

Silylierte Aminophosphonium-Salze und Aminophosphonium-methylide

Hubert Schmidbaur*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller

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

Eingegangen am 4. Dezember 1986

Aus den Aminophosphonium-methyliden $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$, $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$ oder $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$ (**1a–d**) entstehen bei der Reaktion mit den Chlorsilanen Me_3SiCl bzw. $(t\text{-Bu})_2\text{SiCl}_2$ die silylierten Phosphoniumsalze **2a–d** (Schema 1). Durch die Einwirkung starker Basen (KH/THF) oder durch Umylidierung mit einem weiteren Äquivalent Ylid **1a–d** werden daraus die silylierten Ylide $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ und $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**3a–c, c', d**). Eine weitere Dehydrohalogenierung der beiden letzteren Ylide zu den kumulierten Systemen $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{SiR}'_2$ gelingt nicht. Statt dessen wird bei der Einwirkung von $t\text{-BuLi/TMEDA}$ auf **3d** das cyclische Ylid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2$ (**4**) gebildet, dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenbeugung gesichert wurde. **4** ergibt mit HCl in Et_2O das korrespondierende Phosphoniumsalz $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCH}_2\text{Si}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2]^+\text{Cl}^-$ (**5**). — Zu Vergleichszwecken wurden aus $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(i\text{-Pr})_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (**1e–g**) über die silylierten Phosphoniumsalze auch die Silyl-Ylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$, $(i\text{-Pr})_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$ mit $\text{R}_3 = (t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ und $(t\text{-Bu})\text{MeCl}$ (**3e–g**) dargestellt. Aus **3f** konnte mit $t\text{-BuLi/TMEDA}$ wieder ein endocyclisches Ylid $(i\text{-Pr})_2\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2$ (**6**) erhalten werden. **3g** ergibt beim Lagern in THF-Lösung das Doppelylid $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}-\text{Si}(t\text{-Bu})_2]_2$ (**7**) mit exocyclischen Ylidfunktionen. Für alle neuen Ylide werden NMR-spektroskopische Daten vorgelegt.

Silylierte Ylide des Phosphors sind eine vielseitig verwendbare Verbindungsklasse, da Silylgruppen einerseits auf Carbanion-Funktionen stabilisierend wirken, andererseits aber leicht entfernt werden können^{1–3)}. Am Carbanion Silicium-substituierte Ylide wurden deshalb in zahlreichen Varianten hergestellt und auch angewendet^{4–8)}.

Ausgelöst durch Studien mit Aminophosphonium-yliden als Liganden für Elemente der IV. Nebengruppe (Ti, Zr, Hf)⁹⁾, wurden kürzlich auch Arbeiten mit den Analoga der IV. Hauptgruppe initiiert, insbesondere um auch hier den Einfluß der *P*-ständigen Aminogruppen kennenzulernen. U. a. bestand Grund zu der Annahme, daß die induktiven und mesomeren Effekte in den *P*–*N*-Bindungen die *P*=*C*-Funktionen derart modifizieren können, daß auch *P*=*C*=*Si*-Brücken mit zweifachem, hohem Mehrfachbindungsanteil zugänglich werden. Präparativ sollten Dehy-

Silylated Aminophosphonium Salts and Aminophosphonium Methyldes

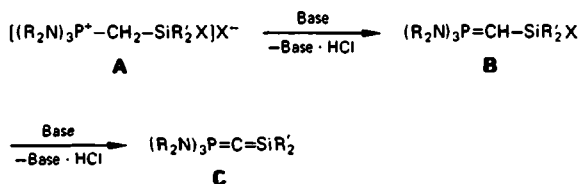
The reaction of the aminophosphonium methylides $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$, $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$, or $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$ (**1a–d**) with the chlorosilanes Me_3SiCl and $(t\text{-Bu})_2\text{SiCl}_2$, resp., yield silylated phosphonium salts **2a–d** (Scheme 1). Treatment of these with strong base (KH/THF) or transylidation using a second equivalent of the ylide **1a–d** affords the silylated ylides $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{Cl}$, and $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**3a–c, c', d**). Attempts for further dehydrohalogenation of the latter to give species $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{SiR}'_2$ were unsuccessful. Instead, treatment of **3d** with $t\text{-BuLi/TMEDA}$ yielded the cyclic ylide $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2$ (**4**) whose structure was determined by single crystal X-ray diffraction. Addition of HCl (in Et_2O) to **4** gives the corresponding phosphonium salt $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCH}_2\text{Si}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2]^+\text{Cl}^-$ (**5**). — For reason of comparison, the ylides $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(i\text{-Pr})_3\text{P}=\text{CH}_2$, and $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (**1e–g**) were also converted (via silylated phosphonium salts) into ylides $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$, $(i\text{-Pr})_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$, and $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHSiR}_3$, where $\text{R}_3 = (t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ and $(t\text{-Bu})\text{MeCl}$ (**3e–g**). **3f** can also be converted into an endocyclic ylide $(i\text{-Pr})_2\text{P}=\text{CHSi}(t\text{-Bu})_2\text{CH}_2$ (**6**), whereas **3g**, on standing in THF solution, yields the double ylide $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}-\text{Si}(t\text{-Bu})_2]_2$ (**7**) with exocyclic ylide functions. NMR data are presented for all new ylides.

drohalogenierungsreaktionen an geeigneten Phosphoniumsalzen einen möglichen Ansatzpunkt darstellen, z. B. **A** → **B**. Die Weiterreaktion mit einem Mol Base sollte dann unmittelbar zu einem kumulierten System **C** führen.

