

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Malisch

Kleine anorganische Ringe, III¹⁾

Cyclische Silyl-alkylidenphosphorane²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 6. August 1969)

Ein einfaches Darstellungsverfahren ermöglicht die Synthese von Silyl-alkylidenphosphoranen mit viergliedrigem Ringsystem des Typs **F**. Zwei Vertreter dieser Reihe, $[(\text{CH}_3)_3\text{PCSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**1**) und $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**2**), wurden aus Trimethyl-methylen- bzw. Tri-*n*-butyl-methylen-phosphoran und Dimethyldichlorsilan in guten Ausbeuten erstmals hergestellt und analytisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Der Reaktionsablauf der Synthese wird diskutiert und durch die getrennte Darstellung möglicher Zwischenprodukte belegt. Unter letzteren ist das offenkettige difunktionelle Ylid **4**, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$, von Bedeutung.

Inorganic Small Ring Compounds, III¹⁾

Cyclic Silyl-alkylidene Phosphoranes

A simple method has been devised for the synthesis of silyl-substituted alkylidene phosphoranes of the type **F**. Two members of this series, $[(\text{CH}_3)_3\text{PCSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**1**) and $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**2**), were prepared from methylene trimethyl and methylene tri-*n*-butyl phosphorane, resp., and dimethyl dichlorsilane and characterized by means of chemical analysis and n. m. r. spectroscopy. The pathway of the reactions is discussed and a possible mechanism confirmed by an independent preparation of the most likely intermediates. Among these the difunctional open-chain ylid **4**, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$, is of special interest.

Überlegungen zur Isosteriebeziehung bei metallorganischen Verbindungen^{1,3)} lassen erkennen, daß auch silyl-substituierte Phosphor-ylide der Bruttozusammensetzung R_3PCSiR_2 einer Reihe von isoelektronischen Verbindungen **A–E** zuzuordnen wären, deren viergliedrige Ringsysteme durch besondere Struktur- und Bindungsverhältnisse gekennzeichnet sind. Für sie ist eine Struktur **F** vorherzusagen, die in der Ylid-Chemie allgemein noch nicht ihresgleichen hätte⁴⁾. Der Einbau zweier Ylid-

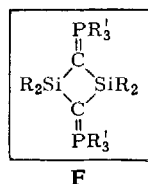
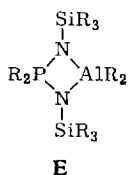
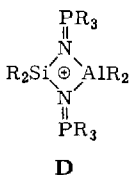
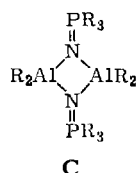
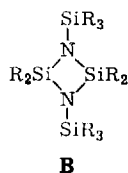
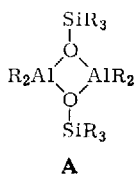
¹⁾ II. Mittel.: H. Schmidbaur, K. Schwirten und H. H. Pickel, Chem. Ber. 102, 564 (1969).

²⁾ Zugleich VIII. Mittel. über die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide (VII. Mittel.: H. Schmidbaur und W. Malisch, Angew. Chem. 81, 329 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 372 (1969)).

³⁾ H. Schmidbaur, Allg. prakt. Chem. [Wien] 18, 138 (1967); Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

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

Funktionen in ein Vierring-Gerüst mit zwei Siliciumatomen sollte zu einem Bindungssystem führen, dem hohe Bildungstendenz und ungewöhnliche Stabilität zukommen⁵⁾:

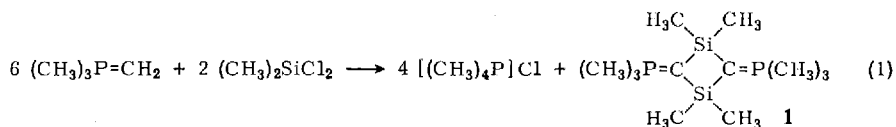


Wir beschreiben hier erstmals Synthese und Eigenschaften von Verbindungen des Typs F. Sie enthalten das 1.3-Disilacyclobutan-Gerüst mit zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Im Zusammenhang mit den Synthesversuchen wurden auch eine Reihe einfacher Phosphoniumsalze und Silyl-alkyldenphosphorane dargestellt, die als Vorprodukte von Interesse und nützlich waren.

