

Die Reaktionen von Phosphor-yliden mit Silacyclobutanen, II¹⁾

Ringöffnung mit nachfolgender Recyclisierung

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

Die Reaktion von Silacyclobutan (**1**) mit Trialkylalkylydenphosphoranen führt nach Ringspaltung durch Recyclisierung unter Wasserstoff-Eliminierung zu den Silyl-yliden des Typs **2a–c**. Die unerwartete Konstitution dieser Produkte ist durch Annahme einer Pentaalkylphosphoran-Zwischenstufe deutbar. Mit dem sperrigen Triisopropylmethylenphosphoran wird dagegen ein Silacyclobutyl-ylid (**4**) erhalten. 1-Methylsilacyclobutan (**5**) reagiert analog **1** zu den methylierten Homologen **2e–g**. 1,1-Difluorsilacyclobutan (**6**) wird von den Yliden bei Ansätzen im Molverhältnis 1:2 unter Ringöffnung und nachfolgender Recyclisierung durch HF-Abspaltung in ringförmige Fluorsilyl-ylide **2h–j** umgewandelt.

The Reactions of Phosphorus Ylides with Silacyclobutanes, II¹⁾

Ring-opening with Subsequent Recyclization

The reactions of silacyclobutane (**1**) with trialkylalkylydenephosphoranes lead to silyl ylides of the type **2a–c** through ring-opening and subsequent recyclization with elimination of molecular hydrogen. The unexpected constitution of these products can be interpreted by the assumption of a pentaalkylphosphorane intermediate. With the bulky triisopropylmethylenephosphorane, a silacyclobutyl ylide (**4**) is obtained. 1-Methylsilacyclobutane (**5**) is similar to **1** in its reactions, and methylated homologs **2e–g** are obtained. 1,1-Difluorsilacyclobutane (**6**) is converted into cyclic fluorosilyl ylides (**2h–j**), through ring-opening followed by recyclization with HF-elimination, if the reactions with ylides are carried out in a 1:2 molar ratio.

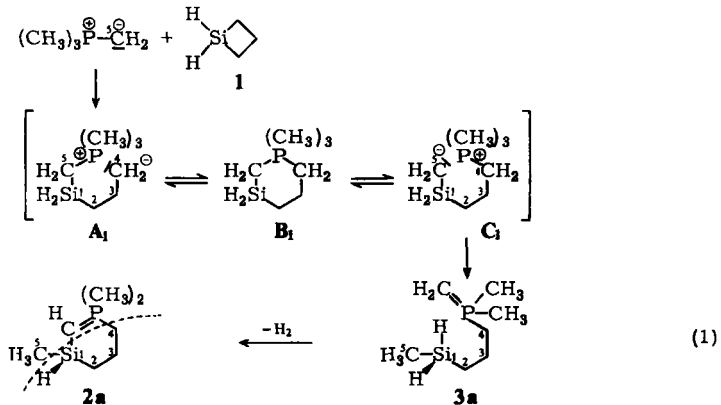
In der vorausgehenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß Disila- und Monosilacyclobutane mit stark nucleophilen Phosphor-yliden unter Ringöffnung zu Produkten reagieren, deren Bildung und Struktur sich am besten durch die Annahme einer Pentaalkylphosphoran-Zwischenstufe erklären läßt.

Die am Carbanion alkylierten Ylide, z. B. Triäthyläthylidenphosphoran, reagierten, vermutlich wegen sterischer Schwierigkeiten, nicht oder nur zögernd mit den zunächst verwendeten *Si*-alkylierten Silacyclobutanen. Da aber gerade aus Umsetzungen mit solchen Yliden ein Beweis für den postulierten Reaktionsmechanismus zu erwarten war, wurden die Untersuchungen auch auf unsubstituierte und *Si*-fluorsubstituierte Silacyclobutane ausgedehnt. Die Ergebnisse erbrachten in der Tat die Bestätigung für den Reaktionsmechanismus, jedoch wurden die Umsetzungen durch eine neuartige Cyclisierungsfolgereaktion nicht unerheblich kompliziert.

¹⁾ Zugleich 22. Mitteil.: Die Organosilicium-Chemie der Phosphor-ylide; 21. bzw. I. Mitteil.: H. Schmidbaur und W. Wolf, Chem. Ber. 108, 2834 (1975).

I. Die Reaktionen von Silacyclobutan (1)

1) *Trimethylmethylenphosphan*: Die Umsetzung der beiden Komponenten verlief völlig überraschend auch bei sehr milden Bedingungen (-50°C) unter langsamer Wasserstoffentwicklung. Nach Abklingen dieser Gasentwicklung wurde in allen Fällen eine quantitative Ausbeute eines destillierbaren Materials erhalten, dem nach sehr eingehenden analytischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Struktur **2a** zugeschrieben wurde.