Beide Schritte könnten auch als Umylidierungsreaktionen durchgeführt werden. Über derartige Versuche wird hier berichtet.

Phosphoniumsalze und Ylide mit *P*-ständigen Aminogruppen und Carbanion-ständigen Silylgruppen

Durch Umsetzung der in Schema 1 aufgeführten salzfreien Dialkylamino/methylphosphonium-methylide **1a, b**¹⁰⁾ und **1c, d**¹¹⁾ mit Chlortrimethylsilan bzw. *tert*-Butyldichlormethyl- und Di-*tert*-butyldichlorsilan entstehen leicht und in hohen Ausbeuten die korrespondierenden silylierten Phosphoniumsalze **2a–d**. Von diesen Produkten wurden einige repräsentative Beispiele (**2b, c**) in reiner Form isoliert, während die restlichen Vertreter in situ mit einem weiteren Äquivalent Ausgangsyldid – im Sinne einer Umylidierungsreaktion – zu den entsprechenden siliciumorganisch substituierten Yliden **3a, c', d** umgesetzt wurden. Die Behandlung der isolierten Salze mit starken Basen wie Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran führt ebenfalls glatt zu den

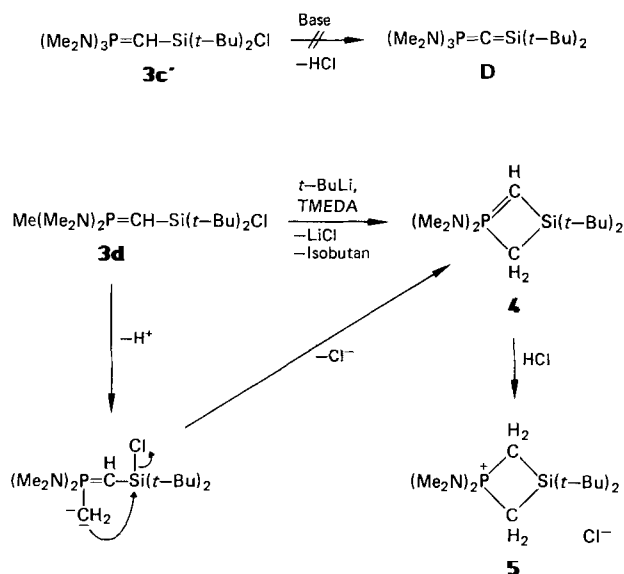


zugehörigen silylierten Yliden **3b,c**. Die Abtrennung aus den Reaktionsgemischen bereitet keine Schwierigkeiten. Die farblosen bzw. blaßgelben, gut destillierbaren Flüssigkeiten konnten über analytische und spektroskopische Daten charakterisiert werden (vgl. Exp. Teil).

Schema 1. Aminophosphonium-Salze und -methylyde

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>a</u>	$(Et_2N)_3PCH_2 \quad [(Et_2N)_3PCH_2SiMe_3]^+Cl^-$	$(Et_2N)_3PCHSiMe_3$
<u>b</u>	$Me(Et_2N)_2PCH_2 \quad [Me(Et_2N)_2PCH_2SiMe_3]^+Cl^-$	$Me(Et_2N)_2PCHSiMe_3$
<u>c</u>	$(Me_2N)_3PCH_2 \quad [(Me_2N)_3PCH_2SiMe_3]^+Cl^-$	$(Me_2N)_3PCHSiMe_3$
<u>c'</u>	$[(Me_2N)_3PCH_2Si(t-Bu)_2]^+Cl^-$	$(Me_2N)_3PCHSi(t-Bu)_2Cl$
<u>d</u>	$Me(Me_2N)_2PCH_2 \quad [Me(Me_2N)_2PCH_2Si(t-Bu)_2]^+Cl^-$	$Me(Me_2N)_2PCHSi(t-Bu)_2Cl$
<u>e</u>	$Me_3PCH_2 \quad [Me_3PCH_2Si(t-Bu)_2]^+Cl^-$	$Me_3PCHSi(t-Bu)_2Cl$
<u>e'</u>	$[Me_3PCH_2Si(t-Bu)Me]^+Cl^-$	$Me_3PCHSi(t-Bu)MeCl$
<u>f</u>	$(i-Pr)_3PCH_2 \quad [(i-Pr)_3PCH_2Si(t-Bu)_2]^+Cl^-$	$(i-Pr)_3PCHSi(t-Bu)_2Cl$
<u>f'</u>	$[(i-Pr)_3PCH_2Si(t-Bu)Me]^+Cl^-$	$(i-Pr)_3PCHSi(t-Bu)MeCl$
<u>g</u>	$Ph_3PCH_2 \quad [Ph_3PCH_2Si(t-Bu)_2]^+Cl^-$	$Ph_3PCHSi(t-Bu)_2Cl$
<u>g'</u>	$[Ph_3PCH_2Si(t-Bu)Me]^+Cl^-$	$Ph_3PCHSi(t-Bu)MeCl$

Die Ylide **3a–c** wurden zu Vergleichszwecken benutzt. Sie besitzen am Siliciumatom keine funktionelle Gruppe mehr und können daher nur in Umsetzungen, bei denen eine nachfolgende Entsilylierung (evtl. zusammen mit den Aminogruppen) von Interesse ist, Verwendung finden. **3c',d** dagegen verfügen noch über eine SiCl-Funktion und erlauben dort einen weiteren Angriff. Der Zielsetzung entsprechend wurde **3c'** mit überschüssigem KH/THF umgesetzt. Es trat jedoch selbst in der Siedehitze keine Reaktion zu **D** ein.



