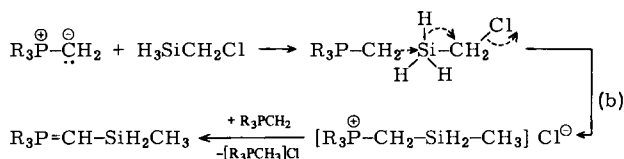
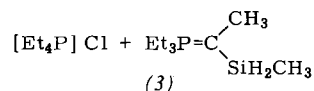
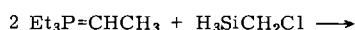
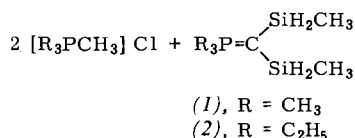
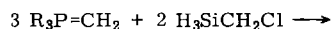


wurden jetzt bei Umsetzungen mit Phosphor-Yliden erste Beispiele für den vermuteten Alternativverlauf gefunden [Reaktion (b)].

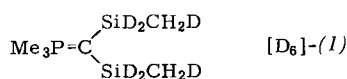
Trialkyl(methylen)phosphorane besitzen – im Gegensatz zu Trialkylphosphanen – in ihren ylidischen Carbanionen ein nucleophiles Zentrum hoher Affinität zum Silicium, das bei der Reaktion mit $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ bevorzugt dieses Atom angreift. Die Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums auf 5 führt zu einer SiH-Bindungslabelisierung, so daß sich eine Hydridverschiebung auf das benachbarte C-Atom unter Verdrängung des Cl-Atoms anschließen kann.



Das so gebildete [(Methylsilyl)methyl]phosphoniumsalz wird durch Umylidierung mit weiterem Ylid^[3] in das [(Methylsilyl)methylen]phosphoran-Endprodukt umgewandelt. Da dieser Prozeß insgesamt zweimal ablaufen kann (bis zur vollständigen Silylierung der Ylidfunktion), entstehen aus $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in fast quantitativen Ausbeuten die Bis(silyl)methylenphosphorane (1) bzw. (2). Mit $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ muß die Reaktion auf der Stufe der Monosilylverbindung (3) stehen bleiben.



Zum Nachweis der 1,2-Hydridverschiebung nach (b) haben wir $\text{D}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ synthetisiert und seine Reaktion mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ untersucht. Die NMR-Analyse des Produkts $[\text{D}_6]-(1)$ bestätigte die Herkunft eines der SiCH_3 -Wasserstoffatome aus der SiH_3 -Gruppe.



Im Lichte dieser Befunde läßt sich nun eine Reihe von unerklärten früheren Beobachtungen deuten. Dazu gehört die Instabilität oder Nichtexistenz von Silylmethyl-Alkalimetall- und -Grignardverbindungen $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{M}^{\oplus}$ sowie von silylierten Yliden $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{PR}_3$ ^[2, 4]. Die Vorhersage, daß Alkylierungen von Silylalkylhalogeniden nicht im herkömmlichen Sinne verlaufen, findet eine experimentelle Stütze in der Umsetzung von $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit *n*-Butyllithium, die nicht zum Pentyl-, sondern zum Butyl-methyl-silan führt. Das spricht für den hier vorgeschlagenen Substitutionsmechanismus und zeigt ebenso wie Versuche mit Fluoriden und Alkoholaten als Nucleophil, daß er keineswegs auf ylidische Reaktionspartner beschränkt ist, sondern daß es sich um ein allgemeineres Reaktionsprinzip handelt.

Arbeitsvorschrift

Zu 20 mmol $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$ ^[5] in 20 ml Et_2O tropft man bei -78°C eine Lösung von 20 mmol Ylid in 20 ml Et_2O . Vom sofort ausfallenden Phosphoniumsalz wird abfiltriert, der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. Kp $[\text{°C/Torr}]$: (1) $30/10^{-1}$ (65/10); (2) $56/10^{-1}$; (3) $79/10^{-1}$.

