

Einfache Phosphor- und Arsen-Ylide mit Methylgermanium-, -zinn- und -blei-Substituenten¹⁾

Hubert Schmidbaur*, Jürgen Eberlein und Wolfgang Richter

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstraße 21, D-8000 München

Eingegangen am 13. Mai 1976

Die Darstellung der Ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $(\text{CH}_3)_2-[(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2]\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird beschrieben. Der relative Substituenteneffekt aller IVb-Elemente auf die Carbanion-Funktion von Yliden wird an Hand der ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren dieser Verbindungen und ihrer Si- und Sn-Analoga diskutiert.

Some Simple Phosphorus and Arsenic Ylides with Methylgermanium, -tin, and -lead Substituents¹⁾

The syntheses of the ylides $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$, and $(\text{CH}_3)_2-[(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2]\text{P}=\text{C}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ are reported. The relative substituent effect of all IVb elements on the carbanionic function of ylides is discussed in the light of the ¹³C and ³¹P n. m. r. spectra of these compounds and their Si and Sn analogues.

Die Anorganische Chemie der Ylide gewann in den letzten Jahren rasch an Interesse, und die Zahl der neuen Verbindungstypen nimmt laufend zu^{2,3)}. Zu den ersten Vertretern der Reihe gehörten die Ylinderivate des Siliciums und seiner Homologen, die bei Gilman, Seyferth, Miller und in unseren eigenen Laboratorien studiert wurden²⁾. In Ergänzung dieser schon länger zurückliegenden Arbeiten wurden jetzt einige germanium-, zinn- und bleisubstituierte Verbindungen des Trimethylphosphonium- und (in einem Fall) des Trimethylarsonium-methylids erneut bzw. erstmals dargestellt. Diese Vertreter sollten u. a. ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht werden, da diese Methoden anfänglich nicht zur Verfügung standen. Es waren wichtige Anhaltspunkte über die relativen Substituenteneinflüsse der IVb-Elemente zu erwarten.

Während Si-, Ge- und Sn-Substituenten an Yliden schon mehrfach beschrieben sind^{2,3)}, existieren bisher keine Beispiele für Blei als Ligand ylidischer Carbanionen. Nur ein bleisubstituiertes Phosphoniumsalz ist dokumentiert⁴⁾.

I. Darstellung einfacher Derivate von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$

Zur Synthese der einfach und doppelt silylierten und germanylierten Derivate (1a, b und 2a, b) des Phosphor-Ylids $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ existieren mehrere Verfahren⁵⁻⁷⁾.

¹⁾ Ylid-Komplexe von Metallen, XIV; XIII. Mittel.: H. Schmidbaur, R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. 109, 466 (1976).

²⁾ Übersicht: H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

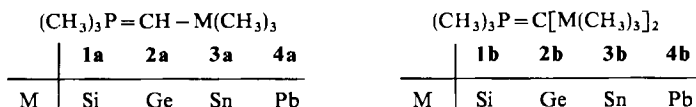
³⁾ Literatursammlung: H. Schmidbaur, M. S. Hussain und W. C. Kaska, in Vorbereitung.

⁴⁾ J. Buckle und P. G. Harrison, J. Organomet. Chem. 49, C 17 (1973).

⁵⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); D. R. Mathiason und N. E. Miller, Inorg. Chem. 7, 707 (1968).

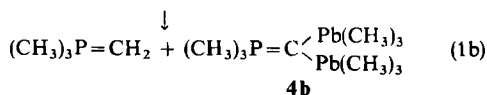
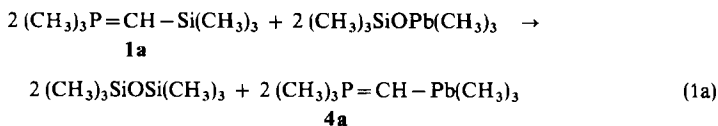
⁶⁾ ^{6a)} H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967). – ^{6b)} H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 104, 150 (1971).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).