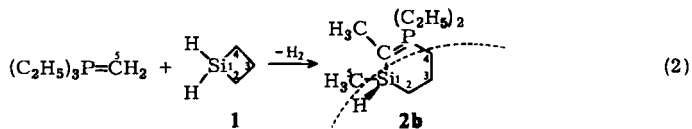


Nach dem hier nochmals¹⁾ skizzierten Mechanismus entsteht offenbar, über **A₁** hinweg oder direkt, die Pentaalkylphosphan-Zwischenstufe **B₁**, die wegen der besonderen Stabilität eines siliciumständigen Carbanions²⁾ bevorzugt nach **C₁** geöffnet wird und unter Protonenverschiebung zu **3a** isomerisiert.

In der Tat lassen sich bei NMR-spektroskopischer Verfolgung der bei -78°C durchgeführten Reaktionen Signale einer Substanz erkennen, die mit dieser Struktur **3a** übereinstimmen würden. Im übrigen entspricht **3a** dem aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und 1,1-Dimethylsilacyclobutan erhaltenen stabilen Endprodukt¹⁾ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$.

3a dagegen ist instabil und cyclisiert zu **2a**. Es ist leicht erkennbar, daß die C-Atome sowohl der Si-ständigen Methylgruppe (C-5) als auch der neuen Ylidgruppe aus dem $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ stammen müssen. Der Silacyclobutanring stellt in dem neuen sechsgliedrigen Ring vier benachbarte Atome (Si, C-2 bis C-4).

2) *Triäthylmethylenphosphan*: Die Herkunft des neuen ylidischen C-Atoms in **2a** ließ sich beweisen durch die Reaktion von **1** mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$. Diese führt nämlich zum analogen Produkt **2b** mit einem Methylsubstituenten an diesem C-Atom:

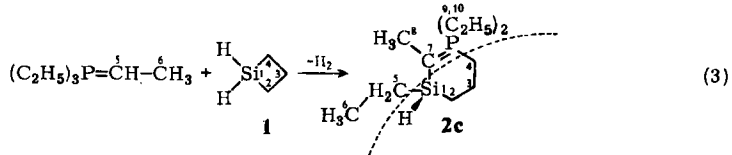


²⁾ H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res. 8, 62 (1975), und Advances in Organometallic Chemistry (F. G. A. Stone und R. West, Herausg.), Vol. IX, S. 260, Acad. Press, New York 1970.

Die gestrichelte Linie deutet die Herkunft der Molekülbestandteile von Ylid- und Sila-cyclobutan-Komponente an.

3) Triäthyläthylidenphosphoran

a) *Ringerweiterung*: Die Herkunft der Si-ständigen Alkylgruppe konnte ebenfalls durch die Einführung einer weiteren Methylgruppe, und zwar am Carbanion des Ausgangs-Ylids, bestätigt werden:

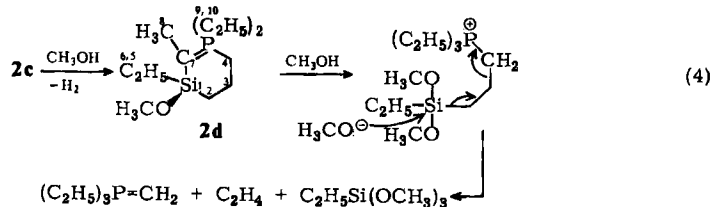


Bei dieser Reaktion tauchte nämlich erstmals ein Äthylsubstituent am Siliciumatom auf!

Der Strukturbeweis für **2c** war außerordentlich schwierig, da durch das Chiralitätszentrum am Siliciumatom keine Symmetrieelemente vorhanden sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war deshalb selbst bei 220 MHz nur in wenigen Bereichen deutbar (SiH, $\text{P}=\text{C}-\text{CH}_3$), und die ^{31}P -Resonanz konnte bei Protonenentkopplung durch das Auftreten eines Singulets nur die Reinheit der Probe bestätigen. FT- ^{13}C -Untersuchungen ergaben Resultate, die zumindest voll mit der Formel **2c** in Einklang zu bringen waren. Da jedoch alle elf C-Atome des Moleküls chemisch nicht äquivalent sind und zahlreiche ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen auftreten, war eine Lösung nur durch Vergleich mit den Spektren der Homologen, durch Aufnahmen mit und ohne Protonenentkopplung sowie durch Beobachtung der ^{29}Si -Satelliten zu erreichen.

