

Funktionelle Trimethylphosphan-Derivate, XVIII¹⁾**Me₃P = C(PMe₂)₂, ein neuer Neutralligand für Übergangsmetalle**

Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 13. Oktober 1981

Die Reaktion von Li[C(PMe₂)₃] (**1**) mit Me₂PCL führt nicht zu (Me₂P)₄C (**2b**), sondern zum isomeren Me₂P – PMe₂ = C(PMe₂)₂ (**2a**). Drei verschiedene Wege zur Darstellung der „Stammverbindung“ Me₃P = C(PMe₂)₂ (**5**), die andere Vertreter dieser neuen Klasse von P-Yliden und eine neuartige Me₂P/H-Übertragung einschließen, werden beschrieben. **5** fungiert im Pentakis(phosphan)cobalt(I)-Komplex **16**, {(Me₃P)₃Co[(Me₂P)₂CPMe₃]}[PF₆], als zweizähliger Chelatligand.

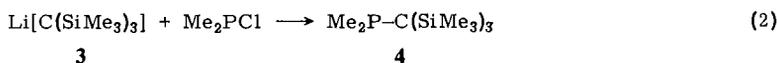
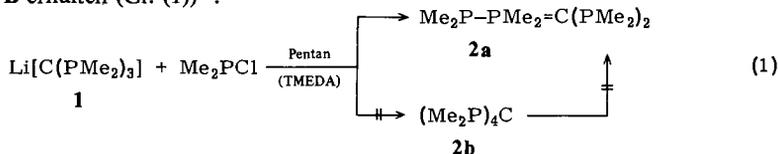
Functional Trimethylphosphane Derivatives, XVIII¹⁾**Me₃P = C(PMe₂)₂, a new Neutral Ligand for Transition Metals**

In the reaction of Li[C(PMe₂)₃] (**1**) with Me₂PCL not (Me₂P)₄C (**2b**) is obtained, but the isomeric Me₂P – PMe₂ = C(PMe₂)₂ (**2a**). Three different routes for the preparation of the „parent“ compound Me₃P = C(PMe₂)₂ (**5**) are described, including other types of this new class of P-ylides and a new Me₂P/H-exchange reaction. **5** acts as bidentate ligand in the pentakis(phosphane)cobalt(I) complex {(Me₃P)₃Co[(Me₂P)₂CPMe₃]}[PF₆] (**16**).

Neben Komplexen mit Diphosphinomethan-Liganden haben in jüngster Zeit auch Komplexe mit dem Diphosphinomethanid-Liganden verstärktes Interesse gefunden^{2,3)}.



Dem von uns untersuchten methylsubstituierten System **A**³⁾ sollte **B** als neutrales Gegenstück ähnlich sein. Bei dem Versuch, die Reihe der methylsubstituierten Phosphino-methane (Me₂P)_nCH_{4-n} (n = 2⁴⁾, n = 3⁵⁾) mit (Me₂P)₄C (**2b**) zu vervollständigen (n = 4), haben wir statt dessen durch P-Angriff^{5b)} ein P – P-verknüpftes Phosphor-Ylid **2a** vom Typ **B** erhalten (Gl. (1))⁶⁾.



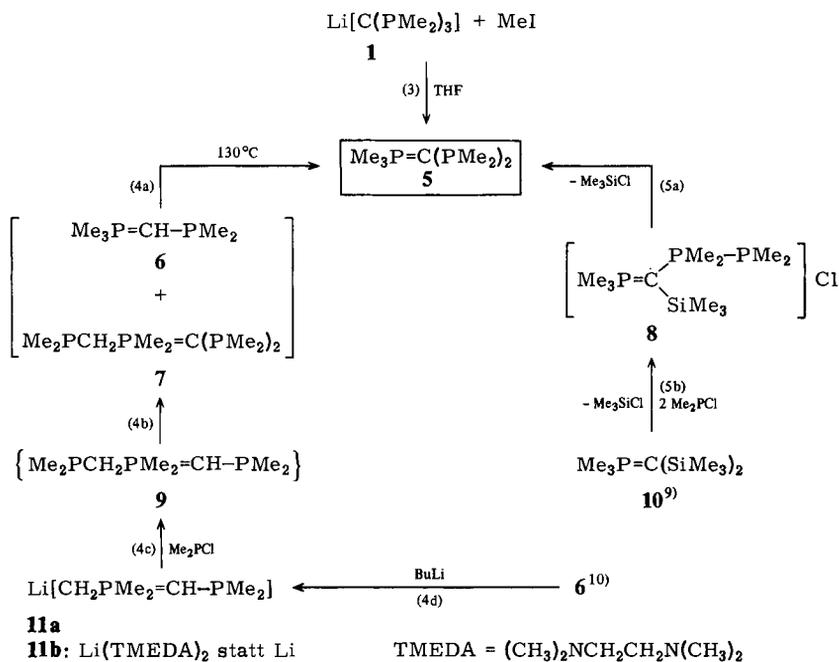
Dies steht im Gegensatz zur Reaktion der Phosphinmethanide $[(\text{Me}_2\text{P})_n\text{CH}_3]^\ominus$ für $n = 1$ und 2 , wo Produkte isoliert werden, die einem Angriff am Carbanion entsprechen^{5b)}. Die Bildung von **2a** ist auch insofern bemerkenswert, als *Issleib* et al. kürzlich über eine ähnliche Reaktion mit dem Anion **3** berichteten, die glatt zu **4** führt (Gl. (2))⁷⁾.

