

Die Reaktionen von Phosphor-yliden mit Silacyclobutanen, I¹⁾

Ringöffnung über eine Pentaalkylphosphoran-Zwischenstufe

Hubert Schmidbaur* und Walter Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
und Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 25. Februar 1975

1,1,3,3-Tetramethyl- und 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan reagieren mit Trialkylalkylydenphosphoranen unter Ringöffnung zu den silylierten Yliden **1a–c**, **2a–c** und **3a** mit dem Grundgerüst I. Bei diesen auch unter milden Bedingungen meist rasch und einheitlich verlaufenden Reaktionen wird vermutlich eine cyclische Pentaalkylphosphoran-Zwischenstufe durchlaufen (**B₁**, **B₂**, **B₃**), die aber nicht nachweisbar ist. Die Bildung der durch die Spaltung von 1,1-Dimethyl-1-monosilacyclobutan erhaltenen Produkte **4b** und **5a** mit dem Gerüst II ist jedoch ohne eine solche Zwischenstufe (**B₄**) nicht mehr erklärlich.



The Reactions of Phosphorus Ylides with Silacyclobutanes, I¹⁾

Ring Opening via a Pentaalkylphosphorane Intermediate

Silylated Ylides **1a–c**, **2a–c**, and **3a** containing the skeleton I are obtained in the ring-opening reaction of 1,1,3,3-tetramethyl- and 1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutanes with trialkylalkylydenephosphoranes. For these reactions, most of which are rapid and uniform even under mild conditions, a cyclic pentaalkylphosphorane intermediate (**B₁**, **B₂**, **B₃**), can be assumed, though no direct proof is available as yet. The formation of products **4b** and **5a** containing the skeleton II from the cleavage of 1,1-dimethyl-monosilacyclobutane can only be explained, however, via such an intermediate (**B₄**).

Mono- und Disilacyclobutane²⁾ sind kleine, gespannte Ringsysteme, die durch stark nucleophile Reagenzien leicht gespalten werden können. In zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre wurde nachgewiesen, daß auch die carbanionischen Zentren einfacher Phosphor-ylide^{3–6)} zu den stärksten Nucleophilen gehören, und es bestand daher Grund zu der Annahme, daß auch sie zur Ringöffnung von Silacyclobutanen befähigt sein sollten.

¹⁾ Die Organosilicium-Chemie der Phosphor-ylide, 21; 20. Mitteil.: H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, Chem. Ber. 108, 2649 (1975).

²⁾ R. Damrauer, J. Organomet. Chem. Rev. A 8, 67 (1972).

³⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience, New York 1972.

⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973), dort weitere Literatur.

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 und 3556 (1968).

⁶⁾ H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res. 8, 62 (1975).

Derartige Ringöffnungsreaktionen sind in mehrfacher Hinsicht von Interesse, da sie 1. einen neuen Zugang zu silylierten Yliden⁶⁾ eröffnen würden, 2. die Abstufung der Reaktivität unterschiedlich substituierter Ylide erkennen lassen sollten und 3. möglicherweise über Zwischenstufen mit fünffach alkylsubstituierten Phosphoratomen verlaufen könnten.

