

Synthese und Eigenschaften einiger silacyclischer Phosphor-ylide

Hubert Schmidbaur* und Michael Heimann

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 8. November 1977

Durch die Umsetzung von doppelt lithiertem $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit $\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ wurde ein Disilacyclobutanderivat (**1**) mit exocyclischer Ylidfunktion synthetisiert und ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Bei der gleichen Reaktion entstehen wechselnde Mengen eines Isomeren **2**, in dem die funktionelle Gruppe in das Sechsringsystem integriert ist. Die Umsilylierung des gleichen Halogensilans mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ liefert unter nachfolgender Umylidierung den octalin-analogen Bicyclus **4**, in dem die $\text{P}=\text{C}$ -Einheit beiden Ringen gemeinsam ist. Mit den Komponenten $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ entstehen bei entsprechenden Ansätzen die spannungsfreien silacyclischen Ylide **5** und **6**.

Syntheses and Properties of Some Silacyclic Phosphorus Ylides

A disilacyclobutane derivative with an exocyclic function (**1**) has been synthesized by the reaction of double-lithiated $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ with $\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ and characterized by ^1H -, ^{13}C -, and ^{31}P NMR spectroscopy. In this reaction varying amounts of an isomer **2** are also formed, in which the functional group is an integral part of the six-membered ring. Transsilylation of the same halosilane with $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ is accompanied by transylidation, yielding the octalene-analogous bicyclic ylide **4**, the $\text{P}=\text{C}$ moiety being shared by both rings. In corresponding reactions with the components $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ and $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ the strain-free ylides **5** and **6** are obtained.

A) Einführung

Ausgangspunkt der hier beschriebenen Untersuchungen waren die mannigfaltigen Beobachtungen über die carbanion-stabilisierende Wirkung von Siliciumatomen. In der Chemie silylierter Ylide führt dieser Effekt zu einer starken Reduktion der Basizität und Nucleophilie des carbanionischen Zentrums¹⁻⁴⁾ sowie zu charakteristischen Umlagerungsreaktionen⁴⁻⁷⁾. Die einschlägigen Arbeiten wurden nun durch besondere Berücksichtigung silacyclischer Systeme⁸⁾ erweitert und ergänzt.

¹⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

²⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 3173 (1972).

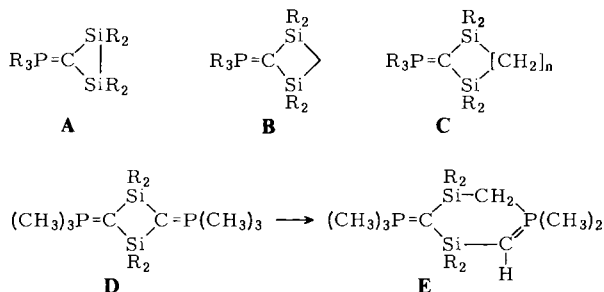
⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970).

⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, Chem. Ber. **108**, 2834, 2842 und 2851 (1975).

⁷⁾ W. Malisch und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **86**, 554 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 540 (1974).

⁸⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Schmidbaur und M. Heimann, Angew. Chem. **88**, 376 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 345 (1976).

Schon bei Umsetzungen von Phosphor-yliden mit Dihalogendisilanen ist festgestellt worden⁴⁾, daß diese Systeme keine Dreiringverbindungen **A** liefern, obwohl darin die doppelte Si-Stabilisierung des Ylids gegeben wäre. Dieses Ergebnis entspricht den Literaturangaben über die geringe Stabilität von Silacyclopropanen⁹⁾, die seinerzeit noch kaum experimentell belegt war. Die demgegenüber deutlich verbesserte Beständigkeit von Silacyclobutanen¹⁰⁾ sollte auch entsprechende Ylide des Typs **B** begünstigen, so daß Syntheseveruche aussichtsreicher erschienen.

