

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Malisch

Umsilylierung — ein Weg zu siliciumfunktionellen Phosphor-Yliden¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. September 1970)

Die Reaktionen von einfach und doppelt silylierten Phosphor-Yliden mit polyfunktionellen Halogensilanen führten unter Umsilylierung zu neuen Yliden, deren carbanionständige Siliciumatome reaktionsfähige Gruppen tragen. Dieses Verfahren ist einfach, variationsfähig und liefert hohe Ausbeuten. Die beim Einsatz von gemischt-substituierten Halogensilanen auftretenden Komplikationen lassen sich als Folge von Disproportionierungsgleichgewichten deuten und entsprechend steuern. Die Eigenschaften der Produkte und ihre ¹H-NMR-Spektren werden beschrieben und der Reaktionsmechanismus kurz diskutiert.

Trans-silylation — a Pathway to Functional Silylated Ylides¹⁾

Mono and bis-silylated phosphorus ylides and polyfunctional halosilanes undergo trans-silylation reactions, leading to ylidic species with reactive silyl substituents attached to the carbanionic center. This process is facile, versatile, and affords high yields of products. Difficulties arising with mixed-substituted halosilane components can be explained in terms of disproportionation equilibria and henceforth kept under control. The properties of the products as well as their ¹H-n.m.r. spectra are described, and the trans-silylation mechanism is briefly discussed.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Methoden zur Einführung von Silylgruppen in Ylide des Phosphors²⁾, Arsens^{3,4)} und Schwefels^{3,5)} entwickelt worden. Diesen Verfahren kommt deshalb Bedeutung zu, weil silylierte Ylide geeignete Ausgangsmaterialien zur Darstellung anderer — entsilylierter — ylidischer Species sind⁶⁾. Hierbei macht man sich — wie auf vielen anderen Gebieten der Chemie — das geradezu ideale Verhalten des Silylrestes als Schutz- und Abgangsgruppe zu nutze²⁻⁶⁾.

Nicht jeder Typ von silylierten Yliden läßt sich jedoch mit den bisher bekannten Verfahren darstellen, da entweder die dafür benötigten Ausgangsmaterialien schwer zugänglich oder weil eine Reihe von Nebenreaktionen zu befürchten sind. Dies trifft in besonderem Maße zu für Silyl-Ylide mit funktionellen Gruppen an den Siliciumatomen, die für weitere Synthesen höchst willkommen wären⁷⁾.

Die Einführung von Halogen- oder Halogenalkyl-Substituenten ist in diesem Zusammenhang eine vordringliche Aufgabe, da diese Liganden, abgesehen von ihrer

¹⁾ Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide, XIII. Mitteil.; XII. Mitteil.: H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3448 (1970).

²⁾ H. Schmidbaur in Advances in Organometallic Chemistry, (F. G. A. Stone und R. West Herausgeber) Vol. X, Academic Press, New York 1970/71, im Druck.

³⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. 7, 168 (1968).

⁵⁾ H. Schmidbaur, G. Kammel und W. Kapp, unveröffentl. Versuche 1968–1970.

⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595, 3545 und 3556 (1968).

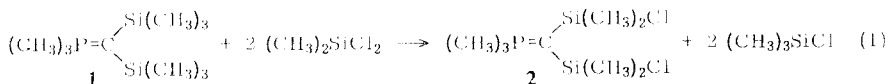
⁷⁾ Vgl. die vorläufige Mitteil.: H. Schmidbaur und W. Malisch, Angew. Chem. 82, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 77 (1970).

Reaktivität, auch gleichzeitig eine Stabilisierung der Ylid-Funktion über ihren induktiven Effekt mit sich bringen sollten. Solche Ylide sind jetzt nach einem neuen Verfahren sehr leicht erhältlich, das sich den Austausch von Trimethylsilylgruppen gegen die verschiedenartigsten funktionellen Silylgruppen im Sinne einer „Umsilylierung“ zu nutze macht. Dieser Prozeß hat viele Parallelen in der Organosiliciumchemie⁸⁾, ist jedoch bei Yliden noch nicht angewendet worden.

