

Die Reaktionen von Phosphor-yliden mit Silacyclobutanen, III¹⁾

Silacyclobutyl-substituierte Phosphor-ylide

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

Aus 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan (**1b**) und den sterisch anspruchsvollen Yliden Triisopropylmethylen-, Triäthyläthyliden- und Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran entstehen, unter Erhaltung des Ringsystems, durch Umylidierung Methylsilacyclobutyl-ylide (**2b–d**). Am 1,1-Dichlorosilacyclobutan (**1c**) können analog beide Halogenatome durch Ylid-Funktionen ersetzt werden (**4a, b**). Diese difunktionellen Ylide binden als zweizählige Liganden Dialkylzink und -cadmium zu spirocyclischen 1:1-Komplexen (**7a, b**). Aus **1c** und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird unter Umsilylierung [Bis(1-chlor-1-sila-1-cyclobutyl)methylen]trimethylphosphoran (**5**) erhalten.

The Reactions of Phosphorus Ylides with Silacyclobutanes, III¹⁾

Silacyclobutyl-substituted Ylides

From 1-chloro-1-methylsilacyclobutane (**1b**) and bulky ylides such as triisopropylmethylene-, triethylethylidene-, and trimethyl(trimethylsilylmethylene)phosphorane, the methylsilacyclobutyl ylides **2b–d** are obtained in a transylidation reaction, leaving the ring system intact. Similarly, the two chlorine atoms in 1,1-dichlorosilacyclobutane (**1c**) can be replaced by ylidic functions (**4a, b**). These difunctional ylides add to dialkylzinc and -cadmium with formation of spirocyclic 1:1 complexes (**7a, b**). A transsilylation reaction between **1c** and $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ yields [bis(1-chloro-1-sila-1-cyclobutyl)methylene]trimethylphosphorane (**5**).

Beim Studium zahlreicher Reaktionen von Yliden mit *Si*-alkylsubstituierten und un-substituierten Silacyclobutanen^{1, 2)} war nur in einem einzigen Fall das gespannte Vier-ringsystem erhalten geblieben, und zwar vermutlich wegen eines besonders gravierenden Effekts von sterischer Hinderung. Der Silacyclobutanring sollte ebenfalls erhalten bleiben, wenn am Siliciumatom reaktionsfähigere Substituenten vorhanden sind, die mit Yliden bevorzugt reagieren. Darauf müßte sich dann eine Methode zur Synthese silacyclobutyl-substituierter Ylide aufbauen lassen.

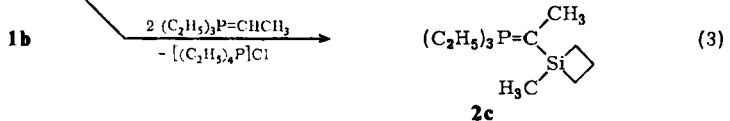
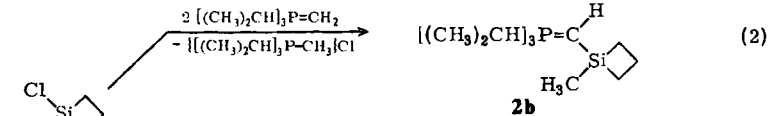
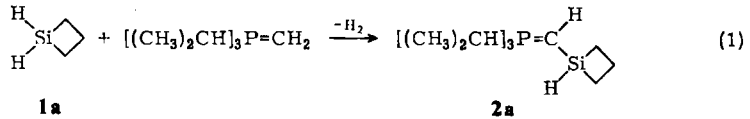
I. Die Reaktionen mit *Si*-Chlor-*Si*-methylsilacyclobutan (**1b**)

Aus Silacyclobutan (**1a**) und Triisopropylmethylenephosphoran war bereits ein Silacyclobutyl-ylid **2a** erhalten worden. Bei dieser Reaktion entstand nach Gl. (1) Wasserstoff. Ein Analoges von **2a**, nämlich Triisopropyl[(1-methyl-1-sila-1-cyclobutyl)methylen]-

¹⁾ Zugleich 23. Mitteil.: Die Organosilicium-Chemie der Phosphor-ylide; 22. bzw. 11. Mitteil.: H. Schmidbaur und W. Wolf, Chem. Ber. 108, 2842 (1975), vorstehend.

