

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 10

S. 3007–3362

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Malisch

Die Rolle des Siliciumatoms als Carbanion-Substituent in Phosphor-Yliden^{1, 2)}

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. Mai 1970)



Die kürzlich entdeckte stabilisierende Wirkung von Silylsubstituenten auf die Carbanion-Funktion von Phosphor-Yliden ist nicht in den sterischen Effekten der R_3Si -Gruppen begründet. Die hier beschriebene Synthese von Yliden mit der wenig raumerfüllenden H_3Si -Gruppe (**14**–**16**) schließt diese Möglichkeit sicher aus und beweist damit die Bedeutung eines elektronischen Effekts. Die Gegenüberstellung C/Si-analoger Ylide zeigt eine verstärkte Übernahme der Carbanionladung durch die Siliciumatome an, die zwar der einfachen Elektronegativitätsbeziehung ($C > Si$) widerspricht, mit anderen Bindungskonzepten ($p_\pi d_\pi$ oder elektrostatische Wechselwirkung zwischen freien und bindenden Elektronenpaaren) aber ausgezeichnet übereinstimmt. Die in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch in ihrer Zusammensetzung und Konstitution gesichert.

The Effect of the Silicon Atom as a Carbanion Substituent in Phosphorus Ylids^{1,2)}

The recently discovered stabilizing effect exerted on the carbanionic function of phosphorus ylids by silyl substituents is not due to a steric effect of the bulky R_3Si groups. The preparation of ylids containing the simple silyl group H_3Si (**14**–**16**) reported here clearly rules out steric influence as the stabilizing factor and thereby shows the importance of electronic effects. Comparative studies of C/Si analogous ylids suggest a delocalization of the carbanionic charge to silicon. This is inconsistent with simple electronegativity considerations, but in excellent agreement with expectations derived from other concepts of bonding (e. g. $p_\pi d_\pi$ or electrostatic interaction of lone and bonding pairs of electrons). The new compounds compiled in Tables 1 and 2 have been characterized by analytical and spectroscopic procedures.



¹⁾ Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide, X. Mitteil. (IX. Mitteil.: *H. Schmidbaur und W. Malisch*, *Angew. Chem.* **82**, 84 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 77 (1970)).

²⁾ Vorläufige Mitteil.: *H. Schmidbaur und W. Malisch*, *Angew. Chem.* **81**, 329 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 372 (1969).

Die Frage nach der Bedeutung von d-Orbital-Effekten in der Chemie der Hauptgruppenelemente ist in den letzten Jahren zu einer der meistbearbeiteten Problemstellungen geworden. In Ermangelung einer geeigneteren (weil leichter nachprüfbarer) Betrachtungsweise wird vor allem in der Chemie der Elemente höherer Perioden, z. B. der Homologen des Kohlenstoffs oder Stickstoffs, fast überall auf die Vorstellungen von den ($p \rightarrow d$)- π -Wechselwirkungen als einem für sich getrennt betrachtbaren Phänomen zurückgegriffen. Ihr scheinbarer Anwendungsbereich wird sogar ausgebaut und um immer neue Beispiele bereichert. Dies ist deshalb verständlich, weil „ab initio“-Berechnungen für Verbindungen schwerer Atome noch keine zweifelsfreien Ergebnisse erbringen³⁾.

In der Chemie silyl-substituierter Phosphor-Ylide wurden vielfach ebenfalls Phänomene beobachtet, zu deren Deutung herkömmliche Vorstellungen über die Elektronenverteilung im σ -Bindungsgerüst (nach der Elektronegativitätsbeziehung) nicht ausreichen⁴⁾. Dies führte zu Spekulationen über die Bedeutung von d-Orbital-Effekten⁵⁻⁸⁾.

Die einzige Alternative zu dieser Interpretation bot sich in sterischen Effekten der stark raumerfüllenden Triorganosilylgruppen an⁹⁾. Es stellte sich somit die Frage, inwieweit überhaupt die beobachteten Effekte den Siliciumatomen selbst und nicht ihren Liganden zugeschrieben werden mußten.

Aus diesem Grund wurden Versuche zur Synthese der Grundkörper der betrachteten Verbindungsklasse unternommen, in denen nur noch einfache SiH_3 -Gruppen als Carbanion-Substituenten auftreten.

Das Ergebnis dieser Arbeiten schließt die Signifikanz sterischer Effekte mit Sicherheit aus und beweist, daß die Siliciumatome als solche für den stabilisierenden Einfluß verantwortlich zeichnen. Die Tatsache, daß Alkyl-,⁴⁻⁷⁾ Aryl-, Hydrogen-,²⁾ Halogen-¹⁾ und Chalkogen-Substituenten nichts am Prinzip des Effekts ändern, zeigt dies unbestreitbar an. Für diesen Effekt werden jetzt jedoch zwei mögliche Deutungen gegeben.

