

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

5-METHYL-1.5-PHOSPHA-SILABICYCLO[3.3.1]NONAN

U. Kühne^a; F. Krech^a; K. Issleib^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, DDR

To cite this Article Kühne, U. , Krech, F. and Issleib, K.(1982) '5-METHYL-1.5-PHOSPHA-SILABICYCLO[3.3.1]NONAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 2, 153 — 156

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081171

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081171>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

5-METHYL-1.5-PHOSPHA-SILABICYCLO[3.3.1]NONAN

U. KÜHNE,¹ F. KRECH und K. ISSLEIB

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 4020 Halle (Saale),
Weinbergweg 16, DDR*

(Received January 19, 1982)

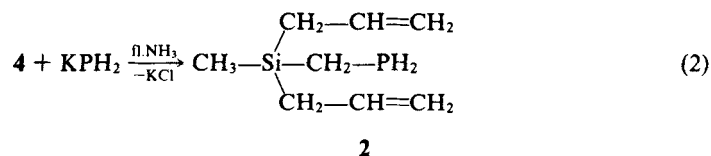
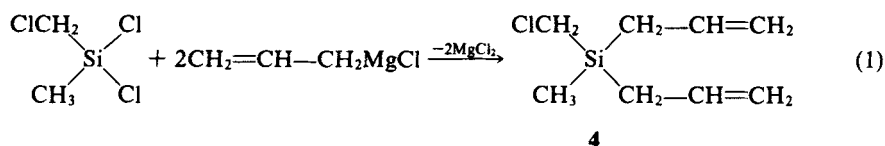
The title compound **1** (a distillable liquid), was prepared by the cyclization of diallyl-methylsilyl-methylphosphine **2**. **1** is slowly oxidized by air and reacts with S, alkyl halides and CS₂ in the manner expected for a trivalent phosphorus species. The spectroscopic data favor a flat twin-chair conformation of **1**.

Durch Cyclisierung von (Diallyl-methylsilyl)-methylphosphin **2** entsteht die Titelverbindung **1** als destillierbare Flüssigkeit. **1** oxydiert sich an der Luft nur langsam und zeigt die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors, wie P-Sulfid-, Phosphoniumsalz- und CS₂-Adduktbildung. Anhand spektroskopischer Befunde kann **1** eine abgeflachte Doppelsesselkonformation zugeordnet werden.

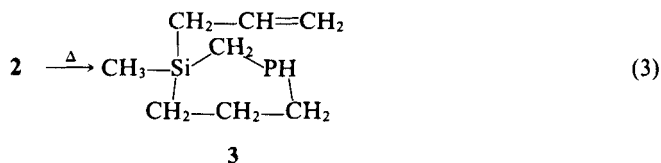
Im Rahmen von Untersuchungen zur Synthese bicyclischer Phosphine² galt es auch Verbindungen einzubeziehen, die neben Phosphor andere Heteroatome, wie Silizium, Zinn oder Stickstoff auf der Brückenposition aufweisen.

Im folgenden sollen zunächst Bildung und Charakterisierung des unseres Wissens ersten Phosphor (III)-Siliziumbicycluses, das 5-Methyl-1.5-phospha-silabicyclo[3.3.1]nonan **1**, beschrieben werden.

Entsprechend der allgemeinen Beobachtung, wonach ungesättigte Phosphine sich sowohl durch UV-Bestrahlung³ als auch durch radikalische Induktion² in cyclische Phosphorderivate umwandeln, repräsentiert das (Diallyl-methylsilyl)-methylphosphin **2** eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung von **1**. Die Verbindung **2** läßt sich aus Diallyl-chlormethyl-methylsilan **4**, hergestellt aus Chlormethyl-methyl-dichlorsilan und Allylmagnesiumchlorid,⁴ und Kaliumphosphid (in flüssigem Ammoniak) in guten Ausbeuten gewinnen. Dabei tropft man **4**, gelöst in absolutem Ether, zur Phosphidlösung (Gl. 1 u. 2).



Im Verlaufe der Isolierung von **2** war anhand von ³¹P-NMR-Spektren zu beobachten, daß selbst bei schonender Destillation und trotz Zusatz eines Inhibitors (4-tert.-Butylbrenzkatechin) eine teilweise intramolekulare Addition zu 3.3-Methyl-allyl-1.3-silaphosphorinan **3** erfolgt (Gl. 3).



2 und 3 lassen sich nicht rein in Substanz isolieren, da beide Verbindungen nahezu den gleichen Siedepunkt besitzen. Da 3 eine Vorstufe bei der Bildung von 1 ist, wurde auf die Isolierung verzichtet. Man läßt das Gemisch, gelöst in Toluol, in einer Verdünnungsapparatur zu siedendem Toluol tropfen. Dabei tritt bereits ohne Radikalbildner Thermocyclisierung zu 1 ein. Nach destillativer Aufarbeitung des Gemisches ist das bicyclische Phosphin 1 in guten Ausbeuten erhältlich.