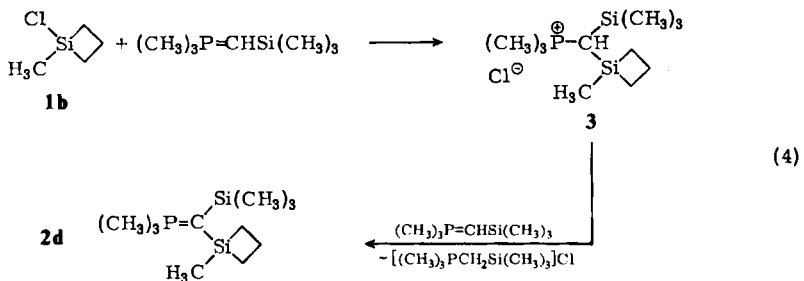
²⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, Chem. Ber. 108, 2834 (1975).

phosphoran (**2b**), konnte jetzt bei der Umsetzung von 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan (**1b**) mit zwei Äquivalenten des gleichen Ylids dargestellt werden. Dabei dient das zweite Molekül des Ylids lediglich als Hilfsbase für die HCl-Abstraktion:



Mit dem Triäthyläthylidenphosphoran entsteht entsprechend **2c**. Die Reaktivität von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ist demgegenüber zu hoch, so daß es durch partielle Ringspaltung zu einem verwickelten Reaktionsgeschehen kommt.

Deshalb wurde zur Einführung des $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}$ -Restes am Silacyclobutan das einfach trimethylsilyl-substituierte Ylid eingesetzt. Über die isolierbare Zwischenstufe des Salzes **3** konnte so das Ylid **2d** rein erhalten werden:

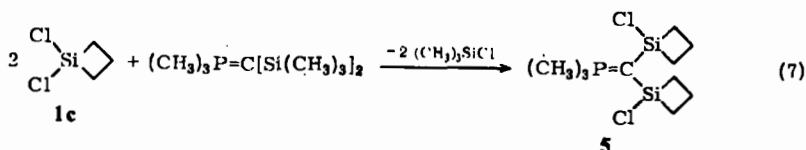
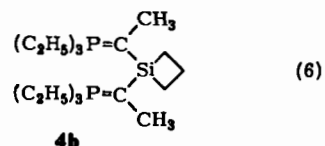
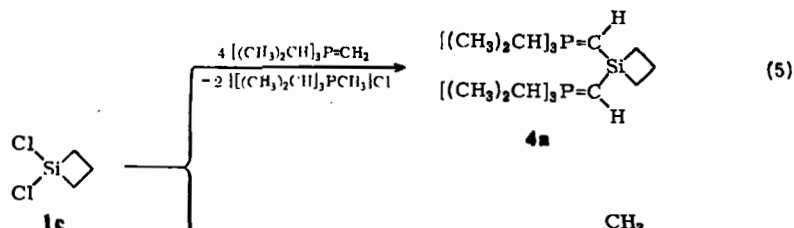


Die Silylierung des Ausgangs-Ylids verringert dessen Nucleophilie so weit, daß der Silacyclobutanring nicht mehr gefährdet wird. Dies entspricht früheren Erfahrungen²⁾.

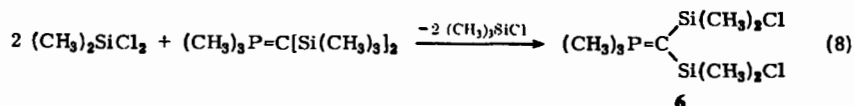
II. Die Reaktionen mit Si,Si-Dichlorsilacyclobutan (**1c**)

Die unter I. verwendeten, durch räumlich anspruchsvollere Substituenten weniger reaktiven Ylide lassen sich am Silacyclobutan sogar zweimal einführen, wenn man als Ausgangsmaterial die difunktionelle Chlorverbindung **1c** wählt. Es entstehen dann die Bis-ylide **4a** und **b**.

