

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Tronich

Isostere metallorganische Verbindungen, VII¹⁾

Organometallsubstituierte Phosphinalkylene²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 5. Oktober 1966)

Verbindungen mit den Struktureinheiten $R_3P-\overset{H}{\underset{\ominus}{C}}-SiR_3$ und $R_3P-\overset{SiR_3}{\underset{\ominus}{C}}-SiR_3$ sind Isostere der Organodisilazane und Organotrisilylamine $R_3Si-\overset{H}{\underset{\ominus}{N}}-SiR_3$ bzw. $R_3Si-\overset{SiR_3}{\underset{\ominus}{N}}-SiR_3$. Als Vertreter der zuerst genannten Verbindungsklassen wurden jetzt $(C_6H_5)_3P-\overset{\oplus}{C}H-\overset{\ominus}{Si}(CH_3)_3$, $(CH_3)_3P-\overset{\oplus}{C}H-\overset{\ominus}{Si}(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3P-\overset{\oplus}{C}[Si(CH_3)_3]_2$ sowie vier ihrer Germanium- und Zinn-Analogen dargestellt und näher untersucht. In ihren bemerkenswerten Eigenschaften fanden sich Hinweise auf besondere Bindungsverhältnisse, die denen in den Si-N-Analogen vergleichbar sind. Das chemische Verhalten der Verbindungen und ihre IR- und NMR-Spektren werden unter diesem Gesichtspunkt zu deuten versucht.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über *isoelektronische* metallorganische Verbindungen¹⁾ sollte in der vorliegenden Arbeit die Darstellung von Systemen mit den Struktureinheiten A und B versucht werden.



Man erkennt leicht, daß Verbindungen dieser Zusammensetzung in bezug auf ihr Grundgerüst Isostere zu den schon länger bekannten Organo-disilazanen bzw. -trisilylaminen darstellen:

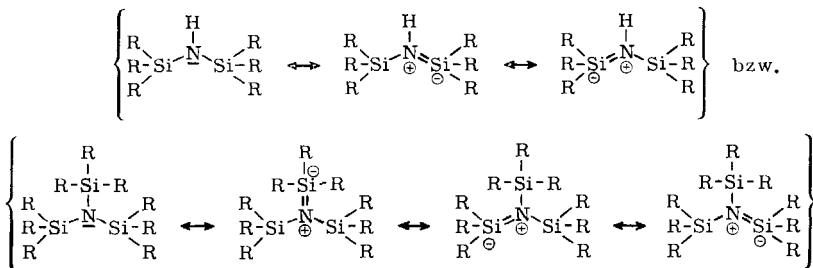


¹⁾ VI. Mitteil.: H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und H. Kröner, Chem. Ber. 100, 1023 (1967), vorstehend.

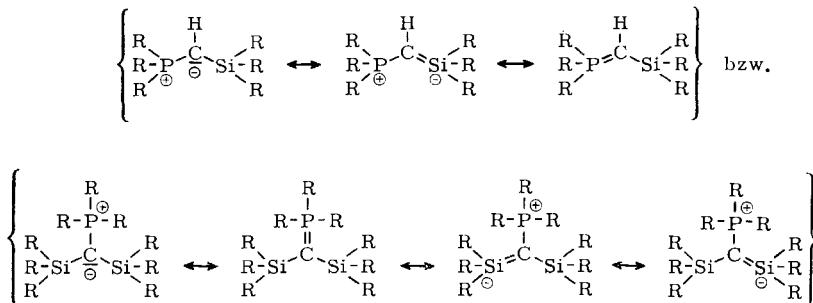
²⁾ Diplomarb. W. Tronich, Univ. Würzburg 1966.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Vertretern der zuletzt genannten Substanzklassen weisen diesen Verbindungen besondere Struktur- und Bindungsverhältnisse zu, die nach heute gültigen Vorstellungen auf $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile in den anorganischen Struktureinheiten zurückzuführen sind³⁻⁵.

Es war nun zu prüfen, ob auch organosilylsubstituierten Phosphinalkylenen der Typen A und B besondere Bindungsverhältnisse zugeschrieben werden können. Wenn sich Organodisilazane und Organotrisilylamine durch eine Reihe mesomerer Grenzformen



sinnvoll beschreiben lassen, dann müßte das auch für Phosphin-silylalkylene im Prinzip in folgender Weise möglich sein:



Das Experiment sollte zeigen, ob einer so gearteten Stabilisierungsmöglichkeit eine reale Bedeutung zukommt, so daß solche Verbindungen sich in ihren Eigenschaften tatsächlich von analogen Phosphinalkylenen deutlich unterscheiden. Zu diesem Zweck war es auch wünschenswert, die Untersuchungen auf entsprechende Organogermanium- und Organozinn-phosphinalkylene auszudehnen.

Schon vor einigen Jahren vermuteten *Gilman* und *Thomasi*⁶⁾ triorganosilylsubstituierte Phosphinalkylene in einer Reaktionsmischung von äquivalenten Mengen an Triphenylphosphinmethyl, Trimethylchlorosilan und Phyllithium. Sie konnten aber das gesuchte Ylid weder isolieren noch durch eine Wittig-Reaktion mit Benzophenon abfangen. Abgesehen von diesen Angaben existierten zu Beginn unserer Untersuchungen keine Hinweise auf die Existenz

³⁾ U. Wannagat, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 225 (1964).

⁴⁾ C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London 1960.

⁵⁾ E. A. V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1963.

⁶⁾ H. Gilman und R. A. Thomasi, *J. org. Chemistry* **27**, 3647 (1962).

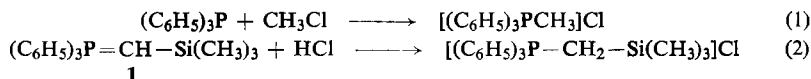
solcher Verbindungen. Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen jedoch Publikationen von *Seyferth* und *Singh*⁷⁾ sowie von *Miller*⁸⁾ mit ähnlicher Problemstellung. Da sich beide Autoren teilweise anderer Synthesemethoden und anderer Modellspezies bedienten, ergänzen sich ihre und unsere Ergebnisse.

A. Synthese von Triorganophosphin-triorganosilylmethylenen

I. Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chlormethyltrimethylsilan

Neuere Literatur über Umylidierungsreaktionen⁹⁾ von Phosphinalkylenen ließ vermuten, daß der gesuchte Verbindungstyp u. a. durch Umsetzung von Triorganophosphinen mit Chlormethyltriorganosilanen zugänglich sein sollte. Wir haben deshalb äquimolare Mengen Triphenylphosphin und Chlormethyltrimethylsilan ohne Lösungsmittel umgesetzt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich bald rotbraun, gleichzeitig bildete sich ein gelbbrauner Niederschlag. Aus diesem können neben nicht verbrauchtem $(C_6H_5)_3P$ die beiden Phosphoniumsalze $[(C_6H_5)_3PCH_3]Cl$ und $[(C_6H_5)_3PCH_2Si(CH_3)_3]Cl$ isoliert werden. Aus der flüssigen Phase lassen sich neben den Ausgangsmaterialien $(C_6H_5)_3P$ und $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ das Nebenprodukt $(CH_3)_3SiCl$ und das Ylid $(C_6H_5)_3P=CH-Si(CH_3)_3$ (**1**) (im Gemisch mit Triphenylphosphin) gewinnen.

