

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Tronich

## Organometalloid-substituierte Alkylidenphosphorane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Nach drei verschiedenen Methoden wurden die drei dimethylmetalloid-substituierten Ylide  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (**1**),  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (**3**) und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$  (**4**) sowie ein Trimethylsilylderivat von **1**,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (**2**), synthetisiert. Analysen, Molekulargewichte, IR- und NMR-Spektren sichern Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen. **1** und **2** werden durch Methyljodid in die mesomerie-stabilisierten Ylid-Quartärsalze **9** und **10** übergeführt. **3** und **4**, nicht aber **1**, disproportionieren bei höherer Temperatur zu  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und den doppelt organometalloid-substituierten Methylenphosphoranen. — Die Darstellung und die Eigenschaften der organometalloid-substituierten Ylide  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  (**5**) und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]$  (**6**) werden beschrieben.

Durch die Entdeckung der ungewöhnlichen Eigenschaften organometall-substituierter Alkylidenphosphorane<sup>1–3</sup>) erhielt die Chemie der Phosphor-Ylide in jüngster Zeit einige wichtige neue Impulse<sup>4–6</sup>). Auch die erstmalige Reindarstellung der einfachsten Trialkyl-Alkyliden-phosphorane war erst über die Organometallderivate möglich<sup>4</sup>). Gleiches gilt für die Synthese der Trialkyl-alkyliden-arsenane<sup>7</sup>).

Organometalloid-substituierte Alkylidenphosphorane waren bislang — wie vor wenigen Jahren noch die organometall-substituierten Alkylidenphosphorane — eine wenig untersuchte Verbindungsklasse<sup>8</sup>). Arbeiten über einige alkyl- und arylphosphin-substituierte Vertreter aus diesem und dem letzten Jahr<sup>6,9</sup>) lassen aber auch hier ein rasch zunehmendes Interesse an der Chemie dieser Verbindungen erkennen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt Synthese und Eigenschaften der einfachsten Phosphin-, Arsin- und Stibinabkömmlinge des Trimethyl-methylen-phosphorans<sup>4</sup>). Diese Verbindungen interessierten uns im Zusammenhang mit Studien an isosteren metalloidorganischen Verbindungen<sup>10</sup>), wie etwa den *N*-Organometalloid-imino-trialkylphosphoranen, über die vor kurzem berichtet wurde<sup>11</sup>).

1) D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4156 (1965); D. Seyferth, G. Singh und R. Suzuki, Pure appl. Chem. **13**, 1596 (1966).

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

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

4) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 und 604 (1968); Angew. Chem. **80**, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 220 (1968).

5) D. J. Peterson, J. org. Chemistry **33**, 780 (1968).

6) D. R. Mathiason und N. E. Miller, Inorg. Chem. **7**, 709 (1968).

7) H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. **7**, 168 (1968).

8) A. W. Johnson, „Ylid Chemistry“, Org. Chem. Series 7, Acad. Press, New York 1966.

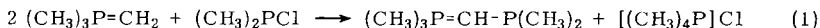
9) 9a) K. Issleib und R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966); 9b) **707**, 120 (1967).

10) H. Schmidbaur, Allg. prakt. Chem. [Wien] **18**, 138 (1967).

11) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **100**, 1120 (1967); **101**, 1271 (1968).

## Synthese und Eigenschaften der Ylide

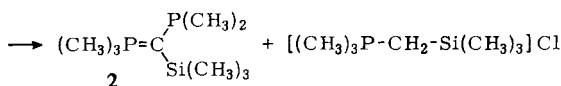
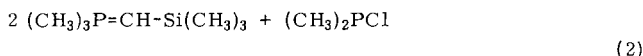
*Trimethyl-dimethylphosphinomethylen-phosphoran* (**1**), das einfachste dialkylphosphin-substituierte Trialkyl-alkyliden-phosphoran, ist aus Dimethylchlorphosphin und Trimethyl-methylen-phosphoran im Sinne einer Umylidierungsreaktion zugänglich:



**1**

Das vollständig phenyl-substituierte Analoge wurde von *Issleib* und *Lindner* nach dem gleichen Verfahren gewonnen<sup>9)</sup>. **1** entsteht zu etwa 60% und in hoher Reinheit.

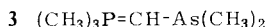
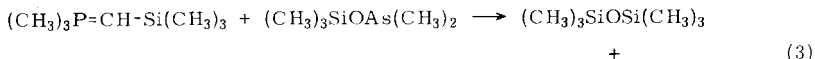
Ein entsprechendes *Trimethyl-[trimethylsilyl-dimethylphosphino-methylen]-phosphoran* (**2**) ist in gleicher Weise wie **1** aus  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  und Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran<sup>2,3)</sup> darstellbar:



Neben einem Niederschlag von Trimethyl-trimethylsilylmethyl-phosphoniumchlorid wird **2** in fast 80proz. Ausbeute erhalten.

Diese Verbindung wurde zwar auch von *Mathiason* und *Miller* dargestellt<sup>6)</sup>, jedoch weder analytisch noch NMR-spektroskopisch gesichert. Die angegebenen IR-Daten und einige chemische Befunde stimmen nicht mit den von uns beobachteten überein (s. u.).