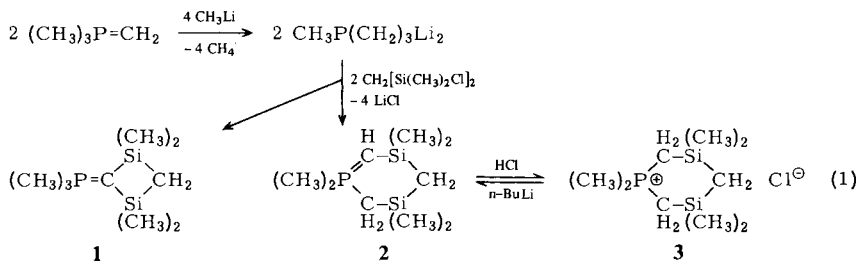


Größere Heterocyclen **C** ($n = 2,3$) mußten vollends problemlos zugänglich sein. Für ein difunktionelles Ylid des Typs **D** ist allerdings gezeigt worden, daß es in bezug auf die Isomerisierung zu **E** instabil ist⁷⁾. Ähnliche Umlagerungen waren deshalb auch für **B** denkbar.

B) Synthesen und Spektren

I. Ein Trimethylphosphoranyliden-disilacyclobutan (**1**) und sein Isomeres (**2**)

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche zur Synthese eines Disilacyclobutan-ylids (s. u.) konnte die gesuchte Verbindung **1** nach dem folgenden Schema dargestellt werden:



1 entsteht auch dabei jedoch nicht als einziges Produkt, sondern wird von wechselnden Mengen des Isomeren **2** begleitet, das destillativ nicht abtrennbar ist. Die Isolierung von reinem **1** gelingt aber durch selektive HCl-Addition an **2** zum Phosphoniumsalz **3**. Der Erfolg dieses Trennschrittes ist dadurch gewährleistet, daß **2** offenbar stärker basisch ist als **1**, wodurch bei Zugabe einer dem Anteil von **2** äquivalenten Menge an HCl ausschließlich dieses ausgefällt wird. Die Zusammensetzung des Gemischs kann vorher NMR-spektroskopisch, vor allem durch ³¹P-NMR, leicht festgestellt werden.

⁹⁾ R. L. Lambert und D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **94**, 9246 (1972).

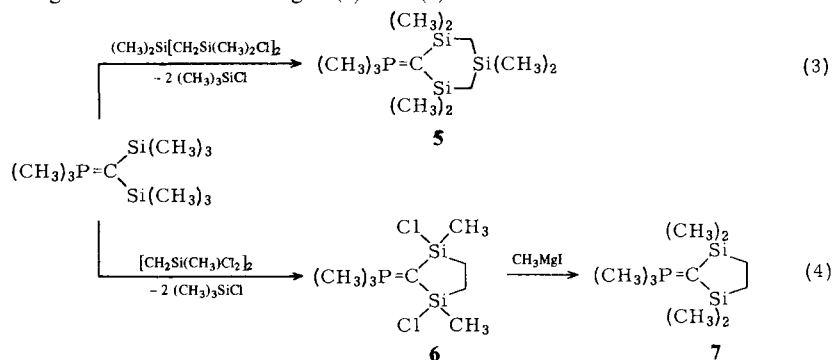
¹⁰⁾ R. Damrauer, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **8**, 67 (1972).

dort formulierten Reaktanden setzen sich jedoch unerwartet nicht zu **1** sondern nach Gl. (2b) zum λ^5 -Phospha-octalin **4** um.

Die Umsilylierung des Ylids tritt demnach zwar tatsächlich ein, da alles $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ verdrängt wird, doch kommt es nicht zum Aufbau des gespannten Vierrings **1**. Vielmehr tritt unter Umylidierung und Angriff auf die phosphorständigen Methylgruppen der Bicyclus **4** in Erscheinung. Bei Einhaltung der dazu nötigen Stöchiometrie (6 : 5 !) wird **4** in guten Ausbeuten erhalten. Es bildet farblose, wachsartige Kristalle hoher Empfindlichkeit. **4** wurde wie **2** durch seine ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert, wobei lediglich die Lokalisierung des Signals des Ylids-C-Atoms Schwierigkeiten bereitete. Die bekanntlich außerordentlich geringen Signalintensitäten nicht-wasserstoffgebundener C-Atome veranlaßten zwar von vornherein zur Zugabe paramagnetischer Relaxationspromotoren und zur Vergrößerung der Pulszahlen, doch war auch dann keine absolut sichere Festlegung möglich. Wie erwartet sind die oberhalb und unterhalb der Ringebenen liegenden Methylgruppen teilweise nicht äquivalent, da die phosphorständige Methylgruppe die beim Octalin selbst gegebene Symmetrie stört.