Ausgangsmaterialien, Reaktionsbedingungen und Produktverteilung

Zur Umsilylierung bedient man sich mit Vorteil in erster Linie der *doppelt* silylierten Ylide vom Typ $R_3P=C[Si(CH_3)_2]_2$, deren Silylgruppen einzeln oder gemeinsam durch neue funktionelle Silylreste ersetzt werden können. Das hier ausschließlich verwendete Grundglied der Reihe ($R = CH_3$) ist nach früher beschriebenen Methoden ohne größere Schwierigkeiten zugänglich^{2,3,9)}. Homologe sind bekannt⁹⁻¹¹⁾.

Dieses Trimethyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran (**1**) reagiert schon bei Raumtemperatur und in Abwesenheit eines Lösungsmittels zügig und vollständig mit der doppelt-molaren oder überschüssigen Menge an Dimethyldichlorsilan unter Abspaltung von zwei Mol Trimethylchlorsilan zu Trimethyl-(bis-dimethylchlorsilyl-methylen)-phosphoran (**2**):



Tab. 1. Umsilylierung von Trimethyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran (**1**) mit Halogensilanen



Reaktionspartner	Produkt	Nr.
$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2Cl]_2$	2*
CH_3SiCl_3	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)Cl_2]_2$	3*
$SiCl_4$	$(CH_3)_3P=C[SiCl_3]_2$	4*
$(CH_3)_2SiBr_2$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2Br]_2$	5*
$SiBr_4$	$(CH_3)_3P=C[SiBr_3]_2$	6*
$(CH_3)(ClCH_2)SiCl_2$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_2Cl)(CH_3)Cl]_2$	7*
$ClCH_2SiCl_3$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_2Cl)Cl_2]_2$	8*
$SiCl_4$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_3SiCl_3]$	9
$SiBr_4$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_3SiBr_3]$	10
CH_3SiHCl_2	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_3SiH(CH_3)Cl]$	11*
	$(CH_3)_3P=C[SiH(CH_3)Cl]SiCH_3Cl_2$	12*
	$(CH_3)_3P=C[SiH(CH_3)Cl]_2$	13*
$HSiCl_3$	$(CH_3)_3P=C[SiHCl_2]_2$	14
	$(CH_3)_3P=C[SiHCl_2]SiCl_3$	15
$(CH_3)_2SiFCl$	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2F]_2$	16
	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2F]Si(CH_3)_2Cl$	17
	$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2Cl]_2$	2*

Die mit * bezeichneten Verbindungen wurden isoliert und ihre Identität analytisch und spektroskopisch gesichert. Die übrigen Substanzen sind in den Reaktionsgemischen nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden. **9** und **10** lagen danach in über 90proz. Reinheit vor.

⁸⁾ C. Eaborn und R. W. Bott in Organometallic Compounds of the Groups IV Elements (A. G. MacDiarmid, Herausg.), Vol. I, Part I, SS. 350 ff., Marcel Dekker, New York 1968.

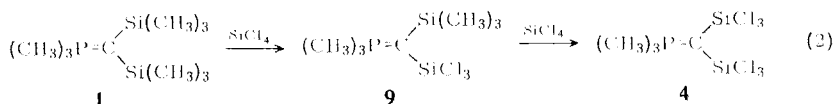
⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

¹¹⁾ D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4156 (1965).

Ein solcher Reaktionsverlauf ist typisch und wird bei einer ganzen Reihe von Umsetzungen mit verschiedenen Halogensilanen beobachtet (Tab. 1).

Vorstufen dieser Reaktionen sind erwartungsgemäß die nur einfach umsilylierten Species, deren ylidisches Zentrum noch eine Trimethylsilylgruppe trägt. Derartige Vorprodukte sind in der Regel zwar nicht isolierbar, jedoch spektroskopisch einfach nachzuweisen. Mit SiCl_4 und SiBr_4 gelingt dies noch relativ leicht, wenn mit äquimolaren Mengen und unter schonenden Bedingungen gearbeitet wird (**9** und **10** in Tab. 1):

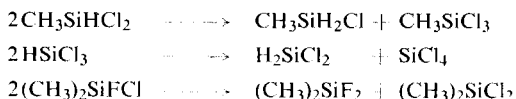


Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsilylierungen ist abhängig von der Natur der Liganden in den Halogensilanen, nimmt aber mit steigender Zahl der Halogen- oder Halogenalkylsubstituenten nicht systematisch zu. Die Daten der Tab. 2 geben eine Vorstellung von der relativen Reaktivität der Komponenten. Diese Werte entstammen standardisierten NMR-Experimenten. Wie ersichtlich, genügt bei der Umsetzung mit SiCl_4 eine einstündige Reaktionsdauer bei 25° für eine vollständige Umsetzung nach Gl. (2). **9** erscheint in den Spektren der Reaktionsmischung sofort nach der Vereinigung der Komponenten, um dann nach und nach wieder zu verschwinden.

