

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Malisch

Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide, VI¹⁾

Umlagerungsreaktionen unter Silylverschiebung bei einfachen Phosphor-Yliden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

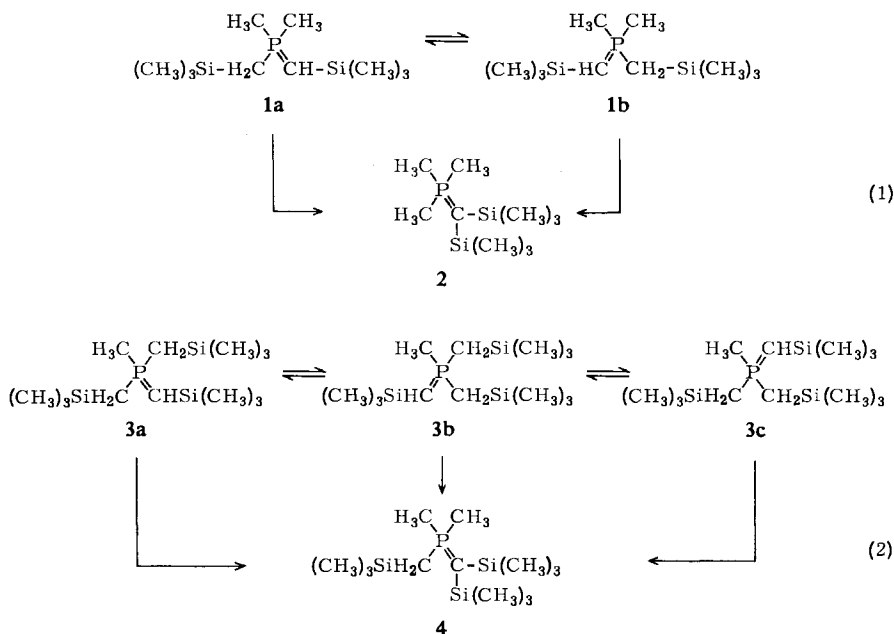
(Eingegangen am 5. Juli 1968)

■
Ausgehend von den silylierten Phosphinen **5** und **9** werden über die entsprechenden Phosphoniumsalze **6** und **10** die polysilylierten Phosphor-Ylide **1** und **3** erhalten. Die gleichen Substanzen sind auch durch die Umsetzungen des einfach oder mehrfach metallierten Ylids **8** mit Trimethylchlorsilan zugänglich. **1** und **3** unterliegen bei höheren Temperaturen einer thermischen Isomerisierung unter Silylgruppenwanderung und Protonenverschiebung, die zu den Yliden **2** und **4** führt. Die Gründe für diese Umlagerung und ihr Mechanismus werden diskutiert. Die Reaktionen des metallierten Ylids **7** mit Trimethylchlorgerman und -stannan ergeben unter sofortiger Umlagerung die gemischt-metallorganisch substituierten Ylide **11** und **12**.

■
Die Chemie silyl-substituierter Phosphor-Ylide birgt in vielerlei Hinsicht überraschende Besonderheiten, deren Untersuchung derzeit mehrere Arbeitskreise beschäftigt^{1–5)}. Im Verlauf dieser Arbeiten wurden jetzt neuartige Umlagerungsreaktionen unter *Silylgruppenübertragung* beobachtet, über die hier berichtet wird. Diese Phänomene⁶⁾ sind formal den *Protonenübertragungsprozessen* vergleichbar, wie sie kürzlich an einer Reihe von Yliden erstmals nachgewiesen wurden^{1c, 6–8)}, obwohl für beide recht unterschiedliche Voraussetzungen gegeben sein müssen.

Als Modellsubstanzen für das Studium der genannten Phänomene wurden die Ylide Dimethyl-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (**1**) und Methylbis-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (**3**) ausgewählt. Die nachfolgenden Formeln zeigen die hierfür prinzipiell gegebenen Möglichkeiten zur Umlagerung und Isomerisierung:

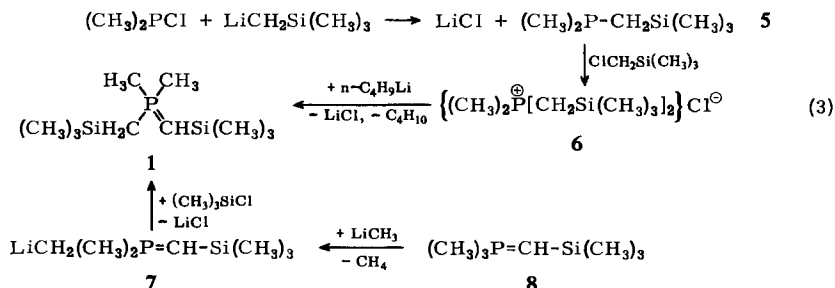
- 1) Bisherige Arbeiten zu diesem Thema: *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, Chem. Ber. 1a) **100**, 1032 (1967), 1b) **101**, 595 (1968), 1c) **101**, 604 (1968), 1d) **101**, 3545 (1968), 1e) **101**, 3556 (1968).
- 2) *D. Seyferth* und *G. Singh*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4156 (1965); **83**, 1610 (1961); *D. Seyferth*, *G. Singh* und *R. Suzuki*, Pure appl. Chem. **13**, 1596 (1966).
- 3) *N. E. Miller*, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965); *N. E. Miller* und *D. R. Mathiason*, Inorg. Chem. **7**, 709 (1968).
- 4) *K. Issleib* und *R. Lindner*, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966); **707**, 120 (1967).
- 5) *D. J. Peterson*, J. org. Chemistry **33**, 780 (1968).
- 6) Vgl. auch *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, Angew. Chem. **79**, 412 (1967); **80**, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 448 (1967); Inorganic Chemistry **7**, 168 (1968).
- 7) *H. J. Bestmann*, *H. G. Liberda* und *J. P. Snyder*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2963 (1968).
- 8) *Ph. Crews*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2961 (1968).



Dabei repräsentierten die Umlagerungen $1a \rightleftharpoons 1b$ und $3a \rightleftharpoons 3b \rightleftharpoons 3c$ Protonenübertragungsprozesse, $1a, b \rightarrow 2$ und $3a, b, c \rightarrow 4$ aber Silylübertragungsphänomene. Die zuletzt genannten Isomerisierungen erwiesen sich als irreversibel und somit als geeignet, die Prototropievorgänge in einem Ausmaß zu unterdrücken, daß sie überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Darstellung der Ylide und ihrer Vorstufen

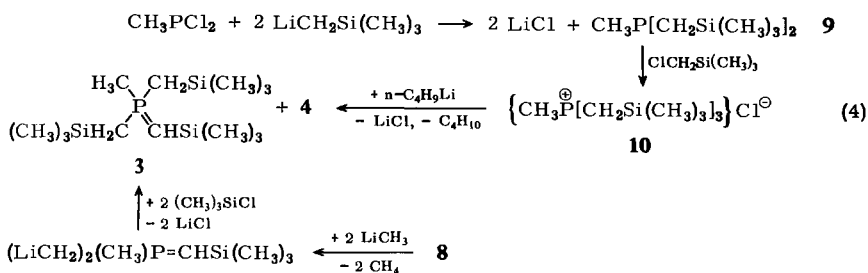
Zur Synthese von **1** können zwei Wege eingeschlagen werden. Der erste geht aus von Dimethylchlorphosphin, das sich bei der Einwirkung von Lithiummethyltrimethylsilan leicht in Dimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphin (**5**) überführen läßt. Die Quartärisierung von **5** mit Chlormethyltrimethylsilan führt zum Dimethyl-bis-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid (**6**), dessen Dehydrohalogenierung mit n-Butyllithium schließlich das Ylid **1** ergibt:



Die Alternative bedient sich der Metallierung von Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (**8**)^{1,3)} mittels Methylolithium, aus der das metallierte Ylid **7** resultiert. Die doppelte Umsetzung dieses Produkts mit Trimethylchlorsilan ergibt ebenfalls **1**.

Beide Syntheseprozesse für **1** sind auch auf die Darstellung von **3** übertragbar. Dazu muß hier jedoch im ersteren Fall von Methylchlorphosphin ausgegangen werden. Über das Methyl-bis-trimethylsilylmethyl-phosphin (**9**) ist das Methyl-tris-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid (**10**) zugänglich. Dessen Dehydrohalogenierung führt zwar im Prinzip zu **3**, dieses ist jedoch wegen seiner ausgeprägten Tendenz zur Isomerisierung zu **4** nicht mehr in reiner Form isolierbar. Seine Existenz als Zwischenprodukt ist aber NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Gleiches gilt für das Produkt des zweiten Verfahrens.