Für den Verlauf nach (1) sind demnach wahrscheinlich die freien Elektronenpaare am Phosphor in **1** verantwortlich zu machen. (In $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ üben diese einen ausgeprägt abschirmenden Effekt auf das Methinproton aus^{5b)}, nicht aber in $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$, so daß das bisher ebenfalls unbekannte $(\text{Ph}_2\text{P})_4\text{C}$ möglicherweise eher darstellbar ist.)

Die in unpolaren Solventien gut lösliche, sehr luftempfindliche Verbindung **2a** läßt sich aus Pentan in farblosen Kristallen erhalten. Ihre Hydrolyse ergibt $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$.

Um den Grundkörper **5** der Verbindungen vom Ty **B** darzustellen, haben wir drei verschiedene Wege, (3) – (5), getestet, die alle zum Erfolg führen.

Schema 1. Darstellung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{PMe}_2)_2$ (**5**)

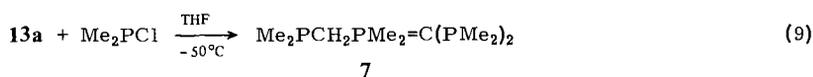
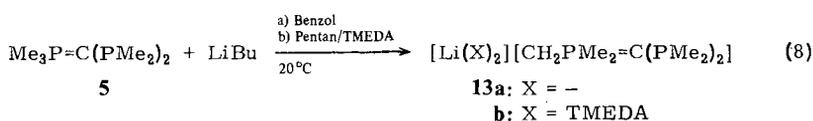


Am problemlosesten gelingt die Darstellung von **5** nach Gl. (3). Diese Reaktion ist als Zwischenstufe der Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{C}]\text{I}_2^{8)}$ zu sehen und liefert hohe Ausbeuten an **5**.

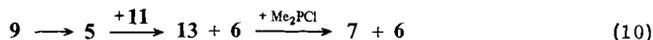
Dagegen verläuft Reaktion (5) in zwei Stufen: Zwar werden bei der Reaktion (5b) 2 Äquivalente Me_2PCL durch **10⁹⁾** verbraucht, aber nur 1 Äquivalent Chlorsilan wird abgespalten. Es entsteht ein stabiles Salz **8**, das erst beim Erhitzen unter weiterer Chlor-

Beide Wege (a) und (b), die sich alternativ ionisch oder synchron formulieren lassen, sehen einen Angriff des Ylid-Carbanions von **6** bzw. **9** auf die Me_2P -Gruppe des (Phosphinomethyl)phosphonium-Teils vor, wobei bei (a) eher ein vierzentrischer, bei (b) ein sechsgliedriger Übergangszustand (im synchronen Fall) zu durchlaufen ist. Letzteres ist besonders deshalb attraktiv, weil dieser Weg (b) die „Instabilität“ von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2 = \text{CHPMe}_2$ (**9**) in Reaktion (4b) leicht erklären würde, da hier auch das zweite ylidische Carbanion in die Reaktion eingreift: dieses Carbanion ist bei **9** einerseits basischer, andererseits sterisch weniger abgeschirmt als bei **7**, so daß eine wesentlich erhöhte Reaktivität von **9** mit sich selbst oder auch mit **6** gegenüber der Reaktion von **7** mit **6** resultiert. Die Reaktion von **9** mit sich selbst würde als Endprodukt das zu **9** isomere **5** ergeben, dies wird in Reaktion (4) auch tatsächlich, aber mit wechselnden Anteilen (je nach Reaktionsführung, auch bei tiefer Temperatur, die eine Reaktion nach (4a) ausschließt – s. Exp. Teil) gebildet. (Nicht völlig auszuschließen ist aber, daß die Isomerisierung $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{5}$ intramolekular erfolgt.)

Die in Schema 2 in (a) formulierte Zwischenstufe $^{\ominus}[\text{CH}_2\text{PMe}_2 = \text{C}(\text{PMe}_2)_2]$ läßt sich als Lithiumsalz **13a** durch Deprotonieren von **5** nach Gl. (8) leicht darstellen und in Form des TMEDA-Addukts **13b** auch kristallin erhalten.