Diese Situation veranlaßte zur Suche nach leichter identifizierbaren Derivaten und zur Durchführung eines chemischen Abbaus. Hierzu bot sich die stufenweise Umsetzung mit Methanol an. Insgesamt war der Strukturbeweis für **2c** schließlich zwingend.

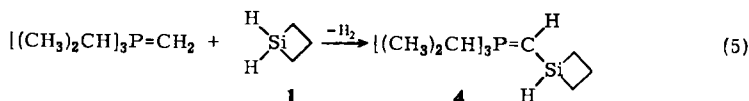
b) *Methanolabbau von 2c*: Die Umsetzung von **2c** mit Methanol wurde stufenweise durchgeführt. Mit nur einem Äquivalent CH_3OH kommt es dabei unter Wasserstoffabspaltung lediglich zur Substitution der Hydridfunktion am Siliciumatom und damit zur Bildung von **2d**.



Mit zwei weiteren Äquivalenten CH_3OH entstand unter nochmaliger Gasentwicklung überraschend Äthyltrimethoxysilan. Wir deuten das Auftreten dieses Produkts durch die Annahme einer Art Hofmann-Abbau unter Eliminierung von Äthylen und Triäthylmethylene phosphoran. Letzteres entstand nicht in reiner Form, da es von Spuren Methanol rasch verändert wird. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ wurde jedoch erschöpfend charakterisiert. Die

Verallgemeinerungsfähigkeit dieser neuen Reaktion wird derzeit geprüft. Die eindeutige Bildung eines Äthylsilans beweist aber hier das Vorliegen einer C_2H_5Si -Funktion in **2c** und **d**.

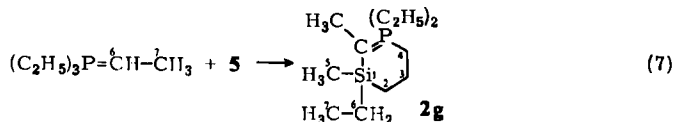
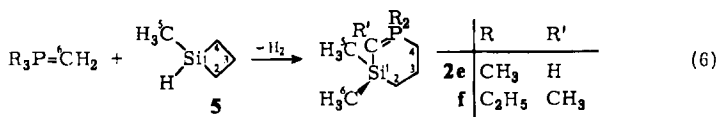
4) *Triisopropylmethylphosphoran*: Wie gegen vollalkylierte Silacyclobutane ist dieses sterisch anspruchsvolle Ylid auch gegenüber **1** recht reaktionsträge. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten kommt es dann interessanterweise nur zur Wasserstoffabspaltung ohne Ringöffnung.



Diese Umsetzung ist ein wichtiges Beispiel für einen Reaktionstyp, der bisher nur als Bestandteil eines komplexeren Geschehens angetroffen worden war (s. o.). Er scheint mit zunehmender Zahl der SiH-Wasserstoffatome an Bedeutung zu gewinnen, da er bei den Umsetzungen mit **1** durchwegs auftritt, mit Verbindungen **1**, RHSi statt H_2Si , nicht immer beobachtet wird. Auch H_3Si -substituierte Ylide entwickeln Wasserstoff³⁾.

II. Die Reaktionen von Si-Monomethylsilacyclobutan (5)

Im Einklang mit den oben entwickelten Vorstellungen werden mit dem einfach methylierten Silacyclobutan **5** die folgenden Reaktionsabläufe bestätigt gefunden:



Zur Interpretation kann auf den bei **2a** genau erläuterten Mechanismus verwiesen werden (Gl. (1)).

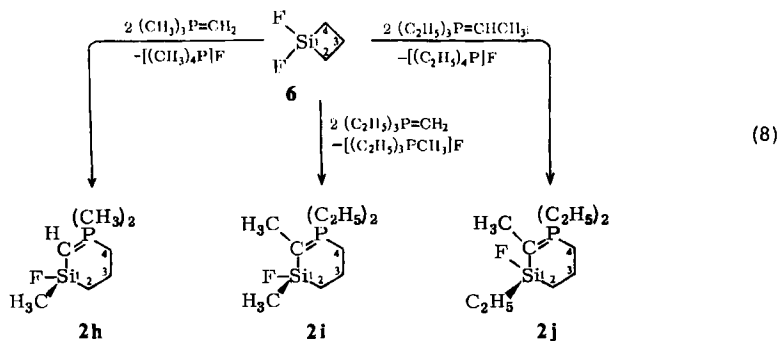
Nachdem sich diese Hypothese bei allen gewählten Substituentenkombinationen als gültig erwiesen hat, kann der ursprünglich ebenfalls diskutierte Mechanismus⁴⁾ unter C-C-Spaltung (C^2-C^3 oder C^3-C^4) ausgeschlossen werden. Er würde bei einigen der obigen Beispiele überdies zu einer falschen Substituentenverteilung im Produkt führen.

³⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

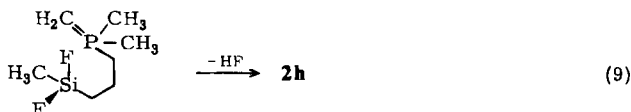
⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, Angew. Chem. **85**, 345 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 321 (1973).

III. Die Reaktionen mit Si₂Si-Difluorsilacyclobutan (6)

Obwohl veränderte Voraussetzungen gegeben sind gegenüber den Alkyl- und Hydrogensilacyclobutanen, reagierte 1,1-Difluorsilacyclobutan (6) zu völlig analogen Produkten. Für die Umsetzungen sind allerdings zwei Äquivalente des Ylids erforderlich, wobei dann nach der üblichen Ringöffnung anstelle der Wasserstoffentwicklung eine Abspaltung von Fluorwasserstoff erfolgt, das vom zweiten Mol des Ylids zum Tetraalkylphosphoniumfluorid⁵⁾ abgefangen wird:



Der Mechanismus dieser Reaktionen, die wieder überraschend leicht und vollständig ablaufen, ist wie bei (1) zu deuten. Die HF-Abspaltung erfolgt demnach (wie bei 3a → 2a die H₂-Eliminierung) aus den zu 3a analogen Vorstufen heraus. Sie bedarf aber der Gegenwart eines Ylids als Hilfsbase, z. B.:



Die Struktur der Endprodukte 2h–j konnte ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-spektroskopisch bewiesen werden. Alle drei Moleküle besitzen am Siliciumatom wieder ein Chiralitätszentrum (s. o. und in l. c.¹⁾).

Die hohe Bindungsenergie der Si–F-Bindung bewirkt eine so deutliche Reaktivitätsabstufung, daß der viergliedrige Ring vor der SiF₂-Einheit angegriffen wird. Bei Chlor-silacyclobutanen wird dagegen die SiCl-Bindung unter Erhaltung des Ringsystems bevorzugt gespalten, so daß völlig andere Produkte gewonnen wurden⁶⁾. Dieser Verlauf wurde bisher nur bei der Reaktion nach Gl. (5) beobachtet, wo eine extrem stark sterische Hinderung die Ringspaltung zurückdrängt.

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*. Herrn Dr. *W. Bremser*, BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für die ¹H-NMR-Spektren bei 220 MHz und einige ¹³C-NMR-Spektren, den Herren Dr. *W. Buchner* und *C. P. Kneis*, Univ. Würzburg, für die aufwendigen Entkopplungsexperimente, und Herrn Dr. *F. H. Köhler*, Techn. Univ. München, für die abschließenden ¹³C-Messungen.

⁵⁾ H. Schmidbaur, K. H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, *Chem. Ber.* **106**, 1238 (1973).

⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, *Chem. Ber.* **108**, 2851 (1975), nachstehend.

Experimenteller Teil

Siehe auch vorstehende Arbeit¹⁾. Protonen- und Kohlenstoff-Positionen nach der in den Formeln angegebenen nichtsystematischen Bezifferung.

Umsetzung von Silacyclobutan (1) mit Trialkylalkylidenphosphoranen

1,1,3-Trimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2a): Eine Lösung von 1.80 g Trimethylmethylenphosphoran in 70 ml Diäthyläther wird bei -78 °C im Laufe von 1 h mit einer Lösung von 1.44 g **1** (je 20 mmol) in 40 ml Äther versetzt. Es entwickelt sich zunächst nur wenig Gas, und in der Lösung kann NMR-spektroskopisch eine Vorstufe nachgewiesen werden. Beim Erwärmen auf Raumtemp. nimmt die Gasentwicklung zu. Nach ihrem Abklingen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.5 g (78 %), Sdp. 46 °C/0.5 Torr, Schmp. -10 °C.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): CH₃P δ = 1.13 ppm, d, 6H, J(HCP) = 12.0 Hz; CH -1.20, d, 1H, J(HCP) = 7.5; CH₃Si 0.03, dd, 3H, J(HCSiH) = 3.0, J(HCSiCP) = 0.5; SiH 7.73, dsex, 1H, J(HSiCP) = 8.5, J(HCSiH) = 3.0; ²CH₂ 0.70, m, 2H; ⁴CH₂ 1.73, m, 2H; ³CH₂ 2.63, m, 2H. Die drei zuletzt genannten Multipletts sind bei 100 MHz ausreichend getrennt. Ihre Zuordnung gelingt durch ³¹P-Entkopplung, die erwartungsgemäß ³CH₂ am stärksten vereinfacht, ⁴CH₂ ebenfalls deutlich verändert, ²CH₂ aber kaum beeinträchtigt. CH₃P und CH werden dabei zu Singulets, CH₃Si zum Dublett und SiH zum Sextett vereinfacht. CH₃P ist als Folge einer geringen Nichtäquivalenz der CH₃-Gruppen deutlich verbreitert. δCH₃ weist ²⁹SiC¹H-Satelliten auf: J(HCSi) = 6.7 Hz. ¹H-Entkopplung durch Einstrahlen bei {SiH} vereinfacht CH₃Si zum Dublett und auch CH₂ wird weniger komplex. Umgekehrt beeinflußt die Einstrahlung bei {CH₃P} das SiH-Signal zum verdoppelten Triplett. Damit sind die wichtigsten Zuordnungen gesichert.