Im Gegensatz zu den meisten bicyclischen P-(III)-Verbindungen⁵ repräsentiert 1 eine farblose, destillierbare Flüssigkeit, die sich an der Luft nur langsam oxydiert. Sie zeigt die üblichen Reaktionen des dreibindigen Phosphors. So resultiert aus 1 und Schwefel das entsprechende Sulfid 5, welches aus Benzol in Form von farblosen Nadeln kristallisiert.

Mit Alkylidiodiden erfolgt Quartärsalzbildung von 1. Näher untersucht wurde das aus Methyljodid erhältliche 1.5-Dimethyl-1.5-phosphonia-silabicyclo[3.3.1]nonaniodid 6. Als aliphatisches Phosphin reagiert 1 mit Schwefelkohlenstoff zu einem rotbraunen Addukt 7, das im Vergleich zu anderen CS₂-Addukten tertiärer Phosphine⁶ sich durch hohe Stabilität auszeichnet. So gelingt es weder mit THF oder Ethanol CS₂ azeotrop aus 7 zu entfernen noch durch Erhitzen im Vakuum eine Spaltung in die Komponenten zu erreichen. Dadurch scheidet infolge einer offenbar starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Komponenten auch eine Isolierung von 1 über die CS₂-Adduktbildung aus, wie dies mehrfach für die Reindarstellung schwer flüchtiger tertiäre Phosphine genutzt wurde.^{2,6}

Die Struktur von 1 ist durch ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR sowie IR- und Raman-Daten,⁷ die weitgehend jenen des 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans ähneln,² gesichert. So ist auch für 1 aufgrund der Bandenlage im IR-Spektrum bei Raumtemperatur die Doppelsesselkonformation⁸ als die bevorzugte anzusehen (Abbildung 1).

Da die Wechselwirkung zwischen den Protonen in 3- und 7-Position sehr gering ist, muß eine Abflachung der Sessel angenommen werden. Dabei dürfte die Größe des Siliziumatoms im Vergleich zum 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan dieser Wechselwirkung entgegenwirken. Anhand von Kernresonanzmessungen ist der Austritt einer Methylgruppe im Verlauf der Cyclisierung auszuschließen. Die Anlagerung der PH-Funktion an die Doppelbindung verläuft mit Anti-Markownikow-Orientierung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt.

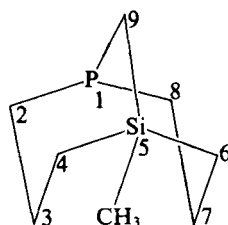


ABBILDUNG 1

Diallyl-chlormethyl-methylsilan 4:

Zu einer Lösung von 68 g $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ in 200 ml THF tropft man unter Rühren eine aus 35 g Magnesium, 86 g Allylchlorid und 800 ml THF bereiteten und filtrierten Grignardlösung. Im Verlaufe der Umsetzung wird mit Eiswasser gekühlt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren sich auf Raumtemperatur erwärmen, kocht noch drei Stunden unter Rückfluß und hydrolysiert mit 20% iger NH_4Cl -Lösung bei -25°C . Aus der abgetrennten organischen Phase, die man mit Na_2SO_4 trocknet, erhält man nach Einengen **4** durch fraktionierte Vakuumdestillation; Sdp._{0.7} $34\text{--}35^\circ\text{C}$, Ausb. 59.5 g (82%).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClSi}$ (174.6) ber. Cl 20.13; gef. Cl 20.34.

(Diallyl-methylsilyl)-methylphosphin 2 und 3.3-Methyl-allyl-1.3-silaphosphorinan 3:

Zu einer aus 500 ml flüssigem Ammoniak und 40 g KPH_2 bereiteten Phosphidlösung tropft man bei -45°C 63 g **4**, gelöst in 100 ml Ether. Dabei tritt am Ende der Zugabe Farbumschlag von Gelb nach Farblos ein. Man läßt Ammoniak verdampfen und versetzt mit ca. 150 ml Ether, wobei man mit der Etherzugabe beginnt, bevor Ammoniak vollständig verdunstet ist. Nach Filtration und Zusatz von wenig 4-tert.-Butylbrenzcatechin destilliert man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und isoliert ein Gemisch aus **2** und **3** durch Vakuumdestillation; Sdp._{0.6} $35\text{--}36^\circ\text{C}$, Ausb. 21.3 g (34.4%).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PSi}$ (172.1) ber. P 17.19 gef. P 15.12.†

^{31}P -NMR (P_4O_6 ext.) **2**: -158.5 ppm, $^1J_{\text{PH}} = 188$ Hz

3: -73.6 ppm, $^1J_{\text{PH}} = 187$ Hz

5-Methyl-1.5-phosphasilabicyclo[3.3.1]nonan 1:

10.2 g des Gemisches von **2** und **3**, gelöst in 100 ml Toluol, läßt man im Verlaufe von 6 Stunden in einer Verdünnungsapparatur zu 500 ml siedendem Toluol tropfen.