Synthese und Eigenschaften H_3Si -substituierter Phosphor-Ylide

Darstellung silylierter Phosphoniumsalze

Die zur Synthese der Ylide notwendigen Phosphoniumsalze lassen sich aus einem Trialkylphosphin und dem entsprechenden Chlormethylsilan im Prinzip auf einfache Weise erhalten. Analog wurde auch ein Arsoniumsalz dargestellt:



³⁾ I. H. Hillier und V. R. Saunders, Chem. Commun. **1969**, 1181, 1275; **1970**, 316; I. H. Hillier, Chem. Phys. Letters **4**, 163 (1969), und persönliche Mitteil.: J. Demuyneck und A. Veillard, Chem. Commun. **1970**, 873; J. M. Lehn und B. Munsch, Chem. Commun. **1970**, 994.

⁴⁾ Vgl. I. c. 1.²⁾ und dort zitierte frühere Arbeiten.

⁵⁾ N. E. Miller, J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965); Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965).

⁶⁾ D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4156 (1965).

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

⁸⁾ D. J. Peterson, J. org. Chemistry **33**, 780 (1968).

⁹⁾ D. Seyferth, G. Singh und R. Suzuki, Pure appl. Chem. **13**, 1596 (1966).

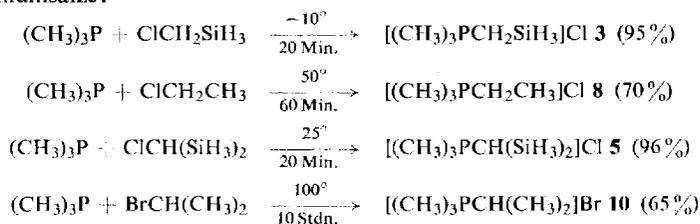
Die Versuchsbedingungen sind jedoch jeweils sehr stark verschieden und erfordern eine strenge Kontrolle des Reaktionsverlaufs. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Reaktionskomponenten und die Produkte.

Tab. 1. Darstellung der Phosphoniumsalze

	Produkt	Ausgangsverbindungen	
		Phosphin	Chlormethylsilan
1	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
2	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$
3	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{SiH}_3]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$
4	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{SiH}_3]\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	$\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$
5	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}(\text{SiH}_3)_2]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{ClCH}(\text{SiH}_3)_2$
6	$[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ CH_2SiH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$
7	$[(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{SiH}_3]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$
8	$[(\text{CH}_3)_3\text{PC}_2\text{H}_5]\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	ClCH_2CH_3
9	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	ClCH_2CH_3
10	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{BrCH}(\text{CH}_3)_2$

Die Quartärisierung erfolgt mit zunehmender Hydrid-Substitution des Silans rascher, was in der zunehmenden Elektrophilie sowie in der abnehmenden sterischen Behinderung des nach $\text{S}_{\text{N}}2$ reagierenden Kohlenstoffatoms seine Ursache haben dürfte. Eine Veränderung der räumlichen Verhältnisse am Phosphoratom durch den Einbau größerer Liganden, wie C_2H_5 oder $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, vermindert die Reaktionsgeschwindigkeiten (Darstellung von **4** und **6**).

Ein Vergleich der Bedingungen in den folgenden beiden Reaktionspaaren verdeutlicht den drastischen Unterschied der Bildungsgeschwindigkeiten C/Si-analoger Phosphoniumsalze:

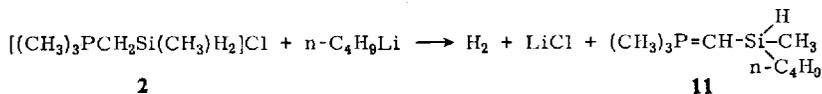


Die Bildung des Trimethyl-isopropyl-phosphonium-chlorids aus Isopropylchlorid und Trimethylphosphin läßt sich gar überhaupt nicht verifizieren, während die Reaktion von Disilyl-chlormethan mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ schon bei 0° praktisch quantitativ abläuft (**5**). Selbst mit Isopropyl-bromid wird erst ab 100° das gewünschte Salz (**10**) erhalten.

Deprotonierung der Phosphonium-Kationen

Die Wahl des Deprotonierungsmittels entscheidet über den Erfolg der Ylidsynthese und hat sich nach dem Charakter des Phosphoniumsalzes zu richten. Nur die Salze **1** und **10** lassen sich mit Butyllithium ohne Komplikationen dehydrohalogenieren.

Das im letzten Fall anfallende LiBr-Addukt kann pyrolytisch in das freie Ylid und LiBr aufgetrennt werden. (Dabei entsteht Dimethyl-isopropyl-methylen-phosphoran, nicht aber Trimethyl-isopropyliden-phosphoran!) In den meisten anderen Fällen muß jedoch das Prinzip der Umylidierung zu Hilfe genommen werden, da mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ Si-Alkylierungen eintreten. Ein Beispiel, wo dieser ungewünschte Reaktionsablauf verfolgt werden konnte, ist die Umsetzung von **2** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$:



Auch die Umylidierung gelingt nur dann, wenn sowohl das Salz als auch die Umylidierungskomponente die gleiche Trialkylphosphingruppe enthalten. Andernfalls treten Silylübertragungsreaktionen auf¹⁰⁾.

