 d (4H),  $J(\text{HCP})$  18.5;  $\text{CH}_3\text{Si}$  -26.5 s (12H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  -15 s (18H).

**4**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{PSi}_4$  (350.8) Ber. C 47.93 H 11.21 Gef. C 47.1 H 11.0

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta$  -34 Hz d (6H),  $J(\text{HCP})$  12 Hz;  $\text{CH}_2$  -17 d (2H),  $J(\text{HCP})$  15.5; CH +65 d (1H),  $J(\text{HCP})$  6.5;  $\text{CH}_3\text{Si}$  +15 s (9H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  +11 s (6H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  +26 s (9H);  $\text{CH}_3\text{Si}$  +20.5 s (6H).

Aus 200 mg **4** und 1 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (Überschuß) in 20 ccm Äther entsteht das Derivat **4b** als farbloser Niederschlag, Schmp.  $212^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{PSi}_4\text{J}$  (492.8) Ber. C 36.56 H 8.59 J 25.76

Gef. C 36.3 H 7.57 J 25.9 (argentometrisch nach Volhard)

*Trimethyl[(trimethylsilyl)(pentamethyldisilanyl)methylen]phosphoran (5) und Trimethyl[bis(pentamethyldisilanyl)methylen]phosphoran (6):* Aus 3.0 g **1** (13.6 mMol) und 5.3 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$  (25.8 mMol) in 50 ccm Äther entsteht nach 12 Stdn. ein zweiphasiges flüssiges Reaktionsgemisch. Beim Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert die schwerere Flüssigkeit aus. 4.7 g (82%) **5a**, Schmp.  $70-72^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{PSi}_3\text{J}$  (419.6) Ber. C 34.35 H 8.17 Gef. C 33.6 H 8.71

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta -141$  Hz d (9H),  $J(\text{HCP})$  13 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si} -32.5$  s (6H);  $\text{CH}_3\text{Si} -31$  s (9H);  $\text{CH}_3\text{Si} -21.5$  s (9H).

2.8 g **5a** werden in 50 ccm Tetrahydrofuran mit 150 mg NaH (je 68 mMol) versetzt. Es setzt sofort Gasentwicklung ein. Nach 2 Stdn. Rühren wird vom NaJ abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und destilliert. 1.62 g (81%) **5**, Sdp.<sub>0.1</sub>  $88-89^\circ$ , Schmp.  $-25$  bis  $-26^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{PSi}_3$  (292.3) Ber. C 49.31 H 11.38 Gef. C 50.7 H 11.6

$^1\text{H-NMR}$  (ohne Lösungsmittel):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta -83$  Hz d (9H),  $J(\text{HCP})$  12 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si} -8$  s (6H);  $\text{CH}_3\text{Si} -2.5$  und  $+1$  s (je 9H).

**5** verändert sich beim mehrtägigen Erhitzen auf  $130^\circ$  nur sehr wenig. Im NMR-Spektrum bleibt das Erscheinungsbild voll erhalten (keine Umlagerung zu **3** oder **3'**!).

Zur Darstellung von **6a** und **6** wird wie vorstehend verfahren: Aus 3.4 g **1** und 2.1 g  $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{J}$  (13.2 bzw. 9.5 mMol) fallen 4.3 g **6a** als farblose Festsubstanz an (95%). Schmp.  $78-80^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{PSi}_4\text{J}$  (478.3) Ber. C 35.16 H 8.43 Gef. C 33.2 H 8.9

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta -141$  Hz d (9H),  $J(\text{HCP})$  13.5 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si} -32.5$  s (12H);  $\text{CH}_3\text{Si} -21.5$  s (18H).  $\delta\text{CH}$  ist von  $\delta\text{CH}_3\text{P}$  verdeckt.

3.9 g **6a** liefern in 50 ccm THF mit 180 mg NaH (je 80 mMol) nach Destillation 1.7 g **6** (65%). Sdp.<sub>0.1</sub>  $106-108^\circ$ , nicht kristallisierbar.

$\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{Si}_4$  (350.3) Ber. C 48.00 H 11.22 Gef. C 47.3 H 10.5

$^1\text{H-NMR}$  (ohne Lösungsmittel):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta -82$  Hz d (9H),  $J(\text{HCP})$  12 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si} -7.3$  s (12H);  $\text{CH}_3\text{Si} +1$  s (18H). Auch **6** wird beim längeren Erhitzen auf  $130^\circ$  nicht wesentlich verändert (NMR).

*1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-bis(trimethylphosphoranylidenmethyl)disilan (7):* 22 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  (245 mMol) in 50 ccm Äther werden im Laufe von 2 Stdn. mit 3.75 g  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$  in 90 ccm Äther versetzt. Nach weiteren 24 Stdn. Rühren wird filtriert und das Lösungsmittel sowie überschüss. Ylid werden abgezogen, zuletzt bei  $40^\circ/0.1$  Torr. Es verbleibt eine farblose Flüssigkeit, 3.7 g (72%), Schmp.  $4-6^\circ$ . Beim Versuch der Destillation tritt teilweise Zersetzung ein, wobei neben  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  auch **9** und **14** entstehen (NMR).