Danach wird das Reaktionsgemisch 8 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend Toluol abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man **1** durch Vakuumdestillation. **1** löst sich in organischen Lösungsmitteln, nicht jedoch im Wasser; Sdp._{0.05} 42°C , Ausb. 6.9 g (68%).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PSi}$ (172.1) ber. P 17.99, gef. 15.33.†

^{31}P -NMR (H_3PO_4 extern): -37.4 ppm

^{13}C -NMR (C_6D_6 intern): siehe Tabelle I

^1H -NMR (C_6H_6 intern): siehe Tabelle II

IR: C^3 , ^7H = Schulter bei 2980 cm^{-1}

5-Methyl-1.5-phosphasilabicyclo[3.3.1]nonan-sulfid 5:

Zu 3 g **1** in 10 ml Benzol gibt man 0.56 g Schwefel, wobei sich die Lösung auf etwa 50°C erwärmt. Aus der sich abkühlenden Lösung scheidet sich das Sulfid langsam in Form farbloser Nadeln aus. Man saugt

TABELLE I

 ^{13}C -NMR Chemische Verschiebung (in ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (in Hz) von **1**

	ppm	Hz
C-2, C-8	23.71 (d)	21.4
C-3, C-7	20.87 (d)	3.6
C-4, C-6	13.96 (d)	1.8
C-9	1.57 (d)	17.7
C-10	0.29 (d)	2.4

† Nur im Falle der Phosphine weichen die gefundenen P-Werte jeweils um den gleichen Betrag vom theoretischen ab, was auf Aufschlußmethode (HNO_3 , HClO_4) und mitgefällter Kieselsäure zurückzuführen ist.

TABELLE II

¹H-NMR, Chem. Verschiebung (in ppm) und Kopplungskonstanten ¹J_{HH} bzw. ²J_{PH} (in Hz) von 1

		δ	¹ J _{HH}	² J _{PH}
C-2, C-8		2.23 (m, zentr.)	nicht exakt bestimmbar	
C-3, C-7		1.84 (m, zentr.)	nicht exakt bestimmbar	
C-4, C-6		0.97 (t)	6	—
C-9		0.47 (d)	—	7
C-10		0 (s)	nicht exakt bestimmbar	

ab und engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein, wobei sich weiteres 5 ausscheidet.

Schmp. 114–116°C, (Methanol) Ausb. quant.

C₈H₁₇PSSi(204.2) ber. C 47.06, H 8.33, P 15.18, S 15.69

gef. C 46.58, H 8.55, P 14.97, S 16.57.

³¹P-NMR (in Methanol/Aceton, H₃PO₄ extern): + 38.4 ppm

IR: C³, ⁷H = 2975 cm⁻¹

1.5-Dimethyl-1.5-phosphoniasilabicyclo[3.3.1]nonan-iodid 6:

Zu einer Lösung von 1.5 g 1 in 10 ml Ethanol tropft man 2 ml Methyljodid, wobei sich sofort 6 auszuscheiden beginnt. Man läßt einen Tag stehen und entfernt überschüssiges CH₃I und Ethanol unter vermindertem Druck. 6 löst sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln und kann aus Methanol, Ethanol und Acetonitril umkristallisiert werden.

Schmp. 191°C (Zers.), Ausb. 2.6 g (95%).

C₉H₂₀JPSi(314.0) ber. C 34.50, H 6.40, P 9.90

gef. C 34.52, H 6.56, P 9.47.

³¹P-NMR (in Methanol, H₃PO₄ extern): + 26.0 ppm (zentr.)

5-Methyl-1.5-phosphasilbicyclo[3.3.1]nonan-CS₂-Addukt 7:

Zu einer Lösung von 1 g 1 in 10 ml Ether tropft man frisch destillierten Schwefelkohlenstoff, wobei sich 7 als feinkristalliner, weinroter Niederschlag abscheidet. 7 wird durch Lösen in Ethanol bzw. THF und Ausfällen mit Ether bzw. Pentan gereinigt.

Schmp. 94°C (Zers.), Ausb. 1.1 g (77%).

C₉H₁₇PS₂Si(248.3) ber. C 43.21, H 6.94, S 25.91

gef. C 43.01, H 6.82, S 26.03.

LITERATUR

1. U. Kühne, Teil der geplanten Dissertation Universität Halle-Wittenberg.
2. F. Krech und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 209 (1976).
3. J. H. Davies, I. D. Downer und P. Kirby, *J. Chem. Soc. C*, **1966**, 245.
4. E. W. Abel und R. J. Rowley, *J. Organomet. Chem.*, **84**, 199 (1975).
5. R. C. Hinton und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2835; R. B. Wetzel und G. L. Kenyon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5189 (1974); C. Jongsma, J. P. De Kleijn und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, **30**, 3465 (1974); K. G. Weinberg und E. B. Whipple, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1801 (1971); D. Hellwinkel und W. Schenk, *Angew. Chem.*, **81**, 1049 (1969); G. Märkl und K. H. Heier, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4369; G. Märkl und F. Lieb, *Angew. Chem.*, **80**, 702 (1968); C. G. Krespan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3432 (1961).
6. K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277**, 258 (1954).
7. U. Kühne, F. Krech, K. Issleib, unveröffentlicht.
8. N. S. Zefirov, *Usp. Khim.*, **44**, 413 (1975).