Die Umlagerungsreaktionen unter Silylgruppenwanderung

Die Konstitution des Ylids **1** ist spektroskopisch eindeutig nachweisbar (vgl. den Versuchsteil). Beim Versuch, in dieser Verbindung eine Prototropie im Sinne von **1a** \rightleftharpoons **1b** nachzuweisen, zeigte sich, daß weder durch Erhitzen der Probe auf ca. 100° noch durch Zugabe eines protonenaktiven Katalysators eine NMR-spektroskopische Äquilibrierung der beiden Trimethylsilylreste zu erreichen ist. (Diese Verfahren führen bei einfachen Yliden dagegen beide zum Ziel^{1c, 6-8)}.) Vielmehr weicht das System durch Nebenreaktionen aus und liefert bei der thermischen Behandlung quantitativ und irreversibel das Produkt der 1.3-Silylverschiebung (**2**) nach Gl. (1), bei einem Zusatz des Katalysators Methanol dagegen das entsilylierte Ylid **8** und Trimethylmethoxysilan:



Die thermische Isomerisierung von **3** führt in entsprechender Weise nach Gl. (2) ebenfalls zum Produkt der 1.3-Silylverschiebung, nämlich zu **4**.

Der Verlauf der thermischen Isomerisierung von **1** wurde zum Zwecke der Festlegung ihres Mechanismus NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei ergab sich, daß die Reaktion nicht direkt von **1** zu **2** führt — etwa durch eine *intramolekulare* 1.3-Silylverschiebung — sondern daß sowohl das silylärmeres Ylid **8** als auch das silylreichere Ylid **4** als Zwischenprodukte auftreten. Daß diese Ylide in der Tat miteinander unter Äquilibrierung reagieren, konnte in einem Kontrollexperiment gezeigt werden. Der

Lithiummethyltrimethylsilan hergestellt⁹⁾. Der Gehalt der erhaltenen Lösung wird durch acidimetrische Titration bestimmt (1.13 m). Zu einer Lösung von 8.4 g *Dimethylchlorphosphin* (87 mMol) in 35 ccm Äther wird ein Anteil von 87 mMol der $LiCH_2Si(CH_3)_3$ -Lösung unter Rühren bei -78° langsam zugegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Lithiumchlorid. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom LiCl abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausb. an 5 8.8 g (68.5%), Schmp. -23° , Sdp.₄₀ $59-60^\circ$.

$C_6H_{17}PSi$ (148.3) Ber. C 48.68 H 11.56 Gef. C 47.70 H 12.50 Mol.-Gew. 145

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel gegen TMS ext.): δCH_3P -48.5 , d, $J(HCP)$ 3.2, 6 H; δCH_3Si $+7.0$, d, $J(HCSiCP)$ 0.7, 9 H; δCH_2 -24 , d, $J(HCP)$ 2.0, 2 H.

[Das IR-Spektrum wird an anderer Stelle diskutiert.]

Wenn der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß bei der Synthese von **5** nicht vollständig gewährleistet ist, so bildet sich als Nebenprodukt *Dimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphinoxid*, $(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)_2PO$, Schmp. $48-50^\circ$, Sdp._{0.5} 70° .

$C_6H_{17}OPSi$ (164.3) Ber. C 43.87 H 10.43 Gef. C 43.20 H 10.30 Mol.-Gew. 158

¹H-NMR (in Benzol gegen TMS ext.): δCH_3P -32.0 , d, $J(HCP)$ 12, 6 H; δCH_3Si $+23.0$, s, 9 H; δCH_2 -10.0 , d, $J(HCP)$ 14, 2 H.

IR: $\nu P=O$ 1160/cm.

Dimethyl-bis-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid (**6**): 4.9 g **5** (33 mMol) und 14.7 g *Chlormethyltrimethylsilan* (120 mMol) werden vermischt und 5 Tage bei 55° sich selbst überlassen. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausb. 7.4 g **6** (82.5%).

Das gleiche Produkt entsteht bei der Umsetzung von *Methyl-bis-trimethylsilylmethyl-phosphin* (**9**) (s. u.) mit *Methylchlorid* im Einschlußrohr bei -35° ; Ausb. 55% (3.0 g) bei einem Ansatz von 4.42 g **9** (20 mMol) und 20 ccm CH_3Cl . Kristallines Salz vom Schmp. $206-208^\circ$, löslich in $CHCl_3$, DMF, DMSO und H_2O .

$C_{10}H_{28}PSi_2]Cl$ (270.9) Ber. C 44.32 H 10.41 Cl 13.08 Gef. C 43.90 H 9.60 Cl 12.63

¹H-NMR (in $CDCl_3$ gegen TMS ext.): δCH_3P -134 , d, $J(HCP)$ 13.8, 6 H; δCH_3Si -23 , s, 18 H; δCH_2 -127 , d, $J(HCP)$ 19.0, 4 H.