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Si}_2$  (296.2) Ber. C 48.66 H 10.89 Gef. C 48.5 H 10.9

$^1\text{H-NMR}$  (ohne Lösungsmittel):  $\text{CH}_3\text{P}$   $\delta -79$  Hz d (18H),  $J(\text{HCP})$  12 Hz;  $\text{CH}_3\text{Si} +5$  s (12H);  $\text{CH} +53$  d (2H),  $J(\text{HCP})$  6. Das Spektrum zeigte einige Verunreinigungen an (bei  $\delta -1$  s und  $-77$  d). Dazu kommen beim Erhitzen auf  $120^\circ$  weitere Signale von Zersetzungsprodukten.

*1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-bis(triphenylphosphoranylidenmethyl)disilan (8):* 6.0 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$  (21.7 mMol) in 70 ccm Äther werden mit einer Lösung von 1.01 g  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$  in 10 ccm

Äther zur Reaktion gebracht. Unter Gelbfärbung fällt ein farbloser Niederschlag. Nach 3tägigem Rühren wird filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und auskristallisieren lassen. 0.9 g **8** (25%), Schmp. 100–102°, gelbe Kristalle.

$C_{42}H_{44}P_2Si_2$  (666.5) Ber. C 75.69 H 6.65 Gef. C 75.12 H 6.71

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $C_6H_5$   $\delta$  –404 Hz m (30H);  $CH_3Si$  und CH (verdeckt) +17 s (14H).

*1.1.3.3.4.4-Hexamethyl-1-phospha(V)-3.4-disila-cyclopenten-(1)* (**9**): 7.5 g ( $CH_3$ )<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> und 2.0 g ( $CH_3$ )<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (83.5 bzw. 10.7 mMol, 8:1) werden in 80 ccm Äther 2 Tage bei 20° gerührt. Nach Filtrieren und frakt. Destillation des Filtrats werden 1.1 g **9** und 1.3 g **14** erhalten. **9** wird in der zweiten Fraktion vom Sdp.<sub>0.1</sub> 40–80° gefunden. Sdp.<sub>0.1</sub> bei Redestillation 53°, Schmp. –6 bis –5°. Ein Ansatz mit 16 g ( $CH_3$ )<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> und 8.31 g ( $CH_3$ )<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (178 bzw. 44 mMol) in 350 ccm Äther ergab 2.4 g **9** neben 4.2 g **14** (s.u.).

$C_8H_{21}PSi_2$  (204.4) Ber. C 47.01 H 10.36

Gef. C 48.15 H 10.17 Mol.-Gew. 201 (kryoskop. in Benzol)

$^1H$ -NMR (ohne Lösungsmittel):  $CH_3P$   $\delta$  –73.5 Hz d (6H),  $J(HCP)$  12 Hz;  $CH_2$  –53 d (2H),  $J(HCP)$  13.5;  $CH_3Si$  –7 s (6H);  $CH_3Si$  +2.5 s (6H); CH +11 d (1H),  $J(HCP)$  3.5. Bei der thermischen Zersetzung treten zusätzliche Linien, darunter die von **14**, auf.

*1.1.3.3.4.4-Hexamethyl-2-trimethylsilyl-1-phospha(V)-3.4-disila-cyclopenten-(1)* (**10**): Aus 14.6 g ( $CH_3$ )<sub>3</sub>PCHSi( $CH_3$ )<sub>3</sub> und 4.3 g ( $CH_3$ )<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 bzw. 23 mMol) entstehen in 50 ccm Äther 12.3 g eines farblosen Phosphoniumsalzes, das nach erneuter Suspension in Äther mit 20 mMol n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li unter Gasentwicklung reagiert. Nach Filtrieren und frakt. Destillation des Filtrats 1.1 g **10** (20%), Sdp.<sub>0.1</sub> 65°, Schmp. 1–2°.

$C_{11}H_{29}PSi_3$  (276.6) Ber. C 47.77 H 10.57

Gef. C 48.6 H 10.45 Mol.-Gew. 268 (kryoskop. in Benzol)

*1.1.2.2.4.4-Hexamethyl-2.5-bis(trimethylphosphoranylidene)-1.2.4-trisila-cyclopentan* (**13**): 3.4 g **7** (13 mMol) in 25 ccm Äther werden langsam mit einer Lösung von 10 g frisch dest. und i. Vak. entgastem (HCl-frei!) ( $CH_3$ )<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (Überschuß) in 15 ccm Äther versetzt. Das ausgefallene Salz wird nach 10 Stdn. Rühren abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. 4.8 g (85%); nicht analysiert; unlöslich in CHCl<sub>3</sub>.