Umgekehrt können zwei Silacyclobutyl-Substituenten an ein und dieselbe Ylidfunktion gebunden werden, indem man sich der schon früher mit Erfolg angewendeten Umsilylierungsreaktion³⁾ bedient.

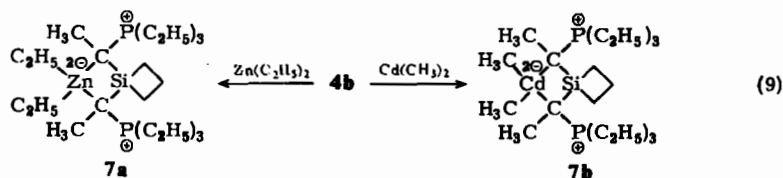


Dabei entsteht unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan das [Bis(1-chlor-1-sila-1-cyclobutyl)methylen]trimethylphosphoran (5). Dieses Produkt ist dem Phosphoran 6 vergleichbar, das nach folgender Reaktion erhalten wurde³⁾:



III. Komplexverbindungen des difunktionellen Ylids 4b

Ylide und ihre Silylderivate stellen ausgezeichnete Donatoren für Metallkomplexe dar⁴⁾. Dies sollte auch für die hier beschriebenen Verbindungen gelten. Von besonderem Interesse waren speziell die difunktionellen Beispiele, die als potentielle Chelatliganden Spiroverbindungen ergeben sollten. Diese Erwartung wurde am Ylid 4b in zwei Fällen überprüft und bestätigt gefunden. Als einfache, streng difunktionelle Akzeptoren kamen Diäthylzink und Dimethylcadmium zur Anwendung, die beide 1 : 1-Komplexe lieferten:



³⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **104**, 150 (1971).

⁴⁾ H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res. **8**, 62 (1975).

7a, b sollten als *cis/trans*-Isomere existieren. Die NMR-spektroskopischen Daten gaben hierauf allerdings keinen Hinweis, da durch Ligandenaustausch die Isomeren offenbar sehr rasch ineinander umgewandelt werden. Solche Austauschprozesse werden an Alkylzink- und Alkylcadmium-Komplexen häufig gefunden⁵⁾.

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 *Wacker AG, Burghausen*.

Experimenteller Teil

Alle hier beschriebenen Substanzen sind extrem empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Bei analytischen Bestimmungen traten zum Teil erhebliche Schwierigkeiten auf (siehe auch l. c.^{1, 2)}).

Umsetzung von 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan (1b) mit Trialkylalkylydenphosphoranen

1-Methyl-1-(triisopropylphosphoranylidenmethyl)silacyclobutan (2b): 1.20 g **1b** (10 mmol)⁶⁾ in 30 ml Diäthyläther werden unter Rühren mit einer Lösung von 3.48 g Triisopropylmethylphosphoran⁷⁾ (20 mmol) versetzt. Nach 1 d Rühren wird vom Niederschlag filtriert, mit etwas Äther nachgewaschen, und die Filtrate werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Destillation Ausb. 1.85 g (72%), Sdp. 84°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, ext. TMS): HC=P δ = -0.87 ppm, d, 1H, *J*(HCP) = 9.5 Hz; CH₃Si 0.26, s, 3H; CH₃C 0.93, dd, 18H, *J*(HCCP) = 14, *J*(HCCH) = 7; CHP 1.00, m; CH₂Si verdeckt; CH₂C 1.83, m. Die drei zuletzt genannten Multipletts sind überlagert, ihre Gesamtintensität entspricht 9H. – ³¹P-NMR (wie oben, H₃PO₄ ext.): δ = 16.75 ppm {¹H}.

C₁₄H₃₁PSi (258.5) Ber. C 65.06 H 12.09 Gef. C 64.63 H 12.01

1-Methyl-1-[1-(triäthylphosphoranyliden)äthyl]silacyclobutan (2c): Die Lösungen von 1.20 g **1b** und 2.92 g Triäthyläthylidenphosphoran⁹⁾ (10 bzw. 20 mmol) in je 30 ml Äther werden nach Vereinigung 7 d verschlossen bei 20°C gerührt. Anschließend wird filtriert, nachgewaschen und destilliert. Ausb. 1.87 g (81.5%), Sdp. 78°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, int. TMS): CH₃C = δ = 1.67 ppm, d, 3H, *J*(HCCP) = 19 Hz; CH₃Si 0.43, s, 3H; CH₃C – P 0.79, dt, 9H, *J*(HCCP) = 16.5, *J*(HCCH) = 7; CH₂P 1.18, m; CH₂Si verdeckt; CH₂ 2.00, m. Wieder sind die drei zuletzt genannten Signale überlagert, ca. 12H. – ³¹P-NMR (wie oben, H₃PO₄ ext.): δ = -10.6 ppm {¹H}.