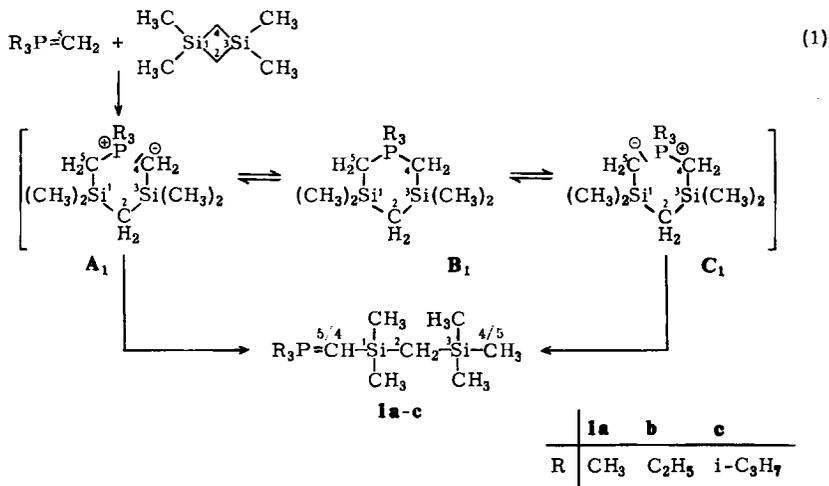
Der zuletzt genannte Punkt war deshalb besonders wichtig, weil bis heute mit Ausnahme der von Katz et al.⁷⁾ synthetisierten Phosphorderivate des Cubans („Homocubylphosphorane“) keine Pentaalkylphosphorane erhalten worden sind.

Mittlerweile gelang jedoch die Darstellung des Pentamethylarsens⁸⁾, das sich als überraschend stabile Verbindung erwies. Dadurch erhält die Suche nach PR₅-Verbindungen neuen Anreiz.

Die hier und in zwei folgenden Arbeiten beschriebenen Untersuchungen wurden begonnen mit den Reaktionen am 1,3-Disilacyclobutan-System, da in dessen viergliedrigem Ring alle vier Bindungen gleichwertig sind. Eine vollständige Methylierung der Siliciumatome war geeignet, Nebenreaktionen zu verhindern. Erst dann wurden auch Monosilacyclobutane und Substrate mit Si-H- und Si-Halogen-Funktion in das Programm einbezogen. Es wurden in allen Fällen unterschiedliche, und anfänglich sehr verwirrende Reaktionsverläufe festgestellt, deren Aufklärung erhebliche Schwierigkeiten bereitete.

I. Die Ringöffnung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan

Trimethyl- und Triäthyl-methylenphosphoran⁵⁾ reagieren schon unterhalb Raumtemperatur rasch, vollständig und schwach exotherm mit dem Tetramethyldisilacyclobutan unter Bildung silylierter Ylide (**1a**, **b**). Vermutlich auf Grund sterischer Effekte verläuft die Umsetzung mit dem Triisopropyl-ylid zwar wesentlich langsamer, aber prinzipiell in gleicher Weise ab (**1c**).



⁷⁾ T. J. Katz und E. W. Turnblom, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6701 (1970); **93**, 4065 (1971); **95**, 4292 (1973).

⁸⁾ K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **106**, 3645 (1973).

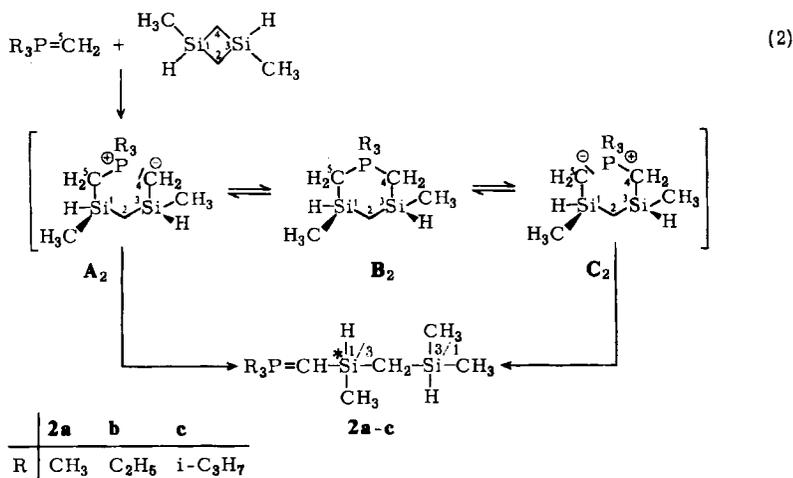
Die Struktur der in hohen Ausbeuten erhaltenen Produkte war durch analytische und spektroskopische Daten zweifelsfrei beweisbar.

