

Hubert Schmidbaur und Gernot Kammel

Organosilicium-Verbindungen der Schwefel-Ylide, II¹⁾

Silylierte Dialkylamino-oxo-alkyl-alkyliden-sulfurane und analoge germanium- und zinnorganische Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Juli 1971)

Nach zwei verschiedenen Verfahren wurden erstmals silylierte Schwefel-Ylide des Typs C (**1a–e**) dargestellt. Einige physikalische und chemische Eigenschaften dieser leicht und in guten Ausbeuten rein erhältlichen, erstaunlich stabilen Ylide werden beschrieben. Die NMR-Spektren beweisen das Vorliegen eines Chiralitätszentrums in diesen Molekülen. Wieder ergeben sich insgesamt Hinweise auf einen ausgeprägten „Silicium-Effekt“, der zur Stabilisierung des ylidischen Carbanions führt.

Organosilicon Compounds of Sulfur Ylids, II¹⁾

Silylated Alkyl(alkylidene)(dialkylamino)oxosulfuranes and their Germanium and Tin Analogues

Silylated sulfur ylids (**1a–e**) of the type C have been prepared for the first time *via* two different routes and in good yields and in a pure state. Some physical and chemical properties of these compounds, which are surprisingly stable, are reported. Their n.m.r. spectra show the existence of a center of chirality in these molecules. A „silicon effect“ stabilising the carbanionic function of the ylids is again detected.

Umfangreiche Untersuchungen an Organosilicium-Verbindungen von *Phosphor*-Yliden haben in den letzten Jahren gezeigt, daß dem Siliciumatom als Carbanion-Substituenten eine besondere Rolle zukommt²⁾. Der in einer Reihe von spezifischen Verhaltensweisen zum Ausdruck kommende „Silicium-Effekt“ ist zwar in seinem Ursprung nicht völlig aufgeklärt, seine Auswirkungen sind jedoch bereits einigermaßen kalkulierbar, so daß Umlagerungs- und Substituentenübertragungsreaktionen³⁾ in ihrem Verlauf ebenso vorhergesagt werden können wie Umylidierungs-⁴⁾ und Entsilylierungsreaktionen⁵⁾. Gerade solche Reaktionen sind es aber, die silylierte Ylide auch vom präparativen Standpunkt her interessant erscheinen lassen.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. **102**, 4128 (1969).

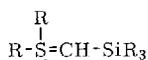
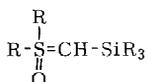
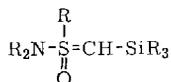
²⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970). Dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

³⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970).

⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969), und **103**, 97 (1970).

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967); **101**, 595 (1968), und **101**, 3545 (1968).

Demgegenüber ist über Siliciumverbindungen von *Schwefel-Yliden* bisher wenig bekannt. Lediglich eine Arbeit von *Miller*⁶⁾ mit grundlegenden Untersuchungen über silylierte Ylide, enthält auch Angaben über Synthese und Eigenschaften eines Schwefel-Ylids vom Typ **A**. Wegen der recht begrenzten Stabilität dieser Substanz sind die Informationen aber nicht ausreichend, um ein klares Bild von dem Einfluß der Organometall-Funktion auf den Ylid-Charakter zu geben. In dieser und einer folgenden Arbeit⁷⁾ wird nun über Synthese und Eigenschaften einiger neuer Typen siliciumhaltiger Schwefel-Ylide berichtet. Dabei galt zunächst, neben Yliden des erwähnten Typs **A**⁸⁾, vor allem Oxo-dialkyl-silylalkyliden-sulfuranen **B**⁷⁾ und Dialkylamino-oxo-alkyl-silylalkyliden-sulfuranen **C** näheres Interesse. Die Untersuchungen über die letztgenannten Verbindungen stehen in engem Zusammenhang mit den beiden vorstehenden Arbeiten⁹⁾ und werden deshalb als erste hier angefügt.