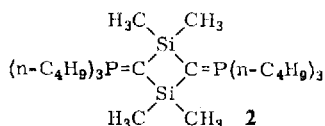
Darstellung

Die Synthese des gewünschten Ringsystems gestaltet sich überraschend einfach, da die hohe Bildungstendenz selbst in einem verwickelten Reaktionsgeschehen die Bildung von F begünstigt. Dies ist die wichtigste Bestätigung für die oben angedeuteten Erwartungen.

Das Grundglied **1** der Reihe vom Typ F mit R = R' = CH₃ bildet sich in einer Ausbeute von 55% bei der Umsetzung von Trimethyl-methylen-phosphoran⁶⁾ mit Dimethyldichlorsilan im Molverhältnis 6:2 nach der folgenden Bruttogleichung:



Das Butyl-Homologe **2** (F, R = CH₃, R' = n-C₄H₉) ist entsprechend aus Tri-n-butyl-methylen-phosphoran⁷⁾ und (CH₃)₂SiCl₂ erhältlich (73% Ausbeute):



⁵⁾ H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, K. Schwirten und W. Malisch, XXII. IUPAC-Kongress, Sydney 1969, Abstracts of Papers S. 40.

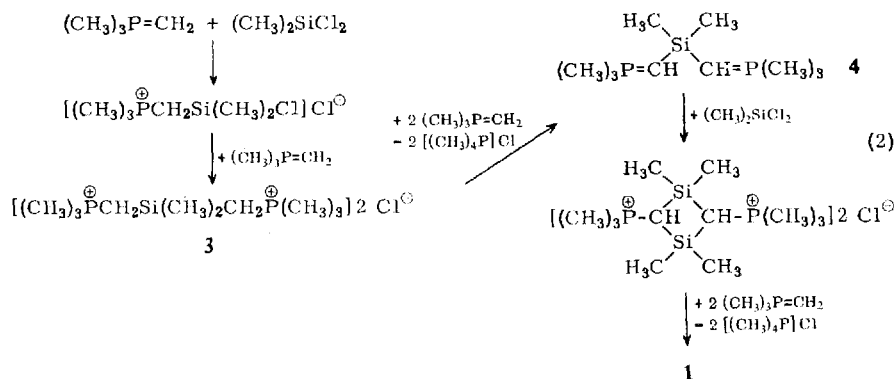
⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 und 604 (1968).

⁷⁾ (n-C₄H₉)₃P - CH₂, Sdp. 89°/10⁻² Torr (H. Schmidbaur und W. Malisch, unveröffentlicht).

Reaktionsverlauf

Die Bildung von **1** und **2** aus Ansätzen, wie sie der Gleichung (1) entsprechen, bedarf der Erläuterung, da es sich mit Sicherheit um einen vielstufigen Prozeß handelt, dessen Weg trotz zahlreicher Variationsmöglichkeiten zielstrebig bei **1** bzw. **2** einmündet.

Wie das folgende Schema (für **1**) zeigt, läßt sich der Reaktionsverlauf unter der Annahme einiger Quartärisierungs- und Umylidierungsprozesse zwanglos erklären.

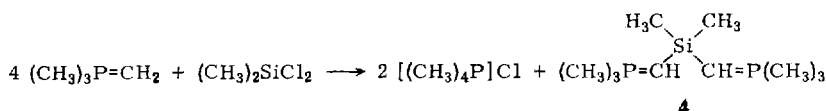


Danach schließt sich an die beiden Quartärisierungsschritte zu **3** eine doppelte Umylidierung zu einem doppelten Ylid **4** an (s.u.). Der Ringschluß unter nochmaliger zweifacher Quartärisierung und die nachfolgende Deprotonierung durch Umylidierung liefern dann schließlich das erwartete **1**.