Die Identifizierung der Salze erfolgte durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit authentischen Vergleichsproben, Darstellung der Perchlorate, Reineckeate, Tetraphenylborate sowie durch den alkalischen Abbau des $[(C_6H_5)_3PCH_2Si(CH_3)_3]^+$ -Kations. Die Vergleichspräparate wurden auf folgendem Wege dargestellt:



Triphenylphosphin-trimethylsilylmethylen (**1**) wurde dazu auf einem weiter unten beschriebenen Weg erhalten.

Der alkalische Abbau von $[(C_6H_5)_3PCH_2Si(CH_3)_3]Cl$ liefert, in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁰⁾, unter Spaltung einer Si-C-Bindung Hexamethyldisiloxan und Triphenylmethylphosphoniumsalz (identifiziert durch IR- und NMR-Spektren).

Aus der flüssigen Phase ließ sich in einem schwer trennbaren Gemisch mit Triphenylphosphin das Ylid **1** durch sein IR-Spektrum und durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd zu Triphenylphosphinoxid und Trimethylsilylstyrol nachweisen.

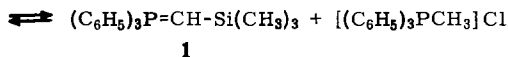
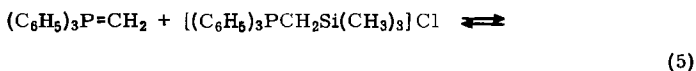
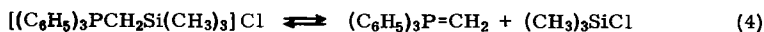
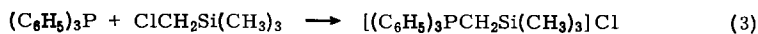
Die Anwesenheit der beschriebenen Reaktionsprodukte läßt sich mit folgendem Reaktionsschema deuten:

⁷⁾ D. *Seyferth* und G. *Singh*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1457 (1965).

⁸⁾ N. E. *Miller*, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965).

⁹⁾ H. I. *Bestmann*, Angew. Chem. **14**, 611 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583 (1965).

¹⁰⁾ D. *Seyferth* und S. O. *Grim*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1610 (1961).



Offenbar ist also das silylsubstituierte Ylid, für welches eine zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeit des Methylidelektronenpaares durch (p→d)π-Wechselwirkungen in der Si—C-Bindung diskutiert werden kann, wesentlich schwächer basisch als das unsubstituierte Triphenylphosphinmethylen.

Auf die Möglichkeit, daß daneben auch sterische Effekte der sperrigen Trimethylsilylgruppe die Basizität des Ylids herabsetzen können, weist *Seyferth*⁷⁾ hin.

Zieht man die Bilanz der Reaktionsfolge (3) bis (5), so sollte pro Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ein Mol $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$ und ein Mol **1** entstehen. Das Experiment bestätigt diese Annahme. Die Ausbeute an Ylid beträgt fast 60%, bezogen auf das Gesamtschema, 40% der Ausgangsprodukte werden zurückgewonnen.

II. Pyrolyse von Trimethylsilylmethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid

Das vorstehend beschriebene Reaktionsschema impliziert die thermische Spaltung eines intermediär gebildeten silylsubstituierten Phosphoniumsalzes. Wir haben deshalb diesen Teilschritt mit dem nach einem bekannten Verfahren hergestellten Phosphoniumsalz gesondert untersucht. Beim Erhitzen auf 200° lieferte das Salz in der Tat nach Gl. (4) und (5) das gewünschte Ylid **1**.

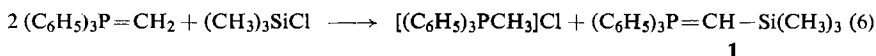
Das entstehende $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Das Ylid destillierte in die Vorlage der Apparatur. Aus dem Rückstand konnte mit Chloroform $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$ gewonnen werden. Die Ausbeute an Silyl-ylid **1** ist, bezogen auf das eingesetzte Silyl-phosphoniumsalz, nahezu quantitativ.

*Miller*⁸⁾ erhielt bei der Pyrolyse des vollständig *methyl*substituierten Salzes die gleichen Ergebnisse.

III. Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Trimethylchlorsilan

In den beiden bisher angegebenen Verfahren wurde das zur Deprotonierung der Phosphoniumsalze benötigte Triphenylphosphinmethylen jeweils aus dem der Umylidierung zu unterwerfenden Salz durch Thermolyse erhalten. Dadurch stehen zwangsläufig 50% des Ausgangsmaterials zur Produktbildung nicht mehr zur Verfügung. Dies mußte sich durch Einsatz von auf anderem Wege gewonnenem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ vermeiden lassen. Eine Kombination der Gleichungen (4) und (5)

zeigt, daß sich aus einem Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und zwei Mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ das gesamte Chlorsilan zum Silylphosphinmethylen umsetzen lassen sollte:



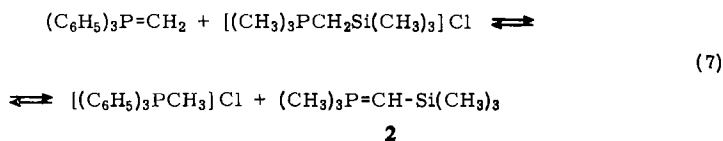
Wir konnten diese Erwartung bestätigen. Die Reinausbeute beläuft sich auf 67%.

Dieses Verfahren liefert ebenso wie das unter II. beschriebene (aber im Gegensatz zu Verfahren I) ein *reines* Produkt.

IV. Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Trimethylsilylmethyl-trimethyl-phosphoniumchlorid

Wir haben die deprotonierende Wirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ auch zur Darstellung eines vollständig *methyl*substituierten Phosphin-silylmethylens herangezogen. Als Ausgangsmaterial diente Trimethylsilylmethyl-trimethyl-phosphoniumchlorid, das Reaktionsprodukt von Trimethylphosphin und Chlormethyltrimethylsilan (Ausb. 70%).

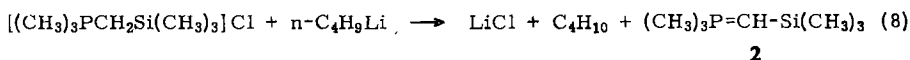
Die Umylidierung des Salzes mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ liefert das Trimethylphosphin-trimethylsilylmethylen (**2**) in einer Ausbeute von 30%:



Die geringe Ausbeute trotz langer Reaktionsdauer deutet darauf hin, daß die Basizitätsunterschiede zwischen Triphenylphosphinmethylen und **2** nicht allzu groß sein können. Dies ist vor allem auf den relativen induktiven Effekt der Phenyl- bzw. Methylgruppen an den Phosphoratomen zurückzuführen.

V. Umsetzung von Trimethylsilylmethyl-trimethyl-phosphoniumchlorid mit n-Butyllithium

Als deprotonierendes Agens für silylsubstituierte Phosphoniumsalze schienen u. a. auch Alkylolithium-Verbindungen gut geeignet. Wir haben als Modell das Salz $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ eingesetzt. Die Umsetzung mit Butyllithium verläuft, wie auch von *Miller* gefunden wurde⁸⁾, unter Erwärmung und Gasentwicklung nach (8).



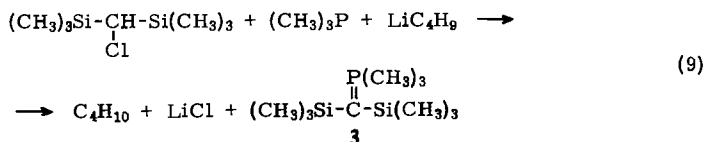
Die Ausbeuten betragen 80–90%.