*Trimethyl-dimethylarsinomethylen-phosphoran* (**3**), das einfachste Arsen-Analogue von **1**, läßt sich nach der „Heterosiloxan-Methode“<sup>3,4,7)</sup> aus Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran und Pentamethylarsinosiloxan<sup>12)</sup> synthetisieren:



Die Triebkraft dieser ungewöhnlichen Reaktion (3) ist hier, wie in vergleichbaren Fällen<sup>3,4,7)</sup>, in der hohen Bildungstendenz der Siloxangruppierung zu sehen. **3** ist vermutlich wie **1** auch über eine Umylidierungsreaktion (aus Dimethylchlorarsin) zugänglich; dies wurde jedoch von uns nicht gesondert geprüft, da hierbei ein Mol des kostbaren Ylids zur Salzbildung verlorengiht. Umgekehrt aber ist **1** bisher nach der Heterosiloxan-Methode unzugänglich, da das hierzu benötigte Pentamethylphosphinosiloxan  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{CH}_3)_2$  noch nicht erhalten werden konnte. Einige höhere Homologe desselben sind jedoch bekannt<sup>13)</sup> und wären für solche Zwecke verwendbar.

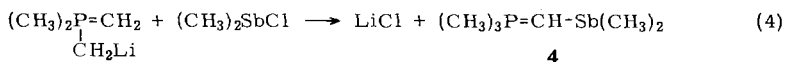
*Trimethyl-dimethylstibinomethylen-phosphoran* (**4**) haben wir nach einem dritten Syntheseprinzip, nämlich ausgehend von Dimethyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran<sup>14,15)</sup> und Dimethylchlorstibin, gewonnen.

<sup>12)</sup> H. Schmidbaur, H. S. Arnold und E. Beinhöfer, Chem. Ber. **97**, 449 (1964).

<sup>13)</sup> K. Issleib und B. Walther, Angew. Chem. **79**, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 88 (1967).

<sup>14)</sup> G. Wittig und H. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 (1949).

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968), nachstehend; <sup>15b)</sup> Dissertation W. Tronich, Univ. Würzburg 1968.



Dieser Syntheseverlauf birgt eine interessante Prototropie, auf die an anderer Stelle näher eingegangen wird<sup>15)</sup>.

Die Verbindungen **1–4** entstehen in Form farbloser, äußerst reaktionsfähiger Flüssigkeiten. **1, 3** und **4** sind an der Luft sogar selbstentzündlich. Alle Substanzen werden von Luft und Feuchtigkeit momentan zersetzt. Die physikalischen Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. **1–4** sind in organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Cyclohexan, Petroläther und Benzol sehr gut löslich. In letzterem zeigen sie nach kryoskopischen Messungen *einfaches* Molekulargewicht.

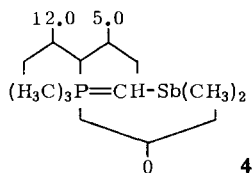
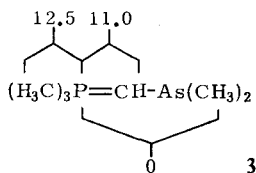
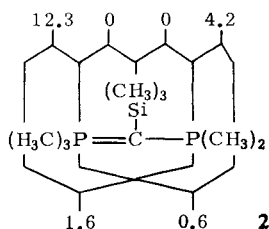
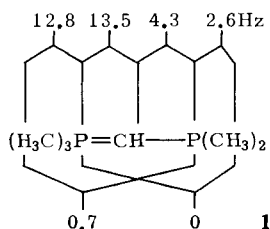
Tab. 1. Physikalische Konstanten der Verbindungen **1–4** und **5–7**

Nr.	Verbindung	Schmp.	Sdp./Torr
<b>1</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	–12 bis –10°	80–82°/12
<b>3</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$	–37 bis –35°	85–87°/12
<b>4</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$	–26 bis –25°	40–42°/0.1
<b>2</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{P}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	–8 bis –6°	122–123°/12
<b>5</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	–33 bis –32°	77–80°/14
<b>6</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	–30 bis –28°	73–76°/0.1
<b>7</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Ge}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Ge}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	—	91–95°/1a)

a) Kein völlig reines Produkt (NMR), Menge zu gering.

## Struktur und Spektren

Die NMR- und IR-Spektren der metalloid-substituierten Ylide dienen zur Sicherung von Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen. (Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und **2**.)