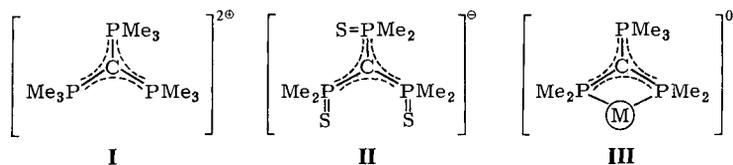


Das Salz **13a** führt mit Me_2PCl erwartungsgemäß wieder zu **7** (Gl. (9)). Demnach wäre die Möglichkeit nicht völlig auszuschließen, daß ein Teil des nach (4b) gebildeten **7** auch aus der Reaktionsfolge (10) resultiert:

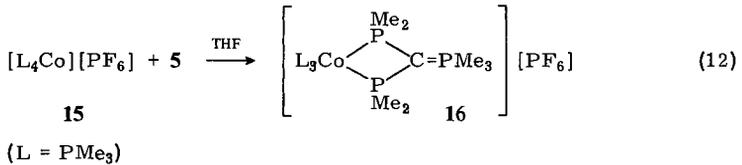
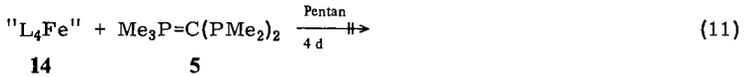


Ebenso ist denkbar, daß **5** in der Reaktion nach Gl. (4) nicht über die Zwischenstufe **9**, sondern durch Angriff von Me_2PCl auf das phosphinosubstituierte Carbanion von **11** gebildet wird. Die gewählten Reaktionsbedingungen (z. T. inverse Reaktionsführung, tiefe Temperatur, s. Exp. Teil) machen einen solchen Ablauf jedoch wenig wahrscheinlich.

Die Ylide **2a**, **5**, **7** und **13** sind Beispiele für Phosphor-Ylide mit zwei R_2P -Substituenten am Carbanion ¹⁴). Insbesondere **5** liefert dabei die Möglichkeit, durch die Koordination an komplexe Metallzentren den von uns schon früher dargestellten, durch Mesomerie weitgehend stabilisierten Systemen des dikationischen **I**⁸) und des anionischen **II**¹⁵) ein (formal) neutrales Gegenstück **III** an die Seite zu stellen.



Als ersten Test für die Koordinationsmöglichkeiten von **5** im Sinne von **III** haben wir die Umsetzungen (11) und (12) durchgeführt.



Dabei stellen das elektronenreiche „L₄Fe“ (**14**)¹⁶ und das isoelektronische kationische [L₄Co][⊕][PF₆][⊖] (**15**)¹⁷ (L = PMe₃) geeignete Partner dar, um die Ligandeigenschaften von **5** abzugrenzen: während mit **14** in Pentan auch nach 4 Tagen keine Reaktion zu beobachten ist, führt die Reaktion mit dem isoelektronischen Kation [L₄Co][⊕] schon bei -30°C zu einem gelbbraunen (in Lösung orangeroten) Feststoff **16**. Offensichtlich reicht die erhöhte Donor- und verringerte Akzeptorfähigkeit von **5** – im Sinne einer Ladungsdelokalisation gemäß **III** – trotz des zu erwartenden Chelateffekts nicht mehr dazu aus, wirkungsvoll mit PMe₃ am Fe⁰-Zentrum zu konkurrieren. Dies ist umso bemerkenswerter, als dadurch die Elektronenlücke geschlossen werden könnte. Das in elektronischer Hinsicht mit PMe₃ sehr ähnliche Me₂PCH₂PMe₂¹⁹ ist dagegen hierzu geeignet und bildet ein stabiles Substitutionsprodukt (Me₃P)₃(Me₂PCH₂PMe₂)Fe²¹.

Die durch die Kation-Natur geringere Elektronendichte in **15** bietet demgegenüber die geeignete Voraussetzung für die Koordinierung von **5**. Auch hierzu existiert ein vergleichbarer Me₂PCH₂PMe₂-Komplex, [(Me₃P)₃(Me₂PCH₂PMe₂)Co][PF₆]²², der aber nur in Lösung beständig ist. Bisher wurde erst ein (kaum charakterisierter) Pentakis(phosphan)cobalt(I)-Komplex beschrieben¹⁸. Darüber hinaus ist **16** ein (seltenes) Beispiel für Phosphor-Ylid-Komplexe, bei denen sich das Carbanion nicht an der Koordination beteiligt. Offensichtlich ist die Carbanionladung wirkungsvoll im Sinne von **III** über die Phosphoratome bzw. den CoP₂C-Vierring delokalisiert, denn **16** ist z. B. auch in Methanol ohne Zersetzung löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