B. Synthese von zweifach triorganometallsubstituierten Phosphinmethylenen, $(\text{R}_3\text{Me})_2\text{C}=\text{PR}_3$, (Me = Si, Ge, Sn)

I. Trimethylphosphin-[bis-trimethylsilyl-methylen] aus Bis-trimethylsilyl-chlormethan

Das Grundglied der Reihe der *doppelt* silylierten Phosphinalkylene wurde von uns zunächst auf einem übersichtlichen Weg aus Bis-trimethylsilyl-chlormethan darge-

stellt. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Trimethylphosphin und Butyllithium auf diese Verbindung entsteht unter Butanentwicklung und Abscheidung von Lithiumchlorid die gewünschte Substanz **3**.



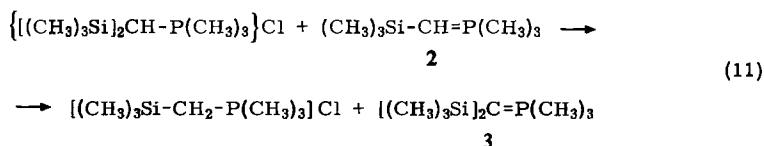
3 läßt sich durch Vakuumdestillation isolieren. Dieses Darstellungsverfahren ist an die Verfügbarkeit des nur schwer darstellbaren Ausgangsmaterials gebunden. Wir haben deshalb nach einer Methode gesucht, die von leichter erhältlichen Substanzen ausgeht und allgemeiner anwendbar ist.

II. Umsetzung von Triorganophosphin-trimethylsilylmethylenen mit Trimethylchlorsilan

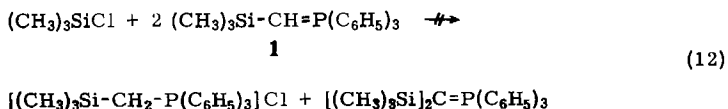
Man konnte erwarten, daß Verbindungen wie $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{PR}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ein neues Phosphoniumsalz bilden können, z. B. nach der Gleichung:



Dieses Produkt war dann möglicherweise einer Umylidierung zugänglich (11):



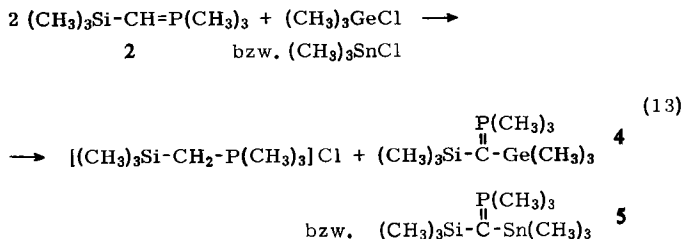
Wie auch *Miller*⁸⁾ zeigen konnte, läßt sich diese Reaktionsfolge für den speziellen Fall des vollständig *methyl*substituierten Vertreters tatsächlich verwirklichen. Dieser Reaktionstyp ist aber, wie wir gefunden haben, auf die *phenyl*substituierte Verbindung *nicht* übertragbar: **1** reagiert nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; auch bei höheren Temperaturen wird keine Umsetzung beobachtet und die Ausgangsmaterialien können unverändert zurückgewonnen werden:



Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen bei den Reaktionen (3) und (5) überein. Auch dort liegen ja **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ nebeneinander vor, ohne daß Reaktion eintritt. Für das Ausbleiben der Reaktion können sowohl sterische Gründe als auch der zu schwach ausgeprägte nucleophile Charakter von **1**, der durch den induktiven Effekt der drei Phenylreste bewirkt wird, verantwortlich sein.

III. Umsetzung von Trimethylphosphin-trimethylsilylmethylen mit Trimethylchlorgerman und -stannan

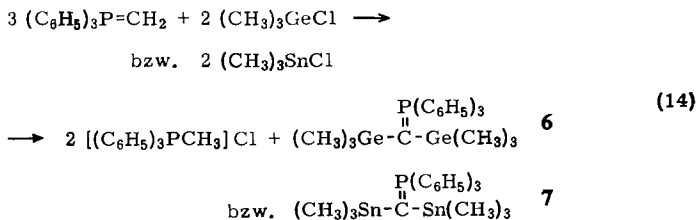
Der Einsatz von Trimethylchlorgerman bzw. -stannan anstelle von Trimethylchlor-silan in die Reaktionen nach Gl. (10) und (11) ließ die Bildung *gemischt*-substituierter Triorganometall-phosphinalkylene erwarten. In der Tat konnten wir auf diese Weise sowohl ein Trimethylphosphin-[trimethylsilyl-trimethylgermanyl-methylen] (4) als auch ein Trimethylphosphin-[trimethylsilyl-trimethylstannyl-methylen] (5) erhalten.



In geringer Menge entstanden dabei noch Nebenprodukte, die wir auf Grund spektroskopischer Befunde als die disubstituierten Ylide $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{Ge]}_2\text{C=P(CH}_3\text{)}_3$ und $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{Sn]}_2\text{C=P(CH}_3\text{)}_3$ ansprechen.

IV. Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Trimethylchlorgerman und -stannan

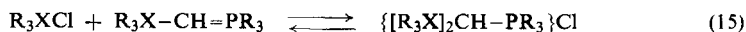
Angesichts des eindeutigen Verlaufs der Reaktion von Triphenylphosphinmethylen mit Trimethylchlor-silan im Sinne der Gl. (6) bereiteten die analogen Umsetzungen mit Trimethylchlorgerman und -stannan eine Überraschung. In beiden Fällen bleibt nämlich die Reaktion nicht auf der Stufe von $\text{(CH}_3\text{)}_3\text{Ge-CH=P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$ bzw. $\text{(CH}_3\text{)}_3\text{Sn-CH=P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$ stehen, sondern läuft sofort zu den *doppelt* substituierten Verbindungen weiter:



Auf diese Weise lassen sich demnach bei einem Molverhältnis der Ausgangsmaterialien von 3:2 in hoher Ausbeute die Ylide 6 und 7 gewinnen. Wird ein Überschuß an Ylid eingesetzt, so führt dies lediglich zu einer Verunreinigung des Produkts mit diesem, nicht aber zur Bildung der *einfach* substituierten Verbindungen.

Während also 1 nicht mehr mit $\text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiCl}$ zu reagieren vermag, tritt im Falle der Germanium- und Zinn-Analoga spontan eine Folgereaktion ein. Dies läßt sich als neuer Hinweis auf einen sehr geringen nucleophilen Charakter des Silyl-ylds 1 werten, wie er als Konsequenz einer starken ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung zu erwarten ist. Diese

Wechselwirkung muß für die Germanium- und Zinnverbindung mehr und mehr eingeschränkt sein, so daß mit einer Zunahme der Nucleophilie zu rechnen ist. Auch induktive Effekte (nach Maßgabe der Elektronegativitätsreihe) bedingen eine Steigerung des nucleophilen Charakters entlang der Reihe mit $X = \text{Si, Ge, Sn}$. Darüber hinaus nimmt die Acceptorstärke der Organometallhalogenide in dieser Reihenfolge zu, die Bindungsenergie der Metall-Halogen-Bindung aber ab. Alle diese Faktoren tragen zur Abstufung der Reaktivität der Trimethylmetallhalogenide gegenüber den organometallsubstituierten Yliden im Sinne von



bei und ermöglichen eine Interpretation der Beobachtungen.