C₇H₁₇PSi (160.3) Ber. C 52.46 H 10.69

Gef. C 50.79^{*)} H 10.86 Mol.-Masse 162.6 (kryoskop. in Benzol)

1,1-Diäthyl-2,3-dimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2b): 1.32 g Triäthylmethylenphosphoran werden in 40 ml Äther gelöst und bei -78 °C mit einer Lösung von 0.72 g **1** (je 10 mmol) in 30 ml Äther versetzt. Beim Erwärmen auf 25 °C entweicht Wasserstoff. Anschließend wird i. Vak. destilliert. Ausb. 1.1 g (54 %); Sdp. 63 °C/0.5 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): CH₃CH₂ δ = 1.08 ppm, dt, 6H, J(HCCH) = 8, J(HCCP) = 16 Hz; CH₂CH₃ 0.83, dq, 4H, J(HCP) ca. 7, verdeckt von ²CH₂ und ⁴CH₂. ³CH₂ 1.68, m, 2H; CH₃Si 0.20, dd, 3H, J(HCSiH) = 3, J(HCSiCP) = 0.45; CH₃C 1.62, d, 3H, J(HCCP) = 19.5; SiH 4.84, dsex, 1H, J(HSiCH) = 3, J(HSiCP) = 8. ³¹P-Entkopplung brachte entsprechende Vereinfachungen, die denen bei **2a** vergleichbar sind. Gleiches gilt für die ¹H-Entkopplung bei {SiH} und {CH₃Si}.

C₁₀H₂₃PSi (202.35) Ber. C 59.36 H 11.46 Gef. C 59.28 H 11.34

1,1,3-Triäthyl-2-methyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2c): Wie für **2a**, **b** beschrieben, entstehen aus 1.46 g Triäthyläthylidenphosphoran und 0.72 g **1** (je 10 mmol) nach Destillation 1.34 g (62 %) Produkt, Sdp. 71 °C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): Das ¹H-Spektrum ist bei 60 und 100 MHz außerordentlich kompliziert. Es wurde deshalb auch ein 220-MHz-Gerät verwendet, aber selbst dann war eine vollständige Zuordnung nicht möglich. Folgende Struktureinheiten waren aber mit Sicherheit zu erkennen: SiH δ = 4.30 ppm, dqin, 1H, J(HCSiH) = 2.5, J(HSiCP) = 7.0 Hz; CH₃C 1.34, d, 3H, J(HCCP) = 19.5; CH₃CH₂P 0.75, dt. Dieses Signal ist aber nicht als das für diese Gruppierung gewohnte, durch Aufspaltungen höherer Ordnung aufgespaltene dt zu erkennen (A₃B₂X), sondern stärker aufgespalten. Dies scheint die Nichtäquivalenz der Äthylgruppen und der B-Wasserstoffe (A₃BB'X) anzudeuten. Die teilweise Überlagerung aus den δCH₂ macht eine Auflösung unmöglich.

^{*)} In zwei verschiedenen mikroanalytischen Laboratorien Schwierigkeiten wegen Carbiddbildung.