Mit **3d** führte die Behandlung mit *t*-BuLi/TMEDA zum Erfolg, wenngleich die erhaltene Verbindung nicht das kumulierte Ylid $Me(Me_2N)_2P=C=Si(t-Bu)_2$, sondern das Isomere **4** darstellt.

Die Deprotonierung des Ylids **3d** erfolgt offenbar an der *P*-ständigen Methylgruppe, und das so entstandene Doppelylid-Anion verliert in einer intramolekularen Substitution ein Chlorid-Anion. Die Struktur des Heterocyclus **4** ist durch spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (s. u.). Die Addition von HCl führt zum korrespondierenden Phosphoniumsalz **5**, doch sind die Ausbeuten wegen einer Reihe von Nebenreaktionen unbefriedigend.

Molekülstruktur des Ylids **4**

Die Kristalle von **4** enthalten diskrete Moleküle mit viergliedrigem PC_2Si -Ring (Abb. 1, Tab. 1, 2), der durch einen kurzen Abstand $P-C1 = 1.700(4)$ Å als ylidischer Heterocyclus ausgewiesen ist. Erstaunlicherweise ist aber auch die angrenzende Bindung $Si-C1$ verhältnismäßig kurz [1.836(4) Å], was insbesondere durch Vergleiche mit $P-C2$ [1.745(4) Å] bzw. $Si-C2$ [1.881(4) Å] deutlich wird. Hier macht sich offenbar die größere Polarität der $Si-C$ (Ylid)-Bindung in einer Bindungsverkürzung bemerkbar, die auch für die stabilisierende Wirkung der Silylgruppen auf ylidische Funktionen (und Carbanionen) verantwortlich gemacht wird. $Si-C3$ und $Si-C4$ sind durch die sterische Belastung erwartungsgemäß länger [1.914(4) bzw. 1.920(3) Å] als typische $Si-C$ -Einfachbindungen. Die H-Atome an den Ring-Kohlenstoffatomen konnten lokalisiert werden (siehe Exp. Teil), so daß die Unterscheidung von CH - und CH_2 -Gruppe auch von dieser Seite her zweifelsfrei möglich war.

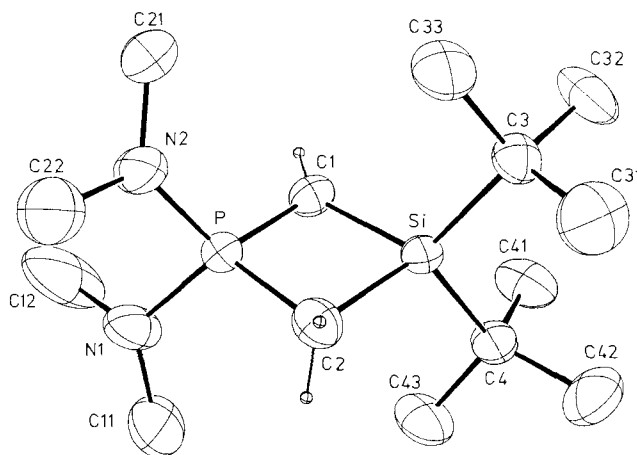


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder, die Methyl-Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Die Winkelsumme am Ylid-C-Atom C1 beträgt 359.9° und verdeutlicht die planare (sp^2) Konfiguration dieses Kohlenstoffatoms. Dieser Punkt ist bemerkenswert, da die Strukturanalysen von Triphenylphosphonium-cyclobutylid

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren der Nicht-H-Atome von **4** ($U_{eq} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$, wobei U_{ii} die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(ea.)
F	0.2808(1)	0.3011(1)	0.1416(1)	0.030
Si	0.2115(1)	0.2073(1)	-0.1170(1)	0.028
N1	0.4377(4)	0.3288(4)	0.2301(4)	0.049
N2	0.1762(4)	0.3678(4)	0.2762(3)	0.049
C1	0.2014(4)	0.1350(4)	0.0108(4)	0.032
C2	0.3051(5)	0.3854(5)	0.0323(4)	0.036
C11	0.5813(5)	0.3427(6)	0.1716(5)	0.067
C12	0.4280(6)	0.2565(8)	0.3185(6)	0.080
C21	0.0275(5)	0.3040(5)	0.2866(4)	0.053
C22	0.2290(6)	0.5129(6)	0.3918(5)	0.078
C3	0.0253(4)	0.2152(4)	-0.1801(4)	0.035
C31	0.0458(5)	0.3264(6)	-0.2358(5)	0.060
C32	-0.0625(4)	0.0684(5)	-0.2890(4)	0.049
C33	-0.0722(4)	0.2659(5)	-0.0518(4)	0.050
C4	0.3370(4)	0.1257(4)	-0.2685(4)	0.036
C41	0.2777(4)	-0.0376(4)	-0.3467(4)	0.047
C42	0.3467(5)	0.1873(5)	-0.3752(5)	0.058
C43	0.4940(4)	0.1561(5)	-0.2075(4)	0.050

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **4** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

P-C1	1.700(4)	Si-C1	1.836(4)
P-C2	1.745(4)	Si-C2	1.881(4)
P-N1	1.667(3)	Si-C3	1.914(4)
P-N2	1.653(3)	Si-C4	1.920(3)
N1-C11	1.435(6)	C3-C31	1.523(6)
N1-C12	1.453(6)	C3-C32	1.525(5)
N2-C21	1.404(5)	C3-C33	1.545(5)
N2-C22	1.462(6)	C4-C41	1.524(5)
		C4-C42	1.541(6)
		C4-C43	1.524(5)
P-C1-Si	91.4(2)	C1-Si-C2	85.7(2)
P-C2-Si	88.5(2)	C1-Si-C3	116.2(2)
C1-P-C2	94.4(2)	C1-Si-C4	113.0(2)
C1-P-N1	121.0(2)	C2-Si-C3	111.5(2)
C1-P-N2	115.5(2)	C2-Si-C4	114.8(2)
C2-P-N1	113.2(2)	C3-Si-C4	113.0(2)
C2-P-N2	114.8(2)		
N1-P-N2	99.1(2)		

und -propylid starke Abweichungen von der Planarität erbracht haben¹³⁾. Die größte Abweichung eines Ringatoms im PC₂Si-Vierring von der durch diese Atome definierten