Zur Deutung des *Mechanismus* der Ringöffnung kann zunächst ein Reaktionsverlauf nach dem angegebenen Schema angenommen werden. Bei Verwendung nicht speziell markierter Ausgangsmaterialien ist jedoch hier nicht entscheidbar, ob ausgehend von A_1 die skizzierte Zwischenstufe B_1 mit pentakoordiniertem Phosphoratom tatsächlich durchlaufen und damit die zweite dipolare Form C_1 erreicht wird. Es ist aber festzuhalten, daß bei Existenz des Gleichgewichts $A_1 \rightleftharpoons B_1 \rightleftharpoons C_1$ das ylidische C-Atom in **1** sowohl aus dem Silacyclobutanring (C-4) als auch aus dem Ausgangsyldid (C-5) stammen müßte, im Idealfall sogar zu je etwa 50%. Wegen der Symmetrie des postulierten Zwischenprodukts B_1 sollte dieses sich nämlich statistisch nach beiden Seiten öffnen, also zu A_1 bzw. C_1 . Der letzte Schritt zu **1a-c** ist als einfache Protonenverschiebung zu verstehen, wie sie bei silylierten Yliden an zahlreichen Beispielen nachgewiesen wurde^{9, 10}. Triebkraft der Reaktion ist hier wieder die Stabilisierung der Carbanionen durch Phosphor- und Siliciumatome.

Die schwächer nucleophilen bzw. stärker sterisch gehinderten Ylide $(C_6H_5)_3PCH_2$, $(C_2H_5)_3PCHCH_3$ und $(CH_3)_3PCHSi(CH_3)_3$ sind nicht mehr zur Spaltung des Tetramethyldisilacyclobutans befähigt.

II. Die Ringöffnung von 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan

Um die sterischen Schwierigkeiten zu verringern, wurden auch analoge Versuche mit dem ebenfalls symmetrischen 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse entsprachen den beim Tetramethyldisilacyclobutan gefundenen Verhältnissen:

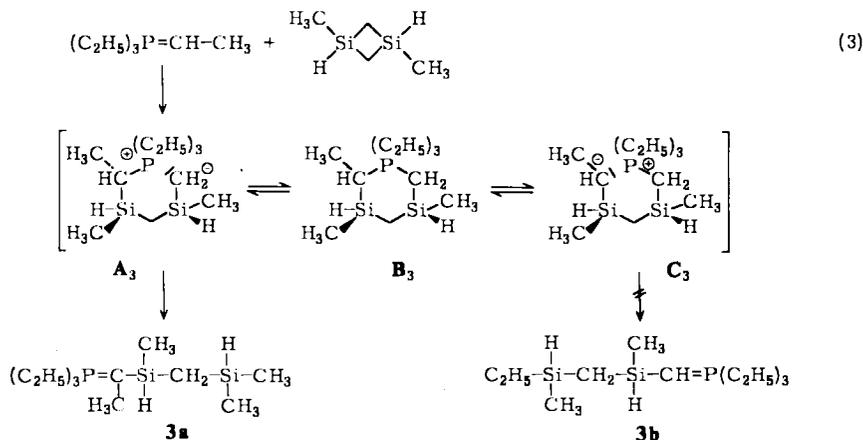


⁹ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969); **103**, 3007 und 3448 (1970).

¹⁰ H. Schmidbaur und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 3173 (1972).

Wieder läßt aber die Konstitution der Produkte **2a–c** wegen der Symmetrie der möglichen Zwischenstufe **B₂** keine Entscheidung über die Gültigkeit des Mechanismus zu. Die relative Anordnung der beiden Methylgruppen am Disilacyclobutan ist hierbei ohne Belang. Siliciumatom Si-1/3 stellt aber im Produkt ein Chiralitätszentrum dar, woraus sich prinzipiell Isomeriemöglichkeiten ergeben. Sie fanden vorläufig keine Berücksichtigung.