^{13}C -NMR (wie oben): Das ^{13}C -Spektrum ist auch bei vollständiger ^1H -Entkopplung noch sehr linienreich, da alle (!) 11 C-Atome des Moleküls chemisch nicht äquivalent sind und über die Hälfte ihrer Signale durch ^{31}P -Kopplung verdoppelt werden. Die Zuordnung gelingt daher nur schrittweise durch Vergleich der δ - und J -Werte mit solchen von Vergleichssubstanzen und durch Off-resonance-Experimente. Die folgenden Parameter sind entsprechend gewählt und sind mit der Formel **2c** voll in Einklang. Für einige CH_2/CH_3 -Gruppen ergäben sich alternative Zuordnungen, die aber an der Richtigkeit der Struktur nichts ändern würden (Off-resonance-Multiplizitäten in Klammern): C-7 $\delta = -10.70$, d, $J(\text{PC}) = 85$ Hz; C-6 11.18, s(q); C-10, -10' und C-8 6.48, d(q), $J(\text{PCC}) = 6.4$, 6.50 (q) und 8.10 (q); C-3 19.37, (t), C-2 und C-5 10.59, (t), und 8.93, (t); C-9, -9' und C-4 20.34, d(t), $J(\text{PC}) = 53.3$, 20.88, d(t), $J(\text{PC}) = 49.8$, und 22.23, d(t), $J(\text{PC}) = 62.7$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{PSi}$ (216.4) Ber. C 61.06 H 11.65

Gef. C 61.59 H 11.74 Mol.-Masse 246 (kryoskop. in Benzol)

Methanolabbau: Eine Lösung von 1.1 g **2c** in 25 ml Äther wird bei -78°C mit einer Lösung von 0.16 g Methanol in 10 ml Äther versetzt. Es tritt Wasserstoffentwicklung ein, die beim Aufwärmen auf 25°C bald zu Ende kommt. Nach Destillation Ausb. 2.23 g (91%) 1,1,3-Triäthyl-3-methoxy-2-methyl-1 λ^5 -phospha-3-sila-1-cyclohexen (**2d**), Sdp. $81^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS int.): Die Zuordnung dieses linienreichen Spektrums ist wie bei **2c** selbst bei Aufnahme bei 220 MHz auch nicht annähernd möglich. Die folgenden Parameter sind gesichert: CH_3C $\delta = 1.43$ ppm, d, 3H, $J(\text{HCCP}) = 19.3$; CH_3O 3.33, s, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$ ca. 0.87, dt, 6H, $J(\text{HCCH})$ ca. 8, $J(\text{HCCP})$ ca. 15. Wie bei **2c** weitere Aufspaltung wegen Nichtäquivalenz der beiden PC_2H_5 -Gruppen.

^{13}C -NMR (wie oben) (Zur Problematik siehe bei **2c**): C-7 $\delta = -4.57$ ppm, d, $J(\text{PC}) = 82.5$; C-6 9.68, s (q); C-10, -10' und C-8 6.73, d (q), $J(\text{PCC}) = 3.5$, 6.43, d (q), $J(\text{PCC}) = 4.1$, und 8.44, s (q); C-3 19.47, d (t), $J(\text{PCC}) = 4.7$; C-2 und C-5 12.61, s (t), und 7.82, d (t), $J(\text{PCSiC}) = 4.7$; C-9, -9' und C-4 22.18, d (t), $J(\text{PC}) = 60.3$, 21.27, d (t) $J(\text{PC}) = 48.6$, und 19.69, d (t) $J(\text{PC}) = 48.6$; CH_3O 49.37, s (q). $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{OPSi}$ (246.4) Ber. C 58.49 H 11.05 Gef. C 57.74 H 10.80

Abbau mit überschüssigem Methanol: Aus 0.64 g (20 mmol) **2c** wird unter sonst gleichen Bedingungen als destillierbares Produkt Äthyltrimethoxysilan erhalten (0.73 g, 99%). Die Identifizierung erfolgte über das Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum. Sdp. $120^\circ\text{C}/720$ Torr Lit.⁷⁾ $123^\circ\text{C}/760$ Torr. — MS (70 eV): $m/e = 150$ (100%) M^+ ; 135 (46) $\text{M} - \text{CH}_3$; 121 (90) $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS int.): CH_3O $\delta = 50.3$ ppm s (off-resonance: q); CH_2 1.9 s(t); CH_3C 6.6 s(q).

1-(Triisopropylphosphoranylidemethyl)silacyclobutan (**4**): 3.5 g Triisopropylmethylenphosphoran werden bei -78°C in 40 ml Äther mit einer Lösung von 1.4 g **1** (je 20 mmol) in 50 ml Äther versetzt. Es entweicht langsam Wasserstoff. Die Mischung wird solange gerührt, zuletzt bei 25°C , bis diese Gasentwicklung nachgelassen hat. Durch Destillation erhält man 2.79 g **4** (57%), Sdp. $74^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