Tab. 2 gibt die chemischen Verschiebungen der *Protonenresonanzspektren* wieder. Die zugehörigen Kopplungskonstanten sind den Formelbildern zu entnehmen.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Verbindungen **1**–**4** und **5**–**8**<sup>a)</sup>

Nr.	Formel	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{PV}$	$\delta(\text{CH}_3)_2(\text{z})\text{M}$	$\delta\text{CH}$	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$
1	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	-79 (9 H)	-46 (6 H)	-3 (1 H)	—
2	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$	-81.5 (9 H)	-58 (6 H)	—	+0.5 (9 H)
3	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$	-83 (9 H)	-47 (6 H)	-11 (1 H)	—
4	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$	-87 (9 H)	-40.5 (6 H)	-14 (1 H)	—
5	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	-76 (9 H) <sup>b)</sup>	+0.5 (9 H)	+50 (1 H) <sup>c)</sup>	—
8	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	-72 (9 H) <sup>d)</sup>	+0.6 (9 H) <sup>e)</sup>	+59 (1 H) <sup>f)</sup>	—
7	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	-83 (9 H) <sup>d)</sup>	-3 (18 H)	—	—
6	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	-91 (9 H) <sup>g)</sup>	-10 (18 H) <sup>e)</sup>	—	—

a) Gemessen an Reinsubstanzen ohne Lösungsmittel gegen 5% TMS in  $\text{CCl}_4$  als äuß. Standard. Alle Werte in Hz bei 60 MHz, negative Werte für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Für die Kopplungskonstanten in **1**–**4** siehe die Formelbilder.

b)  $J(\text{H}_3\text{CP}) = 12.4$  Hz.

c)  $J(\text{HCPCP}) = 1.2$  Hz.

d)  $J(\text{H}_3\text{CP}) = 12.0$  Hz.

e)  $J(\text{H}_3\text{CSn}) = 49.0/51.5$  Hz.

f)  $J(\text{HCPCP}) = 1.0$  Hz.

g)  $J(\text{H}_3\text{CP}) = 11.7$  Hz.

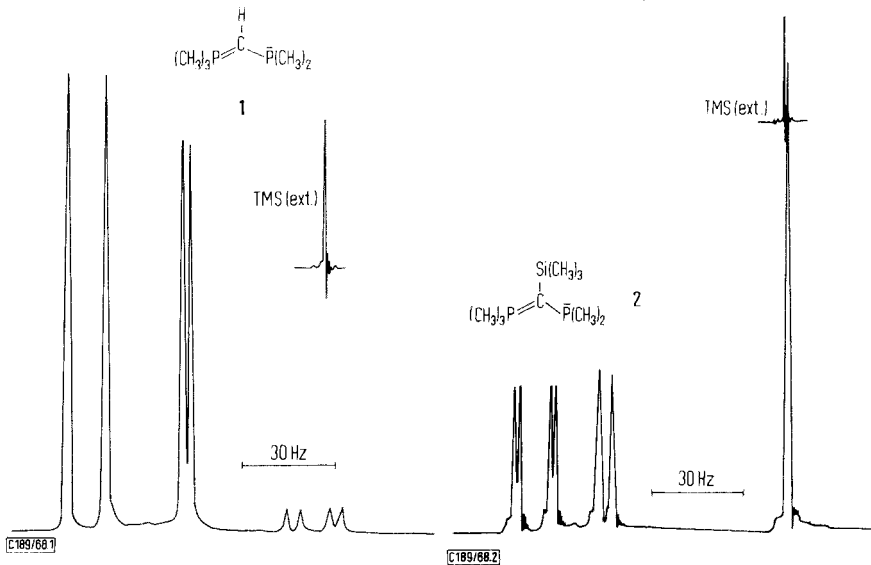
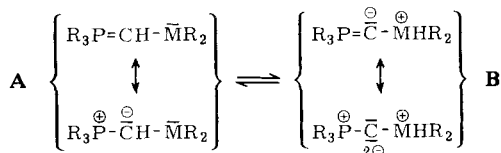


Abbildung. 1 und 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Trimethyl-dimethylphosphinomethylen-phosphoran (**1**) (links) und Trimethyl-[trimethylsilyl-dimethylphosphino-methylen]-phosphoran (**2**) (rechts) gegen TMS als externen Standard

Bei  $\delta$ - und  $J$ -Werten zeigen sich einige deutliche Regelmäßigkeiten innerhalb der Reihe **1**–**3**–**4**, die auf eine *stetige* Veränderung der Bindungsverhältnisse hinweisen. Interessant ist hier vor allem die systematische Verringerung von  $J(\text{P}=\text{CH})$ , die durch eine Zunahme der  $\pi$ -Anteile in der  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung entlang der Reihe gedeutet werden kann. Bemerkenswert sind weiter die bei **1** und **2** auftretenden weitreichenden Kopplungen  $J(\text{HCPCP})$ , für die sich auch bei den organometall-substituierten Yliden entsprechende Beispiele gefunden haben<sup>3)</sup>.