Tab. 2. Deprotonierung der Phosphonium-Kationen *)

Produkt	Eingesetzte Verbindungen	Reagenz
	Kation	
12 $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ in 1	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$
13 $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in 2	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$
14 $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{SiH}_3$ in 3	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$
15 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiH}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{SiH}_3$ in 4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCHCH}_3$
16 $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}(\text{SiH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}(\text{SiH}_3)_2$ in 5	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$
17 $(\text{CH}_3)_2[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{P}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ in 10	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

*) **6** und **7** waren nur zum Vergleich der Reaktivitäten dargestellt worden; die Deprotonierung von **8** und **9** ist bekannt^{11, 12)}.

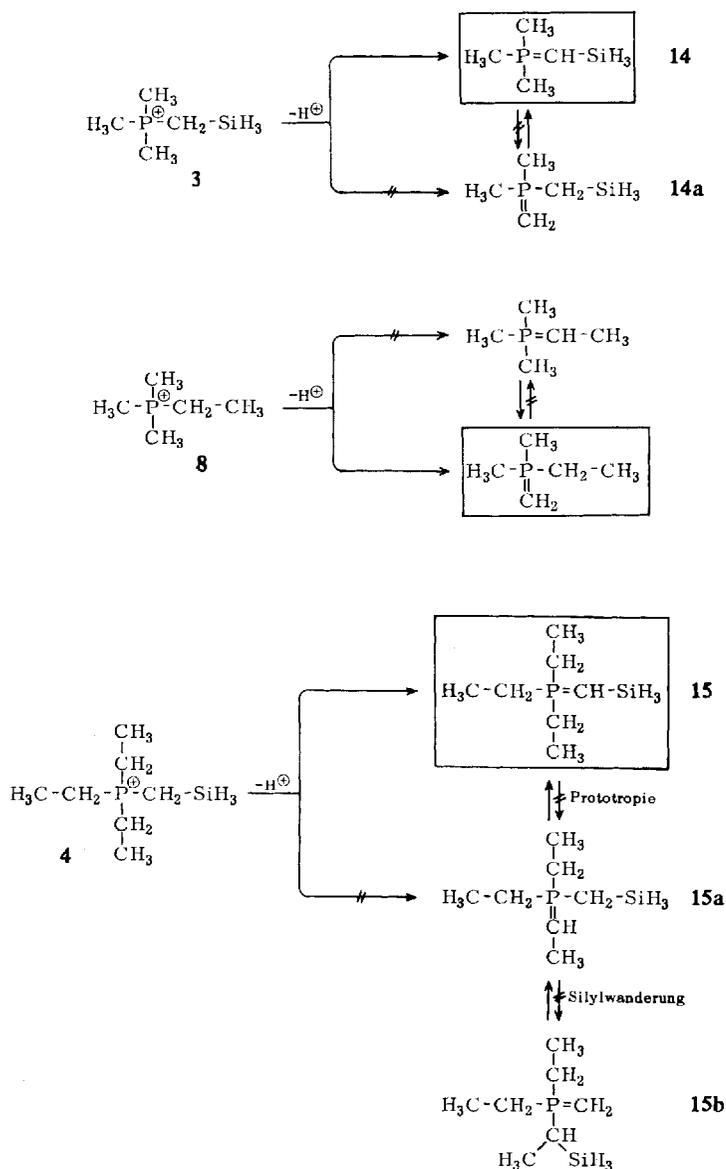
Identifizierung der Produkte

Die Deprotonierung der Phosphonium-Ionen erfolgte bei allen Salzen, in denen eine Silylgruppe als Substituent vorhanden ist, an dem das Phosphor- und das Siliciumatom verbindenden Kohlenstoffatom $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Si}$ oder $\text{P}-\text{CH}(\text{Si})_2$. Dadurch erscheint das Siliciumatom anschließend in allen Fällen als Substituent der ylidischen Carbanion-Funktion, wie dies auch von den Organosilyl-Yliden her bekannt ist¹⁻¹¹⁾.

Die im Prinzip gegebenen Möglichkeiten zur Deprotonierung an einem nicht silylierten C-Atom werden in keinem Fall genutzt, obwohl sie statistisch gesehen stark bevorzugt sein sollten. Dies ist als Indiz für die Stabilisierung der Ylid-Funktion durch die Silyl-Liganden zu werten.

Aus früheren Versuchen ist bekannt, daß sowohl Silylgruppenverschiebungen^{10, 12)} als auch Protonenwanderungen¹³⁾ bei Yliden leicht möglich sind und in thermodynamisch begünstigten Fällen spontan eintreten. Diese Möglichkeiten könnten zu einer Umlagerung der Ylide genutzt werden, wenn dies energetisch von Vorteil wäre. Nirgends ergaben sich jedoch Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren vom Typ **14a**, **15a**, **15b** bzw. **16a**.