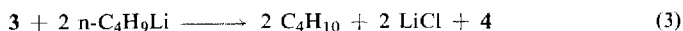
Die vorstehende Reaktionsfolge erscheint deshalb sinnvoll, weil sie der Abstufung der Basizitäten der einzelnen Ylide Rechnung trägt^{2,5,6}. Mit zunehmender Silyl-Substitution an der Ylidfunktion nimmt nämlich die Basizität eines Ylids gleichmäßig ab:



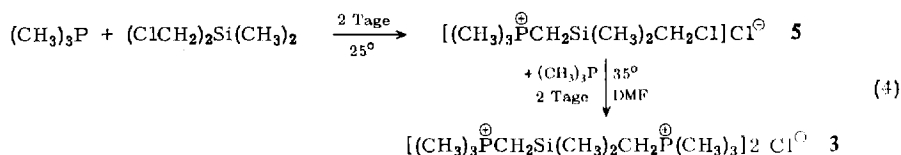
Zur weiteren Sicherung des vorgeschlagenen Reaktionsweges wurde auch die gezielte Synthese des offenkettigen difunktionellen Ylids **4** unternommen. Dazu mußte nur dafür gesorgt werden, daß nicht sofort ein Überschuß von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ zur vollständigen Substitution führen kann. Letzteres ist z.B. dann der Fall, wenn wie bei der Reaktionsführung zur Synthese von **1**, das Halogensilan vorgelegt und langsam mit dem Ylid versetzt wird. Beim umgekehrten Vorgehen (Chlorsilan zum Ylid) und entsprechendem Molverhältnis der Reaktanten entsteht dagegen hauptsächlich **4** (61 %) nach folgender Gleichung:



Die gleiche Substanz **4** ist grundsätzlich auch aus dem Salz **3** durch Dehydrohalogenierung mittels Butyllithium zugänglich. Zu diesem Zweck wurde dieses doppelte Phosphoniumsalz gesondert hergestellt und entsprechend behandelt. Die Ausbeuten von nur 26% beim letzten Schritt lassen jedoch zu wünschen übrig. Dies ist vermutlich auf eine hartnäckige Komplexbildung von **4** an Lithiumchlorid zurückzuführen.



3 ist aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ nach obigem Schema nur schwer in reiner Form darstellbar. Eine günstigere Synthese verläuft über die Komponenten Trimethylphosphin und Dimethyl-bis-chlormethyl-silan. Aus diesen Reaktanten ist auch das einfache Phosphoniumsalz **5** in reiner Form erhältlich, wenn bestimmte Reaktionsbedingungen exakt eingehalten werden (4):



Ansätze von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und $(\text{ClCH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ im Mol.-Verh. 2:1 liefern im Laufe von 14 Tagen bei 60° ein etwa äquimolares Gemisch von **3** und **5**, das mit Chloroform auftrennbar ist.

Eigenschaften, Spektren und Struktur

Die cyclischen und offenkettigen Ylide **1**, **2** und **4** sind farblose kristallisierbare Substanzen hoher Empfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse. Ihre thermische Stabilität ist jedoch beachtlich groß und erlaubt selbst bei höheren Temperaturen eine glatte Destillation der Verbindungen. Die Ergebnisse kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigen die oben formulierten Molekülgrößen und schließen bei **1** und **2** andere Oligomeren als $n = 2$ für $[\text{R}'_3\text{PCSiR}_2]_n$ aus.

Zur Sicherung der Struktur kommt in allen Fällen der NMR-Spektroskopie die größte Bedeutung zu. Die Tab. zeigt die im einzelnen gefundenen Parameter. Unter diesen muß bei den Yliden **1** und **4** besonders auf die Konstanten der weitreichenden Kopplung $^1\text{HCSi}^{31}\text{P}$ hingewiesen werden, die in beiden Fällen zu einer Triplett-Aufspaltung der Dimethylsilyl-Signale Anlaß gibt. Dieser Befund sichert die symmetrische Anordnung der beiden Ylid-Gruppierungen an den Siliciumatomen. Der $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Teil des Spektrums von **1** erscheint überdies als $A_9\text{XX}'A'_9$ -System, wie es auch für Ringsysteme des Typs **C** und **D** charakteristisch ist⁸⁻¹⁰). Die starke Wechselwirkung der beiden Phosphoratome über das Ringsystem hinweg scheint

⁸) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, Chem. Ber. **102**, 556 (1969).