III. Spannungsfreie monocyclische Ylide

Die vorgenannten Syntheseprobleme entfallen beim Einsatz von Komponenten, die spannungsfreie Fünf- oder Sechsringe ergeben können. Beispiele dafür sind die Umsetzungen nach den Gleichungen (3) und (4):



Sowohl mit Mono- als auch mit Dihalogensilan erfolgt glatt Umsilylierung. Die Vorstufe **6** kann durch einfache Methylierung in den halogenfreien Heterocyclus **7** umgewandelt werden. **6** tritt der Vorhersage entsprechend in Form zweier Isomere auf, die nicht getrennt wurden. Die Methylierung zu **7** hebt die chiralen Zentren am Silicium auf. Die NMR-Spektren belegen diese Aussagen und bestätigen die formulierten Konstitutionen.

Experimenteller Teil

Geräte: Varian EM 360, Jeol C 60 HL (^1H -NMR); Jeol C 60 HL, Bruker HX 90 (^{31}P -NMR); Varian XL 100 (^1H -, ^{31}P -NMR); Bruker HX 90 (^{13}C -, ^{29}Si -NMR). — Atlas CH 4 (MS). — Perkin-Elmer 577 (IR).

1,1,3,3-Tetramethyl-2-trimethylphosphoranyliden-1,3-disilacyclobutan (1) und 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1 λ^5 -phospha-3,5-disila-1-cyclohexen (2): Tab. 1 gibt die Ansätze für einige typische Syn-

thesebeispiele an, die je nach Wahl des Solvens wechselnde Produktverhältnisse ergeben. Allgemein wird dazu Trimethylmethylenphosphoran¹³⁾ im Lösungsmittel bei -10°C mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium metalliert. Nach 15 h Rühren bei 20°C wird die etwa 1proz. Lösung mit einer etwa 10proz. Lösung von Bis(chlordimethylsilyl)methan¹⁴⁾ im Laufe von 3 h bei der angegebenen Temperatur versetzt. Anschließend wird i. Vak. eingengt, vom Niederschlag filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Tab. 1. Ansätze zur Darstellung von **1** und **2**

Solvens	Reaktions-		Eingesetzte Mengen				Ausb.		Verh. 1:2
	temp. [$^{\circ}\text{C}$]	zeit ^{a)} [h]	Me ₃ P=CH ₂ g	n-BuLi mmol	(ClMe ₂ Si) ₂ CH ₂ g	n-BuLi mmol	1 + 2 g %		
THF	-30 bis -20	170	6.5	72.1	143.3	14.8	73.5	7.8 50	2:8
THF	-10 bis +10	170	2.0	22.2	42.9	4.5	22.4	2.2 47	3:7
THF	65	0.5	6.0	66.6	133.1	13.5	66.9	9.8 67	3:7
Ether	37	3	1.5	16.6	33.1	3.4	16.7	1.7 47	8:2
Benzol	80	1	4.5	49.9	99.8	10.0	49.9	5.4 49	6:4

^{a)} Nach Beendigung des Zutropfens von (ClMe₂Si)₂CH₂.

Isolierung von 1: Zu einer Lösung von 5.4 g eines Gemisches aus **1** (14.7 mmol) und **2** (9.8 mmol) in 15 ml Ether werden bei -78°C 13.25 ml (9.8 mmol) 0.74 M etherisches HCl getropft. Nach Erwärmen auf 20°C wird 6 h gerührt, dann abfiltriert, der Niederschlag mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zur Abtrennung des darin neben **3** enthaltenen [(CH₃)₄P]Cl wird in siedendem Methylenchlorid aufgenommen und heiß filtriert. Erneutes Fällen mit Ether ergibt reines **3**, Ausb. 2.1 g (84%), Schmp. 225°C .

Phosphoniumsalz 3: ¹H-NMR (in CHCl₃, 30°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 14.0, d, 6H, *J*(HCP) 14.0 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.48, d, 12H, *J*(HCSiCP) 0.5; $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ 0.30, s, 2H; $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 2.18, d, 4H, *J*(HCP) 19.1. — ¹³C-NMR (in CDCl₃, 30°C , Lösungsmittel-Resonanz auf TMS umgerechnet): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 12.0, d(q), *J*(CP) 53.7 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ -0.5, (q); $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ -2.2, (t); $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 7.8 d (t), *J*(CP) 41.5. Die Multiplizitäten in Klammern sind das Ergebnis des off-resonance-Experiments. — ³¹P-NMR (CHCl₃, 30°C , H₃PO₄ ext.): δP 28.33, {¹H}.