C₁₂H₂₇PSi (230.4) Ber. C 62.56 H 11.81 Gef. C 62.44 H 11.80

1-Methyl-1-[trimethylphosphoranyliden(trimethylsilyl)methyl]silacyclobutan (2d): Mit 3.51 g **1b** und 4.86 g Trimethyl(trimethylsilylmethyl)phosphoran⁹⁾ (je 30 mmol) in je 40 ml Äther wird wie bei **2b** verfahren. Hier wird jedoch das abgetrennte und gewaschene Salz 3 i. Vak. getrocknet und ausgewogen: 8.33 g (98%).

¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS ext.): CH δ = 2.73 ppm, d, 1H, *J*(HCP) = 24 Hz; (CH₃)₃Si 0.00, s, 9H; CH₃Si 0.26, s, 3H; CH₃P 1.85, d, 9H, *J*(HCP) = 14; CH₂ 0.83 u. 1.00, m, 4 bzw. 2H.

[C₁₁H₂₈PSi₂]Cl (283.1) Ber. C 46.67 H 9.97 Gef. C 44.90 H 9.75

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.* **1**, 111 (1971).

⁶⁾ Siehe bei R. Damrauer, *J. Organomet. Chem. Rev.* **A 8**, 67 (1972).

⁷⁾ R. Köster, M. A. Graßberger und D. Simić, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).

⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).

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

7.0 g dieses Salzes werden in 50 ml Äther suspendiert und mit einer Lösung von 4.0 g des Ylids⁹⁾ (je 24.8 mmol) versetzt. Nach 7 d Rühren wird filtriert, gewaschen und destilliert. Ausb. 5.12 g (84%) **2d**, Sdp. 68°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): (CH₃)₃Si δ = 0.03 ppm, s, 9H; CH₃Si 0.23, s, 3H; CH₃P 1.00, d, 9H, *J*(HCP) = 12 Hz; CH₂Si 0.86, „t“, 4H, *J*(HCCH) ca. 8; CH₂ 0.95, „quin“, 2H. (Die Multiplizitäten der CH₂-Signale sind nur scheinbar einfach.)

C₁₁H₂₇PSi₂ (246.6) Ber. C 53.57 H 11.44 Gef. C 53.3 H 10.4

Umsetzung von 1,1-Dichlorsilacyclobutan (1c) mit Trialkylalkylenphosphoranen

1,1-Bis(triisopropylphosphoranylidenmethyl)silacyclobutan (4a): Man vereinigt 1.40 g **1c** (10 mmol)⁶⁾ und 6.96 g (40 mmol) Triisopropylmethylenphosphoran in insgesamt 50 ml Äther und arbeitet nach 3 d Rühren wie oben auf. Ausb. 1.79 g (43%), Sdp. 165°C/0.1 Torr. Eine Mikroanalyse des hochviskosen, empfindlichen Materials war nicht durchführbar.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS int.): HC=P δ = -0.80 ppm, d, 2H, *J*(HCP) = 9 Hz; CH₃ 1.05, dd, 36H, *J*(HCCP) = 14, *J*(HCCH) = 7; HC-P 1.48, m, 6H; CH₂Si 1.96, „t“, 4H, *J*(HCCH) ca. 8; CH₂ verdeckt.