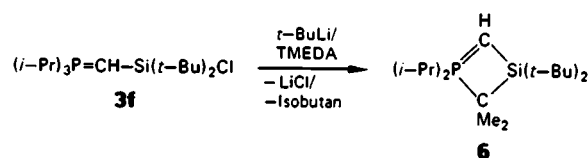
besten Ebene beträgt lediglich 0.017 Å (P), so daß auch hier die Planarität gut eingehalten wird. Es ist anzunehmen, daß die Stabilisierung, die die ylidische Funktion durch die Silylgruppen erfährt, auch die Einebnung des Vierrings (und damit von C1) fördert. Die Anordnung der beiden Me₂N- und Me₂C-Gruppen zeigt keine größeren Anomalien. Die Ebenen PN₂ und SiC3/4 stehen erwartungsgemäß annähernd senkrecht (Ebenenwinkel: 92.6° bzw. 87.3°) zum Vierring. Die P-ständigen Aminogruppen zeigen eine deutliche Tendenz zur Planarisierung, wie es häufig bei solchen Gruppen beobachtet wird. Das Ausmaß ist allerdings unterschiedlich [Winkelsumme an N1/N2: 350.6/359.7°; Abweichung der N-Atome von der durch PC11/12 (C21/22) definierten besten Ebene: 0.27/0.05 Å].

Silylierte Triorganophosphonium-methylide

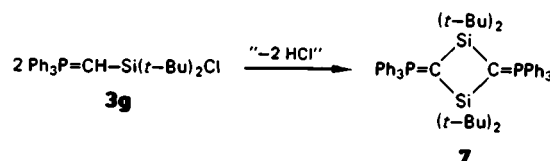
Zu Vergleichszwecken wurden auch die Amin-freien Triorganophosphonium-methylide **1e–g** in Derivate mit sperrigen Silylgruppen umgewandelt (**3e–g**, **3e'–g'**, Schema 1). Der Nachweis der intermediär auftretenden Phosphoniumsalze ist, bis auf eine Ausnahme (**2f**), nicht möglich, da die entstehenden Salze auch in 1:1-Ansätzen sofort umyliert werden.

Die genannten silylierten Ylide wurden auf die übliche Weise identifiziert. Ihre Daten zeigten keine Besonderheiten (siehe Exp. Teil).

Die Dehydrohalogenierung mit starken Basen ergab keine Spezies der Formel R₃P=C=SiR₂. Aus **3f** wurde aber wieder ein cyclisches Silyl-Ylid erhalten (**6**), dessen Bildung und Struktur der von **4** entsprechen.



Aus **3g** entsteht überraschend schon beim Stehenlassen in Lösung (THF) bei Raumtemperatur unter formaler „Umverteilung“ von HCl ein Produkt der Zusammensetzung Ph₃PCSi(t-Bu)₂, dem aber ebenfalls eine cyclische Struktur (als Dimeres) zugeschrieben werden muß (**7**). Von dieser Substanz sind einfache Homologe schon vor vielen Jahren beobachtet und identifiziert worden¹³⁾.



Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche zur Synthese von Yliden mit kumulierter Doppelbindung zum Silicium R₃P=C=SiR₂ waren nicht erfolgreich. Weder die Einführung von Aminogruppen am P-Atom, noch von sperrigen Resten am Si-Atom begünstigen dieses Bindungssystem in ausreichendem Maße. Mit

kleineren Resten R wurden erwartungsgemäß die dimeren Verbindungen $(R_3PCSiR'_2)_2$ mit viergliedrigem Ringsystem gebildet, für die schon Vorläufer existiert hatten (7). Die Präsenz von P-ständigen Alkylgruppen mit α -Wasserstoffatomen (3d, f) führt unter Baseneinwirkung zu einer Ylid-Funktionalisierung mit nachfolgendem Ringschluß zu cyclischen Yliden (4, 6). Hier wird erkennbar, daß die genannten Alkylfunktionen unter den gegebenen Bedingungen stärkere CH-Säuren sind als die $P=CH-Si$ -Brücken, an denen bei Deprotonierung am mittleren C-Atom eine extrem hohe negative Ladung aufgebaut wird. Dieser Tatbestand findet Parallelen bei der sehr schwierigen Metallierung von Ylidfunktionen, bei der sogar angezweifelt wird, ob sie überhaupt zu verwirklichen ist¹⁴. Auch Versuche, ein kumuliertes System der Form $R_3P=C=BR'$ zu synthetisieren, blieben bislang erfolglos¹⁵ und demonstrieren die Probleme bei der Deprotonierung am Ylid-C-Atom. Nichtsdestoweniger ermuntert die Beständigkeit der verwandten Carbodiphosphorane $R_3P=C=PR_3$ mit R = Alkyl¹⁶, Aryl¹⁷ oder Amino¹⁸ zu weiteren Anstrengungen an geeignet modifizierten Prototypen. Auch für $R_3P=C=SiR'_2$ sollte sich eine „Existenznische“ finden lassen.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Den Firmen Hoechst AG und Wacker-Chemie danken wir für die Unterstützung mit Chemikalien. Herrn J. Riede gilt unser Dank für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes, Frau U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. — NMR-Spektren: ¹H: Geräte Jeol JNM-PMX und Jeol JNM-GX 270, ¹³C: Jeol JNM-FX 60, JNM-FX 90 oder JNM-GX 270, ³¹P: Bruker XL 90; Standard TMS bzw. H₃PO₄, 30°C. ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren waren — wenn nicht anders vermerkt — ¹H-breitbandenkoppelt. Die Angaben der Kopplungskonstanten erfolgen ohne Berücksichtigung der Vorzeichen. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 577, Feststoffe als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als kapillare Filme. — Massenspektren: Spektrometer MAT 311 A der Fa. Varian. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Anregung durch Elektronenstoß (70 eV).