Tab. 2. Reaktionszeiten und Umsätze bei der Umsilylierung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 und SiCl_4 . (Halogensilan : Ylid = 3 : 1; 25° , kein Lösungsmittel)

Zeit [Min.] →	20	38	75	100
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0%	6%	27%	40%
CH_3SiCl_3	0%	0%	16%	23%
SiCl_4	25%	40%	100%	100%

Komplikationen treten bei Umsilylierungsreaktionen dann auf, wenn an den Siliciumatomen der Komponenten zwei oder mehrere austauschfähige Liganden vorhanden sind. In solchen Fällen enthält das Produkt nicht nur die ursprünglich erwartete Ligandenkombination, sondern auch die durch Disproportionierung entstandenen Strukturen. Beispiele hierfür sind die Umsetzungen mit den Hydridhalogeniden $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und HSiCl_3 sowie mit dem gemischten Halogensilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$ (Tab. 1). Die erhaltenen Produkte erklären sich aus den in Gegenwart der stark basischen Ylide ablaufenden „Scramblingreaktionen“:

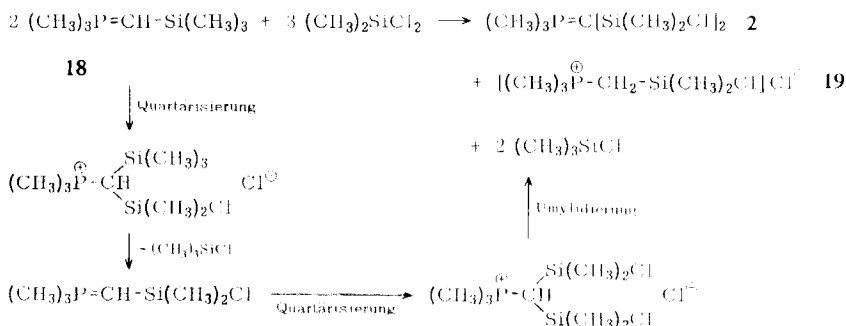


Die so gebildeten neuen Halogensilane besitzen gegenüber dem Ylid verschiedene Reaktivität und konkurrieren um die ylidische Komponente mit unterschiedlichem Erfolg. Bei überschüssigem Halogensilan reichert sich dann das weniger reaktive

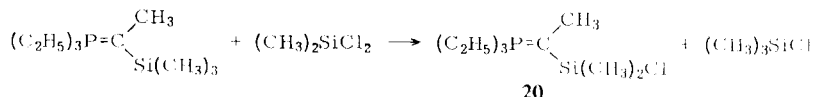
Disproportionierungsprodukt im Reaktionsgemisch an. In den obigen Fällen sind dies $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$, H_2SiCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. Letzten Endes treten somit u.a. Ylid-Produkte auf, wie sie auch direkt aus Reaktionen mit CH_3SiCl_3 , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ erhalten werden.

Man kann in der Tat experimentell zeigen, daß die „schwächeren Acceptoren“ $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ aus ihren Yliden verdrängbar sind, indem man durch Zusatz von CH_3SiCl_3 erstere wieder in Freiheit setzt. **11**, **12** und **13** gehen dann einheitlich in **3** über (NMR). Daraus erklärt sich, daß mit überschüssigem $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (das mit CH_3SiCl_3 im Gleichgewicht liegt, wenn die Basenstärke des Ylids ausreichend stark katalytisch wirkt) auch die Produkte der Umsilylierung mit letzterem entstehen.