Fast alle diese Methoden versagen dagegen bereits bei der Mono-trimethylstannyl-Verbindung (**3a**), da dieses Produkt leicht zum doppelt substituierten Homologen (**3b**) disproportioniert, das demnach wieder sehr leicht zugänglich ist^{6a}). **3a** wurde aber inzwischen aus einem Zinn-Metallcarbonyl-Komplex unter sehr schonenden Bedingungen hergestellt⁸⁾.

Bei Versuchen zur Synthese $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ -substituierter Homologer zeigte sich nun erneut, daß die Monoverbindung (**4a**) auch bei gezielten Ansätzen nicht erhältlich ist. Es wird vielmehr auch hier nur **4b** isoliert. Das geeignetste Darstellungsverfahren ist die Entsililyerung⁷⁾ von **1a** durch Hexamethylplumbosiloxan⁹⁾ nach Gl. (1a, b).

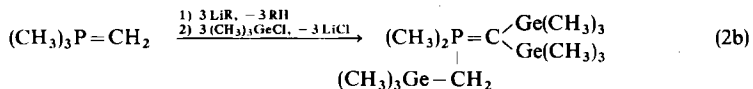
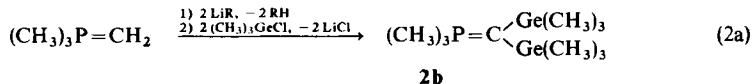


Teilgleichung (1b) zeigt die erwähnte Disproportionierung zu $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und **4b**. Überraschenderweise reagiert **1b** nicht mit dem Plumbosiloxan.

4b ist stark thermolabil, so daß die Umsetzung nach Gl. (1a, b) unterhalb Raumtemperatur erfolgen muß und die Isolierung am besten durch Tieftemperaturkristallisation vorgenommen wird. Destillationsversuche führen zur Zersetzung unter Bildung von Tetramethylblei (IR, NMR), etwas $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und metallischem Blei.

4b stellt eine Organobleiverbindung dar, in der das Schwermetall an ein formal carbanionisches C-Atom gebunden ist. Vergleichbar wäre nur das Bis(trimethylplumbyl)diazomethan, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$. Auch von diesem Typ ist eine Monoverbindung nicht existent¹⁰⁾.

Ein besonders einfaches Verfahren zur Synthese der thermisch weniger empfindlichen Si- und Ge-Verbindungen besteht in der mehrfachen Lithiierung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit Lithiumalkylen und nachfolgender Umsetzung in situ mit den entsprechenden Halogeniden, z. B. nach Gl. (2a). Bei noch höherem Metallierungsgrad können auch dreifach substituierte Produkte, z. B. **3c**, gewonnen werden [Gl. (2b)].



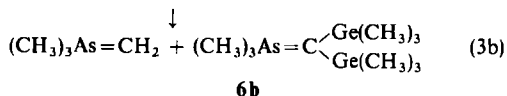
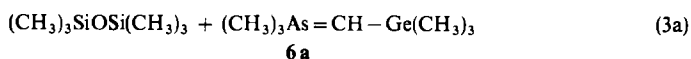
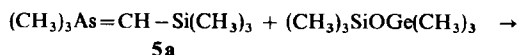
⁸⁾ W. Malisch, J. Organomet. Chem. **61**, C 15 (1973).

⁹⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. Organomet. Chem. **1**, 257 (1964).

¹⁰⁾ R. Grüning und J. Lorberth, J. Organomet. Chem. **78**, 221 (1974).

Die Stöchiometrie ist also jeweils genau einzuhalten. Analoge *Silicium*-Verbindungen sind bekannt¹¹⁾, wurden aber auf anderen Wegen synthetisiert.

Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ist das *Arsen-Ylid* $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ selbst bereits thermolabil¹²⁾. Da ersteres durch Silylierung und Germylierung noch weiter stabilisiert, durch Zinn- und erst recht durch Blei-Substituenten aber labilisiert wird (s. o.), war beim Arsen-Ylid nur noch von Si- und Ge-Derivaten brauchbare Beständigkeit zu erwarten. Die Experimente haben dies bestätigt, da neben dem kürzlich beschriebenen¹³⁾ $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**5b**) jetzt lediglich das Ge-Analoge (**6b**) erhalten werden konnte. Wieder ist das Vorprodukt (**6a**) zwar spektroskopisch nachweisbar, aber nicht rein zu isolieren. **5b** reagiert nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴⁾.