^1H -NMR (Benzol, TMS ext.): $\text{HC}=\text{P}$ $\delta = -0.96$, dd, 1H, $J(\text{HCP}) = 7.6$, $J(\text{HCSiH}) = 3.0$ Hz; CH_3 0.56, dd, 18H, $J(\text{HCCP}) = 14$, $J(\text{HCCH}) = 7$; CHP 1.4, m; SiH 4.26, ddquint, $J(\text{HSiCP}) = 8$, $J(\text{HSiCH}) = 3$. Das komplexe Multipllett von $(\text{CH}_2)_3$ ist durch δCH_3 und δCHP verdeckt. ^{31}P -Entkopplung erbrachte die erwarteten Veränderungen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{PSi}$ (244.4) Ber. C 63.88 H 11.96 Gef. C 63.69 H 12.43

Umsetzung von 1-Methylsilacyclobutan (5) mit Trialkylalkyidenphosphoranen

1,1,3,3-Tetramethyl-1 λ^5 -phospha-3-sila-1-cyclohexen (**2e**): Wie für **4** beschrieben, aus 1.8 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und 1.75 g **5** (je 20 mmol) Ausb. 2.2 g (63%), Sdp. $69^\circ\text{C}/4$ Torr.

⁷⁾ H. J. Emeléus und S. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1947, 1592.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): CH δ = -0.56 ppm, d, 1H, J(HCP) = 7.5 Hz; CH₃P 0.96, d, 6H, J(HCP) = 12.0; CH₃Si 0.14, s, 6H; CH₂Si 0.6, m, 2H; CH₂P 1.3, m, 2H; CCH₂C 1.93, m, 2H. - ¹³C-NMR (wie oben): CH δ = -1.8 ppm, d, J(PC) = 78; CH₃P 21.3, d, J(PC) = 51; CH₃Si 4.7, d, J(PCSiC) = 4.4; CH₂Si 15.8, s; CH₂P 27.8, d, J(PC) = 66; CCH₂C 18.8, d, J(PCC) = 4.4. - ³¹P-NMR (wie oben, H₃PO₄ ext.): δ = 1.1 ppm {¹H}.

C₈H₁₉PSi (174.3) Ber. C 55.13 H 10.99 Gef. C 54.91 H 11.06

1,1-Diäthyl-3,3-dimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2f): Man verfährt wie bei **4**: 2.6 g (C₂H₅)₃P=CH₂ und 1.75 g **5** (je 20 mmol) ergeben 2.67 g (62%) **2f**, Sdp. 75°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): CH₃C= δ = 1.55 ppm, d, 3H, J(PCCH) = 19.8 Hz; CH₃CH₂ und CH₂CH₃ A₃B₂X-Multiplett 1.02-0.79, überlagert von δCH₂CH₂P: Insgesamt 14H; CH₂Si 0.62, m, 2H; CH₃Si 0.16, s, 6H. - ¹³C-NMR (wie oben): C=P δ = -8.3 ppm, d, J(PC) = 85 Hz; CH₃CH₂P 6.3, d, J(PCC) = 2; CH₃CH₂P 20.5, d, J(PC) = 49; CH₂CH₂P 22.3, d, J(PC) = 60; CH₂CH₂P = 19.0, d, J(PCC) ca. 4.4; CH₂Si 15.7, s; CH₃Si 1.2, d, J(PCSiC) = 2; CH₃C = 9.9 s.

C₁₁H₂₅PSi (216.3) Ber. C 61.06 H 11.65 Gef. C 60.34 H 11.55

1,1,3-Triäthyl-2,3-dimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2g): Man verfährt wie bei **4**: Aus 1.46 g (C₂H₅)₃P=CHCH₃ (10.0 mmol) und 0.90 g **5** (10.5 mmol) Ausb. 1.45 g (63%), Sdp. 56°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): CH₃C δ = 1.43 ppm, d, 3H, J(HCCP) = 19.8 Hz; CH₃CH₂ und CH₂CH₃ A₃B₂X-Multiplett 1.02-0.78, dem δCH₂CH₂P sowie δCH₃CH₂Si überlagert sind: Insgesamt ca. 19H. CH₂Si 0.46, m, 2H; CH₃Si 0.16, s, 3H. - ¹³C-NMR (wie oben): C=P δ = -9.8 ppm, d, J(PC) = 85.3 Hz; CH₃CH₂P 6.5, d, breit; CH₃Si -0.8, s; CH₂Si 6.0 (breit) und 13.3, s; CH₃CH₂Si 10.0, s; CCH₂C 19.2, d, J(PCC) ≈ 2. Linien bei 23.7, 22.0, 21.6, 21.4, 21.0 und 19.9 (alle von gleicher Intensität) müssen paarweise den drei CH₂P-Signalen zugeordnet werden. Es war nicht ersichtlich, wie diese Paarung erfolgen soll, da keine Möglichkeit zur gleichzeitigen Entkopplung von ¹H und ³¹P bestand. Von einer Zuordnung wurde daher abgesehen. Off-resonance Experimente sicherten aber für alle Signale den (t)-Charakter.