Dimethyl-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (**1**): 5.4 g **6** (20 mMol) werden in 80 ccm Äther suspendiert und nach und nach mit einer äquimolaren Lösung von *n-Butyllithium* in *n*-Pentan (20 mMol) versetzt. Unter Gasentwicklung und Gelbfärbung bildet sich ein Niederschlag von LiCl. Nach 18stdg. Rühren wird filtriert, mit Äther gewaschen und destilliert. Ausb. 3.8 g **1** (82%). Schmp. -34 bis -35° , Sdp._{0.01} 44.5° . Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort braun färbt.

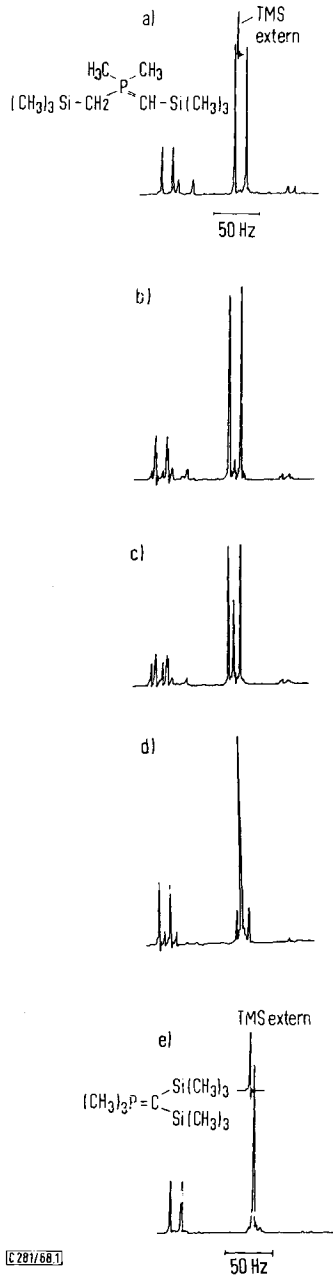
Durch Reaktion von 3.41 g *Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran* (**8**) (21 mMol) mit 21 mMol $LiCH_3$ und nachfolgende Umsetzung mit 2.28 g *Trimethylchlorsilan* (21 mMol) erhält man ebenfalls **1**. Ausb. 2.71 g (55%), nach gleichartiger Aufarbeitung.

$C_{10}H_{27}PSi_2$ (234.5) Ber. C 51.22 H 11.61 Gef. C 52.10 H 11.90 Mol.-Gew. 236

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): δCH_3P -74.2 , d, $J(HCP)$ 12.2, 6 H; δCH_3SiCH_2 -3.0 , s, 9 H; δCH_3SiCH $+9.1$, s, 9 H; δCH_2 -55.0 , d, $J(HCP)$ 15.6, 2 H; δCH $+57.0$, d, $J(HCP)$ 7.3, 1 H.

Die Substanz lagert sich beim mehrtägigen Aufbewahren langsam in *Trimethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran* (**2**) um. Die Isomerisierung ist beim Erhitzen auf 150° schon

⁹⁾ H. L. Sommer, F. A. Mitch und G. M. Goldberg, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2746 (1949); J. W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem. **2**, 645 (1963).



Abbild. 1. NMR-Kontrolle der Isomerisierung von 1 zu 2.

a) Reines 1, b) nach 10 Min. bei 70°, c) 1 Stde. bei 150° und d) 24 Stdn. bei 150°; e) Reines 2 nach 3 Tagen bei 150°

in 24 Stdn. vollständig. Die Abbild. 1 a–e zeigen einige NMR-spektroskopische „Momentaufnahmen“ der Umlagerung, die das Auftreten von Zwischenstufen deutlich werden lassen. Vergleichsspektren für **4** (s. u.) und **8**^{1a)} sind bekannt. Auf Zusatz einer Spur *Methanol* wird keine Koaleszenz der (CH₃)₃Si-Signale bzw. des CH- und CH₂-Signals beobachtet. Das Spektrum bleibt unverändert; es treten lediglich zusätzliche Signale für **8** und (CH₃)₃SiOCH₃ auf.