[C₉H₂₄PSi₂]Cl (254.9) Ber. C 42.41 H 9.49 Gef. C 40.86 H 9.72

Das im Filtrat enthaltene **1** wird i. Vak. destilliert. Ausb. 2.5 g (78%), Sdp. $65-66^{\circ}\text{C}/2$ Torr; Schmp. 23°C . — ¹H-NMR (in Benzol, 30°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.48, d, 9H, *J*(HCP) 13.1 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.06, d, 12H, *J*(HCSiCP) 0.5; δCH_2 -0.24, d, 2H, *J*(HCSiCP) 6.1. — ¹³C-NMR (in [D₈]Toluol, 30°C , Lösungsmittel-Resonanz auf TMS umgerechnet): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 19.0, d, *J*(PC) 58.6 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 7.0, s; δCH_2 2.6, d, *J*(CSiCP) 36.6; δC 12.9, d, *J*(P=C) 95.2. — ³¹P-NMR (in Benzol, 30°C , H₃PO₄ ext.): δP -10.27, {¹H}.

C₉H₂₃PSi₂ (218.4) Ber. C 49.49 H 10.61 Gef. C 49.70 H 10.59

1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1 λ 5-phospha-3,5-disila-1-cyclohexen (2): 1.15 g (4.5 mmol) des Salzes **3** werden in 20 ml Ether suspendiert und mit 1.95 ml einer 2.28 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Nach 15 h Rühren wird abfiltriert und das Filtrat destilliert. Ausb. 0.7 g (69%), Schmp. -8°C , Sdp. $75^{\circ}\text{C}/2$ Torr.

¹H-NMR (wie bei **1**): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.62, d, 6H, *J*(HCP) 12.4 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$ -0.28, d, 6H, *J*(HCSiCP) 0.6; $\delta\text{CH}_3\text{SiCP}$ -0.12, d, 6H, *J*(HCSiCP) 0.7; $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ -0.62, s, 2H; $\delta\text{CH}_2\text{P}$

¹³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

¹⁴⁾ N. S. Nametkin, L. E. Guseĭnikov, T. K. Islamov, M. V. Shishkina und V. M. Vdorin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **175**, 136 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 114684k (1968)].

0.01, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 15.1; δCH -0.89, dt, 1H, $J(\text{HCP})$ 7.5, $J(\text{HCSiCH})$ 1. - $^{13}\text{C-NMR}$ (wie bei 1): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 24.0, d, $J(\text{CP})$ 53.7 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$ 1.7, s; $\delta\text{CH}_3\text{SiCP}$ 7.1, s; $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ 1.7, s; $\delta\text{C}=\text{C}$ 3.1, d, $J(\text{P}=\text{C})$ 90.3; $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 14.3, d, $J(\text{PC})$ 51.3. - $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C, TMS int.): δSi -0.13, d, $J(\text{SiCP})$ 4.8 Hz; δSi -10.96, d, $J(\text{SiCP})$ 15.6, $\{^1\text{H}\}$. - $^{31}\text{P-NMR}$ (wie bei 1): δP 1.27, $\{^1\text{H}\}$. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{PSi}_2$ (218.4) Ber. C 49.49 H 10.61 Gef. C 49.42 H 10.47

2,2,4,4,5,5,7,7,9-Nonamethyl-9 λ^5 -phospha-2,4,5,7-tetrasila- Δ^9 -octalin (4): 8.75 g (43.5 mmol) Bis(chlordimethylsilyl)methan¹⁴⁾ und 8.50 g (36.25 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]trimethylphosphoran³⁾ werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und erwärmt, wobei ein Niederschlag entsteht und langsam (CH_3)₃SiCl unter Rückfluß zu sieden beginnt. Nach 48 h bei 80°C werden flüchtige Anteile i. Vak. abgezogen, der Rückstand in einem auf 100°C vorgeheizten Ölbad thermolysiert und das Produkt nochmals destilliert. Der Rückstand besteht aus $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$. Ausb. 5.7 g 4 (76%). Schmp. 58 - 59°C, Sdp. 80°C/0.01 Torr. Die Ausbeuten sinken beim zu langsamen Aufheizen des Thermolysebads und beim Arbeiten in THF.