Im Gegensatz dazu tritt die Deprotonierung der ausschließlich *alkyl*substituierten Salze wenn möglich an einer *unsubstituierten* Methylgruppe ein^{10,11,13)}:



¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969), und unveröffentlichte Versuche.

¹¹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

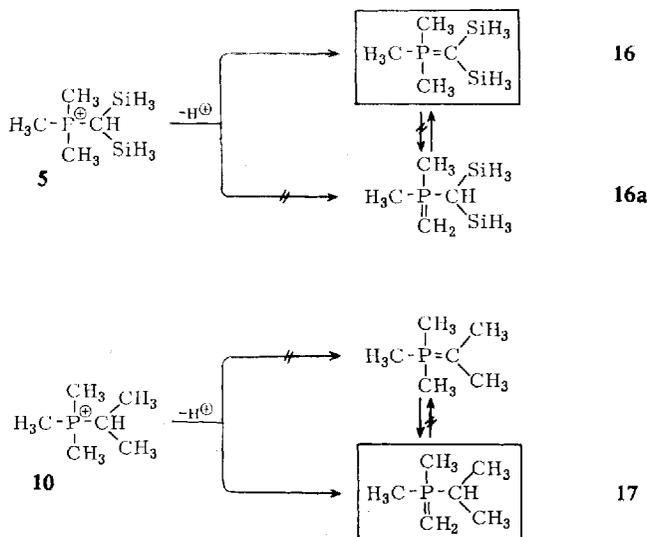
¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Angew. Chem. **80**, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 220 (1968).

¹³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

Tab. 3. Schmelzpunkte, Siedepunkte

Nr.	Formel	Schmp.	Sdp./Torr
12	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	-45 bis -44°	40-41°/0.1
13	$(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$	-25 bis -24°	26-28°/0.1
14	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSiH}_3$	-16°	-
15	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CHSiH}_3$	-37°	36-38°/0.01
16	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}(\text{SiH}_3)_2$	11-13°	24-25°/0.01
17	$(\text{CH}_3)_2[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{P}=\text{CH}_2$	16-17°	45-46°/0.01

a) Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken, bezogen auf den äußeren Standard TMS; 30°, kein Lösungsmittel. Die Kopplungskonstanten sind bei den Signalen angegeben, an denen sie gemessen wurden. b) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. c) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

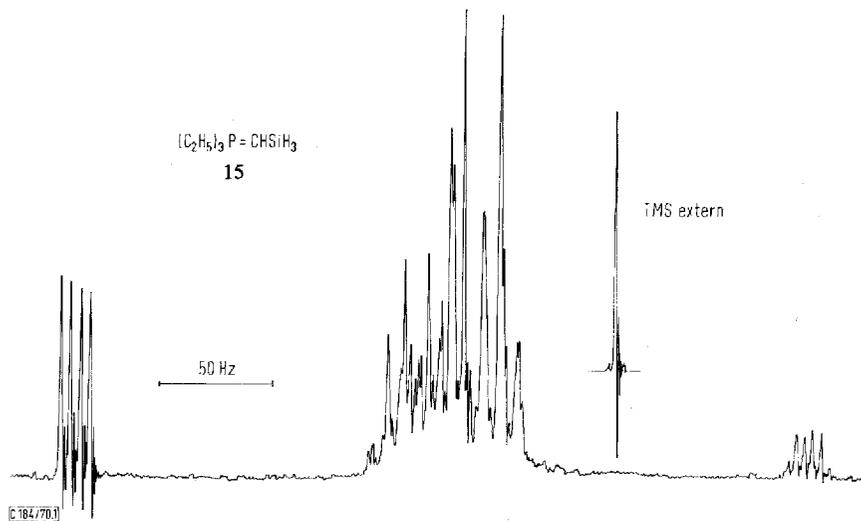


Entsprechende Isomerisierungen waren weder thermisch noch katalytisch zu erzwingen. In den silylierten Systemen sind somit 14, 15 und 16 eindeutig thermodynamisch bevorzugt. Bei ihren C-Analogen dagegen sind es prototrope Formen wie 17 (jeweils umrahmt), ohne daß auch nur Hinweise für die Existenz jener Isomeren vorhanden wären, die bei den silylierten Spezies allein auftreten.