C. Eigenschaften der triorganometallsubstituierten Triorganophosphinalkylene

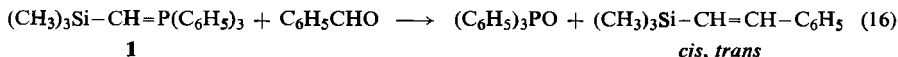
Die erhaltenen Verbindungen zeigen die in Tab. 1 zusammengestellten physikalischen Konstanten. Unter gereinigtem Inertgas sind sie bei Normalbedingungen einige Zeit unverändert haltbar. Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff führen zur Zersetzung unter Dunkelfärbung. Die phenylsubstituierten Vertreter sind tiefgelb, die aliphatischen Glieder dagegen völlig farblos. Soweit Molekulargewichtsbestimmungen durchführbar waren, ergaben sie einen monomeren Molekülaufbau (in benzolischer Lösung). *Miller* fand für **2** in der Gasphase ebenfalls einfaches Molegewicht⁸⁾.

Die Verbindungen sind in inerten organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Methylenchlorid ohne Zersetzung löslich. In Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Hexafluorbenzol tritt rasche Zersetzung ein, die bei CCl_4 und CHCl_3 sogar stürmisch verläuft.

Tab. 1. Schmelz- und Siedepunkte der Ylide 1–7

	Formel	Farbe	Schmp.	Sdp./Druck
1	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	76–77°	150–153°/1
2	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$	farblos	–36°	66°/11
3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$	farblos	14–18°	60–62°/1
4	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$	farblos	14–15°	60–65°/1
5	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$	farblos	11–13°	51–53°/1
6	$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	145–147°	158–161°/10 ⁻³
7	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	129–130°	183°/1

Mit ätherischer Chlorwasserstofflösung bzw. mit Methyljodid wird **1** in die Phosphoniumsalze $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{J}$ übergeführt. Mit Benzaldehyd tritt, wie erwähnt, Umsetzung im Sinne einer Wittig-Reaktion ein:

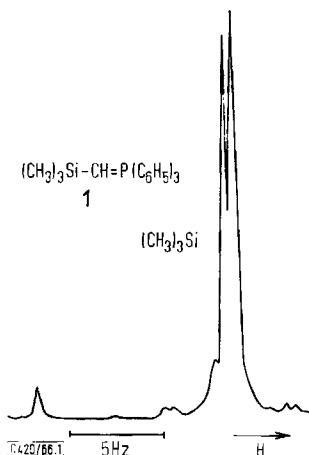


Das gebildete Styrol erwies sich anhand seines NMR-Spektrums als ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomerem. Die Produkte entstanden auch aus dem mit Triphenylphosphin verunreinigten Präparat aus der Darstellung nach den Gleichungen (3) und (5) und bewiesen damit das Vorliegen von **1**.

D. Protonenresonanzspektren

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**1**): Die Verbindung zeigt im NMR-Spektrum ein aromatisches Multipllett, ein Singulett der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe und ein intensitätschwaches Dublett der CH-Gruppierung (relative Flächen 15:9:1). Eines der beiden Signale des durch $^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplung aufgespaltenen CH-Signals fällt mit dem Silylsingulett fast zusammen und ist erst bei hoher Auflösung zu entdecken. Seine relative Lage zum Silylsignal läßt sich aber durch Lösungsmittel etwas beeinflussen.

Bei hoher Auflösung ist auch das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal deutlich als Dublett zu erkennen. Die Aufspaltung beträgt allerdings nur 0.45 Hz und ist auf eine ungewöhnlich weitreichende Kopplung $^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-^{31}\text{P}$ zurückzuführen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme erscheinen auch die Satellitensignale der $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Kopplung nochmals aufgespalten (Abbild. 1).



Abbild. 1. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal im NMR-Spektrum von Triphenylphosphin-trimethylsilylmethylen (**1**) in C_6D_6 bei hoher Auflösung

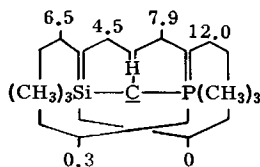
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**2**): Das PMR-Spektrum von **2** wurde in groben Zügen schon von Miller beschrieben⁸⁾. Wir haben dieses Spektrum eingehender studiert und einige zusätzliche Ergebnisse gefunden.

Das Spektrum besteht, vereinfacht gesehen⁸⁾, zunächst aus einem $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -„Singulett“, einem $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Dublett und einem CH-Dublett mit den relativen Flächen 9:9:1. Bei genauer Inspektion erweist sich aber das Silylsignal wie bei **1** als Dublett mit einer „longrangecoupling“ von 0.3 Hz, das wiederum von $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Satelli-

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren der Verbindungen 1–7 (alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Vorzeichen geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bezogen auf den externen Standard Tetramethylsilan an)

	1	2	3	4	5	6	7
Lösungsmittel	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	–389 bis 449	–	–	–	–	–382 bis 448	–382 bis 447
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{P}$	–	–36.0	–32.5	–39.0	–34.0	–	–
$\delta(\text{CH})\text{P}$	+16.0	+62.0	–	–	–	–	–
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	+21.0	+14.0	+13.5	+11.5	+12.5	–	–
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	–	–	–	+3.5	–	+20.0	–
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	–	–	–	–	+13.3	–	+27.5
$J(^1\text{H}_3\text{C}-^{31}\text{P})$	–	12.0	12.0	12.0	12.0	–	–
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	9.5	7.9	–	–	–	–	–
$J(^1\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{C}-^{31}\text{P})$	0.45	0.30	–	–	–	–	–
$J(^1\text{H}_3\text{C}-^{29}\text{Si})$	6.5	6.5	6.5	6.6	6.7	–	–
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$	–	4.5	–	–	–	–	–
$J(^1\text{H}-^{13}\text{C}-\text{Si})$	–	117	121	118	119	–	–
$J(^1\text{H}_3\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$	–	–	–	–	49.5 51.5	–	49.0 52.0

ten begleitet ist. In ähnlicher Weise verfügt das CH-Dublett über deutliche ¹H-C-²⁹Si-Flankensignale, deren Kopplungskonstante von der der (CH₃)₃Si-Gruppe stark verschieden ist. Auch die Konstante $J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ in der (CH₃)₃P-Gruppe ist erwartungsgemäß von der der P=CH-Gruppierung stark verschieden (Tab. 2).



$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (3): Die Verbindung 3 zeigt ein Singulett der beiden (CH₃)₃Si-Gruppen und ein Dublett der (CH₃)₃P-Gruppe mit relativen Flächen 2:1.

Die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Resonanz erscheint auch bei hoher Auflösung als reines Singulett, so daß sich für eine „long range coupling“ $^1\text{H-C-Si-C-}^{31}\text{P}$ hier keine Anhaltspunkte ergeben (Tab. 2).

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**5**) ergeben NMR-Spektren mit je drei intensitätsgleichen Signalen für die $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ - (Dublett), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - (Singulett mit $^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}$ -Satelliten) und $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe. Die zuletzt genannte Resonanz weist die erwarteten Satelliten der $^1\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn}$ -Kopplung auf und unterscheidet sich auch dadurch von der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Resonanz. Lediglich die $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Resonanz erscheint ohne Flankensignale.