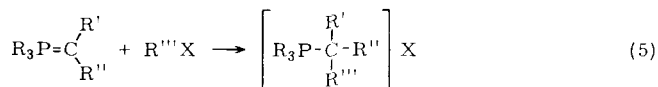
In den *Infrarotspektren* ließ sich ein Großteil der charakteristischen Banden zuordnen, wie sie für  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{-As}$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{-Sb}$ -Struktureinheiten typisch sind. Damit ist die Struktur der Verbindungen auch von dieser Seite her gesichert. Auf Einzelheiten wird hier verzichtet<sup>15b)</sup>. Es ist wesentlich, daß sich keine Anhaltspunkte für eine Struktur **B** fanden, die eine echte Alternative zu **A** darstellt:



Der Strukturtyp **B** muß deshalb in Betracht gezogen werden, weil mehrere Beispiele aus der zugehörigen homologen Reihe  $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$  gut bekannt sind<sup>16)</sup>. Offenbar ist jedoch die Basizität des doppelt-ylidischen (!) Brückenkohlenstoffatoms größer als die des dreiwertigen Metalloidatoms  $\text{M} = \text{P, As, Sb}$  in **A**, so daß **A** vor **B** klar bevorzugt wird. Die chemischen Reaktionen von **1** und **2** mit Alkylhalogeniden geben einen weiteren Einblick in die relative Basizität von Carbanion- und Metalloidfunktion.

### Quartärsalzbildungsreaktionen

Das Prinzip der Reaktion von Phosphor-Yliden mit Alkylhalogeniden ist bekannt<sup>8)</sup>: Reaktives, nucleophiles Zentrum der Ylide ist die Carbanion-Funktion, somit verläuft die Reaktion quantitativ unter Bildung eines Phosphoniumsalzes nach folgendem Schema:



Eine Konkurrenz zu dieser C-Alkylierung ist zu erwarten, wenn  $\text{R}'$  oder  $\text{R}''$  selbst ein nucleophiles Zentrum besitzen. Dieser Fall ist bei **1** und **2** gegeben, so daß hier auch eine P-Alkylierung denkbar ist. Die Umsetzungen mit Methyljodid konnten somit zu phosphin-substituierten Phosphoniumsalzen oder zu mesomerie-stabilisierten Ylid-Quartärsalzen führen. In der Literatur sind einige Vertreter des letzteren Verbindungstyps beschrieben<sup>16-18)</sup>, jedoch wurden sie nach anderen Verfahren hergestellt. Den von uns eingeschlagenen Weg beschränkten kürzlich auch *Issleib* und *Lindner*<sup>9)</sup>. Nach anfänglich anderslautender Deutung des Reaktionsverlaufs<sup>9a)</sup> stimmen die neueren Ergebnisse dieser Autoren doch mit unseren Resultaten überein<sup>9b)</sup>.

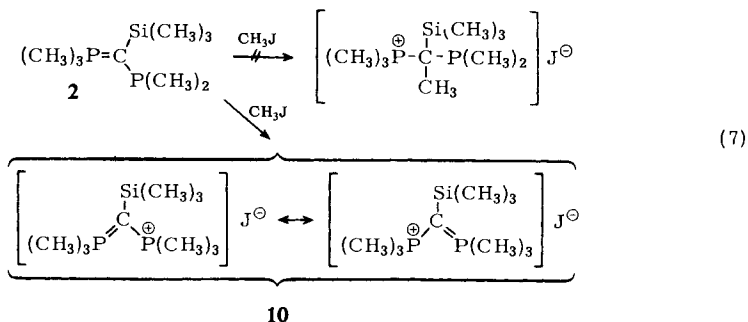
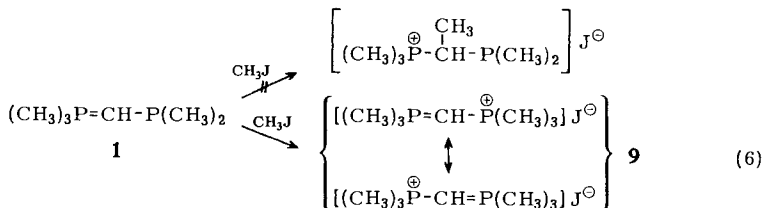
Wir finden, daß sowohl **1** wie auch **2** mit  $\text{CH}_3\text{J}$  ausschließlich unter Ylid-Quartärsalzbildung zu **9** bzw. **10** reagieren. Der ebenfalls denkbare zweite Weg ist auszuschließen. *Mathiason* und *Müller*<sup>6)</sup> geben einen völlig anderen Reaktionsverlauf an, obwohl genau die gleichen Umsetzungen, allerdings aber in Abwesenheit eines Lösungsmittels, durchgeführt wurden. Als wahrscheinliche Reaktionsprodukte werden

<sup>16)</sup> F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3539 (1961).

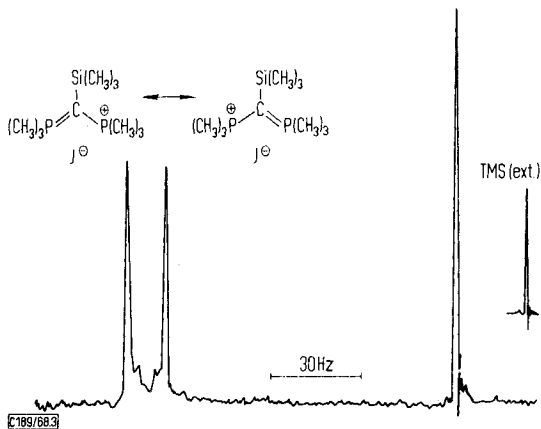
<sup>17)</sup> J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger und J. E. Harris, J. org. Chemistry **29**, 2427 (1964).