⁹) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und H. Kröner, Chem. Ber. **100**, 1023 (1967).

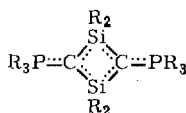
¹⁰) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

typisch zu sein für derartige Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die komplexen Signale der Butylreste bei **2** machen eine Beobachtung dieses Phänomens beim Homologen unmöglich.

¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1**–**5**. (Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken bezogen auf den ext. Standard TMS; 35°; Multiplizitäten in runden Klammern; Integrale als aufgerundete Zahlen)

	1	2	5	3	4
Lösungsmittel	Benzol	Benzol	CDCl ₃	H ₂ O	Benzol
δCH ₃ Si	+ 1 (3) 12H	– 1 (1) 12H	– 19 (1) 6H	– 31 (1) 6H	+ 2 (3) 6H
δCH ₃ P	– 29 (2) 18H	–	– 117 (2) 9H	– 122 (2) 18H	– 37 (2) 18H
δCH	–	–	–	–	+ 56 (2) 2H
δC ₄ H ₉	–	– 10 bis – 65 (M) 54H	–	–	–
δSiCH ₂ P	–	–	– 126 (2) 2H	– 117 (2) 4H	–
δSiCH ₂ Cl	–	–	– 186 (1) 2H	–	–
J(H ₃ CP)	12	–	14.5	14.4	12
J(HCP)	–	–	–	–	5.5
J(HCSiCP)	0.44	–	–	–	0.45
J(SiH ₂ CP)	–	–	20	17.5	–

Es ist anzunehmen, daß das anorganische Grundgerüst von **1** und **2** planar angeordnet ist, wie das für die isosteren Systeme **A**–**C** inzwischen gesichert ist. Die trigonal-ebene Ligandenanordnung an ylidischen C-Atomen ist vor kurzem ebenfalls zweifelsfrei bewiesen worden^{6, 11–16} und sollte für die cyclischen Ylide umso mehr zutreffen. Aus dieser Geometrie heraus ergeben sich für **F** optimale Stabilisierungsmöglichkeiten, da sowohl elektrostatische wie auch Orbitalwechselwirkungen (p_C→d_p, d_{Si}) von dieser Atomanordnung profitieren²). Die folgende Formulierung soll dieser Vorstellung gerecht werden:



Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Den *Farbenfabriken Bayer* danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

11) J. C. J. Bart, J. chem. Soc. [London] **B** 1969, 350.

12) F. S. Stephens, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5640 und 5658.

13) A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5603 (1965).

14) P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5785.

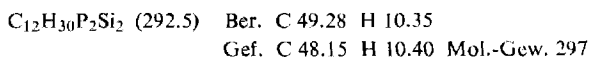
15) T. C. W. Mak und J. Trotter, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 81 (1965).

16) G. Chioccola und J. J. Daly, J. chem. Soc. [London] **A** 1968, 568.

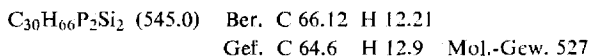
Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff oder Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt und verschlossen. Die Molekulargewichte wurden in einer geschlossenen Apparatur nach Beckman unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel bestimmt. Für NMR-Spektren stand ein Gerät Varian A 60 zur Verfügung. Die Analysen fertigte Frau Ullrich im Mikrolaboratorium des Instituts an einem Gerät der Fa. F. und M. (Automat 185) an.

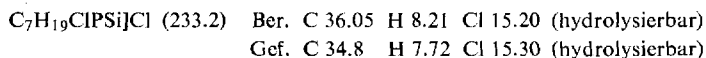
1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-bis-trimethylphosphoranyliden-1.3-disila-cyclobutan (1): Eine Lösung von 3.2 g *Trimethyl-methylen-phosphoran*⁶⁾ (35.4 mMol) in 90 ccm Diäthyläther wird unter Rühren und Eiskühlung im Laufe von 3 Stdn. zu einer Lösung von 1.52 g *Dimethyldichlorsilan* (11.8 mMol) in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels getropft. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Tetramethylphosphoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und die verbleibende kristalline Masse durch Destillation i. Vak. gereinigt. Ausb. 0.95 g **1** (55%). Schmp. 70–71°, Sdp._{0,1} 78°.