Die Umsilylierung von monosilylierten Yliden des Typs Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (**18**), verläuft zwar ebenfalls einheitlich, führt aber sofort zu den doppelt-silylierten Produkten, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ z.B. wieder zu **2**. Hier schließt sich wegen der noch verhältnismäßig hohen Basizität des primär gebildeten Ylids an die erste Stufe unmittelbar eine Quartärisierung und Umylidierung an, die als Nebenprodukt das neue Phosphoniumsalz **19** liefert:



Wird die zweite Umylidierung durch den Austausch des an die Ylidfunktion gebundenen Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe unterbunden, so entfallen diese Komplikationen und es entsteht das gewünschte einfach umsilylierte Produkt **20**:



Eigenschaften, Spektren und Struktur der Produkte

Die durch Umsilylierung erstmals erhaltenen siliciumfunktionellen Phosphor-Ylide sind in Tab. I zusammengestellt. Ihre physikalischen Konstanten enthält, zusammen mit den analytischen Ergebnissen, Tab. 3 (S. 156). Die Substanzen stellen durchweg stark hydrolyse- und oxydationsempfindliche Stoffe dar, die sich bei Luftzutritt rasch zersetzen. Sie sind in inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Chloroform und Diäthyläther als Monomere löslich, reagieren aber

heftig mit Alkoholen, Aceton, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaktivität gegen letztere läßt mit zunehmender Halogensubstitution am Silicium (**2** → **4**) nach.

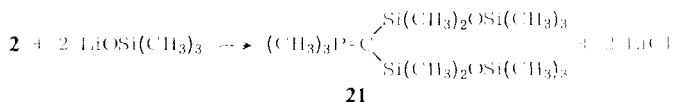
Die Nucleophilie der Ylidfunktion gegenüber Haloalkylgruppen in **7** ist noch so stark ausgeprägt, daß bei höheren Temperaturen (z. B. dem Versuch einer Destillation) eine Quartärsalzbildung eintreten kann, die zur totalen Verfestigung des vorher flüssigen Materials führt. Dieser Prozeß ist irreversibel.

Erstaunlicherweise bleiben aber die *Halogensilyl*-Funktionen von den molekül-eigenen Ylidfunktionen unangetastet. Die Basizität des carbanionischen Zentrums ist durch die induktive Wirkung der Halogensilan-Einheiten offenbar stark herabgedrückt, während gleichzeitig die Acceptorstärke der letzteren durch eine Verschiebung der Elektronendichte zu den Siliciumatomen hin gemindert wird. Es ist gleichgültig, ob hierfür primär Veränderungen im $(p_C \rightarrow d_{Si})\pi$ -System oder im σ -Gerüst verantwortlich gemacht werden.

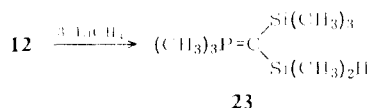
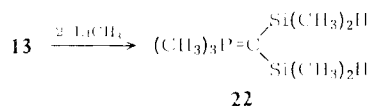
Die Struktur der Verbindungen wird durch die 1H -NMR-Spektren gesichert. Dazu kommen einige Hinweise aus IR-Banden, die für Struktureinheiten wie $P(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_n$ usw. charakteristisch sind. Auf letztere wird hier nicht näher eingegangen.

Zusammengenommen geben die experimentellen Daten auch hier keinen Anlaß mehr¹⁰ zu Zweifeln an der inzwischen für Ylide als typisch erkannten Molekülgeometrie, die gekennzeichnet ist durch eine quasi-tetraedrische Onium- und eine trigonal-planare Ylid-Gruppierung^{2,6,9,12}. Diese Anordnung ist optimal für eine bindende Wechselwirkung des p_z -Orbitals des ylidischen Kohlenstoffatoms mit den Orbitalen der Partner Phosphor und Silicium.

An den Halogensilyl-Gruppen der Verbindungen können Substitutionsreaktionen vorgenommen werden. Ein typisches Beispiel ist die Umsetzung von **2** mit Lithiumtrimethylsilanolat, die zu Trimethyl-[bis-(dimethyl-trimethylsiloxy-silyl)-methyl]-phosphoran (**21**) führt.



In ähnlicher Weise entstehen aus **13** und **12** mit 2 bzw. 3 Äquivalenten Methyl-lithium die neuen Ylide **22** und **23**:

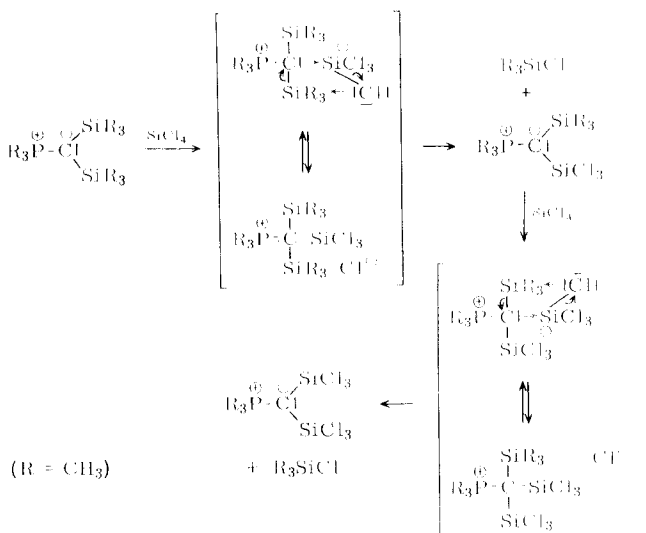


Über weitere Reaktionen wird an anderer Stelle berichtet werden. Die Synthese cyclischer Verbindungen auf dieser Basis wurde bereits erwähnt⁷).

¹² R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3929 (1970).

Zum Reaktionsmechanismus

Für den Mechanismus der Umsilylierungsreaktion wird in Analogie zu entsprechenden Reaktionen von Siloxanen und Silazanen mit Lewis-Säuren der folgende Reaktionsverlauf angenommen: Der nucleophile Angriff des ylidischen Carbanions auf das Siliciumatom des Halogensilans führt zur Bildung eines Phosphoniumsalzes, dessen anionische Halogenkomponente ihrerseits unmittelbar einen nucleophilen Angriff auf das zu ersetzende Siliciumatom starten kann. Unter Eliminierung des Trimethylhalogensilans entsteht die ylidische Zwischenstufe, die bei Wiederholung des Vorgangs das Endprodukt liefert. Dies sei am Beispiel der Umsetzung mit SiCl_4 formuliert:



Speziell die Formulierung eines Ablaufs über einen Vierzentrenprozeß ist nicht neu und erscheint bei vielen Substitutionsreaktionen am Silicium als besonders attraktiv¹³⁾. Sie kommt den aus den beobachteten niedrigen Aktivierungsenergien zu stellenden Forderungen besonders weit entgegen. Für seine Annahme bestehen aber keine zwingenden Gründe. Obwohl in keinem Fall das Auftreten nennenswerter Mengen Phosphoniumsalz festgestellt wurde, ist eine Dissoziation der Zwischenstufe nicht ausgeschlossen.

Wir danken den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

¹³⁾ L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw Hill Book Co., Inc., New York 1965.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Schutzgas, wahlweise Stickstoff oder Argon, ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorhanden. Die C,H-Analysen wurden von Frau B. Ullrich im Mikrolaboratorium des Instituts ausgeführt; Halogen wurde nach Volhard im Hydrolysat der Verbindungen bestimmt. Für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen diente eine geschlossene Apparatur nach Beckmann. Für NMR-Spektren stand ein Gerät Varian A 60 zur Verfügung. Alle NMR-Daten sind in Hz angegeben (bei 60 MHz); negative Vorzeichen der chemischen Verschiebung bedeuten niedrigere Feldstärken bezogen auf den externen Standard TMS; alle Messungen bei 30–35°.

Umsilylierungsexperimente

Die Umsetzungen von *Trimethyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran* (**1**) mit den *Halogensilanen* wurden im wesentlichen alle nach dem gleichen Schema vorgenommen. Zusammen mit den Details der Tab. 4 gilt folgende Vorschrift: Eine genau abgemessene Menge **1** wird in einem kleinen Kolben magnetisch stark gerührt und nach und nach aus einer Spritze oder einem Tropftrichter mit der berechneten Menge *Halogensilan* (äquimolar, doppeltmolar oder überschüssig) versetzt. Bei den Reaktionen mit $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ist eine Kühlung des Reaktionsgefäßes nötig, um die Disproportionierung zurückzuhalten. In allen anderen Fällen wird bei Raumtemperatur verfahren oder sogar erwärmt ($(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ und SiBr_4). Nach Beendigung der Umsetzung wird noch einige Zeit weitergerührt, schließlich werden flüchtige Anteile (vor allem gebildetes Trimethylhalogensilan und überschüssiges Umsilylierungsmittel) i. Vak. abgezogen. Das verbleibende Material wird zur Abtrennung evtl. vorhandener Quartärisierungsprodukte (z. B. aus einem möglichen Halogenwasserstoff-

Tab. 3. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Molekulargewichte und Analysen der neuen Silyl-Ylide^{a)}