¹H-NMR (C_6D_6 , TMS ext.): (1) $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.2, d, 9H, ²J_{HCP} 12.75 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 6H, ³J_{HSiCH} 3.75; δSiH 4.9, dq, 4H, ³J_{HSiCP} 12.75. (2) $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 6H, ³J_{HSiCH} 3.75; δSiH 4.9, dq, 4H, ³J_{HSiCP} 11; $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Multiplett für PC_2H_5 , 15H. (3) $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 3H, ³J_{HCSiH} 3.75; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 1.9, d, 3H, ³J_{HCCP} 19.8; δSiH 5.0, dq, 2H, ³J_{HSiCP} 4.5; $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Multiplett für PC_2H_5 , 15H. $[\text{D}_6]-(1)$ $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.1, d, 9H, ²J_{HCP} 12.75; $\delta\text{SiCH}_2\text{D}$ 0.4, tquin, 4H, ²J_{HCD} 2.4, ³J_{HCSiD} 0.75. – ³¹P{¹H}-NMR (Benzol, H_3PO_4 ext.): (1) δP 5.2, s; $[\text{D}_6]-(1)$ δP 5.6, s; (2) δP 28.2, s; (3) δP 24.9, s.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z 779 a]

CAS-Registry-Nummern:

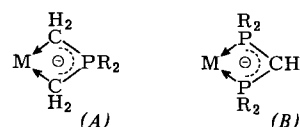
(1): 63528-37-0 / $[\text{D}_6]-(1)$: 63528-38-1 / (2): 63528-39-2 / (3): 63528-40-5 / $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$: 14580-91-7 / $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$: 17847-84-6 / $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$: 17847-85-7 / $\text{D}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$: 18157-07-8 / $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$: 10112-09-1 / $[\text{Me}_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$: 1941-19-1 / $[\text{Et}_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$: 63528-41-6 / $[\text{Et}_4\text{P}]\text{Cl}$: 7368-65-2.

- [1] H. Schmidbaur, B. Zimmer-Gasser, F. H. Köhler, W. Buchner, Z. Naturforsch. B 32, 481 (1977).
- [2] H. Schmidbaur, W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007 (1970); H. Schmidbaur, B. Zimmer-Gasser, Z. Naturforsch. B 32, 603 (1977).
- [3] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- [4] H. Schmidbaur, W. Wolf, Chem. Ber. 108, 2842 (1975).
- [5] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. 1957, 1433.

Diphosphinomethanid/Phosphoniumbismethylyd: Eine neue Ligandenkombination für Übergangsmetalle^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Johann R. Mandl^[*]

Phosphor-Ylide bilden mit fast allen Metallzentren metallacyclische Verbindungen des Typs (A) mit interessanten Eigenschaften^[1]. Hingegen ist über verwandte Diphosphinomethanid-Komplexe des Typs (B) wenig bekannt^[2], und nur in wenigen Fällen ist die Struktur gesichert^[3].

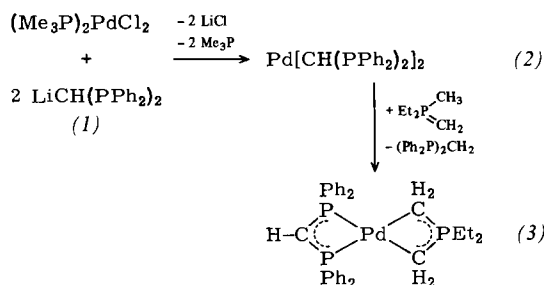


Wir haben jetzt gefunden, daß die Kombination beider Ligandensysteme zu neuartigen Koordinationsverbindungen bemerkenswert hoher Bildungstendenz und thermischer Stabilität führt. Synthesemethoden sowie typische Eigenschaften werden hier an den Beispielen eines einkernigen Palladium(II)- und eines zweikernigen Gold(I)-Komplexes demonstriert.

Durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit lithiiertem Bis(diphenylphosphino)methan (1)^[2] in Tetrahydrofuran entsteht orangegelbes, unlösliches Palladium(II)-bis[bis(diphenylphosphino)methanid] (2), das bei der Reaktion mit Diethylmethyl(methylen)phosphoran^[4] unter Verdrängung von Bis(diphenylphosphino)methan den Ylid/Phosphinomethanid-Komplex (3) ergibt.