Methyl-bis-trimethylsilylmethyl-phosphin (9): Wie für **5** beschrieben, werden aus 7.82 g *Methyldichlorphosphin* (68 mMol) und 136 mMol LiCH₂Si(CH₃)₃-Lösung 9.15 g **9** (62.2%) gewonnen. Schmp. –13 bis –15°, Sdp.₁ 52–54°.

C₉H₂₅PSi₂ (220.4) Ber. C 49.04 H 11.43 Gef. C 49.00 H 12.80 Mol.-Gew. 217

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): δCH₃P –49.1, d, J(HCP) 3.5, 3 H; δCH₃Si +6.0, d, J(HCSiP) 0.7, 18 H; δCH₂ –25.5, d, J(HCP) 1.5, 4 H.

Methyl-tris-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid (10): Wie für **6** beschrieben, werden aus 4.2 g **9** (19 mMol) und 5.3 g ClCH₂Si(CH₃)₃ (65 mMol) leicht 5.2 g **10** (80%) gewonnen. **10** ist auch aus 5.85 g *Tris-trimethylsilylmethyl-phosphin*¹⁰⁾ (20 mMol) und 20 ccm CH₃Cl in einer Ausbeute von 4.18 g (61%) zugänglich. Die Reinheit des letzteren Produktes ist höher. Schmp. 222° (Zers.).

C₁₃H₃₆Si₃P]Cl (343.1) Ber. C 45.50 H 10.57 Cl 10.33 Gef. C 44.80 H 9.80 Cl 10.12

¹H-NMR (in CDCl₃ gegen TMS ext.): δCH₃P –127, d, J(HCP) 12, 3 H; δCH₃Si –12.5, s, 27 H; δCH₂ –117.5, d, J(HCP) 18, 6 H.

Methyl-bis-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (3): Wie für **1** beschrieben, werden aus 4.1 g **10** (12 mMol) und 12 mMol *n*-C₄H₉Li 2.7 g eines Ylids erhalten (75.3%), das beim Sdp._{0.001} 55–56° siedet. Laut NMR-Spektrum besteht es jedoch aus einem Gemisch von **3** und *Dimethyl-trimethylsilylmethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran (4)*. Die Destillationstemperatur liegt offenbar bereits im Isomerisierungsbereich. Durch Umsetzung von 3.41 g *Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (8)* (21 mMol) mit 42 mMol LiCH₃ und nach erfolgter doppelter Metallierung mit 4.55 g *Trimethylchlorsilan* (42 mMol) entsteht ein Gemisch vergleichbarer Zusammensetzung (3.63 g = 56.4%).

Die thermische Behandlung solcher Gemische bei 160° liefert nach 12 Stdn. reines **4**. Schmp. ca. –40° (glasartig). Sdp._{0.001} 55°.

C₁₃H₃₅PSi₃ (306.7) Ber. C 50.94 H 11.50 Gef. C 49.85 H 11.20 Mol.-Gew. 301.5

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): δCH₃P –87, d, J(HCP) 11.5, 6 H; δCH₃SiCH₂ –8, s, 9 H; δCH₃SiC –4.5, s, 18 H; δCH₂ –70, d, J(HCP) 15.5, 2 H.

Komproportionierung von 4 und 8: Ein äquimolares Gemisch von **4** (gewonnen wie oben beschrieben) und **8** ist nach 24stdg. Erhitzen auf 160° (im abgeschmolzenen NMR-Rohr) vollständig in *Trimethyl-[bis-trimethylsilyl-methylen]-phosphoran (2)*^{1a)} verwandelt (NMR-Kontrolle). Der Ansatz wurde in Mikromengen ausgeführt und nicht präparativ aufgearbeitet.

Trimethyl-[trimethylsilyl-trimethylgermanyl(stannyl)-methylen]-phosphoran (11 und 12): 4.05 g **8** (25 mMol) werden mit 25 mMol LiCH₃ metalliert und dann mit 3.84 g *Trimethylchlorgerman* (25 mMol) versetzt. Nach Filtration von LiCl und Destillation entsteht **11** in einer Ausb. von 4.44 g (63%). Schmp. 13–14°, Sdp.₁ 59–62°.

In gleicher Weise werden aus 3.92 g **8** (18 mMol), 18 mMol LiCH₃ und 3.58 g *Trimethylchlorstannan* (18 mMol) 3.46 g **12** (59%) erhalten. Schmp. 10–12°, Sdp.₁ 54–56°.

Beide Substanzen wurden früher bereits auf anderem Weg dargestellt^{1a)}. Vergleichsproben lagen vor.

¹⁰⁾ D. Seyferth, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1336 (1958).