Die vorgenannten Strukturen sind vor allem NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar. Die Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Abbild. zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 15, dessen Erscheinungsbild typisch ist für silylierte Ylide. Analysen- und Molekulargewichtswerte sichern die Bruttozusammensetzung der Verbindungen.

und NMR-Daten der Ylide **12**–**17**

δ SiH	δ PCH ₃	¹ H-NMR ^{a)} δ PCH ₂	δ SiCH ₃	δ –CH–
–255, dds, 1H <i>J</i> (HSiCH) 5 <i>J</i> (HSiCP) 10	–31, d, 9H <i>J</i> (HCP) 12.5	–	+12, d, 6H <i>J</i> (HCSiH) 3.5	+61, dd, 1H <i>J</i> (HCP) 7
–262, ddq, 2H <i>J</i> (HSiCH) 4.5 <i>J</i> (HSiCP) 10	–25, d, 9H <i>J</i> (HCP) 12.7	–	+11, t, 3H <i>J</i> (HCSiH) 4	+66, dt, 1H <i>J</i> (HCP) 6.7
–245, dd, 3H <i>J</i> (HSiCH) 3.8 <i>J</i> (HSiCP) 10	–26, d, 9H <i>J</i> (HCP) 12.5	–	–	+77, dq, 1H <i>J</i> (HCP) 6
–239, dd, 3H <i>J</i> (HSiCH) 4 <i>J</i> (HSiCP) 8.5	–59, dt, 9H <i>J</i> (HCCP) 16.5	–92, dq, 6H <i>J</i> (HCP) 10.5 <i>J</i> (HCCH) 7.7	–	+89, dq, 1H <i>J</i> (HCP) 7
–241.5, d, 6H <i>J</i> (HSiCP) 10.2	–19.5, d, 9H <i>J</i> (HCP) 12.5	–	–	–
–95, m, 1H ^{b)}	–72.5, d, 6H <i>J</i> (HCP) 12	–	–56, dd, 6H ^{c)} <i>J</i> (HCCP) 16 <i>J</i> (HCCH) 6.5	+54.5, d, 2H <i>J</i> (HCP) 7

¹H-NMR-Spektrum von Silylmethylen-triäthyl-phosphoran (**15**) (60 MHz)

Die Ylide **12**–**17** stellen unter Normalbedingungen ausnahmslos Flüssigkeiten dar, die bei tiefen Temperaturen gut kristallisieren (Tab. 3). Sie sind bei Raumtemperatur teils gut (**11**, **12**, **15**, **16**), teils nur wenig beständig (**14**). **14** kann aus diesem Grund nicht mehr unzersetzt destilliert werden. Der Zerfall verläuft bei höheren Temperaturen uneinheitlich und wurde bisher nicht verfolgt. Unter den Produkten finden sich u. a. (CH₃)₃PCH₂ und **16**.

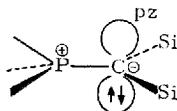
Diskussion der Ergebnisse

Nachdem auch die einfachsten Vertreter der silylierten Ylide, also **14** und **16**, sich völlig gleichartig verhalten wie die früher beschriebenen Glieder mit den verschiedensten andersartigen Substituenten an Silicium und Phosphor, wird die Frage nach der

Ursache des „Siliciumeffekts“ bei Yliden nochmals aktuell. Das Ausscheiden eines sterischen und elektronischen Effekts der Liganden am Silicium reduziert das Problem auf die spezifische Wechselwirkung der Siliciumatome mit der Ylid-Funktion.

Struktur und Orbitalwechselwirkung

Bei allen bisher angewandten Methoden zur Strukturbestimmung von Yliden stimmen die Ergebnisse dahingehend überein, daß man von einer tetraedrischen Ligandenanordnung am Phosphor und von einer trigonal-planaren Anordnung am Ylid-C-atom auszugehen hat^{11,14}). Das freie Elektronenpaar dieses Kohlenstoffatoms ist somit als in einem p-Orbital untergebracht zu denken, dessen Knotenebene mit der Ebene der Liganden des Kohlenstoffatoms zusammenfällt. (Diese Anordnung entspricht derjenigen in den ebenfalls planaren Trisilylaminen!)



Diese geometrischen Gegebenheiten schaffen günstige Voraussetzungen für eine Wechselwirkung des $2p_z(\text{C})$ -Orbitals mit $3d_{xz,yz}(\text{P,Si})$ -Orbitalen. Auf diese Möglichkeit wurde mehrfach hingewiesen und entsprechende Formelbilder wurden von mehreren Autoren ausführlich diskutiert^{2,5-7,11,14}). Es ist jedoch zu prüfen, ob nicht auch eine einfachere Vorstellung in gleicher Weise dazu geeignet ist, die umfangreichen Experimentalbefunde zu deuten.

Eine solche Möglichkeit bietet sich in der Tat schon, wenn man auf der Basis einfacher elektrostatischer Wechselwirkungen versucht, etwas über die Eigenschaften C/Si- oder N/P-analoger Verbindungen vorherzusagen.

Die Einführung einer Methyl- oder allgemeiner einer Alkylgruppe an der Ylidfunktion muß im Prinzip zu einer Destabilisierung des Systems führen, da die induktive Wirkung dieser Liganden die ohnehin ungünstige Ladungshäufung an diesem Atom erhöht. Dies wird auch verständlich, wenn man bedenkt, daß die gegenseitige Abstoßung des freien Elektronenpaares des carbanionischen Zentrums und der bindenden Elektronenpaare des Alkylrestes in gleichem Sinne wirken. Die enge räumliche Nachbarschaft begünstigt diese Wechselwirkung (Abstände C—C $\sim 1.5 \text{ \AA}$, C—H $\sim 1.1 \text{ \AA}$). Die Carbanionladung muß hier auf verhältnismäßig kleinem Raum zusammengedrängt bleiben.