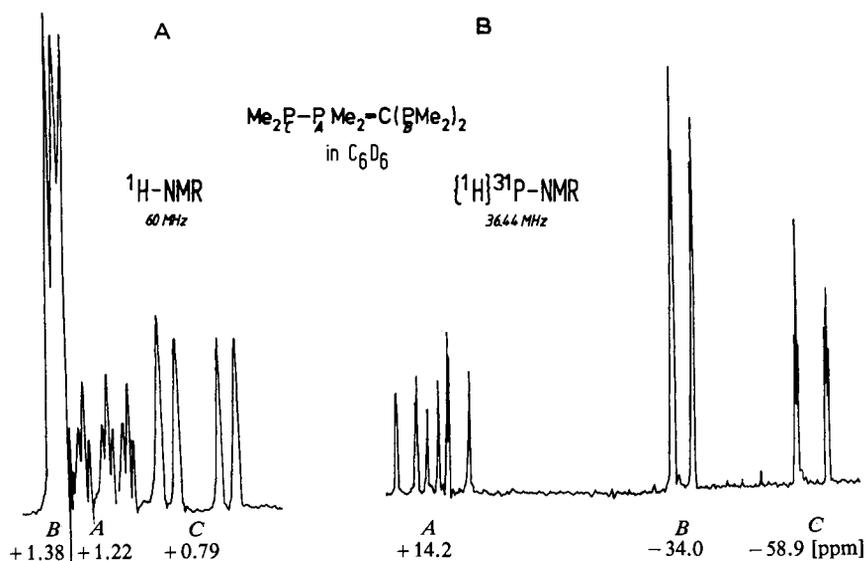
Konstitutionsbeweisend für die beschriebenen Verbindungen sind die NMR-Spektren, insbesondere die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (Tab. 1). Ergänzend hierzu wurden die ¹H- und z. T. ¹³C-NMR-Spektren vermessen (Tab. 2).

Eindeutig wird durch das ³¹P-NMR-Spektrum (A₂BC-Spinsystem, s. Abb. 1B) belegt, daß in Reaktion (1) nicht **2b**, sondern das isomere Phosphor-Ylid **2a** gebildet wird. Dies läßt sich durch das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1A) zusätzlich belegen, wobei die Zuordnung durch selektive und Rauschentkopplung zu sichern war. Daher wurde auf die Analyse des sehr komplexen ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums verzichtet, zumal die Resonanz des „mittleren“, ylidischen ¹³C-Kerns – wie auch z. B. bei **5** oder **I** und **II** – nicht zu finden war.

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $\text{R}-\text{P}_A\text{Me}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \text{B} \end{matrix}$ ^{a)}

R(P _C)	X	B	Nr.	δP_A	$\delta\text{P}_{B/X}$	δP_C	$J(\text{P}_A\text{P}_{B/X})$
Me	SiMe ₃	SiMe ₃	10	-0.50	-	-	-
Me	H	PMe ₂	6	0.0	-61.04	-	141.9
Me	PMe ₂	PMe ₂	5	+8.15	-43.20	-	123.4
Me ₂ P	PMe ₂	PMe ₂	2a	+14.15	-33.96	-58.87	140.4 ^{d)}
Me ₂ PCH ₂	PMe ₂	PMe ₂	7	+13.06	-39.30	-57.63	138.8 ^{e)}
CH ₃ [⊖]	H	PMe ₂	11a	+12.19	-59.09	-	119.0
CH ₂ [⊖]	PMe ₂	PMe ₂	13	+26.22	-48.83	-	85.5
Me	SiMe ₃	PMe ₂	12	+5.44	-44.22	-	155.7
Me	SiMe ₃	[-P _B Me ₂ P _D Me ₂]Cl ^{b)}	8	+14.99	+17.38	-	12.2
Me	PMe ₂ ^{c)}	PMe ₂ ^{c)}	16	+3.02	-26.05	-	21.4

a) δ in ppm, J in Hz, Standard H₃PO₄ ext., +25°C, Solvens C₆D₆ bzw. C₆D₆/TMEDA; bei **8** CDCl₃; bei **16** (CD₃)₂CO. - b) $\delta\text{P}_D = -58.50$; $^1J(\text{P}_B\text{P}_D) = 241.1$; $^3J(\text{P}_A\text{P}_D) \approx 0$. - c) Koordiniert in L₃Co[(Me₂P_B)₂CP_AMe₃][⊖] (L = PMe₃); zur Temperaturabhängigkeit s. Text; $\delta\text{P}_L = -0.08$ s; $J(\text{P}_L\text{P}_A) = 10.5$; $J(\text{P}_L\text{P}_B)$ nicht beobachtbar (s. Text). - d) $J(\text{P}_A\text{P}_C) = 213.6$, $J(\text{P}_{B/X}\text{P}_C) = 12.2$. - e) $J(\text{P}_A\text{P}_C) = 46.5$, $J(\text{P}_{B/X}\text{P}_C) = 7.6$.

Abb. 1. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** (C₆D₆, +25°C)

Ebenso wie bei **2a** sind auch die übrigen ^{31}P -NMR-Spektren meist höherer Ordnung. Dabei spiegelt die chemische Verschiebung der Me₂P-Gruppe (P_B) bei **2a** durch die Tieffeldverschiebung gegenüber z. B. **6**, aber auch bei **5** und **7**, die erhöhte sterische Belastung gut wider.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten^{a)} von **2a**^{b)}, **5**^{b)}, **7**^{b)}, **12**^{b)}, **13**^{b)}, **11a**^{c)}, **8**^{d)}, **16**^{e)}