1,1-Bis[1-(triisopropylphosphoranyliden)äthyl]silacyclobutan (4b): Wie vorstehend beschrieben, aus 2.8 g **1c** und 11.6 g Triäthyläthylidenphosphoran (20 bzw. 80 mmol) in 100 ml Äther Ausb. 5.3 g (74%), Sdp. 81°C/0.1 Torr.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): CH₃C=P δ = 1.81 ppm, d, 6H, *J*(HCCP) = 19 Hz; CH₃C-P 0.95, dt, 18H, *J*(HCCP) = 15.5, *J*(HCCH) = 7.5; CH₂P 1.62, dq, 12H, *J*(HCP) = 11; CH₂Si 1.30, „t“, 4H, *J*(HCCH) ca. 8; CH₂ 2.14, „quin“, 2H. - ³¹P-NMR (wie oben, H₃PO₄ ext.): δ = -21.28 ppm, s {¹H}.

C₁₉H₄₂P₂Si (360.6) Ber. C 63.29 H 11.74 Gef. C 63.69 H 11.56

Komplexbildung von 4b: Zu einer Lösung von 0.90 g **4b** (2.5 mmol) in 5 ml n-Pentan wird eine Lösung von 0.60 g Diäthylzink (4.9 mmol, Überschub) in 3 ml Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung bleibt klar. Beim Kühlen auf -78°C scheidet sich aber ein farbloser Feststoff ab, der in der Kälte abfiltriert, in 2 ml Äther gelöst und durch Zugabe von 2 ml Pentan und erneutes Kühlen auf -78°C umgefällt wird. Nach Filtrieren, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen i. Vak. Ausb. 1.16 g (96%) **7a**. Farbloses, zerfließliches Material, Zers.-P. 50°C.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): CH₃C-Si δ = 1.46 ppm, d, 6H, *J*(HCCP) = 19 Hz; CH₃C-P 0.52, dt, 18H, *J*(HCCP) = 15.5, *J*(HCCH) = 8; CH₂P 1.22, dq, 12H, *J*(HCP) = 11.5; CH₂Si und CCH₂C verdeckt; CH₃C-Zn 1.56, t, 6H, *J*(HCCH) = 7.5; CH₂Zn 0.25, q, 4H. Die Wechselwirkung zwischen **4b** und (C₂H₅)₂Zn ist offenbar nur schwach. - IR (Nujol): ν_{ZnC} 555 cm⁻¹.

C₂₃H₅₂P₂SiZn (484.1) Ber. C 57.07 H 10.83 Gef. C 57.41 H 11.25

Mit 0.60 g Dimethylcadmium entstehen analog 1.2 g **7b** (97%). Farbloses, lichtempfindliches Material, Zers.-P. ca. 55°C.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): CH₃C-Si δ = 1.52 ppm, d, 6H, *J*(HCCP) = 19 Hz; CH₃C-P 0.52, dt, 18H, *J*(HCCP) = 15.5, *J*(HCCH) = 8; CH₂P 1.22, dq, 12H, *J*(HCP) = 11.5; CH₂Si 0.24, „t“, 4H, *J*(HCCH) ca. 7; CCH₂C 1.99, „quin“, 2H; CH₃Cd -0.60, s, 6H, breit. - ³¹P-NMR (s. o.): δ = 9.15 ppm, s {H}.

C₂₁H₄₈CdP₂Si (503.05) Ber. C 50.14 H 9.62 Gef. C 49.79 H 9.64

[Bis(1-chlor-1-sila-1-cyclobutyl)methylen]trimethylphosphoran (**5**): Die Umsilylierung erfolgt ohne Lösungsmittel. 10 g **1 c** (großer Überschuß) werden mit 2.34 g (10 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]trimethylphosphoran⁹⁾ **7 d** auf 100 °C erhitzt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der bei der Pyrolyse i. Vak. beim Sdp. 113 °C/0.1 Torr eine Ausb. von 1.94 g (65%) **5** ergibt.

¹H-NMR ([D₆]Benzol, TMS ext.): CH₃P δ = 0.92 ppm, d, 9H, J(HCP) = 12.5 Hz; CH₂Si 1.35, „t“, 8H, J(HCCH) ca. 8; CCH₂C 1.98, „quin“, 4H. - ³¹P-NMR (s. o.): δ = -30.01 ppm, s, {¹H}.

C₁₀H₂₁Cl₂PSi₂ (299.3) Ber. C 40.12 H 7.07 Gef. C 38.73 H 7.08

[71/75]