¹⁴) H. Schmidbaur, *Advances in Organometallic Chem.*, Vol. X (F. G. A. Stone and R. West, Herausgeber), im Druck, Academic Press, New York 1970. Siehe neuerdings auch bei R. A. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3929 (1970).

Im Gegensatz dazu gewährt die Einführung einer Silylgruppe der Carbanionladung wesentlich mehr Raum (Abstände Si—C $\sim 1.9 \text{ \AA}$!) und die abstoßende Wirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff und den Elektronenpaaren der Si—H-Bindungen wird stark vermindert. Dies nicht zuletzt auch deswegen, weil letztere sich ebenfalls auf längere Bindungen verteilen (Abstand Si—H $\sim 1.5 \text{ \AA}$). Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich u. a. aus den geringen Rotationsbarrieren in Disilanmolekülen¹⁵⁾, die weit unter denen des Äthans¹⁶⁾ und seiner Derivate liegen, sowie aus den Konstitutionsmerkmalen der Hydrazine und Alkylamine. Aus diesen Beispielen ist bekannt, daß die abstoßende Wirkung eines bindenden Elektronenpaares gegenüber einem freien Elektronenpaar diejenige gegenüber einem anderen freien Elektronenpaar übertrifft. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn eine negative Formalladung auftritt. Die nach der Elektronegativitätsbeziehung ungünstige induktive Wirkung der Silylgruppe auf das Carbanion wird somit durch die Verringerung der abstoßenden Kräfte mehr als ausgeglichen, und es resultiert eine Stabilisierung des Ylids durch Silylierung.

Diese Gedankengänge sind völlig analog denen, die zur Erklärung der Dissoziationsenergien der Moleküle F₂ und Cl₂ angeboten werden: Das nicht-konforme Verhalten von F₂ in der Halogenreihe kann entweder auf eine Stabilisierung des Chlormoleküls über ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung (die für F₂ nicht gegeben ist) oder auf eine Schwächung der F—F-Bindung durch die besonders starke Abstoßung der freien Elektronenpaare im F₂-Molekül zurückgeführt werden¹⁷⁾. Verwandte Verbindungspaare werden in I. c.¹⁴⁾ diskutiert.

Die bisher außer acht gelassene P—C-Bindung sichert den Yliden — sei es durch π -Bindungen oder durch geringe elektrostatische Abstoßung — ein gewisses Maß an Stabilität, wie sie anderen Carbanionen nicht zukommt. Letzteres gilt insbesondere auch für Stickstoff-Ylide, deren einfache Vertreter in reiner Form nicht existenzfähig sind¹⁸⁾. Der geringe C—N-Abstand in diesen Yliden führt zu einer Beengung der Carbanionladung mit entsprechenden destabilisierenden Wechselwirkungen. (Die C—C-Bindungsenergien sind in der Regel größer als die Werte für C—N!)

Wir danken Herrn Professor Dr. R. Müller, Dresden-Radebeul, für die Überlassung von Bis-trichlorsilyl-chlormethan und den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für die zur Verfügung gestellten Methylchlorsilane sowie für eine Spende an Triphenylphosphit.

¹⁵⁾ A. P. Cox und R. Varma, J. chem. Physics **44**, 2619 (1966); **46**, 2007 (1967).

¹⁶⁾ K. S. Pitzer, Discuss. Faraday Soc. **10**, 66 (1951).

¹⁷⁾ Siehe dazu neuerdings: P. Politzer, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6235 (1969).

¹⁸⁾ W. K. Musker und R. R. Stevens, Inorg. Chem. **8**, 255 (1969). Dort weitere Literatur.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen wurden alle Arbeiten unter einer Atmosphäre von trockenem und sauerstoff-freiem Schutzgas, wahlweise Stickstoff oder Argon, ausgeführt. Die Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Die Verbrennungsanalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der hiesigen Universität von Frau E. Ullrich ausgeführt.

2-Chlor-1,3-disila-propan (Disilyl-chlormethan): 34 g *Bis-trichlorsilyl-chlormethan* (10.7 mMol) in 50 ccm Di-n-butyläther wurden im Laufe von 3 Std. mit einer Suspension von 6.1 g *Lithiumalanat* (161 mMol) in 550 ccm des gleichen Lösungsmittels versetzt. Anschließend wurde noch 3 Std. bei Raumtemp. weitergerührt und dann bei 60 Torr fraktioniert destilliert. Ausb. 7.5 g ($(H_3Si)_2CHCl$ (63%) vom Sdp.₆₀ 32°.

CH_7ClSi_2 (110.7) Ber. C 10.85 H 6.37 Gef. C 10.32 H 5.85

1H -NMR (Reinsubstanz, TMS ext.): δH_3Si -217.5 Hz (d, 6H), $J(HSiCH)$ 3.5 Hz; δHC -150 (sept., 1H).