6b ist wie **5b** noch unzersetzt destillierbar, jedoch nicht mehr so beständig wie das Phosphor-Analoge **2b**. Die Synthesen über vorherige Metallierung des Arsen-Ylids sind wegen dessen Instabilität weniger vorteilhaft.

II. Spektroskopische Charakterisierung

Die ¹H-NMR-Spektren der vorbeschriebenen Verbindungen sind bereits mehrfach angegeben worden. Im Experimentalteil werden die Daten der neu hinzugekommenen Homologen nachgetragen. Diese Werte sind nicht sehr aussagekräftig und lassen wegen ihrer geringen Schwankungen kaum Raum für Diskussionen. Lediglich das Spektrum der Bleiverbindung **4b** verdient Beachtung, da in ihm erstmals die ²⁰⁷Pb-Wechselwirkung über den Ylid-Kohlenstoff hinweg beobachtet wird: ⁴J(HCPb) = 2.4 Hz. Die Einführung dieses C-Atoms am Blei äußert sich relativ zur Bezugssubstanz $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ in einer Reduktion von ²J(HCPb) von 61 auf 56 Hz, wie dies für einen sehr elektronenreichen Substituenten zu erwarten ist.

In den ³¹P-NMR-Spektren (Tab.) erkennt man bei den lückenlos vorhandenen Gliedern der Reihe (**1–4b**) eine Abstufung von δP, die der von δH an Methylgruppen entspricht, die direkt an die IVb-Elemente gebunden sind¹⁵⁾.

Daraus ist zu schließen, daß andere als induktive Effekte innerhalb der Reihe sich nur in untergeordnetem Maße bemerkbar machen.

Für **3b** und **4b** wurden die Kopplungskonstanten ²J(PCSn) bzw. ²J(PCPb) gemessen, für die aber zu wenig Vergleichsmaterial vorliegt.

¹¹⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970); **102**, 83 (1969).

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. **7**, 168 (1968).

¹³⁾ H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, Chem. Ber. **108**, 2649 (1975).

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. Organomet. Chem. **1**, 235 (1964).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur und I. Ruidisch, Inorg. Chem. **3**, 599 (1964); H. Schmidbaur und H. Hussek, J. Organomet. Chem. **1**, 235 (1964).

Tab.: ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten (Me = Methyl) (δ in ppm, J in Hz)

Nr.	Formel	δP	$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}^*$ $J(\text{PCM})^a)$	$\delta\text{C}=\text{}$	$J(\text{P}=\text{C})$	$J_{\text{M}=\text{C}}^{\text{H}})^a)$	$^{13}\text{C}\text{-}\text{bzw.}\ ^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}^{**}$ δMeP	$J(\text{PC})$	$J(\text{HC})$	δMeM	J_{C}^{CH}
	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-2.1	-	-2.3	90.5	149	18.9	56.0	127	-	-
1a	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$	-1.2	-	+0.7	88.2	134.6	20.0	57.3	128	4.8	117.7
2a	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CHGeMe}_3$	-0.9	-	+1.3	87.9	144.0	20.4	56.2	127	4.3	122.1
1b	$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	0.0	-	+0.3	63.3	-	21.4	57.3	-	6.7	-
2b	$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$	-1.0	-	+1.9	65.9	-	21.7	56.2	-	6.4	-
3b	$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$	+2.7	38.4	-6.7	51.3	^{e)}	23.6	56.2	-	-2.8	324.7 ^{a)}
4b	$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{PbMe}_3)_2$	+8.6	28.8	+14.7	14.7	57.4	23.9	56.1 ^{d)}	-	3.4	214.8 ^{a)}
3c	$\text{Me}_2\text{RP}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ ^{b)}	+5.1	-	+2.9	65.9	-	22.6	56.2	-	6.4	-
										0.6(R) ^{e)}	

*) In Benzol bei 35°C gegen ext. H_3PO_4 .**) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 35°C; Δ (Benzol/TMS) = 127.8 ppm.

a) M = Sn, Pb.

b) R = CH_2GeMe_3 .

c) Nicht meßbar.

d) $J(\text{CPCPb}) = 39.1$ Hz.e) $\delta\text{CH}_2 = 23.9$ ppm.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ sind ebenfalls in der Tab. aufgeführt. Zur Festlegung einiger $^1\text{H-}^{13}\text{C-Kopplungen}$ wurden sowohl voll gekoppelte als auch entkoppelte Spektren aufgenommen.

