

1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phosphorinan und Cyclopropyl-(dimethyl)methylenphosphoran: Zwei verschiedene Ylid-Typen aus einer Analogreaktion und ihre Komplexbildung¹⁾

Hubert Schmidbaur* und Hans Peter Scherm

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 28. Juli 1976

Die Reaktion von NaNH_2 mit (4-Brombutyl)- oder (3-Brompropyl)-trimethylphosphoniumbromid in siedendem THF liefert die beiden Titelverbindungen **1** bzw. **8**. Bei Raumtemperatur entstehen imid-verbrückte Doppel-Ylide **2** bzw. **10**. Der Reaktionsverlauf wird gedeutet. Mit Kupfer-, Silber- und Gold(I)-chlorid werden die dimeren Münzmetall-Komplexe der Ylide erhalten, denen im ersteren Fall (mit **1**) eine doppelt spirocyclische Struktur zukommt (**7a–c**).

1-Methyl-1-methylene-1 λ^5 -phosphorinane and Cyclopropyl(dimethyl)methylenephosphorane: Two Different Types of Ylides from an Analogous Reaction, and their Complexes¹⁾

The reaction of NaNH_2 with (4-bromobutyl)- or (3-bromopropyl)-trimethylphosphonium bromide in THF under reflux yields the two title compounds **1** and **8**, resp. At room temperature imide-bridged double ylides **2** and **10** are generated. The reaction path is interpreted. With copper, silver, and gold(I) chloride, the dimeric coinage metal complexes of these ylides are obtained. In the first case (with **1**) the complexes are assigned a double spirocyclic structure (**7a–c**).

In der reichhaltigen Palette der Phosphor-ylide finden sich nur wenige cyclische Verbindungen, und diese sind fast ausnahmslos durch Arylsubstituenten in ihrer Reaktionsfähigkeit stark eingeschränkt²⁾. Die ylidische Funktion ist in ihnen streng auf ein oder zwei Kohlenstoffatome festgelegt, während sie in alkylsubstituierten Yliden bei geeigneten Reaktionen durch Prototropie auch auf andere Zentren verschoben werden kann³⁾. Dies ist vor allem bei der Komplexbildung der Ylide mit Metallen von großer Bedeutung⁴⁾.

Um den Einfluß des Heterocyclus auf die komplexbildenden Eigenschaften eines rein alkylsubstituierten Ylids zu studieren und einen Einblick in die Natur eines solchen Ylids selbst zu erhalten, haben wir die erste der beiden Titelverbindungen nach einer bisher noch nicht bekannten Synthesevariante erstmals dargestellt und näher untersucht. Beim Versuch, nach einer Analogreaktion eine entsprechende Fünfringverbindung zu erhalten, wurde ein völlig anderer Reaktionsverlauf beobachtet.

¹⁾ Über Ylid-Komplexe von Metallen, XV; XIV. Mitteil.: H. Schmidbaur, J. Eberlein und W. Richter, Chem. Ber. 110, 677 (1977).

²⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in Organophosphorus Compounds, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg., Vol. III, S. 1 ff., Wiley-Inters., New York 1972.

³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 und 604 (1968).

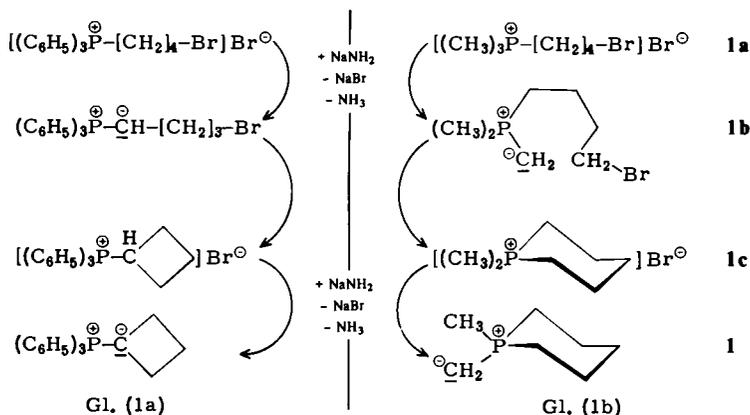
⁴⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

I. 1-Methyl-1-methylen-1λ⁵-phosphorinan (1)

1. Synthese und Eigenschaften

Die Einwirkung von Basen auf ω-Halogenalkyl-*triphenyl*-phosphonium-Salze führt in aller Regel in der Weise zur Cyclisierung und Ylidbildung, daß das Phosphoratom *nicht* Bestandteil des Ringsystems ist, wie dies das Beispiel der Gl. (1a) illustriert^{2,5)}.