1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-bis-(tri-n-butylphosphoranyliden)-1.3-disila-cyclobutan (2): Wie bei **1** beschrieben wird **2** dargestellt aus 6.5 g *Tri-n-butyl-methylen-phosphoran*⁷⁾ (30 mMol) und 1.29 g $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (10 mMol). Nach der Reaktion wird die ätherische Phase von dem als Öl anfallenden Methyl-tri-n-butyl-phosphoniumchlorid dekantiert und destillativ aufgearbeitet. Ausb. 2.0 g (73%). Schmp. 57°, Sdp._{0,1} 185–187°.

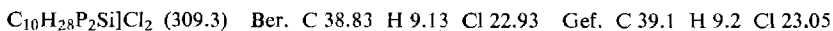


Trimethyl-(dimethylchlormethylsilylmethyl)-phosphoniumchlorid (5): 3.6 g *Dimethyl-bis-chlormethyl-silan*¹⁷⁾ (23 mMol) und 1.75 g *Trimethylphosphin* (23 mMol) werden in einem kleinen Kolben vereinigt und darin bei 25° für 2 Tage verschlossen stehengelassen. Der Inhalt verfestigt sich zu farblosem kristallinem Material. Der Rest flüchtiger Anteile wird i. Vak. abgezogen und das Produkt durch Waschen mit Äther gereinigt. Ausb. 5.0 g (95%). Schmp. 232°.



5 kann zusammen mit **3** auch gewonnen werden, wenn $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ mit der doppelt-molaren Menge $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ für 14 Tage auf 60° erhitzt wird. **5** ist im Gegensatz zu **3** in Dimethylformamid löslich und läßt sich damit aus dem Salzgemisch **3/5** herauslösen. Auch Chloroform löst nennenswerte Mengen **5**, nicht aber **3**.

Dimethyl-bis-trimethylphosphoniomethyl-silan-dichlorid (3): 6.5 g des Salzes **5** (28 mMol) werden in 180 ccm Dimethylformamid gelöst und das Gemisch unter Rühren zu einer Lösung von 2.12 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (28 mMol) in 30 ccm DMF gegeben. Aus der zunächst milchig-trüben Mischung scheidet sich nach 2 Tagen bei 35° ein dichter kristalliner Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Äther wird das Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.1 g (71%). Schmp. >360°, löslich in Wasser.



¹⁷⁾ G. Fritz und H. Burdt, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 35 (1962).

Dimethyl-bis-[trimethylphosphoranylidemethyl]-silan (4)

a) *Aus 3*: Zu einer Aufschlämmung von 6.1 g **3** (16 mMol) in 40 ccm Äther wird im Laufe von 4 Stdn. unter Eiskühlung die Lösung einer doppelmolaren Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Das Gemisch erwärmt sich unter Butanentwicklung. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der zähflüssige rotbraune Rückstand frakt. destilliert. Ausb. 1.2 g (26%). Schmp. -27° , Sdp._{0.5} $79-81^{\circ}$.

C₁₀H₂₆P₂Si (236.4) Ber. C 50.82 H 11.09

Gef. C 49.6 H 10.7 Mol.-Gew. 242.5

b) *Aus (CH₃)₃P=CH₂ und (CH₃)₂SiCl₂*: Zu einer Lösung von 4.25 g (CH₃)₃PCH₂ (47.2 mMol) in 50 ccm Äther werden im Laufe von 1 Stde. unter Köhlen auf -10° und Rühren 1.52 g (CH₃)₂SiCl₂ (11.8 mMol) in 40 ccm Äther gegeben. Man rührt noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur weiter, frittet vom ausgefallenen [(CH₃)₄P]Cl ab und arbeitet wie bei a) auf. Ausb. 1.7 g **4** (61%). Als Nebenprodukt tritt etwas **1** auf.

[303/69]