<sup>18)</sup> C. N. Mattheus und J. S. Driscoll, Amer. Pat. 3303220 (1967) C. A. **66**, 8924 (1967).

von diesen Autoren  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}\text{Cl}_2^{\ominus}$  oder  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{CHCH}_3^{\oplus}\text{Cl}_2^{\ominus}$  angegeben. Wir fanden hierfür keine Anhaltspunkte und haben für diese Diskrepanzen keine Erklärung.

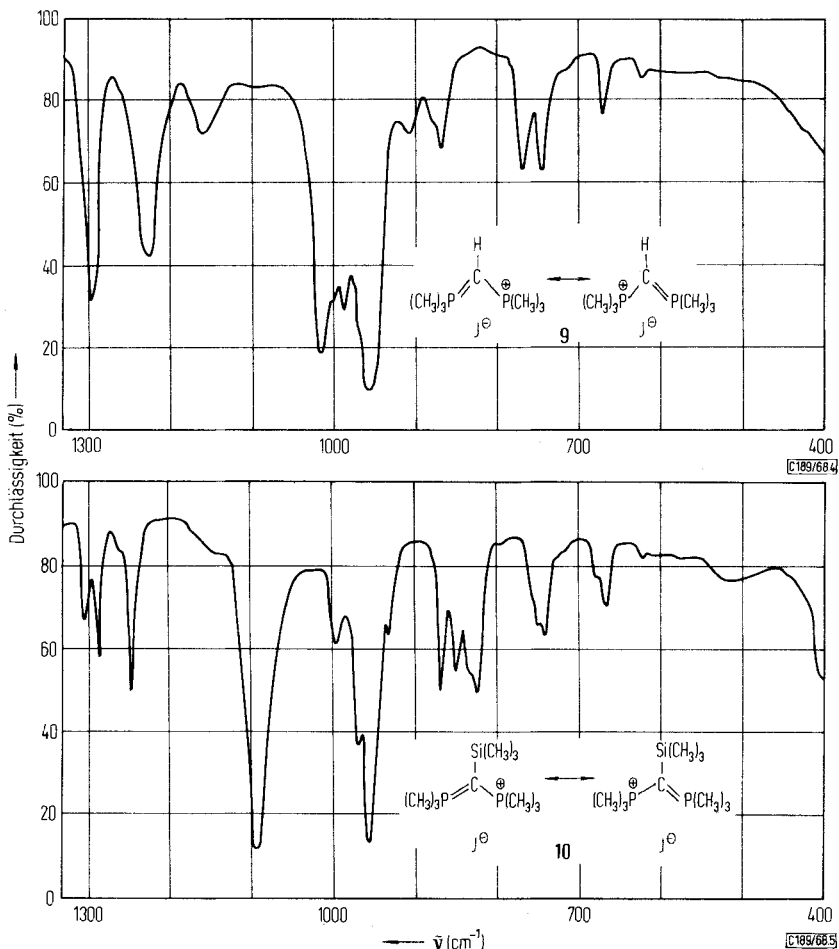


Die Struktur des Salzes **10** war NMR- und IR-spektroskopisch leicht zu klären. Bei **9** mußte auf die NMR-Spektroskopie verzichtet werden, da für diese Substanz kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte. Schon auf Grund des IR-Spektrums kann auch hier jedoch eine C-Alkylierung ausgeschlossen werden. Eine wichtige Stütze für die Zuordnung der IR-Banden war der Vergleich mit den IR-Daten des von Schmidbaur und Jonas<sup>19)</sup> beschriebenen isosteren Bis(trimethylphosphoryliden)-ammonium-jodids,  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ . (Die Abbild. 3–5 geben die Spektren wieder; die NMR-Zahlenwerte für **10** finden sich im Experi-



Abbild. 3. NMR-Spektrum des Ylid-Quartärsalzes **10** (**10** = 2-Methojodid)

<sup>19)</sup> H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).



Abbild. 4 und 5. IR-Spektren der Ylid-Quartärsalze **9** (**9** = 1-Methojidid) (oben) und **10** (**10** = 2-Methojidid) (unten)

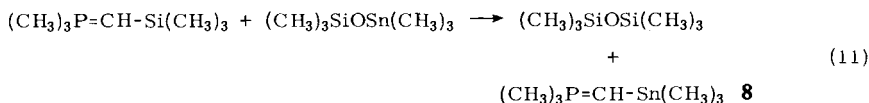
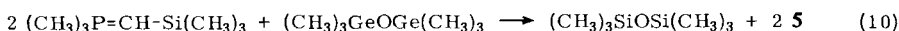
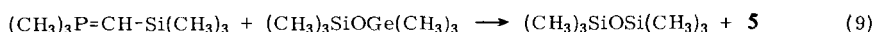
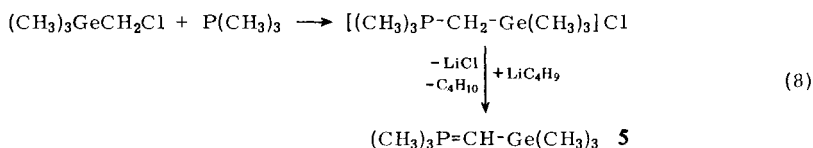
mentalteil.) Die durch Mesomerie verursachte Gleichwertigkeit der beiden  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Gruppierungen in **9** und **10** läßt sich in den Spektren leicht nachweisen. Aus diesem Grunde scheinen die angegebenen Strukturformeln gerechtfertigt und sinnvoll.

