

Mercurierte Phosphor-ylide und Phosphoniumsalze¹⁾

Hubert Schmidbaur* und Karl-Heinz Rätthlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 4. September 1973

Durch die Umsetzung von CH_3HgCl und HgCl_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ werden mercurierte Phosphoniumsalze erhalten, in denen eine oder zwei der charakteristischen $\text{Hg}-\text{CH}_2-\text{P}^\oplus$ -Brücken enthalten sind (1–3). Analoge Derivate entstehen auch mit einfach und doppelt silylierten Yliden (4–7). Die korrespondierenden mercurierten Ylide können in Abwesenheit der Silylgruppen weder durch Um-ylidierung noch durch Einwirkung von Lithiumalkylen freigesetzt werden. Das gleichzeitig am Carbanion silylierte und mercurierte Ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}(\text{HgCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (8) ist dagegen auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich. Hierzu existiert auch ein isoelektronisches $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (9) mit ähnlichen Eigenschaften.

Mercurated Phosphorus Ylids and Phosphonium Salts¹⁾

The reactions of CH_3HgCl and HgCl_2 with $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ lead to mercurated phosphonium salts (1–3) containing one or two of the characteristic $\text{Hg}-\text{CH}_2-\text{P}^\oplus$ bridges. Analogous derivatives are also obtained from silylated ylids (4–7). In absence of the silyl groups the corresponding mercurated ylids can neither be liberated through trans-ylidation nor by reaction with lithium alkyls. An ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}(\text{HgCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (8) bearing a mercury as well as a silicon substituent at the carbanion, however, is available *via* two different routes. An isoelectronic species $\text{CH}_3\text{HgN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (9) has similar properties.

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen über Ylidverbindungen von Metallen¹⁾, deren Ergebnisse zum Teil schon vorliegen^{2–5)}, wurden auch die Derivate des Quecksilbers näher studiert.

In der Literatur finden sich, beginnend mit den Arbeiten von *Seyferth* und *Grim*⁶⁾, eine ganze Reihe von Berichten aus den letzten Jahren über den Verlauf von Umsetzungen bestimmter Phosphor-ylide mit Quecksilberverbindungen. In ihnen ist

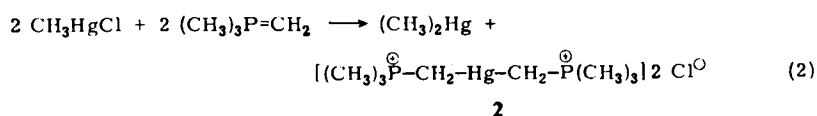
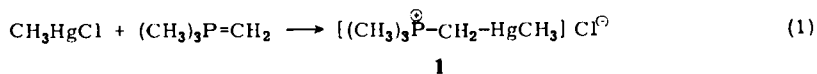
- 1) Übergangsmetall-Verbindungen von Yliden, IV; III. Mittel.: *H. H. Karsch, H.-F. Klein* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **107**, 93 (1974), vorstehend.
- 2) *H. Schmidbaur, J. Adlkofer* und *W. Buchner*, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).
- 3) *H. Schmidbaur* und *R. Franke*, *Angew. Chem.* **85**, 449 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 416 (1973).
- 4) *H. Schmidbaur* und *H. H. Karsch*, *Angew. Chem.* **85**, 910 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 853 (1973).
- 5) *H. Schmidbaur*, Vortrag auf der 6. Internat. Conf. Organometallic Chemistry, 14. August 1973, Amherst, Mass., USA. *Abstr. of Papers*, P.5.
- 6) *D. Seyferth* und *S. O. Grim*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1610 (1961).

zwar gezeigt worden, daß sowohl mercurierte Phosphoniumsalze^{6,7)} als auch mercurierte Ylide⁸⁾ existieren, jedoch bedurfte es im letzteren Fall offenbar immer der Anwesenheit zusätzlicher mesomeriefähiger Systeme. Die Frage nach dem Einfluß von Quecksilberatomen auf ylidische Carbanionen in Abwesenheit besonderer Hilfsgruppen war somit noch ungeklärt.

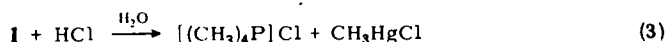
Es wurde deshalb jetzt an einfacheren Beispielen versucht, die Natur von Hg-CH₂-P[⊖]- und Hg-CH=P-Strukturelementen näher zu studieren und mit entsprechenden Bindungen zu anderen Metallen zu vergleichen. Die bisherigen Arbeiten hatten gezeigt, daß die d⁰-Hauptgruppenelemente ylidische Carbanionen beträchtlich zu stabilisieren vermögen^{9,10)}, während die d⁸- und d¹⁰-Elemente am Ende der Übergangsreihe den gegenteiligen Effekt bewirken und die Carbanionfunktion in die Seitenketten des Onium-Zentrums verdrängen¹⁻⁵⁾. Entsprechendes Verhalten konnte demnach auch vom d¹⁰-Ion Hg²⁺ erwartet werden.

Die Reaktionen von CH₃HgCl und HgCl₂ mit Trimethylmethylenphosphoran

Trimethyl[(methylquecksilber)methyl]phosphoniumsalze **1** sind die einfachsten denkbaren mercurierten Phosphoniumsalze, an denen sich der Einfluß des Hg-Atoms am besten studieren lassen sollte. Ihre Darstellung gelingt glatt aus Trimethylmethylenphosphoran und Methylquecksilberhalogeniden in Äther/THF bei tiefen Temperaturen (Gl. (1)). Wird die Reaktion aber bei Raumtemperatur durchgeführt, so tritt nach Gl. (2) Disproportionierung ein, die neben Dimethylquecksilber Bis(trimethylphosphoniomethyl)quecksilber(II)-halogenide **2** liefert.



1 fällt als in allen gebräuchlichen Solventien unlösliches, farbloses Material an, das stark hygroskopisch ist und in Wasser sofort hydrolysiert. Dabei entstehen nach Ansäuern mit HCl Tetramethylphosphonium- und Methylquecksilberchlorid.



Weder ein Überschuß an Ylid noch die Umsetzung mit metallorganischer Base (n-C₄H₉Li) führen zur Dehydrohalogenierung im Sinne von Gl. (4), die als Produkt

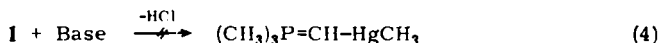
⁷⁾ D. R. Mathiason und N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **7**, 709 (1968).

⁸⁾ N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov und O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **4**, 202 (1965); *Zh. Org. Khim.* **2**, 942 (1966) [C. A. **65**, 15420 (1966)]; N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov und O. A. Reutov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 722 [C. A. **61**, 3143 (1964)]; N. A. Nesmeyanov, A. V. Kalinin, V. S. Petrosyan und O. A. Reutov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Kim.* **1972**, 1189 [C. A. **77**, 87649 (1972)].

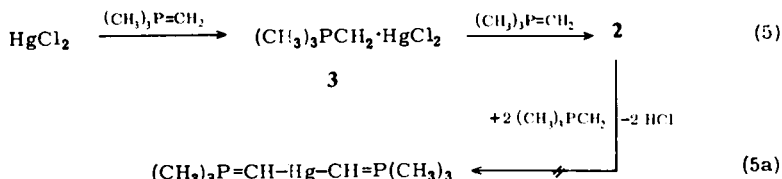
⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.* **103**, 3007 (1970).

¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **100**, 1032 (1967).

das korrespondierende mercurierte Ylid vorsieht. Diese Befunde deuten an, daß Hg-Atome die benachbarten CH₂-Brücken nicht acidifizieren:

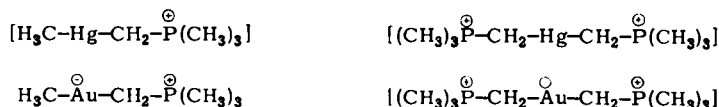


Das nach (2) durch Disproportionierung erhaltene 2 ist auch über die faßbare Zwischenstufe eines 1:1-Komplexes 3, aus Ylid und HgCl₂ darstellbar:



Auch hier versagt der Versuch der Um-ylidierung nach Gl. (5a). 2 und 3 sind wie 1 sehr schwerlöslich und fallen sofort als farblose Niederschläge aus den Reaktionslösungen aus. Die gesuchte Weiterreaktion mit Ylid findet auch bei langen Reaktionszeiten bei 25°C nicht statt.

Sowohl von 1 wie auch von 2 sind analoge Goldverbindungen bekannt, die wegen eines besseren Löslichkeitsverhaltens leichter charakterisierbar sind^{3,5}. Als Struktur-

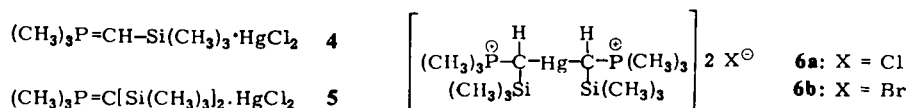


vorschlag für 3 wäre eine dimere Formel ähnlich der für (CH₃)₃P·HgCl₂ angegebenen¹¹) denkbar, jedoch fehlen hierfür weitere experimentelle Kriterien. Die im Experimententeil angegebenen IR-Daten reichen für eine solche Entscheidung nicht aus. Mathiason und Miller formulierten den von ihnen dargestellten Komplex (CH₃)₃PCH₂·HgJ₂ als (CH₃)₃PCH₂HgJ⁺J[⊖], geben dafür aber keine Beweise an⁷).

Die Reaktionen von HgCl₂ und CH₃HgCl mit Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoranen

Zur Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens und zum Studium des Einflusses eines Silicium-Zweitsubstituenten wurden auch CH₃HgX- sowie HgX₂-Komplexe von Mono- und Bis(trimethylsilyl)methylentrimethylphosphoran dargestellt und untersucht.

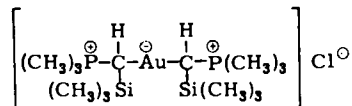
Dabei zeigte sich, daß HgCl₂ mit beiden Yliden 1:1-Komplexe bildet (4, 5). Der 1:2-Komplex entsteht nur mit der mono-silylierten Komponente (6a). Hier existiert auch das analoge Bromid 6b.



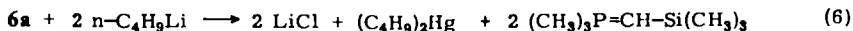
¹¹⁾ H. Schmidbaur und K.-H. Rätthlein, Chem. Ber. 106, 2491 (1973).

4 und **5** sind farblose Substanzen, die sich beim Erhitzen unter Verfärbung zersetzen. Die Löslichkeit ist nur in Dimethylsulfoxid für NMR-spektroskopische Untersuchungen ausreichend. Es werden die erwarteten Signale gefunden. Eine Lokalisierung der $^{199}\text{HgC}^1\text{H}$ -Satelliten bei **4** war jedoch wegen der geringen Intensität nicht möglich.

6a und **6b** sind ebenfalls hochschmelzende farblose Materialien, die aber in unpolaren Solventien völlig unlöslich, in polaren nur unter Zersetzung löslich sind. Die angegebenen Formeln stützen sich auf die Analysen, die Massenbilanz der Ansätze und auf die IR-Spektren, wo eine weitgehende Übereinstimmung von **6a** und **6b** auffällt. Eine analoge Goldverbindung ist bekannt und besser untersucht³⁾.

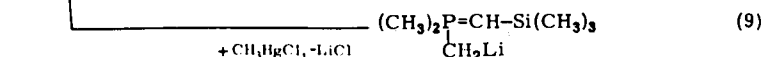
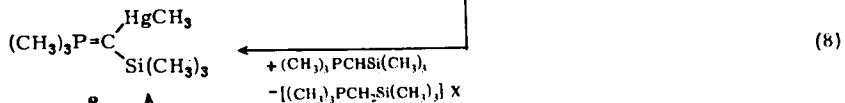
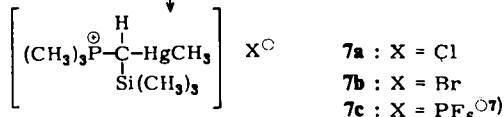
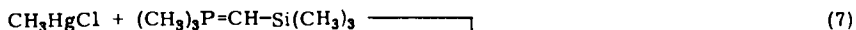


6a und **6b** unterliegen bei der Einwirkung von überschüssigem Ylid nicht der Um-ylidierung. Die Reaktion von **6a** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ liefert unter Spaltung der Hg—C-Bindungen Di-*n*-butylquecksilber und das Ausgangs-Ylid:



Wieder unterbleibt also die Bildung des mercurierten Ylids im Sinne von Gl. (5a), da die nucleophile Substitution am Hg gegenüber der Deprotonierung der CH-Gruppe bevorzugt ist.

Sie gelingt jedoch bei der Umsetzung der methylmercurierten Silylmethylphosphoniumsalze **7a, b** mit überschüssigem Ylid.



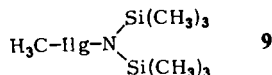
7a, b sind wegen eines verbesserten Löslichkeitsverhaltens gut charakterisierbar.

Die Hydrolyse dieser Salze führt analog Gl. (3) zu $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{X}$, CH_3HgX und Hexamethyldisiloxan. Mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ entstehen wieder Gl. (6) LiX , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$.

Das Ylid **8** schien somit nur über Gl. (8) zugänglich zu sein und entstand auch dabei mit schlechten Ausbeuten. Ein zweiter Weg bot sich schließlich aber über die Reaktion von CH_3HgCl mit metalliertem Silyl-ylid¹²⁾ nach Gl. (9) an (Ausb. 40%). Die flüssige Substanz ist wenig beständig und zersetzt sich beim Lagern, wobei $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ auftritt. Dazu kommt eine große Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die analytische und spektroskopische Untersuchungen sehr erschwerte. Die erhaltenen Daten scheinen aber Struktur und Zusammensetzung sicherzustellen.

Methylquecksilber-[bis(trimethylsilyl)amid] (9)

Zur Erleichterung der Charakterisierung von **8** haben wir das Isostere **9** synthetisiert, das unabhängig auch von Lorberth und Weller erhalten worden ist¹³⁾.



Unsere Ergebnisse stimmen mit den ihren gut überein. Es zeigen sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften von **8** und **9** interessante Parallelen, die eine strukturelle Analogie nahelegen (**8**: Sdp. 39–42°C/0.1 Torr, **9**: Sdp. 40°C/0.1 Torr!).

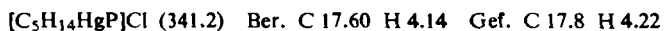
Die Zuordnung spektroskopischer Daten wurde dadurch vereinfacht. Eine isomere Struktur für **8** mit CH_3Hg -Gruppe an einem nicht-ylidischen C-Atom wird vor allem durch das NMR-Spektrum ausgeschlossen.

Die Existenz von **8** zeigt demnach, daß am Carbanion mercurierte Ylide auch dann erhalten werden können, wenn durch die gleichzeitige Gegenwart einer Silylgruppe für eine ausreichende Stabilisierung⁹⁾ gesorgt wird. Bei allen anderen bisher bekannten Verbindungen dieses Typs war man auf die stabilisierende Wirkung von Carbonyl-, Carboxyl- oder olefinischen Gruppen angewiesen und benützte gleichzeitig den verstärkten elektronegativen Effekt von Triarylphosphonium-Zentren⁸⁾. In Abwesenheit solcher Substituenten verlieren mercurierte Ylide ihre Bildungstendenz (Gl. (4), (5a)).

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalienspenden – von der *Fa. Bayer AG*, Leverkusen.

Experimenteller Teil

Trimethyl[(methylquecksilber)methyl]phosphoniumchlorid (1): 4.2 g Methylquecksilberchlorid (16.7 mmol, Überschuß) werden in 50 ml THF gelöst und bei –78°C langsam mit einer Lösung von 0.85 g Trimethylmethylenphosphoran (9.43 mmol) in 20 ml Diäthyläther versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach Aufwärmen auf 0°C filtriert, mit THF mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.58 g (74%). Zers. ab 200°C.



Werden dagegen 0.42 oder 0.47 g CH_3HgCl (1.67 bzw. 1.87 mmol) mit 0.15 bzw. 0.34 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (1.67 bzw. 3.78 mmol) analog bei 20°C umgesetzt, so entstehen 0.32 bzw. 0.41 g

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969).

¹³⁾ J. Lorberth und F. Weller, J. Organomet. Chem. **32**, 145 (1971).

2 (42 bzw. 48%). In der ätherischen Phase findet sich Dimethylquecksilber (NMR). Das so gewonnene **2** ist nach Analyse und IR- sowie NMR-Spektrum mit dem folgendermaßen erhaltenen identisch:

Bis(trimethylphosphoniomethyl)quecksilber(II)-chlorid (**2**): Zu einer Lösung von 0.23 g HgCl_2 (0.85 mmol) in 25 ml Äther wird bei 0°C eine Lösung von 0.153 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (1.70 mmol) in 10 ml Äther gegeben. Das anfallende Produkt besteht nach 3täg. Rühren, Filtration, Waschen und Trocknen aus 0.31 g **2** (81%). Zers. ab 210°C.

$[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{HgP}_2]\text{Cl}_2$ (451.7) Ber. C 21.27 H 4.91 Hg 42.5 Gef. C 21.22 H 5.09 Hg 41.3

Trimethylphosphinmethylen-quecksilber(II)-chlorid (**3**): Bei analoger Umsetzung von 0.226 g HgCl_2 mit 0.075 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (je 0.83 mmol) in 25 ml Äther werden 0.24 g **3** (80%) erhalten. Zers.-P. 166°C.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{P} \cdot \text{HgCl}_2$ (361.6) Ber. C 13.29 H 3.09 Hg 55.5 Gef. C 13.47 H 3.32 Hg 54.5

Trimethylsilylmethylen- und Bis(trimethylsilyl)methylen-trimethylphosphoran-quecksilber(II)-chlorid-Komplexe (**4**, **5**, **6**): Wie für **2** beschrieben, werden 2.78 g HgCl_2 mit 1.66 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (je 10.23 mmol) in zusammen 30 ml THF umgesetzt. Ausb. 3.82 g **4** (86%), Zers.-P. 136°C.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{PSi} \cdot \text{HgCl}_2$ (433.8) Ber. C 19.38 H 4.41 Hg 46.2 Gef. C 19.45 H 4.43 Hg 46.7

Analog entstehen aus 1.88 g HgCl_2 und 1.62 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CP}(\text{CH}_3)_3$ (je 6.92 mmol) 3.12 g **5** (89%), Zers.-P. 188–190°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{PSi}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ (506.0) Ber. C 23.74 H 5.38 Hg 39.6 Gef. C 23.60 H 5.38 Hg 38.6

Die Umsetzung von 3.48 g HgCl_2 (12.8 mmol) mit 4.15 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (25.6 mmol) in 30 ml THF bzw. 20 ml Äther führt entsprechend zu 7.0 g **6a** (92%), Zers. ab 160°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ (596.1) Ber. C 28.21 H 6.43 Hg 33.7 Gef. C 27.80 H 6.37 Hg 33.0

Aus 0.92 g HgBr_2 und 0.83 g des gleichen Ylids (2.55 bzw. 5.11 mmol) werden 1.65 g des *Bromid-Komplexes* **6b** erhalten (94%), Zers. ca. 165°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}_2 \cdot \text{HgBr}_2$ (685.0) Ber. C 24.57 H 5.57 Hg 29.3 Gef. C 24.56 H 5.47 Hg 28.4

Trimethyl[(methylquecksilber)(trimethylsilyl)methyl]phosphoniumchlorid (**7a**) und *-bromid* (**7b**): Zu einer Lösung von 3.0 g CH_3HgCl (11.9 mmol) in 25 ml THF oder von 12.0 g CH_3HgBr (40.6 mmol) in 100 ml des gleichen Lösungsmittels werden bei -78°C 0.83 g bzw. 3.32 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (5.11 bzw. 20.5 mmol), in 25 bzw. 100 ml Äther gelöst, zugegeben. Es bilden sich farblose Niederschläge, die filtriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Der zur Vermeidung von Um-ylidierungsreaktionen verwendete Überschuß an CH_3HgX bleibt im gewählten Lösungsmittelgemisch in Lösung. Ausb. 1.97 g (93%, **7a**) und 8.40 g (89%, **7b**).

7a Schmp. 138–140°C, **7b** Schmp. 116–117°C. Unter langsamer Zers. löslich in Wasser und DMSO.

7a: $[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{HgPSi}]\text{Cl}$ (413.4) Ber. C 23.24 H 5.36 Gef. C 23.2 H 5.34

7b: $[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{HgPSi}]\text{Br}$ (457.8) Ber. C 20.99 H 4.97 Gef. C 20.3 H 4.85

Trimethyl[(methylquecksilber)(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**8**)

a) 3.15 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (19.4 mmol) werden in 50 ml Äther gelöst und bei -78°C zu einer Lösung von 2.44 g CH_3HgCl (9.7 mmol) in 120 ml Äther gegeben (4 h). Anschließend läßt man 5 d bei 0°C rühren, filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Es verbleibt dabei vom Filtrat ein Gemisch von **8** und Ausgangs-Ylid, aus dem letztes bei 25°C und 0.1 Torr abgepumpt wird. Der Rest siedet bei 39–42°C/0.1 Torr. Ausb. 1.0 g (26%).

b) 1.8 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (11.1 mmol) werden in 100 ml Äther gelöst und bei -78°C mit der äquiv. Menge n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach langsamem Aufwärmen wird noch 6 h weitergerührt. Zu der so entstandenen Lösung des metallierten Ylids werden dann, wieder bei -78°C , 2.76 g CH_3HgCl (11.0 mmol) in 50 ml THF gegeben und das Gemisch 2 h bei 0°C gerührt. Dabei fällt LiCl aus. Nach Filtration wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.81 g (44%).

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{HgPSi}$ (376.9) Ber. C 25.49 H 5.62

Gef. C 26.40 H 6.03 Mol.-Masse 362 (kryoskop. in Benzol)

Methylquecksilber-[bis(trimethylsilyl)amid] (9): Zu einem Gemenge von 0.95 g Natrium-[bis(trimethylsilyl)amid] und 1.30 g CH_3HgCl (je 5.18 mmol) läßt man in 25 min 50 ml Benzol tropfen. Dabei wird eine klare gelbe Lösung erhalten! Nach 4 h wird das Benzol abgezogen. Es verbleibt eine gallertige Masse, die beim kurzen Erhitzen i. Vak. gelbe Kristalle des NaCl-Addukts von 9 liefert. Die pyrolytische Zersetzung i. Vak. ergibt ein Destillat von reinem 9, Sdp. $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Ausb. 1.36 g (70%).

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{HgNSi}_2$ (376.0) Ber. C 22.35 H 5.62 N 3.72

Gef. C 22.53 H 5.29 N 3.91 Mol.-Masse 370 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR-Daten der löslichen Verbindungen

4 (DMSO, TMS ext.)	$\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.73 (s, 9H)		
	$\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.07 (d, 9H)	<i>J(HCP)</i>	13.9 Hz
	τCHP 8.13 (d, 1H)	<i>J(HCP)</i>	14.3
5 (s. o.)	$\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.73 (s, 18H)		
	$\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.15 (d, 9H)	<i>J(HCP)</i>	13.2
7a, b (s. o.)	$\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.77 (s, 9H)		
	$\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.23 (d, 9H)	<i>J(HCP)</i>	13.2
	τCHP 8.83 (d, 1H)	<i>J(HCP)</i>	20.0
	$\tau\text{CH}_3\text{Hg}$ 9.40 (s, 3H)	<i>J(HCHg)</i>	148
7b (in H ₂ O, gegen H ₂ O int.)	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 4.35 ppm (s, 9H)		
	$\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.83 (d, 9H)	<i>J(HCP)</i>	13.0
	δCHP 3.46 (d, 1H)	<i>J(HCP)</i>	19.2
	$\delta\text{CH}_3\text{Hg}$ 4.00 (s, 3H)	<i>J(HCHg)</i>	145
8 (ohne Lösungsmittel, TMS ext.)	$\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.84 (s, 9H)	<i>J(HC)</i>	116, <i>J(HCSi)</i> 6.5
	$\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.45 (d, 9H)	<i>J(HCP)</i>	11.9
	$\tau\text{CH}_3\text{Hg}$ 9.60 (s, 3H)	<i>J(HC)</i>	130, <i>J(HCHg)</i> 114.5
9 (wie 8)	$\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.81 (s, 18H)	<i>J(HC)</i>	116, <i>J(HCSi)</i> 6.5
	$\tau\text{CH}_3\text{Hg}$ 9.60 (s, 3H)	<i>J(HC)</i>	130, <i>J(HCHg)</i> 152

IR-Spektrum von 3 (in Nujol, $1500-250\text{ cm}^{-1}$): 1429 m ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1308 s ($\delta_3\text{CH}_3\text{P}$); 1160 m, 1127 m, 1075 m ($\delta\text{CH}_3\text{Hg}$); 985 ss, 970 Sch, 879 m ($\rho\text{CH}_3\text{P}$); 783 m, 774 Sch, 744 sw, 727 sw ($\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$, $\rho\text{CH}_3\text{Hg}$); 670 sw ($\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$); 371 sw (δPC_3). νHgC schien IR-inaktiv zu sein. Die Raman-Linie bei 518 cm^{-1} (s) füllt diese Lücke (gepulvertes Material in einer Glaskapillare; Cary 83).

IR-Daten der Isomeren 8 und 9 (Reine Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke zwischen CsJ-Platten, PE 457).

8: 2945 s, 2910 m (νCH_3), 1430 Sch, 1420 s, 1400 Sch ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1309 m, 1289 s ($\delta_3\text{CH}_3\text{P}$); 1254 s, 1239 s ($\delta_3\text{CH}_3\text{Si}$); 1193 sw, 1151 m ($\delta\text{CH}_3\text{Hg}$); 1079 ss, 1001 m ($\nu\text{P}=\text{C}$); 952 s, 931 s, 892 s ($\rho\text{CH}_3\text{P}$); 843 ss, 822 ss, 758 m, 754 m, 744 m ($\rho\text{CH}_3\text{Si}$); 790 m ($\rho\text{CH}_3\text{Hg}$); 706 m, 672 m, 666 m, 630 sw, 615 m (νPC_3 , SiC_3); 533 Sch, 526 m (νHgC); 400 sw; 316 sw (δPC_3); 280 sw (δSiC_3).

9: 2944 ss, 2910 s (νCH_3); 1428 m, 1400 m ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1284 sw, 1256 s, 1245 ss ($\delta_s\text{CH}_3\text{Si}$); 1180 m ($\delta_s\text{CH}_3\text{Hg}$); 982 ss, 930 m (νNSi_2); 872 s, 829 ss, 819 Sch, 748 m, 713 m ($\rho\text{CH}_3\text{Si}$); 788 s ($\rho\text{CH}_3\text{Hg}$); 672 s, 622 Sch, 612 m (νSiC_3); 555 m (νHgC); 350 m (νHgN); 285 sw (δSiC_3). (Zuordnung u. a. nach den Angaben für $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}\}_2\text{Hg}$ bei *Bürger, Sawodny und Wannagat*¹⁴⁾.)

Die Reaktionen von 6a und 7b mit n-C₄H₉Li (Gl. (6)): Zu einer Suspension von 2.30 g **6a** (3.86 mmol) in 50 ml Äther werden unter Rühren 7.72 mmol n-C₄H₉Li in n-Hexan getropft und das Reaktionsgemisch 3 d lang weitergerührt. Nach Filtration von LiCl (0.38 g, 100%; enthält laut IR noch Reste von nicht umgesetztem **6a**) liefert fraktionierte Destillation 1.0 g (CH₃)₃PCHSi(CH₃)₃ (80%) und 1.1 g (C₄H₉)₂Hg (90.2%).

C₈H₁₈Hg (314.8) Ber. C 30.52 H 5.76 Gef. C 31.1 H 6.1

Analog entstehen aus 2.0 g **7b** (4.37 mmol) und einem Äquiv. n-C₄H₉Li in 40 ml Pentan 0.33 g LiBr (88%) und 1.18 g eines Destillats (Sdp. bis 85°C/0.1 Torr), das laut NMR aus (CH₃)₃PCHSi(CH₃)₃ und CH₃HgC₄H₉ besteht. Letzteres kann nach Hydrolyse des Ylids als schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit abgetrennt werden. Ausb. 0.70 g (59%).

C₅H₁₂Hg (272.8) Ber. C 22.02 H 4.43 Gef. C 22.7 H 4.91

Hydrolyse von 1: Eine wäßr. Lösung von **1** reagiert nach kurzem Erhitzen stark alkalisch. Das gebildete Tetramethylphosphoniumhydroxid kann durch verd. Salzsäure neutralisiert werden. Beim Einengen fällt das in Wasser schwer lösliche Methylquecksilberchlorid aus (IR, NMR), aus der Mutterlauge kann auf Alkoholzusatz Tetramethylphosphoniumchlorid abgeschieden werden (IR, NMR). Es werden keine Nebenprodukte gefunden (Gl. (3)).

Hydrolyse von 7b: **7b** wird von kaltem Wasser nur langsam abgebaut. Die Lösung zeigt deshalb zunächst das für das intakte Salz erwartete ¹H-NMR-Spektrum (s.o.). Beim Erhitzen der Lösung entsteht nach Trübung ein zweiphasiges Gemisch, dessen leichtere Schicht aus Hexamethyldisiloxan besteht (IR, NMR¹⁵⁾). Die wäßr. Phase reagiert alkalisch und ergibt nach Ansäuern einen Niederschlag von CH₃HgBr. Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt [(CH₃)₄P]Cl. Ausbeuten wurden nicht bestimmt. Es wurden aber keine Nebenprodukte gefunden.

[C₄H₁₂P]Cl (126.5) Ber. C 37.96 H 9.56 Gef. C 38.5 H 9.78

¹⁴⁾ H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organomet. Chem. 3, 113 (1965).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2336 (1963).