Nr.	Formel	Schmp.	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.) ber./gef.	Analyse		
					(oben Ber., C	unten Ber., H	Gef.) Hal
2	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	30–31°	80–81°/0,1	$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{PSi}_2$ 275,3/270	34,90 35,30	7,69 7,81	25,76 25,42
3	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiCH}_2\text{Cl}_2]_2$	47–48°	90–92°/0,1	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{PSi}_2$ 316,2/322	22,79 23,15	4,78 5,80	44,86 44,50
4	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiCl}_3]_2$	122°	113°/0,1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_6\text{P}$ 357,0/343	13,46 13,55	2,54 3,46	59,59 58,60
5	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$	62°	125°/0,1	$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{PSi}_2$ 364,2/356	26,38 26,38	5,81 5,91	43,88 42,40
6	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiBr}_3]_2$	166°	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_6\text{PSi}_2$ 623,8/609	7,70 9,33	1,45 1,99	76,87 75,80
7	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$	–3 bis 0°	—	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{PSi}_2$ 344,2/360	27,91 29,00	5,56 5,61	20,60 ^{b)} 20,30
8	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]_2$	108°	120°/0,1	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{PSi}_2$ 385,1/372	18,71 17,55	3,40 3,87	36,83 ^{b)} 35,90
11	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$	11,5°	77°/0,1	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{ClPSi}_3$ 240,9/232	39,89 39,52	9,21 8,83	14,72 14,31
12	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}][\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$	1–2°	92°/0,1	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{PSi}_2$ 281,7/300	25,58 25,25	5,72 5,71	37,76 36,98
13	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$	—	88°/0,1	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{PSi}_2$ 247,3/238	29,14 28,98	6,93 7,38	28,68 28,32
20	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$	0–2°	88–90°/0,01	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClPSi}$ 238,8/248	50,3 49,2	10,13 9,73	14,85 14,45
21	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$	–6 bis –4°	75,5°/0,1	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PSi}_4$ 382,8/373	43,93 44,80	10,27 10,25	— —
22	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$	5 bis –4°	41–42°/0,01	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{PSi}_2$ 206,4/201	46,55 47,15	11,23 10,05	— —
23	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$	15 bis –14°	51°/0,01	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{PSi}_2$ 220,5/215	49,03 50,00	11,43 11,25	— —

a) Die hohe Empfindlichkeit der Substanzen führt zuweilen zu nicht ganz befriedigenden Analyseergebnissen.

b) Hydrolysierbares Halogen.

Tab. 4. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsilylierungsreaktionen von Trimethyl-(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran (**1**)

g	Ylid 1 mMol	Halogensilan (R = CH ₃)		Reaktions-		Nr.	Produkt		
		Formel	g	mMol	-dauer (Std.n.)		-temp. (°C)	g	%
2.5	10.7	R ₂ SiCl ₂	5.0	38.7	12	25	2	2.8	95
1.0	4.3	RSiCl ₃	1.8	12.0	14	25	3	1.15	85
4.8	20.6	SiCl ₄	7.0	41.2	3	25	4	7.3	99
3.5	14.9	R ₂ SiBr ₂	6.8	31.0	188	80	5	3.5	65
2.9	12.4	SiBr ₄	9.9	28.5	188	100	6	4.8	62
3.2	13.7	ClCH ₂ Si(R)Cl ₂	8.4	51.3	48	25	7	4.5	98
2.5	10.7	ClCH ₂ SiCl ₃	6.1	33.3	112	50	8	2.8	68
4.8	20.6	SiCl ₄	7.0	41.2	1 1/2	25	9 ^{a)}	—	—
2.9	12.4	SiBr ₄	9.9	28.5	90	100	10 ^{a)}	—	—
4.2	17.8	RSiHCl ₂	2.0	17.8	0.5	0	11	3.8	88
2.4	10.2	RSiHCl ₂	6.5	56.5	0.3	25	12 ^{b)}	2.8	96
4.2	17.8	RSiHCl ₂	4.1	35.6	3	—10	13	4.2	96
1.8	7.6	R ₂ SiFCl	2.4	21.0	12	25	2, 17, 18 ^{a)}	—	—
2.0 ^{c)}	9.1	R ₂ SiCl ₂	5.0	38.7	12	25	20	1.7	78
6.45 ^{d)}	50.0	R ₂ SiCl ₂	2.75	16.9	2	25	2	2.2	94

^{a)} Ausbeute nicht bestimmt, NMR-Nachweis.