Die Ylid-Quartärsalze **9** und **10** sind farblose bis leicht gelbe Substanzen vom Schmp.  $84-87^\circ$  bzw.  $240-243^\circ$  (Zers.). Die Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist vor allem bei **9** noch recht groß. Bei **10** macht sich der stabilisierende Einfluß der Trimethylsilylgruppierung bemerkbar. Dies dürfte vor allem sterische Gründe haben. Mit Wasser erfolgt in beiden Fällen rasche Zersetzung.

### Trimethyl-trimethylgermanyl(stannyl)methylen-phosphoran

In Ergänzung früherer Arbeiten über germanyl- und stannyl-substituierte Alkylidenphosphorane<sup>3)</sup> beschreiben wir hier Synthese und Eigenschaften der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  (**5**) und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**6**).

Trimethyl-chlormethyl-german<sup>20</sup>) reagiert mit Trimethylphosphin zu Trimethyl-trimethylgermanylmethyl-phosphoniumchlorid, das seinerseits durch *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li in das Ylid **5** übergeführt werden kann (Gl. 8). Die gleiche Verbindung entsteht nach der Heterosiloxan-Methode aus (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Hexamethylgermanosiloxan<sup>21</sup>) bzw. Hexamethyldigermoxan<sup>22</sup>) (Gl. 9 und 10). Nebenprodukt ist in den letzten beiden Fällen Hexamethyldisiloxan:

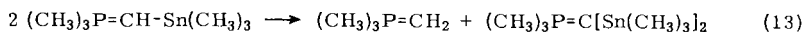
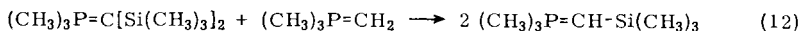


Das Zinn-Analoge **8** wird nach Gleichung (11) erhalten.

**8** ist aber nur in geringen Mengen NMR-spektroskopisch nachweisbar. Es unterliegt auch bei 0° einer raschen Disproportionierung zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=C[Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**6**) (siehe unten). Letzteres war bisher ebenfalls noch nicht beschrieben. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=C[Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**7**) ist als Nebenprodukt der Reaktion nach Gl. (10) NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die physikalischen Konstanten und NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6** geben die Tabellen 1 und 2 sowie der Experimentalteil.

### Disproportionierungsreaktionen

Trimethyl-trimethylsilylmethylen- und -trimethylgermanylmethylmethylphosphoran sind gegen thermische Disproportionierung beständig<sup>3</sup>). Hier läßt sich umgekehrt bei der Umsetzung von Trimethyl-methylmethylphosphoran mit Trimethyl-[bis-trimethylsilylmethylmethyl]-phosphoran eine Komproportionierung beobachten. Bei der analogen Zinnverbindung liegen die Verhältnisse völlig anders. Trimethyl-trimethylstannylmethylmethylphosphoran disproportioniert spontan zum un- und zum doppeltsubstituierten Methylmethylphosphoran:



**6**

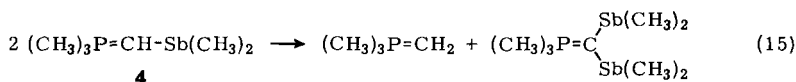
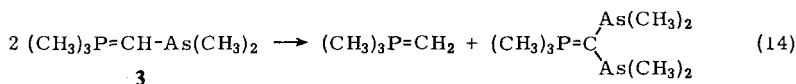
<sup>20</sup>) M. Wieber und D. Frohning, Z. Naturforsch. **21b**, 212 (1966); M. Wieber und G. Schwarzmann, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 79 (1967).

<sup>21</sup>) H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 235 (1964).

<sup>22</sup>) M. Schmidt und I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 (1961).



Bei den P-, As-, Sb-Analogen läßt sich nun eine ähnliche Abstufung beobachten: **1** ist auch bei längerem Erhitzen auf 120° gegen eine Disproportionierung immun. **3** und **4** dagegen lagern sich unter den gleichen Bedingungen langsam in die entsprechenden doppeltsubstituierten Ylide um:



Diese Reaktionen wurden nur spektroskopisch verfolgt. Das Auftreten der Produkte ist NMR-analytisch leicht und sicher nachweisbar.

Diese Arbeiten wurden dankenswerterweise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

## Beschreibung der Versuche

Trimethyl-methylen-phosphoran<sup>4)</sup>, Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran<sup>2,3)</sup>, Trimethyl-chlormethyl-german<sup>20)</sup>, Trimethylphosphin<sup>23)</sup>, Dimethylchlorphosphin<sup>24)</sup>, Pentamethyl-arsinosiloxan<sup>12)</sup>, Dimethylchlorstibin<sup>25)</sup>, Hexamethylgermanosiloxan<sup>21)</sup>, Hexamethyldigermoxan<sup>22)</sup> und Hexamethylstannosiloxan<sup>26)</sup> wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren vorge-trocknet.