Verbindung	Nr.	$\delta_{\text{P}_A\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{P}_B\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{P}_C\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{P}_A\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{P}_B\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{P}_C\text{CH}_3}$	δ_{CH_2}
<i>¹H-NMR</i>								
$[\text{Me}_3\text{P}_A = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{P}_B\text{Me}_2\text{P}_C\text{Me}_2)]\text{Cl}^{\text{f)}$	8	1.90 d (13.5)	1.20 dd (17.3/4.8)	2.13 dd (14.3/1.5)	—	—	—	—
$\text{Me}_2\text{P}_C - \text{P}_A\text{Me}_2 = \text{C}(\text{P}_B\text{Me}_2)_2$	2a	1.22 ddt (11.7/5.4/1.3)	1.38 „t“ ^g (N = 4.1) ^{g)}	0.79 dd (14.7/4.3)	—	—	—	—
$\text{Me}_2\text{P}_C\text{CH}_2\text{P}_A\text{Me}_2 = \text{C}(\text{P}_B\text{Me}_2)_2$	7	1.40 ddt (11.8/1.1/1.1)	1.56 „t“ ^g (N = 3.7) ^{g)}	0.88 d (3.7)	—	—	1.75 dd (12.6/1.5)	—
$\text{Me}_3\text{P}_A = \text{C}(\text{P}_B\text{Me}_2)_2$	5	1.04 dt (11.9/0.8)	1.33 „t“ ^g (N = 4.0) ^{g)}	—	—	—	—	—
$\text{Li}[\text{CH}_2\text{P}_A\text{Me}_2 = \text{CHP}_B\text{Me}_2]^{\text{h)}$	11a	1.33 d (10.9)	— ⁱ⁾	—	—	—	—0.52 dt (9.4/1.5)	—
$\text{Li}[\text{CH}_2\text{P}_A\text{Me}_2 = \text{C}(\text{P}_B\text{Me}_2)_2]$	13a	1.31 dt (10.9/0.7)	1.35 „t“ ^g (N = 2.4) ^{g)}	—	—	—	—0.75 dt (9.2/1.7)	—
$\{\text{I}_3\text{Co}[(\text{Me}_2\text{P}_B)_2\text{CP}_A\text{Me}_3]\}[\text{PF}_6]^{-\text{j)}$	16	1.66 d (13.4)	1.55 „t“ ^g (N = 9.6) ^{g)}	—	—	—	—	—
<i>¹³C-NMR</i>								
$\text{Me}_3\text{P}_A = \text{CHP}_B\text{Me}_2$	2a	8.52 ddt (20.5/3.0/4.0)	13.31 (N = 17.6) ^{k)}	16.66 (N = 20.7) ^{k)}	—	—	—	—
	7	17.09 ddt (59.6/5.8/11.7)	19.43 m.k.l)	16.11 dd (14.6/6.8)	—	—	34.80 ddt (29.5/51.7/5.8)	14.33 dd ^{m)} (112.3/14.6)
	6	17.61 dd (58.6/7.8)	23.39 t (10.7/10.7)	—	—	—	—	—
	5	18.16 dt (57.7/9.5)	19.43 d „t“ ^g (5.0/N = 13.6)	—	—	—	—	—
	13a	25.70 dt (49.9/2.9)	19.69 „d“ ^{k)} (N = 5.8)	—	—	—	6.04 dt (44.9/16.6)	—

^{a)} δ in ppm, J in Hz; + 25 °C. — ^{b)} In C_6D_6 bzw. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMEDA}$. — ^{c)} In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$. — ^{d)} In CDCl_3 . — ^{e)} In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. — ^{f)} $\delta_{\text{SiCH}_3} = +0.15$ s. —
^{g)} $\text{X}_A\text{X}_B\text{X}_C$ -Spinsystem, $N = |^2J(\text{AX}) + ^3J(\text{AX})|$. — ^{h)} $\delta_{\text{CH}} = +0.65$ dd (10.2/20.7). — ⁱ⁾ Überlagerung durch THF. — ^{j)} L = PMe_3 ; $\delta_{\text{P}_L} = 1.33$ „t“
^{k)} $\text{X}_A\text{X}_B\text{X}_C$ -Spinsystem, $N = 5.1$. — ^{l)} AA'X- bzw. ABX-Spinsystem; symmetrisches Multiplett, $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$. — ^{m)} Wegen Signalüberlagerung
nicht voll auflösbar. — ⁿ⁾ δ_{CH} .