Bis(diethylamino)methyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphoniumchlorid (2b) und Tris(dimethylamino)[(trimethylsilyl)methyl]phosphoniumchlorid (2c): 5.0 ml (4.25 g, 39.12 mmol) Me₃SiCl werden in 50 ml Diethylether gelöst und mit 8.90 ml (7.99 g) **1b**¹⁰ bzw. 7.28 ml (6.94 g) **1c**¹¹ in 20 ml Diethylether versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 1 h Reaktionszeit bei Siedehitze wird abgefritet. Zur Aufarbeitung wird mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend mehrere h im Hochvak. getrocknet. Die erzielten Ausbeuten liegen bei 95% (37 mmol).

2b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.96, dq, ³J(PH) = 11.8 Hz, NCH₃; 2.09, d, ²J(PH) = 13.0, PCH₃; 1.99, d, ²J(PH) = 13.4, PCH₃; 0.96, t, ³J(HCCH) = 7.4, CCH₃; 0.08, s, SiCH₃. — ¹³C-NMR: δ = 39.1, d, ²J(PC) = 3.9 Hz, NCH₃; 13.2, s, CH₃; 11.6, d, ¹J(PC) = 84.0, PCH₃; 11.3, d, ¹J(PC) = 55.7, PCH₃; -0.55, d, ³J(PC) = 2.9, SiCH₃. — ³¹P-NMR: δ = 62.1, s.

2c: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.76, d, ³J(PH) = 10.0 Hz, NCH₃; 0.23, s, SiCH₃; 0.12, d, ²J(PH) = 14.8, CH₂. — ¹³C-NMR: δ = 35.2, d, ²J(PC) = 4.9 Hz, NCH₃; 7.1, d, ¹J(PC) = 111.3, CH₂; -1.0, d, ³J(PC) = 2.9, SiCH₃. — ³¹P-NMR: δ = 60.1, s.

2b: C₁₃H₃₄ClN₂PSi (312.9); **2c**: C₁₀H₂₉ClN₃PSi (285.9)

	C		H		N		Cl	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
2b	49.88	49.90	9.98	10.95	9.28	8.95	11.58	11.33
2c	40.67	42.01	10.39	10.23	15.06	14.70	12.20	12.41

[(Di-tert-butylchlorosilyl)methyl]triisopropylphosphoniumchlorid (2f): Zu einer Lösung von 5.06 g Cl₂Si(t-Bu)₂ (23.73 mmol) in 50 ml Pentan werden bei 0°C langsam 4.57 ml **1f** (4.14 g, 23.74 mmol) in 25 ml Pentan getropft. Nach ca. 3 h Reaktionszeit können durch Abfritten und Trocknen im Hochvak. 8.92 g (23.02 mmol, 97%) reines, farbloses Salz **2f** gewonnen werden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.28–2.37, m, CH; 2.00, d, ²J(PH) = 13.0 Hz, CH₂; 1.36, dd, ³J(PH) = 15.8, ³J(HCCH) = 7.4, CH₃CH; 1.08, s, CH₃C. — ³¹P-NMR: δ = 44.2, s.

Tris(diethylamino)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3a): Zu einer Lösung von 10.2 ml **1a** (9.53 g, 36.44 mmol) in 50 ml THF werden langsam 2.3 ml Me₃SiCl (1.98 g, 18.22 mmol) in 20 ml THF getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird auf -78°C abgekühlt und anschließend von 5.21 g [(Et₂N)₃MeP]Cl (17.50 mmol, entspricht 96% Ausb.) abgetrennt. Aus dem Filtrat können mittels fraktionierter Destillation 5.04 g **3a** (15.10 mmol, 83%) isoliert werden. Sdp. 185°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.06, dq, ³J(PH) = 10.2 Hz, NCH₃; 0.99, t, ³J(HCCH) = 7.2, CCH₃; 0.08, s, SiCH₃; -0.56, d, ²J(PH) = 10.8, P=CH. — ³¹P-NMR: δ = 59.23, s.

Bis(diethylamino)methyl[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3b) und Tris(dimethylamino)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3c): Zu einer Suspension von 8.75 g **2b** bzw. 7.88 g **2c** (31.64 mmol) in 100 ml THF werden bei Siedetemperatur aus einer Einwurfbirne 1.41 g KH (35.15 mmol) gegeben. Die Mischung wird 2 d unter Rückfluß gekocht. Während der Reaktion entsteht Wasserstoff, und KCl wird abgeschieden. Von diesem wird abgefritet und das Filtrat im Hochvak. destilliert. Die Produkte gehen als farblose Flüssigkeiten bei 138°C/0.01 Torr (**3b**) bzw. 127°C/0.01 Torr (**3c**) über. Die Ausbeuten liegen bei 70%.