^{b)} Bei dieser Reaktion tritt als Nebenprodukt RSiH₂Cl auf (NMR).

^{c)} (C₂H₅)₂P=C(CH₃)Si(CH₃)₃.

^{d)} (CH₃)₃P—CH—Si(CH₃)₃. Vorschrift s.u.

gehalt der Halogensilane) in Benzol aufgenommen und nach Filtrieren wieder i. Vak. von diesem befreit. Endgültige Reinigung erfolgt, soweit möglich, durch Destillation bzw. Sublimation (Tab. 1) oder durch Umkristallisation aus Chloroform.

Die Reaktionen mit Silicochloroform wurden nur als NMR-Rohr-Experimente durchgeführt. Präparative Ansätze in kleinen Mengen scheiterten an Trennproblemen. Auch die Versuche zur Bestimmung relativer Reaktionsgeschwindigkeiten waren NMR-Untersuchungen. Die prozentualen Umsätze sind dem Integral der Spektren entnommen.

Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran und Dimethyldichlorsilan: Zu überschüssigem (CH₃)₂SiCl₂ (6.45 g = 50 mMol) in 50 cm Äther werden unter Rühren im Verlaufe von 2 Std. 2.75 g (CH₃)₃P=CH—Si(CH₃)₃ (**18**) (16.9 mMol) gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Filtrieren und Waschen mit Äther 1.65 g *Trimethyl-dimethylchlorsilylmethyl-phosphoniumchlorid* (**19**) (89%).



¹H-NMR (CHCl₃): δCH₃P — 79 Hz (d, 9H), J(HCP) 14.5 Hz

δCH₂P — 163 (d, 2H), J(HCP) 19.5

δCH₃Si — 47 (s, 6H)

Das Filtrat liefert nach Destillation i. Vak. 2.2 g *Trimethyl-(bis-dimethylchlorsilylmethylen)-phosphoran* (**2**) (94%, bez. auf Ausgangs-Ylid); Eigenschaften siehe Tab. 3. Im abgezogenen Lösungsmittel findet sich (CH₃)₃SiCl (NMR).

Trimethyl-bis-(dimethyl-trimethylsiloxy-silyl)-methylen]-phosphoran (**21**): 1.1 g **2** (4 mMol) werden in 20 cm Äther unter Rühren mit 8 cm einer Äther-Lösung von *Lithium-trimethylsilanolat* versetzt, deren Gehalt vorher titrimetrisch ermittelt wurde (8 mMol). Nach 12stdg. Rühren der Reaktionsmischung und Filtrieren vom gebildeten LiCl werden aus dem Filtrat durch Destillation 1.4 g **21** (92%) erhalten (Tab. 3).

Trimethyl-(bis-dimethylsilyl-methylen)-phosphoran (22): 2.9 g *Trimethyl-(bis-methylchlor-silyl-methylen)-phosphoran (13)* (11.7 mMol) werden in 30 ccm Äther mit 16 ccm einer ätherischen $LiCH_3$ -Lösung (23.4 mMol) versetzt. Nach 12stdg. Rühren und Filtrieren vom gebildeten $LiCl$ liefert die frakt. Destillation des Filtrats 1.8 g **22** (75%), Sdp_{0.01} 41–42° (Tab. 3).

Trimethyl-(dimethylsilyl-trimethylsilyl-methylen)-phosphoran (23) entsteht analog **22** aus 2.5 g **12** (8.9 mMol) und 26.6 mMol $LiCH_3$ in 35 ccm Äther. Ausb. 1.5 g **23** (79%), Sdp_{0.01} 51° (Tab. 3).

¹H-NMR-Spektren

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2Cl]_2$, **2** (Benzol):

δCH_3P	–37 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.5 Hz
δCH_3Si	–3.5 Hz (s, 12H)		

$(CH_3)_3P=C[SiCH_3Cl]_2$, **3** (Benzol):

δCH_3P	–38 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.8 Hz
δCH_3Si	–19 Hz (s, 6H)		

$(CH_3)_3P=C[SiCl_3]_2$, **4** (Benzol):

δCH_3P	–45.2 Hz (d)	$J(HCP)$	12.8 Hz
----------------	--------------	----------	---------

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_2Br]_2$, **5** ($CHCl_3$):

δCH_3P	–110 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.3 Hz
δCH_3Si	–50 Hz (s, 12H)		