In beiden Spektren traten zusätzliche Signale auf, die Verunreinigungen zuzuschreiben sind. Bei **4** läßt sich das Vorhandensein einer zweiten Dublettresonanz und eines weiteren Singulett (Flächen $\sim 1:2$) durch die Anwesenheit von $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ deuten. Eine ähnliche Signalkombination, wo das Singulett $^1\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten aufweist, kann beim Spektrum von **5** auf $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zurückgeführt werden. In einem hochsiedenden Nachlauf der Destillation ließen sich diese Komponenten jeweils anreichern, aber nicht isolieren.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**6**) und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**7**): Die Spektren von **6** und **7** bestanden lediglich aus je einem Aromatenmultiplett und einem Aliphatsignal (im Falle von **7** mit $^1\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten), deren Flächen sich wie etwa 15:18 verhielten.

E. Infrarotspektren

Von den Verbindungen **1–7** wurden im Bereich von 3–25 μ IR-Spektren aufgenommen. Im Falle der aromatisch substituierten Verbindungen **1, 6, 7** kann eine lückenlose Zuordnung der sehr bandenreichen Spektren nicht gegeben werden. Diese Spektren wurden lediglich auf die Banden hin untersucht, die für die vorhandenen Trimethylmetall-Liganden charakteristisch sind (Tab. 3).

Bei den Spektren von **2–6** haben wir versucht, möglichst alle Banden zuzuordnen. Zum Vergleich wurden Verbindungen mit ähnlichen Struktureinheiten^{1,11–14} herangezogen. In den Tab. 3 und 4 finden sich die IR-Spektren der Verbindungen **1–7** und die vorläufigen Zuordnungen.

Die bisher nicht ausgewerteten IR-Daten der Verbindungen **2** und **3**, die sich in der Arbeit von Miller finden⁸), stimmen mit den unsrigen nur teilweise überein. Gerade für **2** aber glauben wir einer endgültigen Zuordnung recht nahe gekommen zu sein. Diese Aufgabe wurde erleichtert durch die außergewöhnlich ähnlichen IR-

¹¹) H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 (1963); Chem. Ber. **97**, 270, 830, 1639, 3381 (1964); Angew. Chem. **77**, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 201 (1965).

¹²) H. Schmidbaur, Angew. Chem. **77**, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 201 (1965); Chem. Ber. **97**, 270, 3381 (1964).

¹³) F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **98**, 3345 (1965).

¹⁴) H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Angew. Chem. **78**, 306 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 312 (1966).

Tab. 3. IR-Frequenzen (cm⁻¹) der Ylide **1**, **6** und **7**

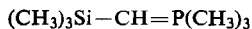
$(C_6H_5)_3P=C \begin{matrix} \text{Si(CH}_3)_3 \\ \text{H} \end{matrix}$ 1	$(C_6H_5)_3P=C \begin{matrix} \text{Ge(CH}_3)_3 \\ \text{Ge(CH}_3)_3 \end{matrix}$ 6	$(C_6H_5)_3P=C \begin{matrix} \text{Sn(CH}_3)_3 \\ \text{Sn(CH}_3)_3 \end{matrix}$ 7
3060 Schw	3070 schw	3070 schw
3045 m	3050 m	3050 st
2940 sst	2960 st	2950 st
2880 m	2850 m	2920 sst
1960 schw	1960 schw	2850 m
1900 schw	1900 schw	1960 schw
1820 schw	1820 schw	1900 schw
1580 m	1580 schw	1820 schw
1480 st	1480 st	1580 schw
1435 sst	1425 sst	1480 st
1305 schw ^{a)}	1310 schw ^{a)}	1425 sst
1245 Schw ^{b)}	1235 Schw ^{b)}	1305 schw ^{a)}
1235 st ^{b)}	1225 st ^{b)}	1260 m ^{a)}
1195 m	1195 schw	1190 st ^{b)}
1142 st ^{c)}	1180 schw	1180 st ^{b)}
1105 schw	1120 Schw ^{c)}	1120 Schw ^{c)}
1092 sst	1105 Schw	1100 st
1050 st	1090 st	1090 sst
1025 m	1045 m	1040 st
997 m	1025 schw	1020 st
975 st	997 m	995 st
903 st	970 st	880 schw
855 st ^{d)}	880 schw	765 st Schw ^{d)}
825 sst ^{d)}	815 st ^{d)}	747 stt
742 sst ^{e)}	743 sst ^{e)}	728 stt
700 sst	715 schw	705 schw
695 sst	700 schw	692 sst
675 sst ^{f)}	692 sst	680 Schw ^{e)}
618 schw ^{g)}	670 Schw	570 schw
598 m	632 m	540 Schw ^{f)}
540 Schw	616 schw	530 sst
530 sst	580 m	520 sst
510 sst	560 schw ^{h)}	505 st
	525 sst	460 st ^{h)}
	510 sst	

a) $\delta_{as}CH_3$ (X) b) δ_sCH_3 (X) c) $\nu P=C$ d) ρ_1CH_3 (X) e) ρ_2CH_3 (X) f) $\nu_{as}C_3X$ g) ν_sC_3X

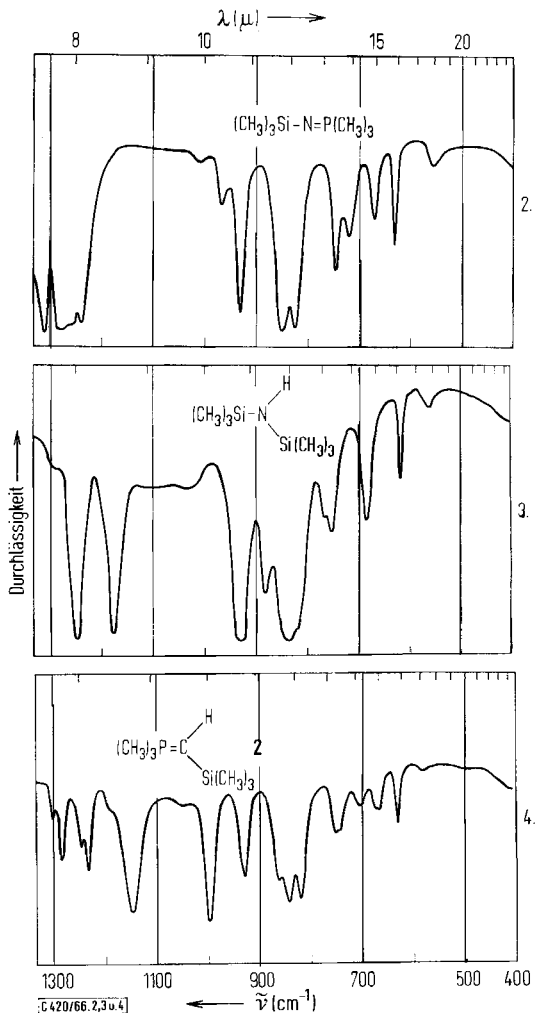
Tab. 4. IR-Frequenzen (cm⁻¹) der Ylide (CH₃)₃P=C $\begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{X(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$ (X = Si, Ge, Sn)

$\text{R}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$ 2	$\text{R}=\text{C} \begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$ 3	$\text{R}=\text{C} \begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{Ge(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$ 4	$\text{R}=\text{C} \begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{Sn(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$ 5	Zuordnung
R = (CH ₃) ₃ P				
2940 st	2945 st	2950 st	2945 st	vCH
2880 schw	2890 schw	2900 m	2905 schw	
1420 m	1420 m	1420 m	1420 m	δ _{as} CH ₃ (Si, X)
1300 schw	1300 schw	1300 schw	1305 m	δ _s CH ₃ (P)
1285 st	1280 m	1285 m	1290 st	δ _s CH ₃ (P)
1249 m	1255 st	1253 m	1252 st	δ _s CH ₃ (Si)
1235 st	1242 sst	1238 sst	1240 sst	δ _s CH ₃ (Si)
		1125 Sch		
1190 Sch	1195 schw	1192 schw	1190 schw	δCH
1150 sst	1150 m	1150 schw	1150 schw	
	1120 schw			
	1060 sst	1060 sst	1070 sst	vP=C
	1000 schw	1000 schw	1000 schw	
1000 sst				vP=C
	953 sst	950 sst	950 sst	ρ ₁ CH ₃ (P)
930 st	935 Sch	932 sst	930 sst	
	920 Sch	905 st	890 st	
863 Sch	840 sst	845 sst	845 sst	ρ ₂ CH ₃ (P)
845 st	840 sst	845 sst	845 sst	ρ ₁ CH ₃ (Si)
820 st		820 sst	825 sst	
		790 Sch		
	770 Sch			
752 m	755 m	750 m	755 st	ρ ₂ CH ₃ (Si)
750 m				
710 schw	707 schw	707 schw	708 schw	v _{as} C ₃ P
	694 schw			
670 schw	670 m	668 m	668 m	v _{as} C ₃ Si
665 schw				v _s C ₃ P
630 m	630 m	620 m	618 m	
585 schw	610 m	575 st	510 st	
		560 m	505 Sch	

Spektren der isoelektronischen Species Hexamethyldisilazan¹⁵⁻¹⁸⁾ und *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin^{1,14)}:



Aus dieser Beziehung heraus kommt den IR-Spektren natürlich auch besonderes Interesse zu (Abbild. 2, 3, 4).



Abbild. 2-4
IR-Spektren von 2. *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin, 3. Hexamethyldisilazan und 4. von Trimethylphosphin-trimethylsilylmethylen (2)
(Reinsubstanzen zwischen KBr-Fenstern)

15) H. Bürger, Habilitationsschrift, Techn. Hochschule Braunschweig 1966.

16) J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 217 (1960).

17) H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 (1957).

18) A. Marchand, M. T. Forel, F. Metras und J. Valade, J. Chim. physique **1964**, 343.

F. Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die gesuchten silylsubstituierten Phosphinalkylene nicht nur auf mannigfaltigen Wegen gut zugänglich sind, sondern daß sie sogar überraschend stabil sind. Die hohe Bildungstendenz resultiert vor allem aus einer außerordentlich geringen Basizität der den Phosphor- und Siliciumatomen benachbarten Methylenkohlenstoffatome.

Sowohl die große Beständigkeit der Verbindungen wie auch die stark verminderte Basizität lassen sich auf Grund einfacher induktiver Effekte nur schwer deuten. Eine Deutung mit Hilfe von ($p \rightarrow d$) π -Effekten im Sinne der eingangs angeführten Grenzformen kann dagegen die Befunde zwanglos erklären. Auffallend ist, daß auch die Einführung von Triorganogermanium- bzw. Triorganozinn-Liganden am Ylid-Kohlenstoffatom einen stabilisierenden Einfluß ausübt. Die Gedankengänge einer Arbeit von *Ebsworth*¹⁹⁾ können zur Interpretation dieses Befundes bedeutungsvoll sein.

Das Auftreten von $p_{\pi}d_{\pi}$ -Mehrfachbindungsanteilen sollte sich im Prinzip auch aus spektroskopischen Daten nachweisen lassen. Dies ist aber, wie an zahlreichen früheren Arbeiten an isoelektronischen Systemen gezeigt wurde^{1,11-15)}, nur bedingt möglich. Die Interpretation wird durch die Vielfalt der sich überlagernden Effekte sehr erschwert.

Ohne Zweifel aber liegt bei den Phosphin-silylmethylenen der anfangs nur formal erscheinenden Analogie zu den isosteren Disilazanen und Trisilylaminen eine durchaus reale, valenztheoretisch erklärbare Beziehung zugrunde.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt*, sind wir für die großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für finanzielle Unterstützung, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer. Herrn Prof. Dr. *R. Müller*, Dresden-Radebeul, sind wir für die Überlassung von Bis-trimethylsilyl-chlormethan und Bis-trichlorsilyl-chlormethan sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche wurden unter einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet und die Lösungsmittel in üblicher Weise absolutiert. Die *NMR-Spektren* wurden in einem Varian A 60 Spektrometer bei 30—35° vermessen, die *IR-Spektren* in einem Perkin-Elmer Spektrophotometer 337. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als Nujolsuspensionen zwischen Kaliumbromidplatten aufgenommen.

Triphenylphosphin wurde von der Fa. Riedel de Haën bezogen, *Trimethylphosphin* nach einer etwas modifizierten²⁰⁾ Literaturvorschrift dargestellt. *Trimethylchlorsilan* und *Chlormethyldimethylchlorsilan* wurden uns dankenswerterweise von den Farbenfabriken Bayer zur Verfügung gestellt. *Chlormethyltrimethylsilan* ist aus letzterem zugänglich²¹⁾. *Trimethylchlorgerman* wurde aus Hexamethyldigermoxan und Thionylchlorid bereitet²²⁾, *Trimethyl-*

19) *E. A. V. Ebsworth*, Chem. Commun. **1966**, 530.

20) *E. J. Rosenbaum* und *C. R. Sandberg*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1622 (1940).

21) *F. C. Whitmore*, *L. H. Sommer* und *J. Gold*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1976 (1947).

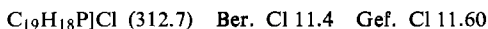
22) Diplomarb. *G. Jonas*, Univ. Marburg 1966.

chlorstannan aus Tetramethylzinn und Zinntetrachlorid²³). *Triphenylphosphinmethylen* ist ausgehend von $[(C_6H_5)_3PCH_2]Br$ darstellbar²⁴), *n-Butyllithium* ist von der Fa. Degussa erhältlich.

1. *Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chlormethyltrimethylsilan*: 15 g $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (0.12 Mol) werden mit 26 g $(C_6H_5)_3P$ (0.1 Mol) in einem Zweihalskolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler 5 Tage auf 90° erhitzt. Vom gebildeten Niederschlag wird in einer Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat i. Vak. von nicht umgesetztem $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ und vorhandenem $(CH_3)_3SiCl$ befreit; die in einer Kühlfalle auskondensierten Substanzen können IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Vergleichsspektren sind bekannt^{11,25}).

Der zähflüssige braune Rückstand des Filtrats ist ein Gemisch von $(C_6H_5)_3P$ und *Triphenylphosphin-trimethylsilylmethylen* (**1**), das destillativ nicht zu trennen ist. IR- und NMR-Spektren bestätigen diese Annahme (Vergleichssubstanzen s. u.). Die Umsetzung des Gemisches mit einem geringen Überschuß *Benzaldehyd* in Äther ergibt unter Selbsterwärmung einen Niederschlag von $(C_6H_5)_3PO$, Schmp. 156–157°. Aus dem Reaktionsgut läßt sich daneben durch Vakuumdestillation bei Sdp.₁₂ 90–93° *Trimethylsilylstyrol* isolieren. Die NMR-Spektren dieses Produkts stimmen mit denen eines Gemisches von *cis*- und *trans*-Isomeren nach Literaturangaben überein²⁶).

Der Niederschlag des ursprünglichen Ansatzes wird zur Entfernung von nicht umgesetztem $(C_6H_5)_3P$ mit Äther behandelt, filtriert, in wenig Chloroform gelöst und unter Rühren zu 1 l Essigester getropft. Das ausfallende Salz zeigt nach Umkristallisation aus $CHCl_3$ /Essigester den Schmp. 219–221°. Es kann in eine *Reineckeat* vom Schmp. 134–145° übergeführt werden. Das aus $(C_6H_5)_3P$ und CH_3Cl dargestellte $[(C_6H_5)_3PCH_2]Cl$ schmilzt bei 219–220°, sein *Reineckeat* bei 134–144°. Der Misch-Schmp. zeigt in beiden Fällen keine Depression.



Vom Filtrat dieses Salzes wird der Essigester bis auf 20 ccm abdestilliert und dann Äther zugesetzt. Das hierbei ausgeschiedene Salz zeigt den Schmp. 178–184° (Zers.), sein *Tetra-phenylborat* den Schmp. 192–194°. Eine aus **1** und äther. Chlorwasserstofflösung erhaltene Probe von $[(CH_3)_3SiCH_2P(C_6H_5)_3]Cl$ schmilzt bei 170–180° (Zers.), sein *Tetra-phenylborat* bei 193–197°. IR-Vergleichsspektren stimmen überein, der Misch-Schmp. zeigt keine Depression. Zur alkalischen Spaltung des Salzes werden 0.3 g mit 10 ccm 1 n NaOH unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen 5 ccm CCl_4 zugesetzt, gut geschüttelt und mit 2 n H_2SO_4 angesäuert. Die wäbr. Phase gibt mit *Reinecke-Salz* das oben erwähnte *Reineckeat* vom Schmp. 135–144°. Die CCl_4 -Phase enthält laut IR- und NMR-Spektrum Hexamethyldisiloxan.

NMR-Spektrum von $[(CH_3)_3SiCH_2P(C_6H_5)_3]Cl$ ($CHCl_3$, ext. TMS): Singulett $(CH_3)_3Si$ $\delta = -3.5$ Hz, Dublett CH_2 -191 Hz mit $J(^1H-C-^{31}P) = 18.0$ Hz, Phenylmultipllett -463 bis -498 Hz.

2. $[(C_6H_5)_3PCH_2Si(CH_3)_3]Cl$ aus $(C_6H_5)_3P=CH_2$ und $(CH_3)_3SiCl$ (1:1); *Pyrolyse*: Nach bekanntem Verfahren wurde eine ätherische Lösung von $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ²⁴) dargestellt, die insgesamt 0.045 Mol Ylid enthielt. Diese Lösung wird zu 6.5 g $(CH_3)_3SiCl$ (0.06 Mol) in Diäthyläther unter Rühren so lange getropft, bis die Lösung über dem sich bildenden Niederschlag eben gelb gefärbt bleibt. Filtration und Trocknen bei 80° i. Vak. ergibt ein Produkt, das ohne weitere Reinigung zur Pyrolyse verwendet wurde (Ausb. 82%).

²³) K. A. Kocheshkow, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1661 (1933).

²⁴) G. Wüttig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

²⁵) A. L. Smith, J. chem. Physics **21**, 1997 (1953); H. Schmidbaur, unveröffentlichte frühere Versuche.

²⁶) D. Seyferth, L. G. Vaughan und R. Suzuki, J. organometall. Chem. **1**, 437 (1964).

6.0 g des Salzes werden in einem kleinen Zweihalskolben einer Destillationsapparatur mit Innenthermometer, an deren Vorlage eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle angeschlossen ist, bei 1 Torr auf 200° Innentemperatur erhitzt. Innerhalb von 2 Stdn. geht ein zähflüssiges gelbes Pyrolysat über (Sdp. 152–155°), das bald kristallisiert. Ausb. 2.7 g (98%) 1. Aus Petroläther (50–70°) Schmp. 76–77°.

$C_{22}H_{22}PSi$ (348.5) Ber. C 75.82 H 7.23 Gef. C 75.84 H 7.40

Mol.-Gew. 346 (kryoskop. in Benzol, geschlossene Beckmann-Apparatur)

Der Kolbenrückstand wird dreimal mit $CHCl_3$ /Essigester umgefällt: $[(C_6H_5)_3PCH_3]Cl$, Schmp. 217–222°. In der Kühlfalle findet sich ein Kondensat, das nach IR- und NMR-Spektrum als $(CH_3)_3SiCl$ erkennbar ist.

3. *Derivate von $(CH_3)_3Si-CH=P(C_6H_5)_3$ (1)*: Eine äther. Lösung von 1 wird tropfenweise unter Rühren mit äther. *Chlorwasserstoff*-Lösung versetzt, bis die gelbe Farbe des Ylids verschwunden ist und kein Niederschlag mehr ausfällt. Man filtriert ab, wäscht gut mit Äther nach, kristallisiert aus Methylenchlorid/Äther (~50:50) um und trocknet i. Vak. Die Ausb. an $[(CH_3)_3SiCH_2P(C_6H_5)_3]Cl$ ist fast quantitativ. Identifizierung erfolgt wie oben.

Mit überschüss. *Methyljodid* anstelle von HCl entsteht in gleicher Weise ein Niederschlag von $[(CH_3)_3SiCH(CH_3)P(C_6H_5)_3]J$; Schmp. des daraus gewonnenen *Tetraphenylborats* 182–184° (Lit.?): 179–180°. Bei diesem Handversuch wurden keine Ausbeuten bestimmt.

4. $(CH_3)_3Si-CH=P(C_6H_5)_3$ (1) aus $(C_6H_5)_3P=CH_2$ und $(CH_3)_3SiCl$ (2:1): Eine Lösung von 0.04 Mol $(C_6H_5)_3P=CH_2$, frisch aus $[(C_6H_5)_3PCH_3]Br$ und *n*-Butyllithium bereitet, in Diäthyläther wird langsam zu einer Lösung von 2.2 g $(CH_3)_3SiCl$ (0.02 Mol) in Äther gegeben. Es scheidet sich sofort ein Niederschlag aus. Man filtriert nach fünftägigem Rühren im geschlossenen Kolben mittels einer Umkehrfritte, entfernt den Äther i. Vak. und kristallisiert den gelben festen Rückstand aus Petroläther um, Schmp. 76–77°. Eine Vakuumdestillation ist ebenfalls möglich, doch ist der Reinigungseffekt gegenüber der Rekrystallisation geringer. Ausb. 4.7 g (67%).

5. $[(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3]Cl$ aus $(CH_3)_3P$ und $(CH_3)_3SiCH_2Cl$: Frisch dest. $(CH_3)_3P$ (38 g = 0.5 Mol) wird in einem Rundkolben mit der äquimolaren Menge $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (61.8 g = 0.5 Mol) versetzt und der geschlossene Kolben bei Raumtemperatur aufbewahrt. Bereits nach wenigen Min. beginnt eine Kristallabscheidung, nach 2 bis 3 Tagen hat sich ein zäher Brei gebildet und der Kolben kann jetzt weitere 3 Tage auf 30° erwärmt werden, bis der ganze Kolbeninhalt fest geworden ist. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Salz ohne Reinigung in den Reaktionen verwendet. Ausb. 69.5 g (70%). Schmp. >300°.

IR: 1250, 840 und 780 bzw. 1300, 895, 760 und 695/cm für die $(CH_3)_3Si$ - bzw. $(CH_3)_3P$ -Gruppen.

NMR ($CHCl_3$): –129.0 Hz, Dublett, $J(^1H-C-^{31}P) = 13.5$ Hz für $(CH_3)_3P$; –123.0 Hz, Dublett, $J(^1H-C-^{31}P) = 18.0$ Hz für $P-CH_2-Si$ und –22.0 Hz, Singulett, $(CH_3)_3Si$. Relative Flächen 9.2:2:9.4 (ber. 9:2:9). Die von Miller⁸⁾ angegebenen Werte weichen etwas von den unsrigen ab, was sicher auf die verwendeten unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen ist.