3b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.95, dq, ³J(PH) = 10.4 Hz, NCH₃; 1.29, d, ²J(PH) = 12.6, PCH₃; 0.99, t, ³J(HCCH) = 7.0, CCH₃; 0.27, s, SiCH₃; -0.38, d, ²J(PH) = 13.0, P=CH. — ¹³C-NMR: δ = 39.1, d, ²J(PC) = 3.0 Hz, NCH₃; 14.3, d, ³J(PC) = 2.9, CH₃; 15.1, d, ¹J(PC) = 90.8, PCH₃; 4.4, d, ¹J(PC) = 122.1, P=CH; 4.3, d, ²J(PC) = 3.9, SiCH₃. — ³¹P-NMR: δ = 57.8, s.

3c: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.50, d, ³J(PH) = 9.4 Hz, NCH₃; 0.33, s, SiCH₃; -0.56, d, ²J(PH) = 8.6, P=CH. — ³¹P-NMR: δ = 66.3, s.

3b: C₁₃H₃₃N₂PSi (276.5); **3c**: C₁₀H₂₈N₃PSi (249.1)

	C		H		N	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
3b	55.00	56.48	11.96	12.03	9.79	10.13
3c	47.97	48.16	11.39	11.32	16.74	16.85

[(Di-tert-butylchlorosilyl)methylen]tris(dimethylamino)phosphoran (3c') und [(Di-tert-butylchlorosilyl)methylen]bis(dimethylamino)methylphosphoran (3d): Darstellung und Aufarbeitung wie bei **3a**.

Ansatz **3c'**: 6.43 g **1c** (36.20 mmol) in 100 ml THF und 3.87 g Cl₂Si(t-Bu)₂ (18.13 mmol) in 20 ml THF. Ausb. 3.72 g [(Me₂N)₃MeP]Cl (17.40 mmol, 96%) und 5.00 g **3c'** (11.78 mmol,

65%). Sdp. $165^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.45, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 9.6 Hz, NCH_3 ; 1.38, s, CCH_3 ; -0.39, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 18.8, CH. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 37.8, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 3.9 Hz, NCH_3 ; 28.9, s, CH_3 ; 23.7, d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 4.9, CCH_3 ; -1.2, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 178.9, CH. — $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = 3.45, d, $^2\text{J}(\text{PSi})$ = 29.6 Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 63.6, s.

Ansatz **3d**: 5.67 g **1d** (38.27 mmol) in 75 ml THF und 4.00 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{t-Bu})_2$ (18.76 mmol) in 20 ml THF. Ausb. 3.39 g $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Me}_2\text{P}]\text{Cl}$ (18.38 mmol, 98%) und 5.43 g **3d** (16.70 mmol, 89%), Sdp. $115^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.32, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.0 Hz, NCH_3 ; 1.39, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.7, PCH_3 ; 1.29, s, CCH_3 ; -0.29, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 21.0, CH. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 36.2, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 3.2 Hz, NCH_3 ; 28.8, s, CH_3 ; 23.8, d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 3.9, CCH_3 ; 10.2, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 87.9, PCH_3 ; -3.7, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 143.6, CH. — $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = 6.59, d, $^2\text{J}(\text{PSi})$ = 19.6 Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 63.3, s.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{PSi}$ (324.95) Ber. C 51.74 H 10.55 Cl 10.91
Gef. C 51.80 H 10.65 Cl 10.96

[(Di-tert-butylchlorsilyl)methylen]trimethylphosphoran (3e) und [(tert-Butylchlormethylsilyl)methylen]trimethylphosphoran (3e'): 3.8 ml einer 80proz. Lösung von **1e** in THF (28.5 mmol) werden mit 25 ml THF verdünnt und bei -50°C langsam mit 3.03 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{t-Bu})_2$ bzw. 2.45 g $\text{Me}(\text{t-Bu})\text{SiCl}_2$ (14.25 mmol) versetzt. Die Mischung wird anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei entstehen ca. 1.8 g (14.0 mmol, 98%) des Umylidierungsproduktes $(\text{Me}_2\text{P})\text{Cl}$, welches abgefrittet wird. Das Filtrat wird destilliert. Die ylidischen Produkte gehen bei $121^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr (**3e**) bzw. $113^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr (**3e'**) über. Die Ausbeuten liegen bei 60%.

3e: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.35, s, CH_3C ; 1.05, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.8 Hz, CH_3P ; -0.57, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 11.0, PCH. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 3.1, s.

3e': $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.22, s, CH_3C ; 1.04, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.4 Hz, CH_3P ; 0.25, s, CH_3Si ; -0.16, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 9.6, PCH. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 4.4, s.

[(Di-tert-butylchlorsilyl)methylen]triisopropylphosphoran (3f): Darstellung und Aufarbeitung analog **2b, c**. Ansatz: 8.5 g **2f** (21.84 mmol) in 100 ml THF; 1.06 g KH (26.33 mmol). Ausb. 4.9 g (13.96 mmol, 63.6%), Sdp. $220^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.47–1.59, m, CCH; 1.15, dd, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 14.8 Hz, $^3\text{J}(\text{HCCH})$ = 7.4, CH_3CH ; 1.41, s, CH_3C ; -1.15, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 16.0, CHP. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 30.1, s, CH_3C ; 29.1, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 51.8 Hz, CCH; 17.8, s, CH_3CH ; 16.5, d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 2.9, CCH_3 ; -19.7, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 87.9, CHP. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 39.7, s. — $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = 4.25, d, $^2\text{J}(\text{PSi})$ = 11.7 Hz.