1-Chlor-2-sila-propan (Methyl-chlormethyl-silan): 36 g *Methyl-chlormethyl-dichlorsilan* (21.4 mMol) wurden wie oben mit 4.03 g $LiAlH_4$ (106 mMol) (Gesamtvolumen 150 ccm) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 9.3 g ($(CH_3)_2SiCH_2Cl$ (46%) vom Sdp.₇₆₀ 47°.

C_2H_7ClSi (94.6) Ber. C 25.39 H 7.46 Gef. C 24.8 H 7.93

1H -NMR (Reinsubstanz, TMS ext.): δH_3C -1 Hz (t, 3H), $J(HSiCH)$ 4 Hz; δH_2C -159 (t, 2H), $J(HSiCHCl)$ 3; δH_2Si -233 (tq, 2H).

Phosphoniumsalze (Tab. 1): Ein *Phosphin* und das entsprechende *Chlorsilan* wurden unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis vereinigt und unter den in Tab. 4 genannten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden bei Raumtemp. die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen. Dabei fallen die Salze meist analysenrein an (Tab. 5). Sie zeigen keine charakteristischen Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich beim Erwärmen. Soweit ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, liegen neben den analytischen Daten auch NMR-Spektren vor.

Tab. 4. Ansätze zur Darstellung der Phosphoniumsalze **1–7** und **10a**)

Phosphin		Chlorsilan		Reakt.-Temp.		Produkt	Zers.-Temp.		
g	mMol	g	mMol	Zeit Min.	°C				
$(CH_3)_3P$ 3.80	50	$ClCH_2Si(CH_3)_2H$ 5.4	50	180	50	1	8.8	96	157°
$(CH_3)_3P$ 2.65	35	$ClCH_2Si(CH_3)_2H$ 3.3	35	30	5	2	5.5	92	158°
$(CH_3)_3P$ 3.86	51	$ClCH_2SiH_3$ 4.1	51	20	-10	3	7.5	95	169°
$(C_2H_5)_3P^b$ 4.02	34	$ClCH_2SiH_3$ 2.7	34	20	0	4	6.7	100	187°
$(CH_3)_3P$ 1.8	24	$(H_3Si)_2CHCl$ 2.7	24	20	25	5	4.3	96	195°
$(CH_3)_2PCH_2Si(CH_3)_3$ 3.6	24	$ClCH_2SiH_3$ 1.9	24	20	10	6	4.2	79	170°
$(CH_3)_3As$ 1.45	12	$ClCH_2SiH_3$ 1	12	120	45	7	2.3	95	146– 148°
$(CH_3)_3P$ 2	24	$(CH_3)_2CHBr$ 3.24	26	600	100	10	3.4	65	340°

a) Die Quartärisierung von $(CH_3)_3P$ und $(C_2H_5)_3P$ mit C_2H_5Cl ist im Prinzip bekannt^{11, 13)}.

Tab. 5. Analysenwerte und NMR-Daten (Hz) der Salze **1**–**7** und **10**

Summenformel	1 C ₆ H ₁₈ ClPSi	2 C ₅ H ₁₀ ClPSi	3 C ₄ H ₁₄ ClPSi	4 C ₇ H ₂₀ ClPSi	5 C ₄ H ₁₆ ClPSi ₂	6 C ₇ H ₂₂ ClPSi ₂	7 C ₄ H ₁₄ AsClSi	10 C ₆ H ₁₆ BrP
Mol.-Gew.	184.7	170.7	156.7	198.8	186.8	228.9	200.6	199.1
C Ber.	39.01	35.18	30.66	42.30	25.72	36.74	23.95	36.20
C Gef.	39.6	34.5	30.0	41.55	26.9	37.1	23.3	35.55
H Ber.	9.82	9.45	9.01	10.14	8.63	9.69	7.03	8.10
H Gef.	9.55	10.10	9.78	10.97	9.38	10.65	7.13	8.72
Hal. Ber.	19.19	20.77	22.63	17.84	19.89	15.49	17.67	40.40
Hal. Gef.	18.94	20.98	22.45	17.55	19.07	15.13	17.13	40.57
NMR: ^{a)} Lösungs- mittel	CHCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CHCl ₃ ^{b)}	D ₂ O
δCH ₃ P	–140 d, 9H	–142 d, 9H	–143 d, 9H	–88 dt, 9H	–146 d, 9H	–138 d, 6H	–143 s, 9H	–111.5 d, 9H
δCH(2)P	–136 dd, 2H	–146 dt, 2H	–155 dq, 2H	–161 –151 dq, 6H dq, 2H	–144 ds, 1H	–131 –153 d, 2H dq, 2H	–151 q, 2H	–126 ds, 1H
δHSi	–257 m, 1H	–245 m, 2H	–235 dt, 3H	–240 dt, 3H	–242 dd, 6H	–236 dt, 3H	–235.5 t, 3H	–
δCH ₃ Si	–27.5 d, 6H	–32.2 t, 3H	–	–	–	–23.6 s, 9H	–	–78 ^{b)} dd, 6H
J(H ₃ CP)	14.2	14.5	14.3	18 ^{c)}	14	14	–	14
J(H(2)CP)	18.0	19.5	19.0	{ 16 ^{d)} 13 ^{e)}	19	20 18	–	18
J(H(2)CSiH)	4	4	4	4	4	4	4	7 ^{f)}
J(HSiCP)	10	10	10	8.2	10	10	–	19 ^{c)}
J(H ₃ CSiH)	ca. 4	4.3	–	7.5 ^{f)}	–	–	–	–