Die J - und δ -Werte von **1a** und **2a** unterscheiden sich mit Ausnahme von $^1J(\text{H-C=})$ nur sehr wenig. Letzterer liegt für **2a** mit 144.0 zwischen dem für **1a** und für das freie Ylid (134.6 bzw. 149 Hz). Auch hierfür können zunächst induktive Effekte verantwortlich gemacht werden, da die Elektronegativität von Ge zwischen der von Si und H liegt¹⁶⁾. Dazu kommt mit Sicherheit aber ein Struktureffekt, da der Raumbedarf des Germanyl- von dem des Silylsubstituenten abweicht und der Valenzwinkel $\text{P=C-H}(\text{Si, Ge})$ darauf reagieren muß^{13,17)}.

Für **1-4b** ist, ebenfalls neben einer Reihe von Gemeinsamkeiten, eine erhebliche Abstufung von $^1J(\text{P=C})$ in Abhängigkeit vom Substituenten feststellbar. Dieser Wert steigt von **1b** zu **2b** hin an, um dann nach **3b** und **4b** erheblich abzufallen (Abb.). Wieder stellt die Elektronegativität das einfachste Argument für einen solchen Verlauf!

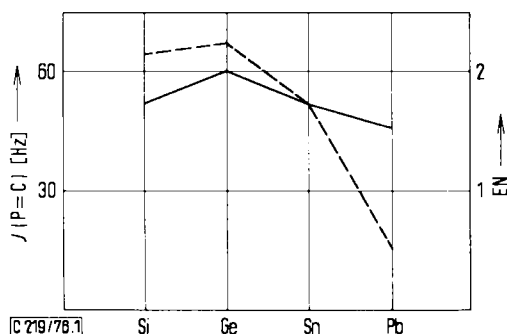


Abb.: Abstufung von $^1J(\text{P=C})$ in der Verbindungsreihe (**1b-4b**) (—) und der Elektronegativität EN der IVb-Elemente¹⁶⁾ (---)

Die Kopplung $^1J(\text{Pb-C=})$ zeigt einen extrem kleinen Wert (57.4 Hz), der zu vergleichen ist mit $^1J(\text{Pb-CH}_3) = 214.8$ im gleichen Molekül, bzw. 250 Hz in $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Auch hierin drückt sich der abnorme Charakter der Blei-Carbanion-Bindung aus. Für die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung für $\delta(\text{C=})$ in **3b** kann keine Erklärung gegeben werden.

Das $^{13}\text{C-Spektrum}$ von **6b** wurde nicht aufgenommen, da keine Elemente mit halbzahligen Spin mehr vorgegeben sind und der Informationsgehalt daher stark reduziert ist. Im Experimentalteil werden die wichtigsten *IR-Banden* der Verbindung angegeben.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*, von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und — durch Chemikalienspenden — von den Firmen *Hoechst AG, Werk Knapsack*, und *Bayer AG, Leverkusen*. Herrn Univ.-Doz. Dr. F. H. Köhler danken wir für die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$.

¹⁶⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).

¹⁷⁾ K. A. Ostojca-Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 109, 473 (1976).

Experimenteller Teil

Trimethylphosphonium-[bis(trimethylplumbyl)methylid] (**4b**): 1.63 g Trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylid (**1a**) (10 mmol) werden in 20 ml Diethylether gelöst und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 3.47 g Hexamethylplumbosiloxan (10 mmol) in 30 ml Diethylether getropft. Nach 3 h Reaktionsdauer bei +10°C werden die flüchtigen Anteile vorsichtig i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml kaltem n-Pentan aufgenommen und bei -78°C auskristallisiert. Nach dem Absaugen und Trocknen i. Vak. bei -10°C erhält man gelbe Kristalle, Schmp. 0–2°C. Ausb. 5.0 g (84%). Zersetzung bei Raumtemp. Die Identifizierung erfolgt daher nur spektroskopisch.