$^1\text{H-NMR}$ (in Benzol, s. o.): $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 0.67, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 11.5 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$ -0.25, s, 6H und -0.29, s, 6H; $\delta\text{CH}_3\text{SiCP}$ -0.04, s, 12H; $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ -0.60, s, 4H; $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 0.27, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 15.0. - $^{13}\text{C-NMR}$ (s. bei 1): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 26.2, d(q), $J(\text{CP})$ 48.8 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{SiC}=\text{P}$ 2.3, d(q), $J(\text{CSiCP})$ 4.9; $\delta\text{CH}_3\text{SiCP}$ 7.8, (q) und 7.1, d(q), $J(\text{CSiCP})$ 4.9; $\delta\text{CH}_2\text{Si}_2$ 3.3, d(t), $J(\text{CSiCP})$ 4.9; $\delta\text{C}=\text{C}$ 3.0(?) d, $J(\text{P}=\text{C})$ 65.9; $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 21.6, d(t), $J(\text{PC})$ 44.0. - $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C, TMS int.): δSi -2.57, d, $J(\text{SiCP})$ 5.3 Hz; δSi -9.51, d, $J(\text{SiCP})$ 6.1, $\{^1\text{H}\}$. - $^{31}\text{P-NMR}$ (in Benzol, s. o.): δP 6.17, $\{^1\text{H}\}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{PSi}_4$ (346.8) Ber. C 48.49 H 10.17 Gef. C 48.63 H 10.41

1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2-trimethylphosphoranyliden-1,3,5-trisilacyclohexan (5): Zu einer Lösung von 9.3 g (34.0 mmol) Bis[(chlordimethylsilyl)methyl]dimethylsilan¹⁴⁾ in 100 ml THF werden 4.0 g (17.1 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 50 ml THF zugeotropft. Nach 120 h Sieden unter Rückfluß werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 250°C Badtemp. und 10^{-2} Torr thermolysiert. Redestillation des Kondensats liefert 3.3 g 5 (67%).

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei 1): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.48, d, 9H, $J(\text{HCP})$ 11.8 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ -0.28, s, 12H und -0.17, s, 6H; δCH_2 -0.62, d, 4H, $J(\text{HCSiCP})$ 1.2. - $^{31}\text{P-NMR}$ (wie bei 1): δP -0.13, $\{^1\text{H}\}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{PSi}_3$ (290.6) Ber. C 49.60 H 10.75 Gef. C 48.90 H 10.61

1,3-Dichlor-1,3-dimethyl- und 1,1,3,3-Tetramethyl-2-trimethylphosphoranyliden-1,3-disilacyclohexan (6 und 7): Zu einer Lösung von 31.6 g (123.4 mmol) 1,2-Bis(dichlormethylsilyl)ethan¹⁵⁾ in 80 ml Ether werden 14.3 g (61 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 20 ml Ether gegeben und 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird destilliert. Ausb. 14.8 g (89%) 6, Schmp. 54 - 55°C, Sdp. 106 - 107°C/0.1 Torr (Isomerengemisch).

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei 1): Isomere A (B): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.72 (0.68), d, 9H, $J(\text{HCP})$ 12.9 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.00 (0.04), s, 12H; δCH_2 0.65 (0.65), m, 4H. - $^{31}\text{P-NMR}$ (wie bei 1): δP 6.73 (7.13), $\{^1\text{H}\}$.

Das Isomerenverhältnis ist danach ca. 1:1.4.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{PSi}_2$ (273.3) Ber. C 35.16 H 7.01 Gef. C 35.44 H 7.02

Zu einer Lösung von 11.2 g (41.0 mmol) des Isomerengemischs von 6 in 20 ml Ether werden 29.0 ml einer 2.75 M etherischen CH_3MgI -Lösung (80 mmol) getropft. Nach 15 h Rühren bei 25°C wird filtriert und fraktionierend destilliert. Ausb. 5.7 g (61%) 7, Schmp. 30°C, Sdp. 42 bis 45°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei 1): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.58, d, 9H, $J(\text{HCP})$ 12.6 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ -0.26, s, 12H; δCH_2 0.48, s, 4H. $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{PSi}_2$ (232.5) Ber. C 51.67 H 10.84 Gef. C 51.42 H 10.74

¹⁵⁾ Ein Geschenk der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen.