

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Tronich

Reindarstellung und Eigenschaften von Trialkyl-alkylidenphosphoranen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 4. August 1967)

Auf drei verschiedenen Wegen gelang es, vier der einfachsten Trialkyl-alkyliden-phosphorane, $R_3P=CHR'$, erstmals in reiner Form darzustellen ($R = CH_3, C_2H_5$; $R' = H, CH_3$). Als Ausgangsmaterialien dienten einige neue silyl-substituierte Alkylidenphosphorane des Typs $R_3P=CH-SiR_3$ und Tetraalkylphosphoniumsalze $R_4P]^+Cl^-$. Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben und ihre Struktur durch spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Die Existenz von Trialkyl-alkyliden-phosphoranen in Lösung und bei tiefen Temperaturen ist in einigen klassischen Arbeiten sehr wahrscheinlich gemacht, wenn nicht bewiesen worden^{1–3}. Trotzdem war bis heute keine dieser hochinteressanten Verbindungen in reiner Form isoliert worden, und dementsprechend blieben auch ihre physikalischen Konstanten und ihre spektroskopischen Daten unbekannt^{4–7}. (Dies gilt übrigens überraschenderweise auch für die sonst so intensiv bearbeiteten Triaryl-methylen-phosphorane⁸.)

Ausgehend von den erst kürzlich beschriebenen^{9–11} organometall-substituierten Alkylidenphosphoranen gelang uns jetzt die Synthese der einfachsten Trialkyl-alkyliden-phosphorane. Hier werden zunächst Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Verbindungen beschrieben¹². Der nachstehende zweite Teil ist weitergehenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen an diesen Verbindungen gewidmet, denen besonderes Interesse zukommt¹³.

1) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 (1949).

2) W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 521 (1955).

3) S. Trippett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1266; Chem. and Ind. **1960**, 933.

4) A. W. Johnson, „Ylide Chemistry“, Acad. Press, New York 1966.

5) U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 260 (1959).

6) L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. **7** (1), 1 (1966), Springer Heidelberg 1966.

7) H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645, 830 (1965).

8) W. Lüttke und K. Wilhelm, Angew. Chem. **77**, 867 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 875 (1965).

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

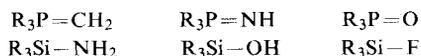
10) N. E. Miller, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. **87**, 390 (1965).

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

12) Vorläuf. Mitteil.: H. Schmidbaur und W. Tronich, Angew. Chem. **79**, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 448 (1967).

13) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968), nachstehend.

Ausgangspunkt für unsere Arbeiten über Trialkyl-alkylden-phosphorane waren die engen isoelektronischen Beziehungen dieser Verbindungen zu den Trialkylphosphinimiden und -oxiden, sowie zu den Trialkylsilylaminen, Trialkylsilanolen und Trialkylfluorsilanen.



Diese stellen zusammen eine Klasse isomerer Verbindungen dar, deren Chemie uns schon seit längerer Zeit beschäftigt¹⁴⁾.

Darstellung

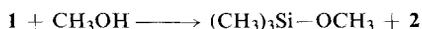
Trimethyl-methylen-phosphoran (2)

In der Absicht, uns die besonders hohe Bildungstendenz der Siloxane hier für die Synthese der unsubstituierten Alkyldenphosphorane zu Nutze zu machen, haben wir Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (**1**)^{10,11)} mit äquimolaren Mengen Trimethylsilanol zur Reaktion gebracht. Bei Einhaltung schonender Bedingungen kam es hierbei tatsächlich zu einer glatten Entsilylierung von **1** unter Bildung von Hexamethyldisiloxan und Trimethyl-methylen-phosphoran (**2**):

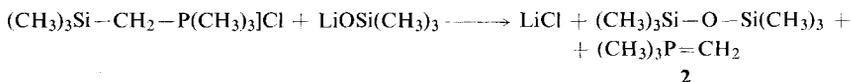


Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt zu hohen Ausbeuten an beiden Produkten (90–95%).

In entsprechender Weise ließ sich **1** aber auch mit Hilfe von Methanol entsilylieren, wodurch die Synthese von **2** noch einfacher gestaltet werden kann:



Die Ausbeuten liegen wieder über 90%. **1** muß für beide Umsetzungen aus Trimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid durch Deprotonierung gewonnen werden^{10,11)}. Aus dem genannten Salz kann **2** aber auch nach einem zweiten Verfahren erhalten werden, wobei die Isolierung des Zwischenprodukts **1** entfällt und die Synthese in einem Zug durchgeführt wird. Nach dem Beispiel der Gleichung

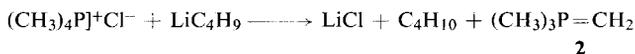


ist man in der Lage, Alkalitrimethylsilanolate zur Entsilylierung des Phosphoniumsalzes zu benutzen. Das hier primär entstehende feste Substanzgemisch gibt bei der Pyrolyse befriedigende Mengen an **2** und Hexamethyldisiloxan frei.

Das nach diesen Verfahren erstmals in reiner Form gewonnene **2** zeigte eine so unerwartet hohe Stabilität, daß man ermutigt wurde, seine Reindarstellung auch nochmals auf dem „klassischen“ Wege zu versuchen. Durch Deprotonierung von Tetramethylphosphoniumjodid waren schon früher Lösungen von **2** erhalten worden, aus denen sich die freie Verbindung aber offenbar nicht isolieren ließ¹⁾. Dieser Umstand ist auf eine starke koordinative Bindung von **2** an das gleichzeitig entstandene Lithium-

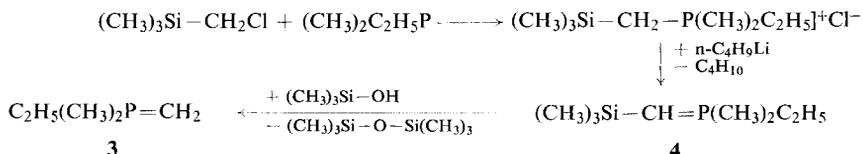
¹⁴⁾ H. Schmidbaur, *Allgem. prakt. Chem.* [Wien] **18**, 138 (1967); *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 201 (1965); F. Schindler und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **79**, 697 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 683 (1967).

jodid zurückzuführen. Wir haben jetzt gefunden, daß zwar auch Tetramethylphosphoniumchlorid von n-Butyllithium zunächst in einen stabilen Komplex von **2** und LiCl übergeführt wird. Dieser Komplex kann jedoch bei 210° (!) gespalten werden, wobei reines **2** in 33proz. Ausbeute abdestilliert.



Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran (**3**)

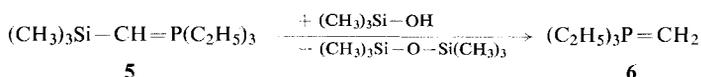
Das zweite Glied der homologen Reihe, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}=\text{CH}_2$ (**3**), ließ sich nach den gleichen Methoden wie **2** gewinnen. Durch Umsetzung von Trimethyl-chlormethylsilan mit Dimethyläthylphosphin wurde über die faßbare Zwischenstufe Dimethyl-trimethylsilylmethyl-äthyl-phosphoniumchlorid nach dessen Deprotonierung mit n-Butyllithium das Trimethylsilylmethylen-phosphoran **4** synthetisiert. Dessen Entsilylierung mittels Trimethylsilanol führte in 69proz. Ausbeute zu **3**:



Die gleiche Verbindung ist zu 68% aus Trimethyläthylphosphoniumchlorid durch Deprotonierung mit n-Butyllithium erhältlich. Diese Reaktion liefert jedoch, entgegen den Vorhersagen von Johnson⁴, kein Trimethyl-äthyliden-phosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Die nachstehende Diskussion läßt dies auch verständlich erscheinen (s. u.)¹³.

Triäthyl-methylen-phosphoran (**6**)

Über die Deprotonierung von Trimethylsilylmethyl-triäthyl-phosphoniumchlorid ist das Trimethylsilylmethylen-phosphoran **5** gut zugänglich, das durch Entsilylierung mit Trimethylsilanol leicht in **6** umgewandelt werden kann (Ausb. 93%):



Methyltriäthylphosphoniumchlorid wird wiederum selektiv an der Methylgruppe deprotoniert:

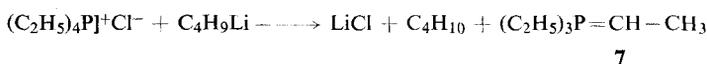


Das gebildete **6** ist frei von jeglichem Methyl-diäthyl-äthyliden-phosphoran, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$, dem möglichen Isomeren aus einer Deprotonierung an einer der Äthylgruppen⁴.

Triäthyl-äthyliden-phosphoran (**7**)

Die Reaktion von Trimethyl-chlormethylsilan mit Triäthylphosphin ist, vermutlich aus sterischen Gründen, so stark gehemmt, daß das entsprechende Phosphoniumsalz nicht in brauchbaren Ausbeuten entstand. Wenngleich dadurch der Syntheseweg über

die Entsilylierung verschlossen war, so war **7** doch über die Deprotonierung von Tetraäthylphosphoniumchlorid erhältlich. Die Reaktion nach der folgenden Gleichung liefert sogar über 70% Ausbeute:



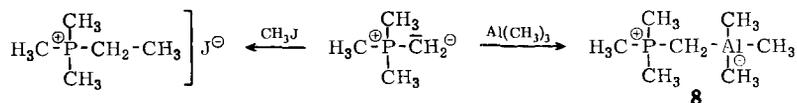
Eigenschaften

Die Trialkyl-alkylden-phosphorane **2**, **3**, **6** und **7** sind ausnahmslos farblose, destillierbare Flüssigkeiten, die unter Inertgasatmosphäre (N₂, Ar) bei Raumtemperatur lange Zeit unverändert haltbar sind. Sie sind – teils bei Normaldruck, teils im Vakuum – unzersetzt destillierbar und erstarren erst bei tieferen Temperaturen zu farblosen Kristallen mit definiertem Schmelzpunkt (Tab. 1). **2**, **3**, **6** und **7** sind in inerten organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Petroläther, Cyclohexan und Benzol sehr gut löslich. In Benzol wird beim Schmelzpunkt kryoskopisch in jedem Fall einfaches Molekulargewicht gefunden*).

Bei Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden die Verbindungen praktisch momentan unter Dunkelfärbung und Rauchentwicklung zersetzt. In feiner Verteilung sind sie selbstentzündlich. Bei der thermischen Spaltung der Verbindungen (Erhitzen auf 150–200°) entstehen, neben anderen Produkten, die entsprechenden Trialkylphosphine. Daneben wurde immer auch reichlich Äthylen gefunden. Diese Spaltprodukte wurden nur gaschromatographisch nachgewiesen und nicht quantitativ erfaßt.

Derivate

Die Struktur der Alkyldenphosphorane läßt sich u. a. durch die Darstellung von Derivaten übersichtlicher Struktur nachweisen. Eine der Möglichkeiten ist die Alkylierung mittels Alkylhalogeniden, die im Falle der Komponenten **2** und Methyljodid zu Trimethyläthylphosphoniumjodid führt¹⁾. An das Methylenkohlenstoffatom, das formal ein freies Elektronenpaar trägt (s. u.), lassen sich Lewis-Säuren glatt addieren. Ein typisches Beispiel ist die Reaktion von **2** mit Trimethylaluminium, die nahezu quantitativ zu der zwitterionischen Verbindung **8** führt.



8 entsteht als kristalline, destillierbare Verbindung bemerkenswerter Stabilität. Seine Struktur ist mit spektroskopischen Methoden leicht nachweisbar. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen liegt **8** in Benzol monomer vor.

Die silyl-substituierten Alkyldenphosphorane **4** und **5** gleichen in ihren Eigenschaften dem bereits früher beschriebenen **1**^{10,11)}. Ihre Konstanten sind in Tab. 1 mit aufgenommen.

*) *Anm. b. d. Korr.* (27. 12. 67): Methyl-diäthyl-methylen-phosphoran, CH₃(C₂H₅)₂P=CH₂, Schmp. (–45)–(–43)°, Sdp.₁₂ 60–62°, ist nach den gleichen Verfahren darstellbar und zeigt analoge Eigenschaften.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der Trialkyl-alkyliden-phosphorane

	Nr.	Schmp.	Sdp./Torr
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$	2	13–14°	118–120°/750
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}=\text{CH}_2$	3	(–16)–(–14)°	143–145°/745 50–52°/14
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$	6	(–17)–(–15)°	80–83°/12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$	7	(–38)–(–36)°	86–87°/12
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	4	(–32)–(–30)°	38–39°/1 83–84°/14
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5	—	110–111°/12
$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{Al}}(\text{CH}_3)_3$	8	62°	130–134°/1

NMR-Spektren

Der Strukturbeweis für die Verbindungen 1–8 wurde vor allem durch die eindeutigen Ergebnisse von ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen erbracht. Die vollständige Auswertung der Spektren lieferte überdies einige wichtige Hinweise auf die Bindungsverhältnisse in den Alkylidenphosphoranen. (Die vorerst nur orientierend aufgenommenen IR-Spektren werden noch mit größerem apparativem Aufwand untersucht und an anderer Stelle diskutiert.)

Tab. 2. NMR-Parameter der Trialkyl-alkyliden-phosphorane 2–7

	2	3	6	7	4	5
<i>Chemische Verschiebung^{a)}</i>						
$\delta\text{CH}_2=\text{P}$	+47	+53	+61	—	—	—
$\delta-\text{CH}=\text{P}$	—	—	—	+35	+65	+78
$\delta\text{CH}_3\text{P}$	–73	–71	—	—	–71.5	—
$\delta-\text{CH}_2-\text{P}$	—	–85	–81	–87	–85	–84
$\delta\text{CH}_3-\text{C}$	—	–56	–58	–57	–57	–56.5
$\delta\text{CH}_3-\text{C}=\text{P}$	—	—	—	–89	—	—
$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	—	—	—	—	+10	+8
<i>Kopplungskonstanten^{a)}</i>						
$J(\text{H}-\text{C}=\text{P})$	$\pm 7^{\text{b)}$	7.2	7.2	17	8.0	9.0
$J(\text{H}_2\text{C}-\text{P})$	—	11.5	11	10.5	11.0	11.0
$J(\text{H}_3\text{C}-\text{P})$	$\mp 12.5^{\text{b)}$	12.7	—	—	12.0	—
$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{P})$	—	—	—	17.5	—	—
$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{P})$	—	18.0	17.0	16.5	17.5	17.0
$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$	—	7.8	7.6	7.6	7.8	7.5
$J(\text{H}-\text{C}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{H})$	—	—	—	6.5	—	—
$J(\text{H}-\text{C}=\text{P})$	150	149	150	—	—	—
$J(\text{H}-\text{C}-\text{P})$	128	—	—	—	—	—
$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{P})$	—	—	128	128	—	—
$J(\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{P})$	—	—	—	—	0.2	0.1
$J(\text{H}-\text{C}-\text{Si})$	—	—	—	—	6.5	6.5
$J(\text{H}-\text{C}-\text{Si})$	—	—	—	—	118	119

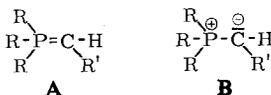
^{a)} Gemessen an Reinsubstanzen ohne Lösungsmittel gegen 5% TMS [v/v] in CCl_4 als äußeren Standard. Alle Werte in Hz bei 60 MHz, negative δ -Werte für niedrigere Feldstärken bezogen auf den Standard; 30°.

^{b)} *Ann. b. d. Korr.* (27. 12. 67): $J(\text{H}-\text{C}=\text{P})$ und $J(\text{H}_3\text{C}-\text{P})$ von 2 haben nach Untersuchungen von G. Mavel (IRChA Paris) entgegengesetzte Vorzeichen! (Persönl. Mitteil.)

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die Parameter der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten in den einzelnen Verbindungen. In der nachstehenden Arbeit¹³⁾ sind überdies einige Originalspektren wiedergegeben. Dort wird auch auf die Abhängigkeit der Spektren von der Temperatur und von katalytischen Zusätzen näher eingegangen.

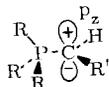
Diskussion

Trialkyl-alkyliden-phosphorane haben sich als stabile Verbindungen erwiesen. Zur Beschreibung ihrer Bindungsverhältnisse kann von den mesomeren Grenzformeln **A** und **B** ausgegangen werden (Ylen-Ylid-Mesomerie):



Die Frage, inwieweit eine Ylen-Form **A** wirklich zur Stabilisierung des Grundzustandes beiträgt, ist nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse noch völlig offen^{4-8,15)}. Die allgemeinen physikalischen Eigenschaften und die chemische Reaktivität der Verbindungen geben davon kein klares Bild.

Aus den NMR-spektroskopischen Details erhält man jedoch, wie wir glauben, einige wichtige Hinweise. Dies sei am einfachsten Beispiel, **2**, erläutert. Das in den Tetramethylphosphoniumsalzen wohl mit Sicherheit sp^3 -hybridisierte Phosphoratom scheint nach Maßgabe der Kopplungskonstanten $J(\text{H}_3\text{-C-}^{31}\text{P})$ bei der Deprotonierung zu **2** seinen Bindungszustand nicht grundsätzlich zu ändern. Die geringe Verkleinerung dieser J -Werte zeigt nur, daß die CH_2 -Gruppe relativ zur CH_3 -Gruppe erwartungsgemäß als stärker elektropositiver Substituent wirkt¹⁶⁾. Gleiches gilt für die Kohlenstoffatome der drei unverändert gebliebenen Methylgruppen: $J(\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 14,6/12,5$ Hz, $J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 134/128$ Hz. Das Signal der Methylenwasserstoffatome erscheint jedoch gegenüber dem der Methylwasserstoffe sehr stark zu höheren Feldstärken verschoben, in ein Gebiet, wo sonst nur die stark negativierten Alkylwasserstoffatome metallorganischer Verbindungen auftreten. Dies spricht für eine besonders hohe negative Partialladung am Methylen-C-Atom und begünstigt damit eindeutig die Formel **B**. Man beachte, daß die Resonanzen der Wasserstoffatome an olefinischen Doppelbindungen gegenüber solchen an gesättigten C-C-Bindungen durchweg stark nach *niedrigeren* Feldstärken verschoben sind. Der Bindungszustand der Methylen-C-Atome erscheint in Anbetracht der großen Kopplungskonstante $J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 150$ Hz deutlich verändert und läßt sich am besten als sp^2 -hybridisiert darstellen.



Die offenbar für die Beschreibung des Ylids **2** am besten geeignete Formel **B** symbolisiert dementsprechend sp^3 -hybridisierte Phosphor- und Methyl-C-Atome sowie sp^2 -hybridisierte Methylen-C-Atome, wobei das mit zwei Elektronen besetzte

¹⁵⁾ E. A. C. Lucken und C. Mazeline, J. chem. Soc. [London] 1966, 1074; 1967, 439.

¹⁶⁾ H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 751 (1966), und dort zitierte Literaturangaben.

p_z -Orbital des letzteren diesem C-Atom seinen Carbanion-Charakter aufprägt. Über eine etwaige Wechselwirkung dieses p_z -Orbitals mit den 3d-Orbitalen des Phosphoratoms kann wenig oder nichts ausgesagt werden. Ergebnisse von neueren ESR-Messungen sprechen jedoch gegen eine nennenswerte Beteiligung von Formel A ($R = \text{Phenyl}$, $R' = \text{CO}_2\text{H}$, H)¹⁵.

Der selektive Verlauf der Deprotonierung von $(\text{CH}_3)_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_3\text{Cl}$, die jeweils ausschließlich zu Methylen-, nicht aber zu Äthylidenphosphoranen führt, beweist, daß der induktive Effekt einer Methylgruppe das Carbanion der Formel B entscheidend destabilisiert. Damit wird eine Deprotonierung an den Methylgruppen energetisch bevorzugt und es kommt zur alleinigen Bildung von *Methylenphosphoranen*.

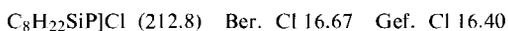
Hier sollte noch einmal darauf verwiesen werden, daß Trimethyl-trimethylsilylmethylenphosphoniumsalze umgekehrt ausschließlich an der Silylmethylgruppe zu **1** deprotoniert werden. Daraus geht hervor, daß die Trimethylsilylgruppe (im Gegensatz zur Methylgruppe) eine Carbanion-Funktion beständiger macht.

Der Stiftung *Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie* sind wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (W. T.) sowie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* hat unsere Untersuchungen dankenswerterweise durch Bereitstellung von Spektrometern und Gewährung einer Sachbeihilfe unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Empfindlichkeit von Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukten wurden die meisten Versuche unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die benötigten Trialkylphosphine wurden nach bekannten Verfahren, die zuweilen geringfügig modifiziert wurden, hergestellt¹⁷⁻¹⁹. Durch IR- und NMR-spektroskopische Überprüfung war die Identität leicht feststellbar. Das gleiche gilt für die Tetraalkylphosphoniumsalze. Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran ist nach mehreren Verfahren erhältlich^{10, 11}. *n*-Butyllithium ist als 20proz. Lösung in *n*-Hexan käuflich. Trimethyl-chlormethyl-silan ist nach der Literatur zugänglich²⁰.

Dimethyl-äthyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (4): 9.0 g *Dimethyläthylphosphin* (100 mMol) werden mit 16.0 g *Trimethyl-chlormethyl-silan* (130 mMol) vermischt und im geschlossenen Kolben 10 Tage bei Raumtemp. stengelassen. Das in dieser Zeit abgeschiedene Salz (*Dimethyl-trimethylsilylmethyl-äthyl-phosphoniumchlorid*) wird i. Vak. von den noch übrigen Ausgangsmaterialien befreit und fein pulverisiert. Ausb. 5.0 g (24 mMol = 24%).



Die zurückgewonnenen Ausgangsstoffe können bei weiteren Ansätzen direkt wiederverwendet werden. Zur Aufschlammung des Salzes in 160 ccm Diäthyläther werden 11 ccm einer

¹⁷ G. M. Kosolapoff, „Organophosphorus Compounds“, J. Wiley & Sons, New York 1950.

¹⁸ J. R. van Wazer, „Phosphorus and its Compounds“ Vol. 1, Interscience Inc., New York 1958.

¹⁹ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Band 12, I, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

²⁰ F. C. Whitmore, L. H. Sommer und J. Gold, J. Amer. chem. Soc. 69, 1976 (1947).

vorher austitrierten Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben (23.6 mMol). Unter starkem magnetischem Rühren wird die Zutropfgeschwindigkeit so eingerichtet, daß der Äther nicht zum Sieden kommt. Nach beendeter Zugabe wird noch 3–4 Stdn. weitergerührt, anschließend das abgeschiedene Lithiumchlorid abfiltriert, Äther und Hexan i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp.₁₄ 83–84°, Sdp.₁ 38–39°. Ausb. an **4** 2.6 g (14.5 mMol = 62%).

Triäthyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (5): In gleicher Weise wie bei **4** sind aus 12.0 g *Triäthylphosphin* (102 mMol) und 14.0 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (115 mMol) 20.1 g (83.5 mMol = 81.5%) *Trimethylsilylmethyl-triäthyl-phosphoniumchlorid* erhältlich.



Aus 9.1 g dieses Salzes (38 mMol) und 17.7 ccm der *n*-C₄H₉Li-Lösung (38 mMol) lassen sich 6.0 g **5** (28.8 mMol = 76%) gewinnen. Sdp.₁₂ 110–112°.

Trialkyl-alkyiden-phosphorane durch Entsilylierung

Zur Lösung des *Trialkyl-trimethylsilylmethylen-phosphorans 1, 4* oder **5** in Diäthyläther (Tab. 3) tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine äquiv. Menge *Trimethylsilanol* oder *Methanol*, ebenfalls gelöst in Äther. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 3–5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die klare, gelbliche Lösung bei 14 Torr vom Äther befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Hexamethyldisiloxan bzw. Methoxytrimethylsilan gehen **2, 3** oder **6** farblos über.

Tab. 3. Ansätze

Nr.	R ₃ P=CH–Si(CH ₃) ₃ + (C ₂ H ₅) ₂ O			(CH ₃) ₃ SiOH + (C ₂ H ₅) ₂ O			Nr.	Produkt		
	g	mMol	ccm	g	mMol	ccm		g	mMol	%
1	4.1	25.2	20	2.26	25.2	30	2	2.1	23.4	93
4	3.4	19.3	20	1.74	19.3	30	3	1.4	13.4	69
5	5.9	28.9	20	2.60	28.9	30	6	3.5	26.8	93
1	4.1	25.2	20	0.81 ^{a)}	25.2	30	2	2.2	24.0	95

^{a)} Methanol statt Trimethylsilanol.

Trialkyl-alkyiden-phosphorane aus Tetraalkylphosphoniumsalzen

Zur Aufschlammung des fein pulverisierten *Tetraalkylphosphoniumchlorids* in Diäthyläther wird unter starkem Rühren eine äquiv. Menge *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Wiederum soll dabei der Äther nicht bis zum Sieden kommen. Anschließend wird noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt, das ausgefallene LiCl abfiltriert, 2 mal mit Äther gewaschen und der gelbe flüssige Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert. Bei **2** ist dabei eine Modifizierung des Verfahrens nötig: Hier wird das Produkt zusammen mit dem LiCl ausgefällt. Dieser Niederschlag wird nach Filtration bei 210°/750 Torr pyrolysiert, wobei **2** abdestilliert.

Tab. 4. Ansätze

R	R ₃ R'P]Cl	g	mMol	(C ₂ H ₅) ₂ O	n-C ₄ H ₉ Li		Nr.	Produkt		%
	R'				g	ccm		ccm	mMol	
CH ₃	CH ₃	7.6	60.5	150	22	61	2	1.8	20.0	33
CH ₃	C ₂ H ₅	5.0	35.7	100	13	36	3	2.5	24.1	68
C ₂ H ₅	CH ₃	4.5	26.8	100	13	27	6	2.7	20.2	76
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9.8	54.0	150	27	54	7	5.2	29.4	73

Silanolat-Methode

Eine Aufschlammung von 8.0 g *Trimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid* (40.5 mMol) in 180 ccm Diäthyläther wird unter starkem Rühren mit der äquiv. Menge *Lithium-trimethylsilanolat*²¹⁾ (3.9 g = 40.5 mMol) in 15 ccm Äther versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird das feste Produkt abfiltriert, 2mal mit Äther gewaschen und i. Vak. von Resten Lösungsmittel befreit. Ausb. 10 g Salzmisch (vermutlich LiCl + (CH₃)₃Si—CH₂—P(CH₃)₃—OSi(CH₃)₃). Dieses Produkt wird in einer kleinen Destillationsapparatur bei 220°/750 Torr pyrolysiert. Das zwischen 110 und 120° übergehende flüssige Gemisch kann anschließend durch fraktionierte Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen in 2.4 g (14.8 mMol) *Hexamethyldisiloxan* und 1.2 g (13.4 mMol) **2** (33%) aufgetrennt werden.

Umsetzung von 2 mit Trimethylaluminium: 2.0 g **2** (22 mMol) werden in 20 ccm Diäthyläther gelöst und langsam mit 1.6 g käuflichem *Trimethylaluminium* (22 mMol) versetzt. Nach 1stdg. Rühren wird destilliert. Beim Sdp.₁ 130—134° gehen 3.4 g **8** (21 mMol, 94%) farblos über. Schmp. 62°.

C₇H₂₀AlP (162.2) Ber. C 51.84 H 12.43 Al 16.67

Gef. C 52.09 H 12.41 Al 16.40 Mol.-Gew. 157 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 5. Analysen und Molekulargewichte

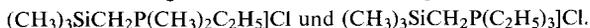
Nr.	Summenformel	C		H		P		Mol.-Gew. ^{a)}	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2	C ₄ H ₁₁ P	53.32	51.97	12.30	12.32	34.38	33.60	90.1	91
3	C ₅ H ₁₃ P	57.67	58.23	12.58	13.73	29.75	29.60	104.1	98
6	C ₇ H ₁₇ P	63.60	61.70	12.98	12.95	23.42	24.31	132.2	145
7	C ₈ H ₁₉ P	65.72	65.65	13.10	14.16	21.18	21.20	146.2	147
4	C ₈ H ₂₁ PSi	54.49	55.05	12.00	12.04	—	—	176.3	183
5	C ₁₀ H ₂₅ PSi	58.73	58.01	12.41	12.56	—	—	204.6	209

^{a)} Kryoskop. in Benzol.

Spektren

Die in Tab. 2 zusammengefaßten spektroskopischen Daten wurden mit dem Varian A 60 bei 60 MHz bestimmt. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen. Die Spektren wurden mehrfach reproduziert. Zur Auffindung intensitätsschwacher ¹H-¹³C-Satelliten waren Meßreihen bei hoher Amplitude erforderlich, um eine ausreichende Sicherheit zu gewährleisten. Diese Satelliten gehen aus den Abbildungen nicht hervor.

Von den Zwischenprodukten wurden zur Kontrolle ebenfalls NMR-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse waren in Einklang mit den Strukturvorschlägen:



²¹⁾ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 (1946), [353/67]