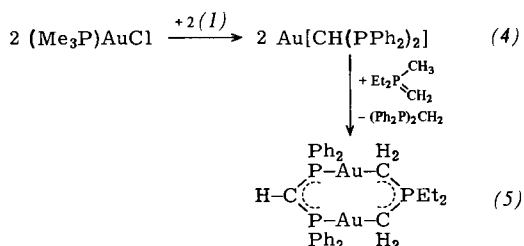
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. J. R. Mandl
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das gelbe, kristalline, diamagnetische Produkt zeigt Massen- und IR-Spektren, die die enge Beziehung zum Vorprodukt (2) einerseits und zu Ylid-Komplexen andererseits deutlich machen. ^1H - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren, vor allem aber das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stützen den Strukturvorschlag (3); letzteres weist ein strukturiagnostisches Dublett/Triplett-Muster auf (2:1), das die symmetrische Bindung der Liganden bestätigt.

Analog kann aus $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ und (1) das zitronengelbe, unlösliche Gold(I)-bis(diphenylphosphino)methanid (4) erhalten werden, das durch sein ^{197}Au -Mößbauerspektrum als polymeres Au^{I} -Derivat mit einheitlicher Umgebung der Metallatome gekennzeichnet ist (IS=4.09, QS=9.25 mm/s; 4 K)^[5]. (4) reagiert mit dem Ylid unter Bildung des achtgliedrigen Heterocyclus (5), in dem sowohl das Ylid als auch das Diphosphino-methanid anders als bei (3) nicht chelatisierend, sondern als Brücken zwischen den Metallatomen auftreten.



Die farblose, kristalline, in Benzol lösliche Verbindung (5) wurde wie (3) durch Massen-, IR- und NMR-Spektren identifiziert^[6].

Arbeitsvorschrift

(1) → (2) → (3): Zu 330 mg (1 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ in 10 ml THF gibt man eine Lösung von 2 mmol (1) in 20 ml THF. Der orangefarbene Niederschlag wird nach 3 h filtriert, mit THF und Pentan gewaschen und bei 60°C/0.1 Torr getrocknet. Ausbeute 830 mg (98 %) (2), Zp=190°C. – 2.18 g (2.5 mmol) (2) in 10 ml Benzol werden mit 2.5 mmol $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$ vereinigt und 30 min gerührt. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in Toluol auf und fällt (3) mit Pentan. Ausbeute 740 mg (50 %), Fp=150°C; MS: m/e=608 [M^+ (^{106}Pd)].

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, TMS int.): $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ 0.83 und 0.47, $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$, 10H; δ_{PdCH_2} –0.35, m, 4H; δ_{CH} 2.9, „t“, 1H, J_{HCP} 3 Hz; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 5.85, m, 20H. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, H_3PO_4 ext.): δ_{PPd} 21.2, d, 2P; δ_{PEt_2} –25.3, t, 1P, J_{PCPP} 8.

(1) → (4) → (5): Zur Suspension von 308 mg (1 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ in 10 ml THF gibt man eine THF-Lösung der äquivalenten Menge (1). Der gelbe Niederschlag wird mit THF und Pentan gewaschen und bei 60°C/0.1 Torr getrocknet. Ausbeute 490 mg (85 %) (4), Zp=240°C. – 480 mg (0.82 mmol) (4) werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 50 mg (0.43 mmol) $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$ versetzt. Nach Entfärbung der Lösung wird filtriert, das Filtrat eingeeengt, mit Pentan (5) ausgefällt. Ausbeute 275 mg (75 %), Fp=186°C (aus Toluol/Pentan); MS: m/e=894 [M^+]; IR: ν_{AuC} =550, ν_{AuP} =388 cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): δ_{CH_3} 0.87, dt, 6H, J_{HCCCH} 7 Hz, J_{HCCP} 18; δ_{CCCH_2} 1.25, m, verdeckt von δ_{AuCH_2} 1.10, d, J_{HCP} 9 (zusammen 8H); δ_{CH} 2.50, „t“, 1H, J_{HCP} 4.5; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 7.70, m, 20H. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, H_3PO_4 ext.): δ_{PAu} –23.2, d, 2P; δ_{PEt_2} –27.8, t, 1P, J_{PCAuP} 12.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z 779 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 28926-61-6 / (2): 63528-02-9 / (3): 63528-03-0 / (4): 63528-04-1 / (5): 63528-05-2 / $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$: 25892-38-0 / $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$: 15278-97-4 / $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$: 44514-33-2.