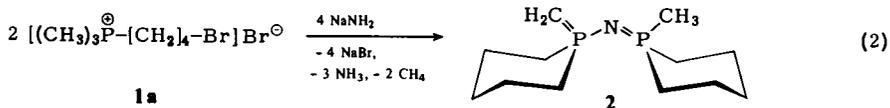
Demgegenüber wird bei der gleichen Reaktion mit (4-Brombutyl)-*trimethyl*-phosphonium-bromid (1a) in hohen Ausbeuten das 1-Methyl-1-methylen-1λ⁵-phosphorinan (1) erhalten, in dem das Oniumzentrum in das Ringsystem integriert ist (Gl. (1b)).



Offensichtlich ist der Grund für den unterschiedlichen Reaktionsablauf der, daß im primär gebildeten Ylid (1b) die Carbanionfunktion in die Seitenkette eingeführt wird, während sie beim Phenyl-Analogen am α-C-Atom der Halogenalkylkette entstehen muß. Die nachfolgende Cyclisierung und Dehydrohalogenierung führt dann zwangsläufig entweder zum Cyclobutylidentriphenylphosphoran oder nach 1b → 1c → 1 zum heterocyclischen Ylid.

Das Ausgangsmaterial (1a) kann leicht aus Trimethylphosphin und 1,4-Dibrombutan dargestellt werden, und die Ylidsynthese nach 1a → 1 verläuft als Eintopfreaktion in *siedendem Tetrahydrofuran* einfach und in brauchbaren Ausbeuten.

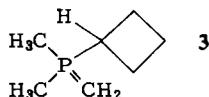
Die Ausbeute wird jedoch beeinträchtigt, wenn die Umsetzung *bei Raumtemperatur* vorgenommen wird, weil dann neben nur wenig 1 das 1-Methylen-1-(1-methyl-1λ⁵-phosphorinanylidenamino)-1λ⁵-phosphorinan (2) entsteht.



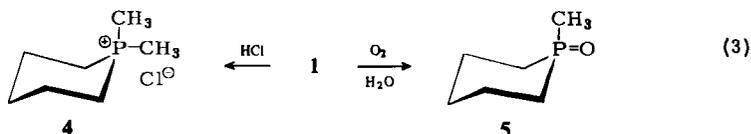
5) 5a) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957). — 5b) K. V. Scherer und R. S. Lunt, J. Org. Chem. 30, 3215 (1965). — 5c) H. J. Bestmann, H. Härtel und H. Häberlein, Liebigs Ann. Chem. 718, 33 (1968). — 5d) A. Maercker, Angew. Chem. 79, 576 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 557 (1967).

Die Entstehung dieses Ylids ist zwar noch nicht völlig geklärt, doch wurde derartige kürzlich auch bei Tetramethylphosphoniumsalzen beobachtet⁶⁾. Das neben NH_3 entwickelte CH_4 wurde gaschromatographisch hier wie dort eindeutig nachgewiesen.

Eine geringe Menge eines dem Produkt von Gl. (1a) entsprechenden Cyclobutylderivats (3) scheint auch in den Reaktionsmischungen nach Gl. (1b) enthalten zu sein, doch war eine Isolierung noch nicht möglich.



1 wird von etherischem Chlorwasserstoff in 1,1-Dimethylphosphorinanium-chlorid (4) umgewandelt. Durch vorsichtige Oxidation oder Hydrolyse entsteht das 1-Methyl-1-oxo-1 λ^5 -phosphorin (5):



Ein zu 4 analoges Bromid und das Oxid 5 wurden schon auf anderem Wege hergestellt⁷⁾.

Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ist 1 eine farblose, stabile, kristallisier- und destillierbare Flüssigkeit von hoher Reaktivität. Es gleicht darin anderen Alkyl-entrialkylphosphoranen^{3, 4)}.

2. Spektren

Die Konstitution der Verbindungen 1, 2, 4 und 5 wurde durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

Beim *Phosphorin* 1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben dem stark hochfeldverschobenen Dublett der CH_2 -Gruppe und dem CH_3 -Dublett das Multiplett der Ringprotonen. Während letzteres im $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -Experiment nur unwesentlich vereinfacht wird, ergeben δCH_2 und δCH_3 nun Singulett-Signale im Flächenverhältnis 2:3. Dieses Spektrenbild gilt jedoch nur in Abwesenheit protischer Verunreinigungen (H_2O , CH_3OH etc.). Bei Gegenwart von Spuren protonenaktiver Substanzen verschmelzen diese beiden Signale zu einem breiten Singulett, das auf den folgenden Protonenaustausch zurückgeht³⁾:



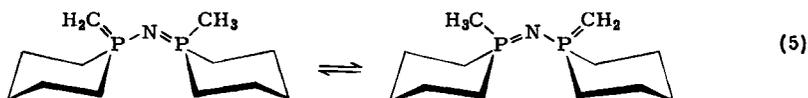
Die Ringinversionsbewegung protonenfreier Proben kann jedoch bis -50°C auf der NMR-Zeitskala offenbar nicht eingefroren werden, da keine weiteren Aufspaltungen beobachtet werden.

⁶⁾ H. Schmidbaur und H. J. Füller, *Angew. Chem.* **88**, 541 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 501 (1976).

⁷⁾ K. L. Marsi und J. E. Oberlander, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 200 (1973).

Das ¹³C-¹H-NMR-Spektrum von reinem 1 zeigt ebenfalls das Hochfelddublett des ylidischen Carbanions⁸⁾ und ein PCH₃-Dublett neben klar getrennten Signalen der jeweils *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-ständigen Ring-C-Atome. Das voll ¹H-gekoppelte Spektrum beweist die getroffene Zuordnung. — Im ³¹P-¹H-Spektrum erscheint δP mit +0.2 ppm klar in dem für ylidische Onium-Zentren typischen Bereich⁸⁾.

Das *Doppelphosphorinan* 2 besitzt in seinen ¹H- und ¹³C-Spektren entsprechend einen doppelten Satz ähnlicher Signale wie 1, doch taucht wieder nur je ein CH₂=- und CH₃-Signalmuster auf. Der schon bei 1 beobachtete Protonenaustausch ist jedoch bei 2 so stark begünstigt, daß erst ab -40°C die erwarteten Aufspaltungen sichtbar werden:

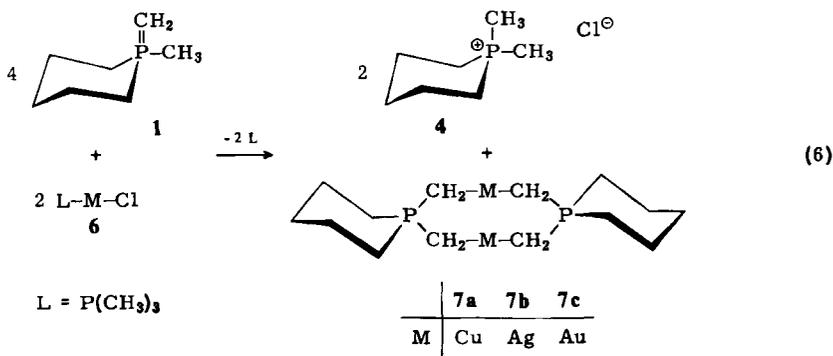


Unter diesen Bedingungen sind auch die beiden Phosphoratome getrennt zu beobachten.

Das IR-Spektrum von 2 enthält bei 1225–1180 cm⁻¹ die besonders starke und breite Absorption der P=N–P-Valenzschwingung. Alle übrigen Banden entsprechen grundsätzlich den auch bei anderen Yliden gefundenen Charakteristika⁹⁾. Die IR-Spektren von 4 und 5 sind vorbeschrieben⁷⁾.