[(tert-Butylchlormethylsilyl)methylen]triisopropylphosphoran (3f'): Bei Raumtemp. werden zu 5.50 g **1f** (31.41 mmol) in 30 ml THF innerhalb 1 h 2.56 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{t-Bu})\text{Me}$ (14.96 mmol) getropft. Anschließend wird 5 h bei Siedehitze gerührt. Zur Aufarbeitung werden 2.99 g $[(i\text{-Pr})_3\text{MeP}]\text{Cl}$ (14.21 mmol, 95%) abgefrittet, und das Filtrat wird fraktioniert destilliert. Bei $155^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr gehen 3.84 g **3f'** (12.42 mmol, 83%) über. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.25–1.38, m, CCH; 1.03 und 0.99, 2 \times dd, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 14.0 Hz, $^3\text{J}(\text{HCCH})$ = 6.6, CH_3CH ; 1.27, s, CH_3C ; 0.39, s, CH_3Si ; -0.67, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.4, CHP. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.8, s, CH_3C ; 23.7, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 51.8 Hz, CCH; 16.9, s, CH_3CH ; 16.5, d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 2.9, CCH_3 ; 1.6, s, SiCH_3 ; -10.9, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 91.8, CHP. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 43.4, s.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{ClPSi}$ (308.95) Ber. C 58.31 H 11.09 Cl 11.48
Gef. C 57.27 H 10.67 Cl 11.61

[(Di-tert-butylchlorsilyl)methylen]triphenylphosphoran (3g) und [(tert-Butylchlormethylsilyl)methylen]triphenylphosphoran (3g'): Bei -30°C werden zu einer Lösung von 14.46 g **1g** (52.33 mmol)

in 150 ml THF sehr langsam 4.46 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{t-Bu})_2$ bzw. 3.60 g $\text{Me}(\text{t-Bu})\text{SiCl}_2$ (20.93 mmol, 20% Unterschub) in 25 ml THF getropft. Nach ca. 10 h Rühren bei -30°C ist die Umsetzung weitgehend abgeschlossen. Es wird von 6.22 g $(\text{Ph}_3\text{MeP})\text{Cl}$ (19.89 mmol, 76%) abgefrittet. Das Filtrat wird auf ca. 80 ml eingengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Dabei kristallisiert nicht umgesetztes Ph_3PCH_2 aus, welches abgetrennt wird. Das verbliebene Filtrat wird abermals auf ca. 50% des Volumens eingengt und langsam auf -78°C abgekühlt. So können ca. 15 mmol der gelben Feststoffe **3g** bzw. **3g'** isoliert werden, Ausb. 58%.

3g: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 7.94–7.53 und 7.23–6.95, m, C_6H_5 ; 1.05, s, CH_3 ; 0.71, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 10.4 Hz, CH. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 20.4, s.

3g': $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 7.94–7.41 und 7.16–6.83, m, C_6H_5 ; 1.23, s, CCH_3 ; 0.69, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 10.6 Hz, CH; -0.13, s, SiCH_3 . — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 21.9, s.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClPSi}$ (453.1) Ber. C 71.58 H 7.56 Cl 7.82
Gef. C 70.10 H 7.60 Cl 7.17

3,3-Di-tert-butyl-1,1-bis(dimethylamino)-1 λ^5 -phospha-3-sila-1-cyclobuten (4): Zu 1.03 g **3d** (3.17 mmol) in 10 ml Pentan werden bei 0°C 2.02 ml einer 1.57 M t-BuLi /Pentan-Lösung (3.17 mmol) pipettiert. Durch Zugabe von TMEDA in katalytischen Mengen tritt heftige Reaktion ein. Nach ca. 20 min ist die Reaktion beendet, und es wird von entstandenem LiCl abgefrittet. Das Filtrat wird etwas eingengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Unter diesen Bedingungen kristallisiert **4** analysenrein aus und wird bei -30°C abgefrittet. Ausb. 0.87 g (3.04 mmol, 96%), Schmp. 9°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.39, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.3 Hz, CH_3N ; 1.23, s, CH_3C ; 1.13, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 17.1, CH_2 ; 0.70, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 7.0, CH. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 37.1, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 3.8 Hz, CH_3N ; 29.5, s, CH_3C ; 21.8, d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 7.6, CCH_3 ; 15.0, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 86.2, CH; 8.9, d, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 61.8, CH_2 . — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 43.7, s. — $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = 3.14, d, $^2\text{J}(\text{PSi})$ = 16.6 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSi}$ (288.5) Ber. C 11.50 H 58.29
Gef. C 11.09 H 56.04

3,3-Di-tert-butyl-1,1-bis(dimethylamino)-1-phosphonia-3-sila-cyclobutan-chlorid (5): Bei Raumtemp. werden zu 0.42 g **4** (1.28 mmol) in 10 ml Diethylether 0.25 ml einer 5.2 M $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung (1.28 mmol) pipettiert. Es tritt sofort heftige Reaktion unter Bildung eines weißen Niederschlags von **5** ein. Nach ca. 15 min wird abgefrittet und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Hochvak. Ausb. 0.38 g (1.17 mmol, 91%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.50, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.0 Hz, NCH_3 ; 1.91, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.6, CH_2 ; 0.83, s, CCH_3 . — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 13.8, s.