Interessant ist der Effekt der Carbanionladung am P^{\ominus} -Zentrum in **11a** und **13**, der sich auf die $J(P_A P_{B/X})$ -Kopplungskonstante auswirkt: die deutliche Verkleinerung gegenüber **5** und **6** weist auf die verringerte Möglichkeit zur Übernahme der negativen Ladung am Ylid-Kohlenstoff hin. Eine noch drastischere Verkleinerung dieses Wertes in **8** und **16** gegenüber z. B. **5** ist vermutlich durch die wirksame Ladungsdelokalisation bedingt. Keine Kopplung zeigen die Phosphorkerne der PMe_3 -Liganden in **16** (P_L) mit den Me_2P_B -Phosphoratomen, die ebenfalls direkt am pentakoordinierten Co^{1+} -Metallzentrum gebunden sind: bei tiefer Temperatur erscheint P_L als Singulett und zeigt dabei gleichzeitig das fluktuierende Verhalten in Lösung an. Die Kopplung $J(P_B P_A)$, die nicht über das Cobaltatom vermittelt wird, ist aber an der Dublettaufspaltung des P_B -Signals zu erkennen, während das nicht direkt an das Cobalt gebundene P_A -Atom durch seine Triplett-Quartett-Struktur auch noch die Kopplung zu P_L erkennen läßt. Bei Temperaturerhöhung (+ 25 °C) werden die Signale von P_L und P_B sehr breit, während P_A weiterhin das scharfe 8-Linien-Signal beibehält. Als Ursache hierfür kann der Quadrupolcharakter des Cobaltatoms angesehen werden. Eine verbrückende Koordination von **5** ist im übrigen insbesondere durch das Aufspaltungsmuster von P_A auszuschießen. Im Einklang mit der aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum abgeleiteten Struktur für **16** ist auch das 1H -NMR-Spektrum, das ebenfalls das fluktuierende Verhalten in Lösung bestätigt. Charakteristisch im 1H -NMR-Spektrum sind bei **16** ebenso wie bei **5**, **2a**, **7** und **13** die „Pseudotriplett“-Strukturen für die $X_6AA'X'_6$ -Spinsysteme der P_BCH_3 -Gruppe. Auch diese Spektren sind (mit Ausnahme von **16**) für sich konstitutionsbeweisend, ohne daß Besonderheiten zu berücksichtigen wären. Die Daten der z. T. sehr komplexen ^{13}C -NMR-Spektren bewegen sich ebenfalls im Erwartungsrahmen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Frau *B. Stöckl* danke ich für ihre engagierte Mitarbeit bei den Laborarbeiten und beim Schreiben des Manuskripts.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und mit entsprechend vorbehandelten Glasgeräten durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch frisch destilliert. – Spektrometer: NMR: Jeol C60 HL (1H); Jeol FX60 (^{13}C); Bruker HX90 (^{31}P). – MS: Varian MAT 311 A (Die Messungen sind Herrn Dr. *F. R. Kreißl* zu danken). – Die Mikroanalysen (C, H, Co, Li, P) wurden am hiesigen Institut von den Herren *M. Barth* und *J. Riede*, Frau *E. Mandl* und Fräulein *U. Graf* durchgeführt.

[*Bis(dimethylphosphino)methylen*](*dimethylphosphino*)*dimethylphosphoran* (**2a**): 2.0 g $Li[C(PMe_2)_3]$ (1^{5b}) (10 mmol) werden zusammen mit 1.0 g $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (TMEDA) in 40 ml Pentan gelöst. Bei $-30^\circ C$ werden langsam unter Rühren 1.0 g Me_2PCl in 20 ml Pentan (10 mmol) zugetropft. Man läßt auf $+20^\circ C$ erwärmen und rührt noch 1 h. Dann wird filtriert, die Lösung auf 20 ml eingengt und durch Kühlen kristallisiert: Farblose Kristalle, Ausb. 1.6 g (62%), Schmp. $45-47^\circ C$. – MS: $m/e = 256 (M^+)$.

$C_9H_{24}P_4$ (256.2) Ber. C 42.20 H 9.44 P 48.36 Gef. C 42.43 H 9.59 P 47.77

[*Bis(dimethylphosphino)methylen*]*trimethylphosphoran* (**5**)

a) *Nach Weg (3)*: Zu 2.0 g 1^{5b} (10 mmol) in 30 ml THF werden bei $-40^\circ C$ 1.2 g MeI (9.5 mmol) in 20 ml Ether getropft. Man läßt erwärmen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und löst

den Rückstand mit 40 ml Pentan. Die Lösung wird filtriert, auf 20 ml eingengt und durch Kühlen kristallisiert: Farblose Kristalle, Ausb. 1.6 g (76%). – MS: $m/e = 210 (M^+)$.

$C_8H_{21}P_3$ (210.2) Ber. C 45.72 H 10.07 P 44.21 Gef. C 45.62 H 10.14 P 43.86

b) *Nach Weg (4a)*: Ansätze aus Reaktion (4d)/(4c)/(4b) (s.u.) oder äquimolare Mischungen von **6** und **7** werden 14 d auf 130°C erwärmt. Das erhaltene gelbe Öl besteht praktisch ausschließlich aus **5** (NMR). Es kann wie bei Weg (3) durch Kristallisation oder wie bei (4b) destillativ (s. unten) aufgearbeitet werden. Die Umlagerung läßt sich auch in Toluol-Lösung (Erwärmen auf ≈ 110°C) durchführen und so NMR-spektroskopisch verfolgen.

c) *Nach Weg (5a)*: Die Suspension von 1.2 g **8** (3.8 mmol) in 40 ml Toluol wird 15 h zum Sieden erhitzt. Me_3SiCl wird dabei kontinuierlich abdestilliert, zum Schluß auch der größte Teil des Toluols. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das nach dem NMR-Spektrum zum größten Teil aus **5** besteht. Es wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Lithium-[(dimethylphosphonium(methylid))[(dimethylphosphino)methylid]] (**11a**): 1.5 g $Me_3P=CH-PMe_2$ (**6**)¹⁰ (10 mmol) in 50 ml Benzol werden mit 5 ml 2 N LiBu-Lösung (in Hexan) versetzt. Der im Verlaufe von 6 h erhaltene Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und i. Vak. getrocknet: Farbloser Feststoff, Ausb. 0.90 g (58%), Zers. >95°C.