4.6 g dieses Salzes (10.8 mMol) werden in 100 ccm Äther suspendiert und mit zwei Äquivalenten n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li zur Reaktion gebracht. Der Niederschlag und der Rückstand der Destillation des Filtrats (beide enthalten LiCl-Addukte des Produkts!) werden i. Vak. sublimiert (>110°/0.1). Ausb. 1.0 g (26%) farblose Kristalle, Schmp. 80–81°.

$C_{14}H_{36}P_2Si_3$  (353.3) Ber. C 47.59 H 10.27 Gef. C 47.7 H 9.94

$^1H$ -NMR (Benzol):  $CH_3P$   $\delta$  –35 Hz d (18H),  $J(HCP)$  11.5 Hz;  $CH_3Si$  +9 s (12H);  $CH_3Si$  +11.5 s (6H).

*1.1.2.2.4.4.5-Octamethyl-3.6-bis(trimethylphosphoranylidene)-1.2.4.5-tetrasila-cyclohexan* (**14**)

a) **14** ist Nebenprodukt der zu **9** führenden Reaktionen (s.o.).

b) Die Ausb. ist höher bei folgendem (4:1)-Ansatz: 4.95 g ( $CH_3$ )<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (55 mMol) und 2.61 g ( $CH_3$ )<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (14 mMol) in 130 ccm Äther. Nach Filtrieren und frakt. Destillation 2.93 g **14** (52%), Sdp.<sub>0.1</sub> 137°, Schmp. 126–128°.

c) 4tägiges Erhitzen unter Rückfluß von 0.62 g Lithiumspänen mit 12.2 g ( $CH_3$ )<sub>3</sub>PC-[Si( $CH_3$ )<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (90 bzw. 44 mMol) in 120 ccm THF führt nach Filtrieren und frakt. Destillation zu 5.6 g (62%) **14**.

$C_{16}H_{42}P_2Si_4$  (408.8) Ber. C 47.01 H 10.36

Gef. C 47.1 H 10.36 Mol.-Gew. 395 (kryoskop. in Benzol)

*Triisopropyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran* (**15**): 12.2 g Triisopropylphosphin<sup>19)</sup> (76.3 mMol) und 10.0 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$  (81.3 mMol) werden vorsichtig vereinigt und das Gemisch 2 Wochen bei 40° aufbewahrt. Es bildet sich ein Kristallbrei, der nach Extraktion mit Äther und Destillation 2.6 g **15** (28%) ergab, Sdp.<sub>0.1</sub> 69°, nicht kristallisierbar. Der Vorlauf enthält Trimethylchlorsilan (NMR, Geruch, HCl-Nebel). **15** wurde nicht mehr analysiert. Sein NMR-Spektrum ist jedoch eindeutig.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol): CH  $\delta$  -77 Hz dubl. Septett (3H);  $\text{CH}_3\text{C}$  -31 dubl. Dublett (18H),  $J(\text{HCCH})$  6.3 Hz,  $J(\text{HCCP})$  13.5,  $J(\text{HCP})$  ca. 5 ( $\text{A}_6\text{BX}$ );  $\text{CH}_3\text{Si}$  +7 s (9H);  $\text{CHSi}$  +98 d (1H),  $J(\text{HCP})$  11.

Der ätherunlösliche Rückstand besteht aus 7.8 g Methyltriisopropylphosphoniumchlorid (**16a**).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): CH  $\delta$  -182 Hz dubl. Septett (3H);  $\text{CH}_3\text{C}$  -96 dubl. Dublett (18H),  $J(\text{HCCH})$  6.8 Hz,  $J(\text{HCCP})$  15.5,  $J(\text{HCP})$  ca. 8 ( $\text{A}_6\text{BX}$ );  $\text{CH}_3\text{P}$  -131 d (3H).

*Triisopropylmethylenphosphoran* (**16**): 7.8 g **16a** reagieren in 50 ccm Äther im Laufe von 1 Stde. mit einer äquivalenten Menge  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (37 mMol). Nach 12 Stdn. wird filtriert und das Filtrat destilliert. Ausb. 3.3 g **16** (58%), Sdp.<sub>5</sub> 89°, Schmp. -21°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{P}$  (174.3) Ber. C 68.91 H 13.30 Gef. C 68.34 H 13.11

<sup>1</sup>H-NMR (ohne Lösungsmittel):  $\text{CH}_2$   $\delta$  +79 Hz (d, 2H),  $J(\text{HCP})$  8.2 Hz;  $\text{CH}_3$  -40 (dd, 18H),  $J(\text{HCCP})$  18,  $J(\text{HCCP})$  7; CH -65 (m, 3H).

<sup>19)</sup> W. C. Davies, J. chem. Soc. [London] 1933, 1034.