$(CH_3)_3P=C[SiBr_3]_2$, **6** ($CHCl_3$):

δCH_3P	–130 Hz (d)	$J(HCP)$	12.8 Hz
----------------	-------------	----------	---------

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_2Cl)(CH_3Cl)]_2$, **7** (Benzol):

δCH_3P	–46.5 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.8 Hz
δCH_3Si	–15.5 Hz (s, 6H)		
δCH_2Si	–150 Hz (s, 4H)		

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_2Cl)Cl]_2$, **8** ($CHCl_3$):

δCH_3P	–121 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	13 Hz
δCH_2Si	–202 Hz (s, 4H)		

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_3]SiCl_3$, **9** (in $(CH_3)_3SiCl$):

δCH_3P	–99.5 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.2 Hz
δCH_3Si	–13.8 Hz (s, 9H)		

$(CH_3)_3P=C[Si(CH_3)_3]SiH(CH_3)Cl$, **11** (Benzol):

δCH_3P	–29 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.2 Hz
$\delta(CH_3)_3Si$	–14.2 Hz (s, 9H)		
δCH_3Si	–10.2 Hz (d, 3H)	$J(HCSiH)$	3.2 Hz
δHSi	–295.5 Hz (dq, 1H)	$J(HSiCP)$	14.9 Hz

$(CH_3)_3P=C[SiH(CH_3)Cl]SiCH_3Cl_2$, **12** (Benzol):

δCH_3P	–54.5 Hz (d, 9H)	$J(HCP)$	12.6 Hz
δCH_3SiCl_2	–34.4 Hz (s, 3H)		
δCH_3SiCl	–14.5 Hz (d, 3H)	$J(HCSiH)$	3.5 Hz
δHSi	–290.5 Hz (dq, 1H)	$J(HSiCP)$	16.6 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$, **13** (ohne Lösungsmittel):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−102 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.8 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	−36 Hz (d, 6H)	$J(\text{HCSiH})$	3.2 Hz
δHSi	−350.5 Hz (dq, 2H)	$J(\text{HSiCP})$	13.8 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiHCl}_2]_2$, **14** (im Gemisch mit **15** in Benzol):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−88 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.2 Hz
δHSiCl_2	−352 Hz (d, 2H)	$J(\text{HSiCP})$	18.6 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiHCl}_2]\text{SiCl}_3$, **15** (im Gemisch mit **14** in Benzol):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−86 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.1 Hz
δHSiCl_2	−340 Hz (d, 1H)	$J(\text{HSiCP})$	18.7 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}]_2$, **16** (mit **18**, ohne Lösungsmittel):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−95.5 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.5 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	−11 Hz (d, 12H)	$J(\text{HCSiF})$	7.2 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}]\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, **17** (mit **17**, ohne Lösungsmittel):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−91 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.5 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{SiF}$	−8 Hz (d, 6H)	$J(\text{HCSiF})$	7.2 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{SiCl}$	−24 Hz (s, 6H)		

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$, **20** (Benzol):

$\delta\text{CH}_3-\text{CH}_2$	−36 Hz (dt, 9H)	$J(\text{HCCP})$	16.2 Hz
		$J(\text{HCCH})$	7.5 Hz
$\delta\text{CH}_3-\text{CH}_2$	−60.5 Hz (dq, 6H)	$J(\text{HCP})$	11.0 Hz
$\delta\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	−77 Hz (d, 3H)	$J(\text{HCCP})$	17.8 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	−13.2 Hz (s, 6H)		

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$, **21** (Benzol):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−47.3 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.2 Hz
$\delta(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	+88 Hz (d, 12H)	$J(\text{HCSiCP})$	0.42 Hz
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	+16.2 Hz (s, 18H)		

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$, **22** (Benzol):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−29 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.5 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	+11.2 Hz (d, 6H)	$J(\text{HCSiH})$	3.7 Hz
δHSi	−249 Hz (dsept, 2 H)	$J(\text{HSiCP})$	13 Hz

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, **23** (ohne Lösungsmittel):

$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−77 Hz (d, 9H)	$J(\text{HCP})$	12.2 Hz
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	+4.7 Hz (s, 9H)		
$\delta(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	+3 Hz (d, 6H)	$J(\text{HCSiH})$	3.8 Hz
δHSi	−254.5 Hz (dsept, 1H)	$J(\text{HSiCP})$	15.9 Hz