C₁₂H₂₇PSi (230.4) Ber. C 62.55 H 11.81 Gef. C 60.50*) H 11.78

Umsetzung von 1,1-Difluorsilacyclobutan (6) mit Trialkylalkylidenphosphoranen

3-Fluor-1,1,3-trimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2h): Eine Lösung von 1.08 g **6** (10 mmol) in 40 ml Äther wird im Laufe 1 h bei -78°C zu einer Lösung von 1.8 g (20 mmol) (CH₃)₃P=CH₂ gegeben. Es entsteht ohne Gasentwicklung ein farbloser Niederschlag, der nach Aufwärmen auf 20°C unter Luftabschluß abfiltriert wird. Die Destillation des Filtrats ergibt 1.46 g (82%) **2h**, Sdp. 43°C/0.1 Torr.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel, TMS ext.): CH δ = -0.26 ppm, dd, 1H, J(HCP) = 8.5, J(HCSiF) = 4.75 Hz; CH₃P 0.6, d, 6H, J(HCP) = 12.5; CH₃Si -0.025, dd, 3H, J(HCSiCP) = 1.0, J(HCSiF) = 5.5; CH₂Si 0.33, m, 2H; CH₂P 0.76, m, 2H; CH₂ 1.53, m, 2H. - ¹⁹F-NMR ([D₆]Benzol, CFCl₃ ext.): δ = 39 ppm, s (¹H-entkoppelt).

C₇H₁₆FPSi (178.3) Ber. C 47.16 H 9.05 Gef. C 47.10 H 9.26

Der Rückstand wird i. Vak. sublimiert. Dabei ging bei 20°C/0.1 Torr bereits ein Großteil an die gekühlten Flächen als farbloser Belag über. Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authentischen Probe von [(CH₃)₄P]F überein⁵⁾.

1,1-Diäthyl-3-fluor-2,3-dimethyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2i): Wie für **2h** beschrieben, entstehen aus 1.08 g **6** und 2.64 g (C₂H₅)₃P=CH₂ (10 bzw. 20 mmol) in insgesamt 70 ml Äther 1.0 g (45%) **2i**, Sdp. 75°C/0.1 Torr.

*) Carbidbildung bei der Verbrennung.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS ext.): $\text{CH}_3\text{C}=\text{P}$ $\delta = 1.53$ ppm, dd, 3H, $J(\text{HCCP}) = 19$, $J(\text{HCCSiF}) = 2.5$ Hz; CH_3Si 0.26, dd, 3H, $J(\text{HCSiF}) = 5.5$, $J(\text{HCSiCP}) = 1.0$. Die CH_2 -Gruppen ergeben sich gegenseitig überlagernde Multipletts. $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$ ist bei 0.83 erkennbar, jedoch auch teilweise verdeckt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{FPSi}$ (220.3) Ber. C 54.51 H 10.06 Gef. C 54.03 H 10.37

Die Sublimation des Rückstands ergibt $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{F}$ (IR)⁵⁾.

1,1,3-Triäthyl-3-fluor-2-methyl-1λ⁵-phospha-3-sila-1-cyclohexen (2j): Wie für **2h** beschrieben, erhält man aus 1.08 g **6** und 2.92 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ (10 bzw. 20 mmol) in 80 ml Äther 1.1 g (47%) **2j**; Sdp. 83°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS ext.): $\text{CH}_3\text{C}=\text{P}$ $\delta = 1.35$ ppm, dd, $J(\text{HCCP}) = 19.0$, $J(\text{HCCSiF}) = 2.5$ Hz. Alle übrigen Resonanzen ergeben komplizierte Multipletts, die sich durchwegs überlagern. Eine Zuordnung wurde nicht versucht. Es ist jedoch zweifelsfrei feststellbar, daß keine siliciumständige Methylgruppe anwesend sein kann und kein ylidisches Proton (=CH-) vorliegt. Der Vergleich mit Spektren der Homologen zeigt die erwartete Ähnlichkeit, ohne aber eine Aufschlüsselung zuzulassen. — $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, CFCI_3 ext.): $\delta = 65.4$ ppm, s (^1H -entkoppelt). $^{31}\text{P-NMR}$ (wie oben, H_3PO_4 ext.): $\delta = 8.9$ ppm $\{^1\text{H}\}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{FPSi}$ (234.4) Ber. C 56.37 H 10.32 Gef. C 55.56 H 10.32

Die Sublimation des Rückstands ergibt etwas $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{F}$ (IR)⁵⁾, die Ausbeuten sind aber gering.

[70/75]