^{a)} 60 MHz; alle Werte wie in Tab. 3. ^{b)} δCH₃C. ^{c)} J(HCCP). ^{d)} J(PCH₂Si). ^{e)} J(PCH₂C). ^{f)} J(HCCH). ^{g)} As statt P.

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten der Synthesen der Ylide **11**–**17** mit Analysenwerten und Molekulargewichten

Phosphoniumsalz Nr.	Reagenz		Reakt.- Zeit		Temp. °C	Produkt Nr.	Ausbeute		Summen- formel Mol.-Gew.	Analyse			
	g	mMol	g	mMol			g	%		C	H		
1	2.0	11	n-C ₄ H ₉ Li		1	25	12	1.5	92	C ₆ H ₁₇ PSi	Ber. 148.2 Gef. 156	Ber. 48.61 Gef. 48.3	11.56 10.85
			(CH ₃) ₃ PCH ₂										
2	2.7	16	n-C ₄ H ₉ Li		10	–25	13	1.7	85	C ₅ H ₁₅ PSi	Ber. 134.2 Gef. 122	Ber. 44.74 Gef. 44.9	11.26 11.1
			(CH ₃) ₃ PCH ₂										
3	3.5	22	n-C ₄ H ₉ Li		8	–25	14	1.8	75	C ₄ H ₁₃ PSi	Ber. 120.2 Gef. 115	Ber. 39.69 Gef. 39.4	10.9 10.9
			(C ₂ H ₅) ₃ PCHCH ₃										
4	5.0	25	n-C ₄ H ₉ Li		20	–25	15	3.1	76	C ₇ H ₁₉ PSi	Ber. 162.3 Gef. 169	Ber. 51.81 Gef. 52.4	11.8 11.85
			(CH ₃) ₃ PCH ₂										
5	4.3	23	n-C ₄ H ₉ Li		10	25	16	2.7	82	C ₄ H ₁₅ PSi ₂	Ber. 150.3 Gef. 143.5	Ber. 31.96 Gef. 31.9	10.06 10.2
			(CH ₃) ₃ PCH ₂										
10	3.4	17	n-C ₄ H ₉ Li		1/2	25	17	1.4	69	C ₆ H ₁₅ P	Ber. 118.2 Gef. 131	Ber. 60.99 Gef. 60.2	12.7 11.35
			n-C ₄ H ₉ Li										
2	2.45	14.4	n-C ₄ H ₉ Li		2	25	11 ^{a)}	1.3	47.4	C ₉ H ₂₃ PSi	Ber. 190.3 Gef. –	–	–
			n-C ₄ H ₉ Li										

^{a)} Sdp.₁ 45–46°; NMR-spektroskopisch identifiziert.

Darstellung der Ylide 11–17: Eine Aufschlämme des *Phosphoniumsalzes* in 25 cm Diäthyläther wird mit einer nicht ganz äquimolaren Menge der Dehydrohalogenierungskomponente (*Ylid* oder *n-Butyllithium*) versetzt und im verschlossenen Kolben bei -25° (im Kühlschrank) oder $+25^{\circ}$ intensiv magnetisch gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit läßt man absitzen, filtriert und destilliert nach Abziehen des Lösungsmittels (Tab. 6). **14** ist *nicht* unzersetzt destillierbar und hinterbleibt in fast reiner Form beim Entfernen des Lösungsmittels unterhalb von 0° . **17** hinterbleibt zunächst als LiBr-Addukt, das bei 200° i. Vak. zum reinen Ylid pyrolysiert werden kann. Butyllithium wurde als Hexanlösung zugegeben, deren Gehalt auf lösungsmittelfreie Substanz umgerechnet wurde. Bei den Ansätzen für **13–15** sind die Geräte auf -25° vorzukühlen.

NMR-Spektrum des Ylids 11 (in Benzol): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$ -34 Hz (d, 9H), $J(\text{HCP})$ 12.5 Hz; $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}}$ $+13$ (d, 3H), $J(\text{HCSiH})$ 3.7; δ_{SiH} (m, 1H); $\delta_{\text{C}_4\text{H}_9}$ -73 bis -12 (m, 9H); δ_{CHP} $+65$ (dd, 1H), $J(\text{HCP})$ 7, $J(\text{HCSiH})$ 5.8.

[184/70]