*Trimethyl-dimethylphosphinomethylen-phosphoran (1)*: Zu einer Lösung von 7.0 g Trimethyl-methylen-phosphoran (80 mMol) in 60 ccm Diäthyläther wird bei 10° langsam unter Rühren eine Lösung von 3.8 g Dimethylchlorphosphin (40 mMol) in 40 ccm Äther so zugegeben, daß die Ausgangstemp. nicht wesentlich überschritten wird. Nach 12stdg. Rühren unter Luft- und Lichtausschluß wird vom ausgeschiedenen Tetramethylphosphoniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Dabei gehen 3.6 g **1** (58%) beim Sdp.<sub>12</sub> 80–82° über (s. auch Tab. 1 und 5).

*Trimethyl-[trimethylsilyl-dimethylphosphino-methylen]-phosphoran (2)*: Wie für **1** beschrieben, aus 8.8 g Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran<sup>2,3)</sup> (54 mMol) in 50 ccm Äther und 1.7 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl (27 mMol) in 25 ccm Äther. Ausb. 4.0 g (75%), Sdp.<sub>12</sub> 122–123° (s. auch Tab. 1 und 5).

*Trimethyl-dimethylarsinomethylen-phosphoran (3)*: Zu einer Lösung von 4.6 g (28.6 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 30 ccm Äther wird bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 5.5 g Pentamethylarsinosiloxan (28.6 mMol) in 30 ccm Äther gegeben. Mit kaum merklich exothermer Reaktion tritt Umsetzung ein. Nach 3 Stdn. werden bei 30°/12 Torr das Lösungsmittel und das gebildete Hexamethyldisiloxan abgezogen. Der Rückstand ergibt bei der Destillation i. Vak. 3.0 g **3** (57%) vom Sdp.<sub>12</sub> 85–87°.

<sup>23)</sup> E. J. Rosenbaum und C. R. Sandberg, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1622 (1940).

<sup>24)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 12/1, S. 188, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

<sup>25)</sup> K. Löwig, Liebigs Ann. Chem. **97**, 323 (1856).

<sup>26)</sup> H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 244 (1964).

*Trimethyl-dimethylstibinomethylen-phosphoran (4)*: Zu einer Lösung von 1.5 g ( $(CH_3)_3P=CH_2$ ) (16 mMol) in 30 ccm Äther wird eine Lösung von 16 mMol *n*-Butyl-lithium in 7.5 ccm *n*-Hexan gegeben. Unter Butanenentwicklung fällt ein Niederschlag von *Dimethyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran*. Diese Suspension wird nach 3 Stdn. Reaktionszeit bei 30° unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 3.0 g *Dimethylchlorstibin* (15.5 mMol) in 20 ccm Äther versetzt. Nach weiteren 10 Stdn. bei 25° wird vom ausgeschiedenen Lithiumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält 1.5 g **4** (40%) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 40–42°.

*Bildung der Ylid-Quartärsalze 9 und 10*

Eine äther. Lösung der *Ylide 1* bzw. **2** wird bei Raumtemp. mit einem geringen Überschuß *Methyljodid* versetzt und das Gemisch einige Stdn. verschlossen stehengelassen. Es scheidet sich sehr bald ein kristalliner Niederschlag des gewünschten Salzes ab. Dieses wird abfiltriert, dreimal mit wenig Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Versuche wurden in diesen Fällen nicht quantitativ durchgeführt.

$[(CH_3)_3PCHP(CH_3)_3]J$  (**9**), Schmp. 84–87°.

$C_7H_{19}P_2J$  (292.1) Ber. J 43.44 P 21.12 Gef. J 43.0 P 21.0

$[(CH_3)_3PCSi(CH_3)_3P(CH_3)_3]J$  (**10**), Schmp. 240–243° (Zers.).

$C_{10}H_{27}P_2SiJ$  (364.3) Ber. J 34.66 P 32.97 Gef. J 35.0 P 32.0

<sup>1</sup>H-NMR von **10** (in  $CDCl_3$ , TMS als äußerer Standard):  $\delta CH_3P$  –124 Hz ( $X_nAA'X'_n$  mit  $J(^1HC^{31}P)$  12.5 Hz)<sup>27)</sup>;  $\delta CH_3Si$  –22.0, (s mit <sup>1</sup>HC<sup>29</sup>Si-Satelliten), Flächenverhältnis 2:1.

Tab. 5. Analysenwerte der Verbindungen **1**–**6**

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		C		H	
		Ber.	Gef. <sup>a)</sup>	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<b>1</b>	$C_6H_{16}P_2$	150.1	142	48.00	48.68	10.74	11.35
<b>2</b>	$C_9H_{24}P_2Si$	222.0	213	48.86	48.55	10.90	10.83
<b>3</b>	$C_6H_{16}AsP$	194.1	182	37.03	36.04	8.31	9.37
<b>4</b>	$C_6H_{16}PSb$	240.9	— <sup>b)</sup>	29.91	30.86	6.69	7.47
<b>5</b>	$C_7H_{19}GeP$	206.8	186	40.65	40.12	9.21	9.97
<b>6</b>	$C_{10}H_{27}PSn_2$	415.6	392	28.65	29.10	6.58	6.45

<sup>a)</sup> Kryoskop. in Benzol.

<sup>b)</sup> Die enorme Empfindlichkeit vereitelt eine exakte Bestimmung. Der niedere Siedepunkt läßt an einem monomeren Bau nicht zweifeln.

*Disproportionierungen*: Zum Nachweis der Disproportionierung wurden je 0.5 g **1**, **3** oder **4** in ein 5-mm-NMR-Rohr eingeschmolzen und im Ölbad auf ca. 120° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum registriert. Vergleichsspektren für  $(CH_3)_3PCH_2$  sind bekannt<sup>4)</sup>. Die Mengen der Nebenprodukte reichten zur Isolierung nicht aus.

*Trimethyl-trimethylgermanylmethylen-phosphoran (5)*

a) 3.1 g *Trimethyl-chlormethyl-german* (20 mMol) werden mit 2.3 g *Trimethylphosphin* (30 mMol) vermischt und im verschlossenen Kolben 20 Tage aufbewahrt (25°). Das gebildete Phosphoniumsalz wird anschließend i. Vak. von flüchtigen Anteilen befreit. Ausb. 3.0 g *Trimethyl-trimethylgermanylmethyl-phosphoniumchlorid* (65%).

$C_7H_{20}GeP]Cl$  (243.3) Ber. Cl 16.53 Gef. Cl 16.30

<sup>27)</sup> Über  $X_nAA'X'_n$ -Systeme siehe z. B. bei R. K. Harris, Canad. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS ext.):  $\delta\text{CH}_3\text{P}$  134 Hz (9H),  $J(\text{H}_3\text{CP})$  14.0 Hz;  $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$  -31 (9H);  $\delta\text{CH}_2$  -121 (2H),  $J(\text{H}_2\text{CP})$  17.5.

3.2 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$  (13.0 mMol) werden in 50 ccm *Diäthyläther* suspendiert und mit 6.1 ccm einer *n*-Hexanlösung von *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (13.0 mMol) versetzt. Unter Gasentwicklung und  $\text{LiCl}$ -Abscheidung tritt Reaktion ein. Nach 5 Stdn. wird filtriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Ausb. 3.2 g **5** (86%) (s. auch Tab. 1 und 5).

b) 3.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (24.0 mMol) werden in 60 ccm Äther langsam mit 4.9 g *Hexamethylgermanosiloxan* (24.0 mMol) vereinigt. Anschließend wird einige Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die frakt. Destillation i. Vak. liefert neben einem Vorlauf von Hexamethyldisiloxan (IR, NMR) 3.5 g **5** (69%), das etwas mit **7** verunreinigt ist (NMR).

c) In gleicher Weise wie bei b) kann aus 3.3 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (20.4 mMol) und 2.1 g *Hexamethyldigermoxan* (10.2 mMol) ein Gemisch von **5** und **7** erhalten werden. Eine tiefsiedende Fraktion desselben besteht zum größten Teil aus **5** (2.4 g = 59%), eine höhersiedende aber aus  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**7**) (0.5 g vom Sdp.<sub>1</sub> 91–95°, NMR). Gesamtausb. **5** + **7** = 2.9 g.

#### *Trimethyl-[bis-trimethylstannyl-methylen]-phosphoran (6)*

a) 2.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (16.0 mMol) in 50 ccm Äther werden mit einer Lösung von 4.0 g *Hexamethylstannosiloxan* (16.0 mMol) in 30 ccm Äther vereinigt. Die übliche Aufarbeitung (s. o.) liefert nach 5 Stdn. 2.2 g **6** (66%) (s. auch Tab. 1 und 5). Nebenprodukte sind Hexamethyldisiloxan und Trimethyl-methylen-phosphoran. Diese lassen sich in einer mittleren Fraktion destillativ abtrennen und identifizieren.

Wird ein vergleichbarer Ansatz bei 0° durchgeführt, so lassen sich im Reaktionsgemisch die NMR-Signale von *Trimethyl-trimethylstannylmethylen-phosphoran (8)* erkennen. Dieses disproportioniert jedoch bei der Destillation. Ein Gemisch von **6** und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  zeigt zusätzliche Signale im NMR-Spektrum, die **8** zugeordnet werden können (Tab. 2). Eine Abtrennung von **8** ist aber nicht möglich.

b) 25 g *Tetramethylphosphoniumchlorid* (150 mMol) werden in 150 ccm Äther suspendiert und unter Rühren mit 62 ccm einer *n*-Hexanlösung von 150 mMol *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  versetzt. Diese Mischung wird 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann eine Lösung von 14.0 g *Trimethylchlorstannan* (70 mMol) in 20 ccm Äther zugegeben. Nach weiteren 12 Stdn. Rühren wird filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Es entstehen 3.0 g reines **6** (11%) neben zahlreichen Nebenprodukten.