$C_6H_{15}LiP_2$ (156.1) Ber. C 46.18 H 9.69 Li 4.45 Gef. C 45.86 H 9.83 Li 4.10

Wird die Reaktion in Pentan unter Zusatz von 2.5 g TMEDA durchgeführt, so läßt sich nach 4 h durch Kühlen ein kristalliner Feststoff $[Li(TMEDA)_2][CH_2PMe_2=CH-PMe_2]$ (**11b**) erhalten, Schmp. 115–118°C. Die Zusammensetzung wurde NMR-spektroskopisch ermittelt.

[Bis(dimethylphosphino)methylen]bis(dimethylphosphino)methyl]dimethylphosphoran (**7**): In 50 ml THF wird aus 1.5 g **6** (10 mmol) und 5 ml 2 N BuLi **11a** in situ dargestellt und folgendermaßen umgesetzt:

a) Zu dieser Lösung wird 1.0 g Me_2PCl (10 mmol) in 30 ml THF bei –100/–80/–40/0°C unter Rühren getropft.

b) Die Lösung von **11a** wird zu 1.0 g Me_2PCl (10 mmol) in 30 ml THF bei –100/–50/0°C unter Rühren getropft.

c) Synchron werden die Lösung von **11a** und eine Lösung von 1.0 g Me_2PCl (10 mmol) in 50 ml THF bei –115°C langsam in Pentan getropft (50 ml).

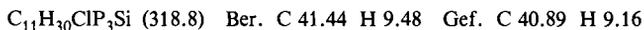
Man läßt die Lösungen auf +20°C erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Abkondensieren des Pentans bleibt ein gelbes Öl zurück, das je nach den gewählten Bedingungen aus wechselnden Anteilen an **6** und **7** (1 : 1) einerseits und **5** (meist unter 10%) andererseits besteht (NMR). Durch längeres Erhitzen dieses Öls kann **5** dargestellt werden (s. o.). Bei 5 Torr/58–68°C läßt sich **6** weitgehend abdestillieren, bei höheren Temperaturen gehen **6**, **5** und **7** über. Der Destillationsrückstand (gelbes Öl) ist reines **7**, die Ausbeute hängt stark von den gewählten Bedingungen ab. Sdp. ca. 105°C/2 Torr.

7 kann daneben durch die entsprechend durchgeführte Reaktion von **13a** mit Me_2PCl bei –50°C und analoger Aufarbeitung dargestellt werden, Ausb. 67%.

$C_{10}H_{26}P_4$ (270.2) Ber. C 44.45 H 9.70 P 45.85 Gef. C 44.32 H 9.61 P 45.24

(Dimethylphosphino)dimethyl[(trimethylphosphoranylidene)(trimethylsilyl)methyl]phosphonium-chlorid (**8**): Zu 3.5 g $Me_3P=C(SiMe_3)_2$ (**10**)⁹ (15 mmol) in 50 ml Ether wird unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 2.9 g Me_2PCl (30 mmol) in 70 ml Ether getropft. Es fällt ein farbloser

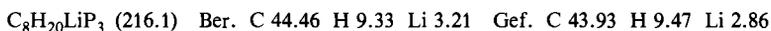
Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 4.5 g (94%), Schmp. 117–125 °C (Zers.).



Wird nur die halbe Menge Me_2PCl zugetropft, so besteht der erhaltene Niederschlag vorwiegend aus $[\text{Me}_3\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{PMe}_2]\text{Cl}$ (^{31}P -NMR: $\delta\text{PMe}_3 = +31.78$; $\delta\text{PMe}_2 = -35.22$; $J(\text{PP}) = 70.2$).

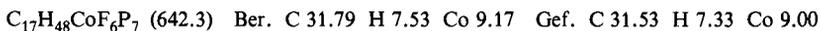
[(Dimethylphosphino)(trimethylsilyl)methylen]trimethylphosphoran (12)^{10a}): Zu 3.2 g **8** (10 mmol) in 30 ml THF werden bei –30 °C 20 ml 0.5 N LiMe/Ether-Lösung getropft. Man läßt auf +20 °C erwärmen, kondensiert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit 40 ml Pentan auf, filtriert und kondensiert das Pentan ab. Der Rückstand wird destilliert: farblose Flüssigkeit, Sdp. 108–110 °C/5 Torr, Ausb. 1.2 g (54%). Die abkondensierte Reaktionslösung enthält PMe_3 (Geruch, Nachweis als Me_3PO durch Oxidation).

Lithium-[(dimethylphosphonium(methylid))bis(dimethylphosphino)methylid] (13a): Analog zur Darstellung von **11a** wird ausgehend von 2.1 g **5** (10 mmol) in Benzol mit LiBu ein Niederschlag isoliert. Ausb. 1.7 g (55%), Zers. >100 °C.