Das Dimethyldisilacyclobutan reagierte deutlich leichter als die Tetramethylverbindung, was sich interessanterweise u. a. auch in einer glatten Umsetzung mit Triäthyläthylidenphosphoran äußerte. Sie nimmt folgenden Verlauf:



Demnach entsteht ausschließlich **3a**. Dafür können zwei Gründe diskutiert werden: 1. Aus **A₃** werden weder **B₃** noch **C₃** gebildet, so daß eine Reaktion zu **3b** unmöglich wird. 2. **B₃** und **C₃** liegen zwar mit **A₃** im Gleichgewicht vor, aber das Zwitterion **C₃** ist gegenüber **A₃** so stark benachteiligt, daß nur **3a** eine ausreichende Bildungschance hat.

Die letztere Deutung erscheint wahrscheinlicher, da das Carbanion in **A₃** in der Tat viel stabiler sein sollte als das methylsubstituierte Carbanion in **C₃**^{5, 6, 9, 10}, und **B₃** sich somit immer bevorzugt zu **A₃** öffnen wird. Daß überhaupt Zwischenstufen vom Typ **B** gebildet werden, geht schließlich aus den folgenden Versuchen mit Monosilacyclobutanen klar hervor.

III. Die Ringöffnung von 1,1-Dimethylsilacyclobutan

$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ reagieren auch mit dem Dimethylmonosilacyclobutan schon unter milden Bedingungen. Es entstehen hier aber erstmals Produkte, deren Bildung ohne die Annahme einer Übergangsstufe vom Typ **B** nicht mehr erklärbar ist.

Die Reaktionen mit den beiden Phosphoranen müssen getrennt betrachtet werden, da die Endprodukte durch verschieden gelagerte Prototropiegleichgewichte unterschiedliche Strukturmerkmale haben.

4b ist alleiniges Produkt dieser quantitativen Umsetzung! Während sich dessen Entstehung nach **B₄ → C₄ → 4b** leicht deuten läßt, ist eine Übergangsmöglichkeit allein von **A₄** aus nicht ersichtlich. Durch Protonenverschiebung müßte hier **4a**, also ein n-propylsubstituiertes Ylid, erhalten werden.

In einer vorläufigen Mitteilung¹¹⁾, die die Struktur der Produkte ebenfalls richtig angab, wurde anfänglich für die Reaktion nach Gl. (4) ein Mechanismus diskutiert, der von der Vermutung einer C–C-Spaltung durch das Ylid ausging (C²–C³ oder C³–C⁴). Diese Annahme eines sehr ungewöhnlichen Ringöffnungsmodus^{1,11)} wird durch die oben erläuterte Vorstellung unnötig. Er ist durch die Befunde dieser Untersuchungen zwar noch nicht widerlegt, doch kann er durch die unter Recyclisierung verlaufenden Reaktionen mit den unsubstituierten Silacyclobutanen endgültig ausgeschlossen werden¹²⁾.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, und – durch Chemikalienspenden – von den Firmen *Bayer AG, Leverkusen*, und *Hoechst AG, Werk Knapsack*.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Ausgangsmaterialien: Zur Darstellung wurden folgende Literaturverfahren herangezogen: (CH₃)₃PCH₂⁵⁾, (C₂H₅)₃PCH₂⁵⁾, (C₂H₅)₃PCHCH₃⁵⁾, (C₃H₇)₃PCH₂¹³⁾, [(CH₃)₂SiCH₂]₂¹⁴⁾, [(CH₃)HSiCH₂]₂¹⁴⁾, (CH₃)₂Si(CH₂)₃¹⁵⁾.

Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan mit Trialkylmethylenphosphoranen

2,2,4,4-Tetramethyl-1-trimethylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (1a): 1.10 g des Disilacyclobutans (7.60 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren mit einer Lösung von 0.70 g Trimethylmethylenphosphoran (7.77 mmol) in 20 ml THF versetzt. Es tritt sofort Reaktion ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. Ausb. 1.33 g (85%), Sdp. 99°C/5 Torr, Schmp. –38°C.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): (CH₃)₃P δ = 1.53 ppm, d, 9H, J(HCP) = 12.3 Hz; CH –0.86, d, 1H, J(HCP) = 7.8; (CH₃)₂Si 0.05, s, 6H; CH₂ –0.43, s, 2H; (CH₃)₃Si 0.00, s, 9H.

C₁₀H₂₇PSi₂ (234.5) Ber. C 51.23 H 11.61 Gef. C 52.5 H 11.8

2,2,4,4-Tetramethyl-1-triäthylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (1b): Wie für **1a** beschrieben, aus 2.10 g Triäthylmethylenphosphoran (16.0 mmol) in 30 ml THF mit 2.50 g des gleichen Silacyclobutans (17.3 mmol) nach 24 h bei 60°C und Destillation Ausb. 2.6 g (61%), Sdp. 98°C/0.5 Torr.

¹H-NMR (Benzol, TMS ext.): CH₃C δ = 0.96 ppm, dt, 9H, J(HCCH) = 6.7, J(HCCP) = 16.0 Hz; CH₂C 1.53, dq, 6H, J(HCP) = 10.7; CH –1.3, d, 1H, J(HCP) = 9.5; (CH₃)₂Si –0.08, s, 6H; CH₂ –0.40, s, 2H; (CH₃)₃Si –0.13, s, 9H.

C₁₃H₃₃PSi₂ (276.5) Ber. C 56.65 H 12.03 Gef. C 56.00 H 13.57

2,2,4,4-Tetramethyl-1-triisopropylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (1c): 1.00 g (5.75 mmol) Triisopropylmethylenphosphoran ergeben mit einem Überschuß des Silacyclobutans nach 7 d Erhitzen auf 100°C und Destillation 0.88 g (48%) Produkt, Sdp. 89°C/0.1 Torr.

¹¹⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, *Angew. Chem.* **85**, 345 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 321 (1973).

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, *Chem. Ber.* **108**, 2842 (1975), nachstehend.

¹³⁾ R. Köster, M. A. Graßberger und D. Simić, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).

¹⁴⁾ W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **29**, 1601 (1964).

¹⁵⁾ V. M. Vdovin, N. S. Nametkin und P. L. Grinberg, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **150**, 799 (1963) [*C. A.* **59**, 8781c (1963)].

¹H-NMR (Benzol, TMS ext.): CH₃C δ = 0.55 ppm, dd, 18H, J(HCCH) = 6.5, J(HCCP) = 14.0 Hz; CHC 1.25, m, 3H; CHSi -1.01, d, 1H, J(HCP) = 6.5; (CH₃)₂Si -0.12, s, 6H; CH₂ -0.46, s, 2H; (CH₃)₃Si -0.19, s, 9H.

C₁₆H₃₉PSi₂ (318.6) Ber. C 60.31 H 12.34 Gef. C 60.64 H 12.46

Umsetzung von 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan mit Trialkylalkylenphosphoranen

2,4-Dimethyl-1-trimethylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (**2a**): Eine ätherische Lösung von 0.90 g (CH₃)₃PCH₂ (10 mmol) wird langsam zu einer Lösung von 1.16 g des Disilacyclobutans (10 mmol) im gleichen Solvens gegeben und nach kurzem Rühren bei 20°C das Gemisch destilliert. Ausb. 1.83 g (89%), Sdp. 50°C/0.1 Torr.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): CH₃P δ = 1.41 ppm, d, 9H, J(HCP) = 12.0 Hz; CH -0.9, dd, 1H, J(HCP) = 7.0, J(HCSiH) = 5.6; CH₃Si -0.02, d, 3H, J(HCSiH) = 4.0; SiH 4.20, m, 1H, J(HSiCH) ≈ 4.0; CH₂ -0.41, t, 2H, J(HCSiH) = 4.0; (CH₃)₂Si -0.06, d, 6H, J(HCSiH) = 4.0; SiH 3.70, m, 1H, J(HCSiH) ≈ 4.0.