$C_7H_{20}CIPSi$ (198.8) Ber. C 42.3 H 10.7 Cl 17.8 Gef. C 39.7 H 9.8 Cl 17.8

(Schwierigkeiten bei den Verbrennungsanalysen)

6. $(CH_3)_3Si-CH=P(CH_3)_3$ (2) aus $[(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3]Cl$ und $(C_6H_5)_3P=CH_2$: Zu einer kräftig gerührten Aufschlämmung des Salzes in Äther (20 g = 0.10 Mol) wird langsam eine äquimolare Menge $(C_6H_5)_3P=CH_2$ in Äther (0.1 Mol) getropft. (Das Ylid wurde vorher frisch aus dem Phosphoniumsalz bereitet (s. o.) und der Gehalt der Lösung bestimmt.)

Nach Beendigung der Ylid-Zugabe wird der Kolben verschlossen und bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt. Nach Abfiltrieren von gebildetem $[(C_6H_5)_3PCH_3]Cl$ und nicht verbrauchtem $[(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3]Cl$, Entfernen des Äthers i. Vak. und Destillation wird das gewünschte **2** gewonnen. Sdp.₁₂ 66° (Lit.⁸): Sdp.₁₁ 66°. Ausb. 4.85 g (30%).

7. $(CH_3)_3Si-CH=P(CH_3)_3$ (**2**) aus $[(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3]Cl$ und $n-C_4H_9Li$: Eine Aufschlämmung von 10 g des Salzes (0.05 Mol) in 60 ccm Äther wird unter Rühren langsam mit einer Lösung der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in Petroläther (0.05 Mol) versetzt. Es erfolgt Selbsterwärmung unter Gasentwicklung. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stde. gerührt, vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und der Äther i. Vak. entfernt. Der gelbe Rückstand wird bei 12 Torr destilliert, Sdp.₁₂ 66°. Ausb. 7.3 g (90%).

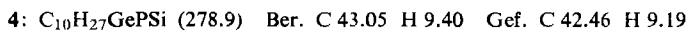
8. $[(CH_3)_3Si]_2C=P(CH_3)_3$ (**3**) aus $[(CH_3)_3Si]_2CHCl$ und $n-C_4H_9Li/(CH_3)_3P$: 1.35 g $[(CH_3)_3Si]_2CHCl$ (70 mMol) in 8 ccm *n*-Hexan werden mit 1.5 g $(CH_3)_3P$ (200 mMol) versetzt. Nach kurzer Zeit gibt man zu dieser Lösung die zur ersten Komponente äquimolare Menge von 70 mMol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Der Gehalt dieser Lösung wurde vorher durch Titration bestimmt. Unter Gasentwicklung und leichter Selbsterwärmung tritt jetzt Reaktion ein. Der geschlossene Kolben wird noch 5 Stdn. auf 40° erwärmt, das ausgeschiedene LiCl abfiltriert, überschüss. $(CH_3)_3P$ und Hexan i. Vak. abgezogen und der flüssige gelbbraune Rückstand destilliert. Bei Sdp.₁ 60–63° gehen etwa 750 mg eines farblosen Destillats über. Die geringe Ausb. von etwa 45% ist teilweise auf die zur Anwendung gelangten geringen Mengen zurückzuführen, die bei der Empfindlichkeit der Substanz alle Verluste bei der Aufarbeitung stärker in den Vordergrund treten lassen. Das Produkt wurde IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Wir verwendeten dazu ein Vergleichspräparat (s. u.) und Literaturangaben⁸).

9. Umsetzung von $(CH_3)_3Si-CH=P(CH_3)_3$ (**2**) mit $(CH_3)_3XCl$, $X = Si, Ge, Sn$: Eine ätherische Lösung von $(CH_3)_3XCl$ wird unter Rühren zur doppelt äquivalenten Menge **2** in Äther getropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Man läßt 48 Stdn. im geschlossenen Kolben rühren und filtriert anschließend ab. Die Charakterisierung des ausgeschiedenen Salzes $[(CH_3)_3SiCH_2P(CH_3)_3]Cl$ erfolgt, wie oben beschrieben. Von der flüssigen Phase wird der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal i. Vak. destilliert, wobei der Siedebereich des Hauptlaufs immer stärker eingeengt wird. Ansätze und Ausbeuten waren wie folgt:

X	Einwaage $(CH_3)_3XCl$	Einwaage 2	Trimethylphosphin-	Ausb.
Si	3.25 g (30 mMol)	9.75 g (60 mMol)	-[bis-trimethylsilyl- methylen] (3)	2.3 g (33%)
Ge	2.5 g (16 mMol)	5.2 g (32 mMol)	-[trimethylsilyl-trimethyl- germanyl-methylen] (4)	2.8 g (62%)
Sn	3.6 g (19 mMol)	6.15 g (38 mMol)	-[trimethylsilyl-trimethyl- stannyl-methylen] (5)	3.1 g (52%)

Das auf diese Weise erhaltene **3** war nach NMR-Untersuchungen immer mit etwas **2** verunreinigt, vermutlich aus nicht verbrauchtem Ausgangsmaterial.

Verbindung **5** war nach spektroskopischen Befunden höchstens zu 85% rein und wurde deshalb nicht analysiert.



10. Umsetzung von $(C_6H_5)_3P=CH_2$ mit $(CH_3)_3GeCl$ und $(CH_3)_3SnCl$: Eine äther. Lösung von $(C_6H_5)_3P=CH_2$ mit bekanntem Gehalt wird langsam unter starkem Rühren zu einer

äther. Lösung von $(CH_3)_3GeCl$ bzw. $(CH_3)_3SnCl$ gegeben. Es bildet sich sofort ein heller Niederschlag. Man filtriert nach fünftägigem Rühren im geschlossenen Kolben vom Niederschlag ab, entfernt vom Filtrat den Äther i. Vak. und kristallisiert den festen gelben Rückstand mehrfach aus Petroläther um. Eine Vakuumdestillation der gebildeten Ylide **6** und **7** ist zwar ebenfalls möglich, liefert aber weniger reine Produkte. Ansätze und Ausbeuten waren wie folgt:

36 mMol $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ergeben mit 3.6 g $(CH_3)_3GeCl$ (23 mMol) eine Reinausb. von 2.95 g *Triphenylphosphin-[bis-trimethylgermanyl-methylen]* (**6**) (51%).

$C_{25}H_{33}Ge_2P$ (509.7) Ber. C 58.89 H 6.52 Gef. C 60.65 H 6.45

120 mMol $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ergeben mit 15.9 g $(CH_3)_3SnCl$ (80 mMol) eine Reinausb. von 13.3 g *Triphenylphosphin-[bis-trimethylstannyl-methylen]* (**7**) (55%).

$C_{25}H_{33}PSn_2$ (601.9) Ber. C 49.57 H 5.52 Gef. C 48.53 H 5.15

Mol.-Gew. 555 (kryoskop. in Benzol, geschlossene Beckmann-Apparatur)

Eine *analytische Bestimmung* von Germanium bzw. Zinn neben Phosphor stieß auch in dieser Arbeit auf große Schwierigkeiten und liefert unbefriedigende Ergebnisse. Dies bestätigt frühere Erfahrungen²⁷⁾.

²⁷⁾ H. Schumann, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1966.