Wie bei der Darstellung von **11b** kann in Pentan/TMEDA auch ein kristallines Produkt **13b** isoliert werden (Schmp. 78–83 °C), dessen Zusammensetzung NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.

Tris(trimethylphosphan)[(trimethylphosphoranylidenmethylen)bis(dimethylphosphan)]cobalthexafluorophosphat (16): 1.0 g $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}]\text{PF}_6$ (**15**) (2.0 mmol) in 30 ml THF wird bei –30 °C zu einer Lösung von 420 mg **5** in 20 ml THF gegeben und gerührt. Die ursprünglich grüne Lösung färbt sich gelbbraun. Man läßt auf +20 °C erwärmen, filtriert von unlöslichen Verunreinigungen ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Eine Umkristallisation des gelbbraunen Feststoffs gelang nicht, er ist aber analytisch rein, Ausb. 1.1 g (86%), Zers. >160 °C.



Eine entsprechende Reaktion von „ $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}^{+16}$ “ mit **5** in Pentan führt nach 4 d Reaktionszeit nur zur Isolierung der Ausgangsverbindungen.

- 1) XVII. Mitteil.: *H. H. Karsch*, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2) *H. Schmidbaur*, *J. R. Mandl*, *J.-M. Bassett*, *G. Blaschke* und *B. Zimmer-Gasser*, *Chem. Ber.* **114**, 433 (1981), und dort zit. Lit.
- 3) ^{3a}) *H. H. Karsch*, *Angew. Chem.*, im Druck. – ^{3b}) *H. H. Karsch*, noch unveröffentlicht.
- 4) ^{4a}) *H. H. Karsch* und *H. Schmidbaur*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 762 (1977). – ^{4b}) *M. Fild*, *J. Heinze* und *W. Krüger*, *Z. Chem.* **101**, 259 (1977).
- 5) ^{5a}) *H. H. Karsch*, *U. Schubert* und *D. Neugebauer*, *Angew. Chem.* **91**, 518 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 484 (1979). – ^{5b}) *H. H. Karsch*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1171 (1979), und dort zit. Lit.
- 6) Schon früher haben wir bei der entsprechenden Reaktion in Ether nur $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ erhalten^{5b}).
- 7) ^{7a}) *K. Issleib*, *U. Schmidt* und *C. Wirkner*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 85 (1981). – ^{7b}) *K. Issleib*, persönliche Mitteilung. – Demgegenüber isolierten *G. Fritz* et al. $(\text{Cl}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}$ in der Ylidform: *G. Fritz*, *U. Braun*, *W. Schick*, *W. Hönl* und *H. G. von Schnering*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 45 (1981).
- 8) ^{8a}) *H. H. Karsch*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1178 (1979). – ^{8b}) *B. Zimmer-Gasser*, *D. Neugebauer*, *U. Schubert* und *H. H. Karsch*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1267 (1979).
- 9) ^{9a}) *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **100**, 1032 (1967). – ^{9b}) *D. R. Mathiason* und *N. E. Miller*, *Inorg. Chem.* **7**, 709 (1968).

- 10) 10a) *H. Schmidbauer* und *W. Tronich*, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968). – 10b) *H. H. Karsch*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 31 (1979).
- 11) *H. Schmidbauer*, *U. Deschler* und *B. Milewski-Mahrla*, Angew. Chem. **93**, 598 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 586 (1981).
- 12) Die zu **11** analoge Silylverbindung $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2=\text{CHSiMe}_3$ ist dagegen isolierbar¹³⁾.
- 13) *H. Schmidbauer* und *W. Malisch*, Chem. Ber. **102**, 83 (1969), und dort zit. Lit.
- 14) Phenylsubstituierte Analoge zu **5**, **7** und **9** wurden dargestellt: a) *K. Issleib* und *R. Lindner*, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966). b) *U. Deschler*, Dissertation, Techn. Universität München 1981.
- 15) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **115**, 818 (1982).
- 16) 16a) *H. H. Karsch*, *H.-F. Klein* und *H. Schmidbauer*, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977). – 16b) *H. H. Karsch*, Inorg. Synthesis **20**, 69 (1980). – 16c) *T. V. Harris*, *J. W. Rathke* und *E. L. Muetterties*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6966 (1978).
- 17) Das Salz $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ wurde in der Literatur beschrieben¹⁸⁾, das PF_6 -Salz wird analog aus $[\text{Me}_3\text{P}]_3\text{CoCl}$ ¹⁸⁾, PMe_3 und NaPF_6 dargestellt: grüne Kristalle (Aceton/THF).
- 18) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, Inorg. Chem. **14**, 473 (1975).
- 19) Dies geht aus dem Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in *cis*- $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)\text{Cr}(\text{CO})_4$ ²⁰⁾ hervor.
- 20) *H. H. Karsch*, noch unveröffentlicht.
- 21) *H. H. Karsch*, Angew. Chem., im Druck.
- 22) *H. H. Karsch*, Manuskript in Vorbereitung.

[362/81]