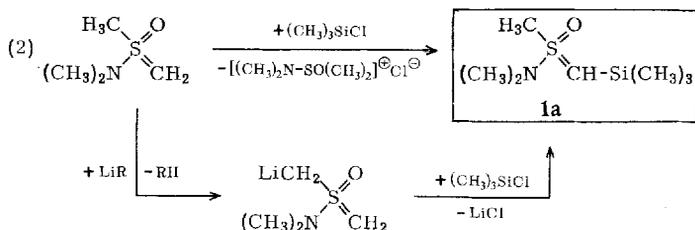
**A****B****C**

Darstellung

1. Methoden der Silylierung

Zur Synthese von organometallsubstituierten Schwefel-Yliden konnten die Verfahren aus der Organosilicium-Chemie der Phosphor-Ylide übernommen werden. Diese bestehen zum einen aus der Dehydrohalogenierung entsprechender Oxosulfoniumsalze, entweder im Sinne einer Umylidierung oder mittels metallorganischer Basen, und zum anderen aus der doppelten Umsetzung metallierter Ylide mit Halogensilanen. Alle Wege erweisen sich im Prinzip als gangbar, die Ausbeuten schwanken allerdings in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten.

Zur Darstellung des Grundglieds **1a** der Reihe bewährten sich sowohl die Umylidierung als auch die erwähnte doppelte Umsetzung:



Bei der *ersten Variante* wirkt ein Mol des Ausgangs-Ylids als Base, so daß Dimethylamino-dimethyl-sulfoxonium-chlorid als Nebenprodukt auftritt. (Dieses kann durch Butyllithium wieder in das Ylid übergeführt werden^{9).}*)

*) Eine Darstellung von **1a** über das korrespondierende Hydrochlorid empfiehlt sich nicht, da eine Reindarstellung dieses Salzes nicht ohne weiteres möglich ist. Seine mangelnde Bildungstendenz und Umylidierungen machen seine Synthese aus Dimethylamino-oxo-methyl-methylen-sulfuran und Trimethylchlorsilan unattraktiv.

6) N. E. Miller, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965).

7) H. Schmidbaur und W. Kapp, Chem. Ber., in Vorbereitung.

8) H. Schmidbaur und W. Tronich, unveröffentlicht.

9) H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. **104**, 3241 (1971), vorstehend.

Dieser zunächst merkwürdige Tatbestand ist nicht ohne Parallelen. Auch die Silicium-Chemie der Phosphor-Ylide kennt diese Problematik⁵⁾, und in anderen Bereichen der Carbaniono-Chemie sind vor kurzem ähnliche Beobachtungen gemacht worden. So kann zwar ein einfaches silyliertes Diazomethan, nicht aber dessen Germanium- und Zinn-Analoges dargestellt werden. Syntheseveruche für letzteres münden unweigerlich in die doppelt-substituierten Derivate¹¹⁾:



Man kann daraus ableiten, daß die Stabilisierung einer Ylid-Funktion durch einen siliciumhaltigen Substituenten weit über das hinaus geht, was vergleichbare Ge- und Sn-Liganden zu bewirken vermögen. Mögliche Erklärungen dafür wurden kürzlich diskutiert¹²⁾.

Eigenschaften der Produkte

Die silylierten Ylide **1a--d** stellen bei Raumtemperatur farblose ölige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch dar, die im Vakuum destillierbar sind und bei tiefen Temperaturen glasartig erstarren. Nur **1d** kristallisiert und schmilzt bei -8 bis -7° . In organischen Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Methylenchlorid sind die Substanzen gut löslich. In Benzol liegen sie als *Monomere* vor (Kryoskopie).

Die Germanium- und Zinn-Analogen zeigen ähnliche Eigenschaften. Von ihnen ist **4** kristallisierbar.

Alle Verbindungen sind etwas empfindlich gegen Hydrolyse und Oxydation, doch geht die Zersetzung an der Luft überraschend langsam vor sich, so daß die Handhabung keine Schwierigkeiten bereitet. Die thermische Beständigkeit ist nur bei der Zinnverbindung **4** verhältnismäßig gering, so daß hier die Destillation von Zersetzungerscheinungen begleitet ist.

Die *Infrarotspektren* zeigen eine Reihe charakteristischer Banden, deren Zuordnung durch Vergleich mit Spektren verwandter Verbindungen nicht schwierig ist. Dazu gehören die Valenzschwingungen $\nu(\text{S}=\text{O})$ und $\nu(\text{S}=\text{C})$ sowie die Absorptionen der $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen. Der Versuchsteil enthält dafür einige Beispiele, die zur Identifizierung der Substanzen dienlich sein können. Weitere Angaben finden sich in der Dissertation¹³⁾.

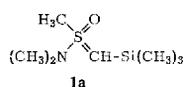
Protonenresonanzspektren

Die Ylide **1a--e**, **2**, **3** und **4** wurden als reine Flüssigkeiten und/oder in Benzol NMR-spektroskopisch untersucht. Die gefundenen Spektren sind ausnahmslos mit den jeweiligen Strukturvorschlägen in ausgezeichneter Übereinstimmung. Die Tabelle enthält die einzelnen Parameter δ und J sowie die relativen Intensitäten der Signale. **2** wurde, wie erwähnt, überhaupt nur durch sein NMR-Spektrum identifiziert.

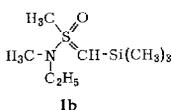
¹¹⁾ M. F. Lappert und J. S. Poland in *Advances in Organometallic Chemistry* (F. G. A. Stone und R. West Herausgeber), Vol. IX, S. 397 ff., Acad. Press, New York 1970. Vgl. dazu neuerdings auch D. Seyferth und T. C. Flood, *J. organometal. Chem.* **29**, C 25 (1971), sowie M. F. Lappert, J. Lorberth und J. S. Poland, *J. chem. Soc. [London]* A **1970**, 2954.

¹²⁾ H. Schmidbaur in l. c.¹¹⁾, S. 259 ff.

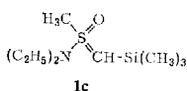
¹³⁾ Dissertation G. Kammel, Univ. Würzburg 1971.

Tab. ¹H-NMR-Daten der organometallsubstituierten Ylide **1a–e**, **2**, **3** und **4**^{a)}

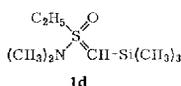
(in Benzol): $\delta\text{CH}_3\text{S} - 100$ (d, 3 H), $J(\text{HCSCCH})$ 0.9;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 116$ (s, 6 H); $\delta\text{CH} - 36$ (q, 1 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 13$ (s, 9 H)



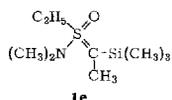
(in C₆H₆): $\delta\text{CH}_3\text{S} - 124$ (d, 3 H), $J(\text{HCSCCH})$ 1.0;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 133.5$ (s, 3 H); $\delta\text{CH}_3\text{CN} - 39$ (t, 3 H),
 ABM₃ mit $J_{\text{AM}} 7.1$, $J_{\text{BM}} 7.0$, $J_{\text{AB}} - 6.5$;
 $\delta\text{CH}_2\text{N} - 161$ (AB in ABM₃, m, 2 H);
 $\delta\text{CH} - 48$ (q, 1 H); $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 8.5$ (s, 9 H)



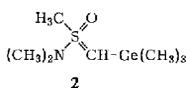
(in C₆H₆): $\delta\text{CH}_3\text{S} - 102$ (d, 3 H), $J(\text{HCSCCH})$ 1.0;
 $\delta\text{CH}_3\text{CN} - 22.5$ (t, 6 H), ABM₃ mit $J_{\text{AM}} \sim$
 $J_{\text{BM}} 7.0$; $\delta\text{CH}_2\text{N} - 144$ (AB in ABM₃, m, 4 H),
 Halbwertsbreite 2 Hz;
 $\delta\text{CH} - 38$ (q, 1 H); $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 13$ (s, 9 H) (Abbild. 1)



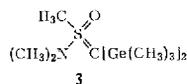
(ohne Lösungsmittel): $\delta\text{CH}_3\text{CS} - 69$ (t, 3 H), ABM₃
 mit $J_{\text{AM}} 7.6$, $J_{\text{BM}} 7.2$, $J_{\text{AB}} - 6.0$;
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 166$ (AB in ABM₃, m, 2 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 158$ (s, 6 H); $\delta\text{CH} - 52$ (t, 1 H),
 $J(\text{HCSCCH})$ 0.65; $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 2$ (s, 9 H)



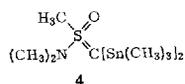
(ohne Lösungsmittel): $\delta\text{CH}_3\text{CS} - 64.5$ (t, 3 H), ABM₃
 mit $J_{\text{AM}} 7.4$, $J_{\text{BM}} 7.0$, $J_{\text{AB}} - 5.5$;
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 175$ (AB in ABM₃, m, 2 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 153$ (s, 6 H); $\delta\text{CH}_3\text{C} = - 78$ (s, 3 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 0$ (s, 9 H) (Abbild. 3)



(in C₆H₆): $\delta\text{CH}_3\text{S} - 106$ (d, 3 H), $J(\text{HCSCCH})$ 0.9;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 134.5$ (s, 6 H); $\delta\text{CH} - 42.5$ (q, 1 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{Ge} + 5$ (s, 9 H) (Abbild. 2)



(in C₆H₆): $\delta\text{CH}_3\text{S} - 113$ (s, 3 H);
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 111.5$ (s, 6 H); $\delta\text{CH}_3\text{Ge} + 5$ (s, 18 H)

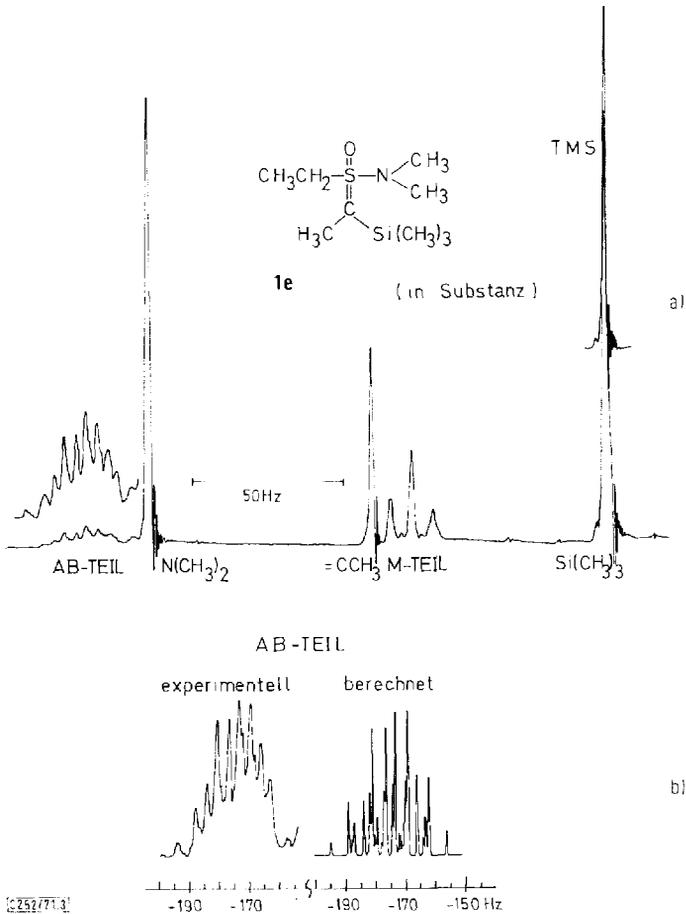


(in C₆H₆): $\delta\text{CH}_3\text{S}$ und $\delta\text{CH}_3\text{N} - 112.5$ (breites s, 9 H)^{b)};
 $\delta\text{CH}_3\text{Sn} + 12.5$ (s, 18 H), $J(\text{HCSn})$ 54 und 52

^{a)} Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Werte für kleinere Feldstärken, bezogen auf den Standard TMS ext., 30°.
^{b)} Durch Konzentrationsänderung separierbar (vgl. 3).

Auch in den Spektren der organometallsubstituierten Ylide treten teilweise jene besonderen Phänomene auf, die bereits für die nicht silylierten Species beschrieben und diskutiert wurden⁹⁾. Dazu gehört die *weitreichende Kopplung* $^4J(\text{HCSCCH})$, die die Zuordnung der Signale entscheidend erleichtern kann. Die Abbildungen 1 und 2 geben hierfür zwei Beispiele. Daneben werden auch wieder als Konsequenzen des *Chiralitätszentrums Schwefel* anisochronische Methylenprotonen beobachtet, die zu ABM₃-Systemen Anlaß geben. Ein Beispiel dafür (Abbild. 3a, b) wurde wieder durch Computerberechnung belegt¹⁴⁾. *Protonenaustauschprozesse* werden bei **1–4** jedoch nur in beschränktem Maße gefunden, da die katalytisch wirkenden Säuren (Wasser, Alkohole etc.) durch Entsilylierungsreaktionen⁵⁾ verbraucht werden und ihre Aktivität verlieren. Gleiches wurde bei silylierten Phosphor-Yliden schon früher gefunden^{3,4)}.

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. D. Scheutzw für seine Hilfestellung bei diesen Berechnungen.



Abbild. 3. Gemessenes (a) und teilweise berechnetes (b) ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl-amino-oxo-äthyl-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-sulfuran (**1e**)

sich im einfachsten Fall in der Wirkung gegenüber ätherischem Chlorwasserstoff bemerkbar. Dabei bildet sich in quantitativen Ausbeuten z. B. aus **1a** das Salz **5**.

Die Ylid-Funktion erweist sich also als das am stärksten basische Zentrum des Moleküls. Die Amino-Funktion bleibt unangetastet. Diese HCl-Addition kann durch Umsetzung mit Butyllithium rückgängig gemacht werden. Es ist bezeichnend, daß auch diese Deprotonierung (wie die Umylidierung, s. o.) an der Methylen-Brücke, nicht aber an der CH_3S -Gruppe angreift. Daraus folgt erneut ein ausgeprägter „Silicium-Effekt“, der dem bei Phosphor-Yliden beobachteten entspricht²⁾.

Über andere Reaktionen der Verbindungen **1–4** wird später berichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. Bei der Vermessung der IR-Spektren wurden die durchwegs flüssigen Substanzen kapillar zwischen K.Br-Fenster eingebracht (Perkin Elmer 337).

Dimethylamino-oxo-methyl-trimethylsilylmethylen-sulfuran (1a): 1.6 g *Dimethylamino-oxo-methyl-methylen-sulfuran*⁹⁾ werden in 15 ccm Diäthyläther gelöst und langsam mit einer Lösung von 1.43 g *Trimethylchlorasilan* (je 13.2 mMol) in 5 ccm Äther versetzt. Unter leichter Selbsterwärmung tritt Umylidierung unter Salzausscheidung ein. (Der Einsatz der doppelten Menge an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bewährte sich, obwohl stöchiometrisch nicht notwendig, aus praktischen Gründen (Reaktionsgeschwindigkeit, Reinheit des Produkts, Gleichgewichtsverschiebung.) Man läßt noch 2 Stdn. weiterrühren, filtriert dann vom Salz ab, wäscht dreimal mit Äther nach und trocknet letzteres auf der Fritte i. Vak. Aus dem Filtrat werden der Äther und das überschüssige $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ i. Vak. abgezogen und der Rest fraktioniert destilliert. Ausb. 1.0 g *Salz* (96%) und 1.0 g **1a** (75%). Sdp._{0.1} 51–52°. Die Identifizierung der *Salze* (bekannt aus l. c.⁹⁾) erfolgte hier und unten IR- und NMR-spektroskopisch.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSSi}$ (193.4) Ber. C 43.35 H 9.81 N 7.24

Gef. C 42.83 H 9.80 N 7.11 Mol.-Gew. 192 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1204, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1015/cm.

[*Methyl-äthyl-amino*]-oxo-methyl-trimethylsilylmethylen-sulfuran (**1b**) entsteht analog aus 4.5 g $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}$ und 3.62 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (je 33.4 mMol) in 40 ccm Äther. Ausb. 2.6 g *Salz* (91%) und 2.3 g **1b** (67%), Sdp._{0.1} 50°.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NOSSi}$ (207.5) Ber. C 46.31 H 10.22 N 6.75

Gef. C 46.70 H 10.20 N 6.40 Mol.-Gew. 202 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1201, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1000/cm.

Diäthylamino-oxo-methyl-trimethylsilylmethylen-sulfuran (1c) ist entsprechend aus 3.1 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}$ und 2.26 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (je 20.8 mMol) in 50 ccm Äther erhältlich. Ausb. 1.8 g *Salz* (93%) und 1.7 g **1c** (74%), Sdp._{0.1} 46–47°.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NOSSi}$ (221.5) Ber. C 48.80 H 10.49 N 6.33

Gef. C 49.40 H 10.70 N 6.34 Mol.-Gew. 221 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1199, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1002/cm.

Dimethylamino-oxo-äthyl-trimethylsilylmethylen-sulfuran (1d) entsteht analog aus 4.3 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SO}$ und 3.44 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (je 31.7 mMol) in 50 ccm Äther. Ausb. 2.7 g *Salz* (99%) und 2.5 g **1d** (76%), Sdp._{0.1} 46°, Schmp. –8 bis –7°.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NOSSi}$ (207.5) Ber. C 46.31 H 10.22 N 6.75

Gef. C 46.55 H 10.30 N 6.76 Mol.-Gew. 206 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1194, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 988/cm.

Dimethylamino-oxo-äthyl-[1-trimethylsilyl-äthyliden]-sulfuran (1e): Analog aus 3.0 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3))\text{SO}$ und 2.18 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (je 20.1 mMol) in 50 ccm Äther. Ausb. 1.8 g *Salz* (96%) und 1.8 g **1e** (79%), Sdp. 41–42°/0.1 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NOSSi}$ (221.5) Ber. C 48.80 H 10.49 N 6.33

Gef. C 49.00 H 10.33 N 6.39 Mol.-Gew. 216 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1202, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 917/cm.

Die *trimethylgermyl-substituierten Ylide 2* und **3** entstehen nebeneinander aus 2.0 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}$ und 2.52 g *Trimethylchlorgerman* (je 16.5 mMol) in 40 ccm Äther.

Ausb. 1.7 g *Salz* (98%) und 1.4 g *Ylid-Gemisch*. Nach der NMR-Integration berechnet sich eine Ausb. von 56% **3** und 15% **2**, beides bezogen auf den Ansatz. Sdp._{0,1} 80–81°. Mehrfache Redestillation liefert reines **3** (aber kein reines **2**).

Dimethylamino-oxo-methyl-[bis-trimethylgermyl-methylen]-sulfuran:

C₁₀H₃₀Ge₂NOS (354.6) Ber. C 33.68 H 7.69 N 3.95

Gef. C 34.40 H 7.79 N 3.96 Mol.-Gew. 358 (kryoskop. in Benzol)

IR: $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1190, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1063/cm.

Dimethylamino-oxo-methyl-[bis-trimethylstannyl-methylen]-sulfuran (4) wird gebildet aus 2.2 g (CH₃)₂N(CH₃)CH₂SO und 3.65 g Trimethylchlorstannan (je 18.3mMol) in 50 ccm Äther. Ausb. 1.9 g *Salz* (98%) und >1.3 g **4** (48%, ein Teil ging verloren!). Schmp. ab 90° (Zers.), Sdp._{0,1} 94–95° (leichte Zersetzung).

C₁₀H₃₀NOSSn₂ (446.8) Ber. C 26.88 H 6.10 N 3.14

Gef. C 26.40 H 6.04 N 3.04 Mol.-Gew. 440 (kryoskop. in Benzol)

IR (unterkühlte Schmelze): $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1186, $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1055/cm.

Dimethylamino-methyl-trimethylsilylmethylsulfoxonium-chlorid (5) entsteht aus 1.0 g **1a** (4.82 mMol) mit einer äquivalenten Menge ätherischer HCl-Lösung in insgesamt 10 ccm Äther. Nach 3stdg. Rühren wird filtriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (99%).

Dieses Salz wird erneut in Äther suspendiert und mit einer äquivalenten Menge *Butyllithium* in n-Hexan versetzt. Nach 4 Stdn. Rühren bei 25° wird filtriert und das Filtrat i. Vak. fraktioniert. Ausb. 0.7 g **1a** (75%, bezogen auf **1a**!).

1a, **3** und **4** nach der „Salzmethode“: Aus 2.2 g (CH₃)₂N(CH₃)CH₂SO (18.2 mMol) in 30 ccm Äther und einer äquivalenten Menge *n-BuLi* in n-Hexan entsteht im Laufe von 15 Stdn. bei 25° unter Gasentwicklung das metallierte *Ylid*, das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. als hellgelber Festkörper anfällt. Seine Suspension in Äther ergibt mit 1.97 g (CH₃)₃SiCl (18.2 mMol) nach 14 Stdn. bei 25° und nachfolgender Filtration und Destillation 2.3 g **1a** (66%).

Mit (CH₃)₃GeCl wird analog **3** gebildet (59%), mit (CH₃)₃SnCl das *Ylid* **4** (34%).

[252/71]