C₈H₂₃PSi₂ (206.4) Ber. C 46.75 H 11.28 Gef. C 46.00 H 11.18

2,4-Dimethyl-1-triäthylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (**2b**): 1.32 g (1.00 mmol) (C₂H₅)₃PCH₂ in 30 ml Äther werden unter Rühren mit einer Lösung von 1.16 g des Silacyclobutans (10.0 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend destilliert. Ausb. 2.13 g (86%), Sdp. 68°C/0.1 Torr.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): CH₃C δ = 0.66 ppm, dt, 9H, J(HCCH) = 8.0, J(HCCP) = 16.4 Hz; CH₂P 1.04, dq, 6H, J(HCP) = 11.6; CH -1.16, dd, 1H, J(HCP) = 7.6, J(HCSiH) = 6.0; CH₃Si 0.05, d, 3H, J(HCSiH) = 3.5; SiH 4.26, m, 1H, J(HCSiH) = 6.0; CH₂Si -0.3, t, 2H, J(HCSiH) ca. 4; (CH₃)₂Si -0.02, d, 6H, J(HCSiH) = 3.5; SiH 3.96, m, 1H, J(HCSiH) ca. 4.

C₁₁H₂₉PSi₂ (248.5) Ber. C 53.17 H 11.76 Gef. C 52.34 H 10.90

2,4-Dimethyl-1-triisopropylphosphoranyliden-2,4-disilapentan (**2c**): 1.78 g [(CH₃)₂CH]₃PCH₂ und 1.16 g des Disilacyclobutans (je 10.0 mmol) ergeben in 60 ml Äther nach 3 h Rühren bei 25°C eine Ausb. von 2.08 g (72%), Sdp. 82°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): CH₃C δ = 1.21 ppm, dd, 18H, J(HCCH) = 7.0, J(HCCP) = 12.0 Hz; CHC 2.5, dsep, 3H, J(HCP) = 7; CHSi -1.21, dd, 1H, J(HCP) = 9, J(HCSiH) = 6; CH₃Si 0.16, d, 3H, J(HCSiH) = 4; SiH 4.40, sep, 1H, J(HCSiH) = 4; CH₂ -0.15, t, 2H, J(HCSiH) = 4; (CH₃)₂Si 0.15, d, 6H, J(HCSiH) = 4; SiH 4.13, non, 1H, J(HCSiH) = 4.

C₁₄H₃₅PSi₂ (290.8) Ber. C 57.87 H 12.14 Gef. C 56.40 H 12.10

2,4-Dimethyl-5-triäthylphosphoranyliden-2,4-disilahexan (**3a**): 1.46 g (C₂H₅)₃PCHCH₃ und 1.16 g des Silacyclobutans (je 10.0 mmol) werden in 50 ml Äther vereinigt. Nach 4 h wird das Reaktionsgemisch bei 25°C destilliert. Ausb. 2.13 g (82%), Sdp. 71°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): Das Spektrum ist sehr komplex und läßt im Bereich der C₂H₅P-Resonanzen, verglichen mit den Spektren anderer (C₂H₅)₃P-Ylide, zusätzliche Linien erkennen, die auf Isomerieerscheinungen zurückgehen. Dafür lag Vergleichsmaterial vor. Der übrige Teil des Spektrums war ohne Schwierigkeiten zuzuordnen. CH₃Si δ = 0.0 ppm, d, 3H, J(HCSiH) = 4 Hz; SiH 4.15, sex, 1H, J(HCSiH) = 4; CH₂Si -0.27, t, 2H, J(HCSiH) = 4; (CH₃)₂Si -0.03, d, 6H, J(HCSiH) = 4; SiH 3.93, non, 1H. Auch CH₃C = ist erkennbar: 1.36, d, 3H, J(HCCP) = 18. **3b** ist deshalb auszuschließen, weil die H₃CSi-Signale im Verhältnis 1 : 2 auftreten, weil eine P = C - CH₃-Gruppe vorhanden und weil kein P = CH - SiH-Signal (dd) erkennbar ist.