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, Angew. Chem. 85, 913 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 854 (1973); H. Schumann, S. Hohmann, Chem. Ztg. 100, 365 (1976); L. E. Manzer, Inorg. Chem. 15, 2567 (1976). – Über analoge Schwefelverbindungen vgl. H. Schmidbaur, W. Richter, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 222 (1977); P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, J. Organomet. Chem. 118, C 78 (1976).
- [2] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970); K. Issleib, H. P. Abicht, H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 89 (1972).
- [3] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, J. Organomet. Chem. 60, C 39 (1973).
- [4] H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).
- [5] Wir danken Doz. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der TU München, für die Messung.
- [6] Für (2)–(5) ergab die Elementaranalyse korrekte Werte.

Bildung von Chlorphenolen durch mikrobielle Umwandlung von Chlorbenzolen^[1]

Von Karlheinz Ballschmiter, Charlotte Unglert und Peter Heizmann^[*]

Als Produkte des mikrobiellen Abbaus von Chlorbenzolen sind bisher nur Chlorbrenzcatechine beschrieben worden^[2]. Wir untersuchten jetzt an den Monochlor- bis Pentachlorbenzolen (1) (Tabelle 1) die mikrobielle Umwandlung zu Chlorphenolen (4).

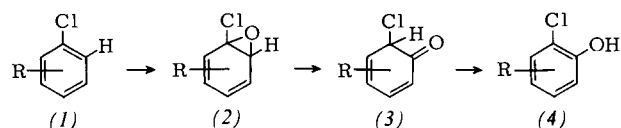


Tabelle 1. Mikrobielle Umwandlung der Chlorbenzole (1) in Chlorphenole (4) (Versuchsbedingungen siehe Text).

Chlorbenzole (1)	Chlorphenole (4)	Verh. [a]	Chlorbenzole (1)	Chlorphenole (4)	Verh. [a]
(1a) 1-	(4a) 2-	2	(1e) 1,2,3-	{ (4g) 2,3,4- (4h) 2,3,6- (4i) 3,4,5- (4j) 2,4,5- (4k) 2,4,6- }	7 1 [b] [b]
(1b) 1,2-	{ (4b) 2,3- (4c) 3,4- (4d) 2,6- (4e) 2,4- }	1 [b] 6	(1f) 1,2,4-	{ (4g) 2,3,4- (4h) 2,3,6- (4i) 3,4,5- (4j) 2,4,5- (4k) 2,4,6- }	7 1 [b] [b]
(1c) 1,3-	{ (4f) 2,5- (4d) 2,6- (4e) 2,4- }	1 [b] 3	(1g) 1,3,5-	(4k) 2,4,6-	1
(1d) 1,4-	{ (4e) 2,4- (4f) 2,5- }	1	(1h) 1,2,3,4-	(4l) 2,3,4,5-	1
			(1i) 1,2,3,5-	(4m) 2,3,4,6-	1
			(1j) 1,2,4,5-	(4n) 2,3,5,6-	1
			(1k) 1,2,3,4,5-	[c]	

[a] Mengenverhältnis nach 24 h; [b] nach 100 h nachgewiesen; [c] nicht nachweisbar.

Verwendet wurden auf Benzol vorkultivierte Mischkulturen von Bodenbakterien, bevorzugt gram-negative, polarbegei-

[*] Prof. Dr. K. Ballschmiter [⁺], Ch. Unglert, Dr. P. Heizmann [^{**}]
Abteilung für Analytische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Neue Anschrift: C.O.F. Hoffmann-La Roche AG, F/BP Phakin, CH-4005 Basel (Schweiz)