IR (flüssig): 2995 st, 2905 st (νCH_3); 1430 m (δCH_3); 1300 m ($\delta\text{CH}_3\text{P}$); 1250 sw, 1201 sw ($\delta\text{CH}_3\text{Pb}$); 1030 sst ($\nu\text{P}=\text{C}$); 930 st, 850 m, 755 sst (ρCH_3); 465 cm^{-1} st (νPbC). — $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol, TMS ext., 10°C): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.79, d, 9H, $^2J(\text{HCP})$ 11.9; $\delta\text{CH}_3\text{Pb}$ 0.33 ppm, s, 18H, $^2J(\text{HCPb})$ 56.3; $^4J(\text{HCPCPb})$ 2.4 Hz.

Trimethylphosphonium-[bis(trimethylgermanyl)methylid] (**2b**): 1.48 g Trimethylphosphonium-methylid (16.5 mmol) werden durch Zugabe von 2 Äquiv. n-Butyllithium in 20 ml THF lithiiert und im Laufe von 30 min bei -10°C mit 5.0 g Trimethylchlorgerman (33 mmol) versetzt. Es fällt ein feiner farbloser Niederschlag. Nach 12 h Rühren wird filtriert, aus dem Filtrat das Lösungsmittel bei 12 Torr entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp. 80–83°C/10⁻² Torr; Schmp. 8–10°C. Ausb. 3.2 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (in Benzol, TMS ext., 35°C): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.21, d, 9H, $^2J(\text{HCP})$ 11.8 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$ 0.43 ppm, s, 18H.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Ge}_2\text{P}$ (323.5) Ber. C 37.13 H 8.41 Gef. C 37.13 H 8.29

Dimethyl(trimethylgermanylmethyl)phosphonium-[bis(trimethylgermanyl)methylid] (**3c**): Wie für **2b** beschrieben, werden 1.48 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (16.5 mmol) mit n-BuLi dreifach metalliert und mit 7.5 g $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (49.5 mmol) versetzt. Sdp. 105–108°C/10⁻² Torr. Ausb. 4.0 g (55%).

$^1\text{H-NMR}$ (s. o.): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.24, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 11.8; $\delta\text{CH}_2\text{P}$ 1.13, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 11.8 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$ 0.35 und 0.23 ppm, s, 18 bzw. 9H.

$\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{Ge}_3\text{P}$ (440.3) Ber. C 35.47 H 8.01 Gef. C 35.83 H 8.10

Trimethylarsonium-[bis(trimethylgermanyl)methylid] (**6b**): Zu einer Lösung von 3.47 g Trimethylarsonium-[(trimethylsilyl)methylid] (**5a**) in 20 ml Diethylether werden bei Raumtemp. 2.96 g Hexamethylgermanosiloxan (je 14.3 mmol) in 10 ml Diethylether getropft. Man läßt über Nacht rühren, entfernt die flüchtigen Anteile i. Vak. und erhitzt dann im Laufe von 3 h langsam auf ca. 70°C/10⁻² Torr. Dabei entweicht das im Zuge der Disproportionierung gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ in eine gekühlte Vorlage. Bei 75°C/10⁻³ Torr destilliert reines **6b** über. Schmp. 5°C. Ausb. 1.9 g (72%).

$^1\text{H-NMR}$ (s. o.): $\delta\text{CH}_3\text{As}$ 1.08, s, 9H; $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$ 0.33 ppm, s, 18H. In der Reaktionslösung sind vor dem Erwärmen die Linien von **6a** zu erkennen: $\delta\text{CH}_3\text{As}$ 0.40, s, 9H; δCH 0.31, s, 1H; $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$ 0.43 ppm, s, 9H. — IR (flüssig): $\nu(\text{As}=\text{C})$ 900 cm^{-1} , sst, br.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsGe}_2$ (367.4) Ber. C 32.69 H 7.41 Gef. C 32.99 H 7.40

[219/76]