C₁₂H₃₁PSi₂ (262.5) Ber. C 54.90 H 11.90 Gef. C 55.5 H 11.2

Umsetzung von 1,1-Dimethylsilacyclobutan mit Trialkylmethylphosphoranen

[3-(Dimethylmethylphosphoran)propyl]trimethylsilan (**4b**): Eine Lösung von 0.90 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ in 30 ml Äther wird auf -10°C abgekühlt und langsam eine Lösung von 1.0 g des Silacyclobutans (je 10 mmol) in 15 ml Äther zugegeben. Nach 1 h bei 25°C wird destilliert. Ausb. 1.8 g (95%), Sdp. $47^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. -12 bis -10°C .

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): CH_3P $\delta = 1.15$ ppm, d, 6H, $J(\text{HCP}) = 12.5$ Hz; $\text{CH}_2 = \text{P}$ -0.82 , d, 2H, $J(\text{HCP}) = 7.0$; CH_3Si -0.12 , s, 9H; CH_2 0.48, 1.40 und 1.30, $\text{M}_2\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$, 6H. Durch Phosphorentkopplung vereinfachen sich $\delta\text{CH}_3\text{P}$ und $\delta\text{CH}_2 = \text{P}$ zu Singulets, das Muster von A_2 und B_2 im Multiplet der CH_2 -Gruppen wird vereinfacht. Durch Protonenkatalyse (Feuchtigkeit) kollabieren $\delta\text{CH}_3\text{P}$, $\delta\text{CH}_2 = \text{P}$ und $\delta^4\text{CH}_2(\text{A}_2)$ zu einem gemeinsamen Singulett. Die Spektren wurden zur weiteren Sicherung der Zuordnung bei 60 und 100 MHz aufgenommen. Die Vergrößerung der Verschiebungsdifferenzen führte ebenfalls zur Vereinfachung der Multiplets.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{PSi}$ (190.3) Ber. C 56.78 H 12.18 Gef. C 58.0 H 12.16

[3-(Diäthyläthylidenphosphoran)propyl]trimethylsilan (**5a**) und Trimethyl[3-(triäthylphosphoran)yliden]propylsilan (**5a'**): 1.0 g des Silacyclobutans und 1.32 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ (je 10 mmol) wurden in 45 ml Äther vereinigt und die Reaktionslösung nach 5 h bei 25°C destilliert. Ausb. 1.64 g **5a, a'** (71%), Sdp. $66^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): Das Spektrum läßt sich weitgehend **5a** zuordnen, jedoch deuten zusätzliche Signale einen kleinen Anteil an **5a'** an. CH_3CP $\delta = 0.82$ ppm, dt, 6H, $J(\text{HCCH}) = 6$, $J(\text{HCCP}) = 16$ Hz; CH_2P 1.3, dq, $J(\text{HCP}) = 12$; $\text{CH} = \text{P}$ -0.56 , dq, 1H, $J(\text{HCP}) = 7$, $J(\text{HCCH}) = 7.5$; $\text{CH}_3\text{C} = 1.71$, dd, 3H, $J(\text{HCCP}) = 17$; CH_3Si -0.03 , s, 9H; m für $[\text{CH}_2]_3$ -Kette. $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ für **5a'** liegt bei -0.06 , s. $^{31}\text{P-NMR}$ (ohne Lösungsmittel, H_3PO_4 ext.): Bei 30°C $\delta = 5.8$ ppm, breites s $\{^1\text{H}\}$, bei -60°C Aufspaltung zu zwei Signalen, entsprechend einer Auflösung in **5a** und **5a'**: $\delta = 5.73$ und 5.86 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{PSi}$ (232.4) Ber. C 62.01 H 12.58 Gef. C 61.95 H 12.94

[69/75]