3,3-Di-tert-butyl-1,1-diisopropyl-4,4-dimethyl-1 λ^5 -phospha-3-sila-1-cyclobuten (6): Darstellung und Isolierung analog **4**, jedoch bei 20°C Reaktionstemperatur. Ansatz: 2.10 g **3f** (5.98 mmol) in 20 ml Pentan und 3.8 ml einer 1.57 M t-BuLi /Pentan-Lösung (5.98 mmol); TMEDA in katalytischer Menge. Ausb. 1.1 g (3.50 mmol, 60%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.39–1.56, m, CH_3CH ; 1.40, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 8.6 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$; 1.32, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 1.10 und 1.07, 2 \times dd, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 13.0, $^3\text{J}(\text{HCCH})$ = 7.8, Feinaufspaltung 2.0, CH_3CH ; 0.31, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 5.0, PCH. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 36.5, s.

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-2,4-bis(triphenylphosphoranylidene)-1,3-disilacyclobutan (7): Eine gesättigte Lösung von **3g** in THF scheidet bei Raumtemp. im Verlauf mehrerer Wochen, bei höherer Temperatur auch schneller, eine blaßgelbe Festsubstanz ab, die in THF nur mehr schwach löslich ist und leicht abgetrennt werden kann. Das stark verunreinigte Produkt **7** konnte nicht vollständig gereinigt werden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.85–7.40 und 7.12–6.81, m, C_6H_5 ; 1.08, s, CH_3 . — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 19.4, s.

Röntgenstrukturanalyse von 4: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator. Kristallgröße $0.1 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$. $C_{14}H_{33}N_2SiP$, $M_r = 288.49$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.225(2)$, $b = 10.678(3)$, $c = 10.678(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.03(2)$, $\beta = 86.67(2)$, $\gamma = 103.52(2)^\circ$, $V = 908.5 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.055 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $T = -40^\circ \text{C}$. 2850 gemessene, unabhängige Reflexe, davon 2064 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ (ω -scan, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, hkl -Bereich: $+10, \pm 12, \pm 12$). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86); 30 H-Atome lokalisiert, 3 berechnet. $R = 0.056$, $R_w = 0.050$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 171 verfeinerte Parameter, $(\text{shift/error})_{\text{max}} = 0.024$ im letzten Zyklus (SHELX-76). Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, die H-Atome mit Ausnahme von H21/22 (an C2), die isotrop verfeinert wurden, konstant gehalten. Eine Verfeinerung des ylidischen H-Atoms H1 ergab einen deutlich zu kurzen C-H-Abstand, weshalb er in den abschließenden Zyklen ebenfalls konstant gehalten wurde. $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) = $+0.44/-0.43 \text{ e/\AA}^3$.

Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52233, der Autoren und des Zeitschriftenzitats abgerufen werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 98297-72-4 / 1b: 98297-71-3 / 1c: 28706-85-6 / 1d: 28706-86-7 / 1e: 14580-91-7 / 1f: 29218-76-6 / 1g: 3487-44-3 / 2b: 107098-56-6 / 2b (Phosphoran): 107098-73-7 / 2c: 107114-67-0 / 2c (Phosphoran): 107098-74-8 / 2f: 107098-57-7 / 3a: 107098-58-8 / 3b: 107098-59-9 / 3c: 107098-60-2 / 3c': 107098-61-3 / 3d: 107098-62-4 / 3e: 107098-63-5 / 3e': 107098-64-6 / 3f: 107098-65-7 / 3f': 107098-66-8 / 3g: 107098-67-9 / 3g': 107098-68-0 / 4: 107098-69-1 / 5: 107098-70-4 / 5 (Phosphoran): 107098-75-9 / 6: 107098-71-5 / 7: 107098-72-6

¹⁾ H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 62; *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 205.

²⁾ H. Gilman, R. Tomasi, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3647; N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1458; D. Seyferth, G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4156.

- ³⁾ H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **101** (1968) 595; H. Schmidbaur, W. Malisch, *ibid.* **102** (1969) 83; **103** (1970) 3007 und 3448; **104** (1971) 150.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084; H. Schmidbaur, W. Vornberger, *ibid.* **105** (1972) 3173; H. Schmidbaur, W. Wolf, *ibid.* **108** (1975) 2834, 2842 und 2851; H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf, F. H. Köhler, *ibid.* **108** (1975) 2649; H. Schmidbaur, B. Zimmer-Gasser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 603; H. Schmidbaur, M. Heimann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2696; H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 170; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, B. Zimmer-Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1637; H. Schmidbaur, A. Mörtl, *Z. Chem.* **23** (1983) 249; H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lauteschläger, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 1906.
- ⁵⁾ H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem.* **94** (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 545; A. Ricci, M. Fiorenza, A. Degl'Innocenti, G. Seconi, P. Dembach, K. Witzgall, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1068.
- ⁶⁾ A. Sekiguchi, W. Ando, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 413.
- ⁷⁾ G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.* **1** (1982) 329.
- ⁸⁾ R. Appel, G. Haubrich, *Angew. Chem.* **92** (1980) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 213; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 18.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 574; *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 395; *Chem. Ber.* **120** (1987) 39.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 352.
- ¹¹⁾ K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **312** (1970) 135; K. Issleib, M. Lischewski, A. Zschunke, *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 401.
- ¹²⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Chem. Ber.* **115** (1982) 722; M. A. Vincent, H. F. Schaeffer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3806; H. Schmidbaur, A. Schier, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2173.
- ¹³⁾ H. Schmidbaur, W. Malisch, *Chem. Ber.* **103** (1970) 97.
- ¹⁴⁾ E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4724; E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 555; B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *ibid.* **25** (1984) 4097.
- ¹⁵⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, unveröffentl. Versuche 1986.
- ¹⁶⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3501; H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybüll, *ibid.* **117** (1984) 3374; dort weitere Literatur.
- ¹⁷⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3539.
- ¹⁸⁾ R. Appel, U. Baumeister, F. Koch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2275.

[317/86]