3. Komplexverbindungen von 1

Das Phosphorinan 1 reagiert mit wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid bzw. Trimethylphosphin-silberchlorid und -gold(I)-chlorid im Lösungsmittel unter Umylidierung^{2,4)} zu Metallkomplexen und dem cyclischen Phosphoniumsalz 4, gegebenenfalls unter Freisetzung des Trimethylphosphins:



Die so außerordentlich leicht zugänglichen Münzmetallkomplexe 7a–c sind den entsprechenden Koordinationsverbindungen des Trimethyl-, des Diethyl(methyl)-,

⁸⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, Chem. Ber. 106, 1226 (1973); H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, ebenda 108, 2649 (1975).

⁹⁾ W. Sawodny, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 284 (1969).

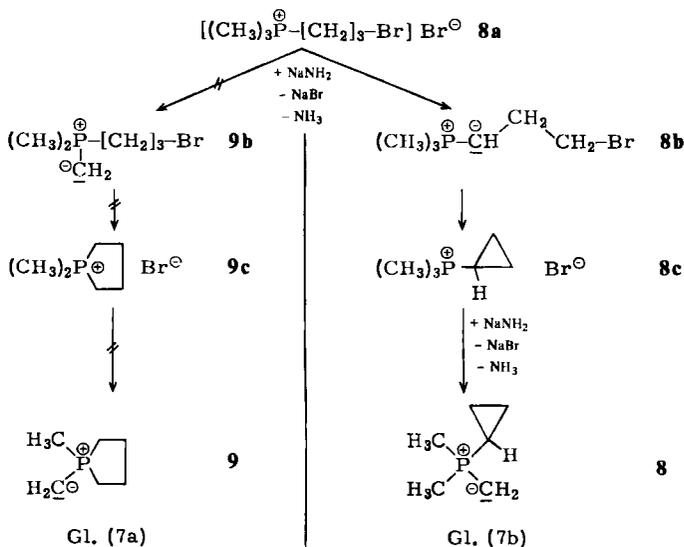
Methyl(diphenyl)- und Dimethyl(phenyl)-methylenphosphorans¹⁰⁻¹²⁾ eng verwandt und zeigen ähnliche Eigenschaften. Ihre gute Löslichkeit in organischen Solventien und ihre Flüchtigkeit erleichtern eine NMR- und massenspektroskopische Charakterisierung.

In Analogie zu den strukturanalytischen Daten dieser Homologen¹²⁻¹⁴⁾ wird für 7a-c eine doppelt spirocyclische Struktur mit parallelen linearen CH₂-M-CH₂-Elementen im zentralen Achtringsystem und zwei über die Phosphoratome angegliederten Sechsringen vorgeschlagen. Es ist bemerkenswert, daß auch diese kupfer-, silber- und goldorganischen Verbindungen über jene so unerwartet hohe thermische Stabilität verfügen, die für nicht-cyclische Ylid-Komplexe typisch ist⁴⁾.

II. Cyclopropyl(dimethyl)methylenphosphoran

1. Synthese

In Kenntnis des Reaktionsverlaufs nach Gl. (1b) lag es nahe, mit einer entsprechenden Umsetzung auch die Darstellung eines 1-Methyl-1-methylenphospholans nach Gl. (7a) zu versuchen. Bei der Umsetzung von (3-Brompropyl)trimethylphosphonium-bromid (8a) mit NaNH₂ in THF bei 65°C wurde jedoch, offenbar nach Gl. (7b), die zweite der Titelverbindungen (8) erhalten:



8 ist wie 1 aus der leicht zugänglichen Salzvorstufe (8a) in einer Eintopfreaktion in guten Ausbeuten erhältlich. Der Grund für die so unterschiedliche Reaktionsweise von 1a und 8a kann einerseits in dem bei letzterem näher an das α -C-Atom gerückten

¹⁰⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, Chem. Ber. 107, 3697 (1974).

¹¹⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975).

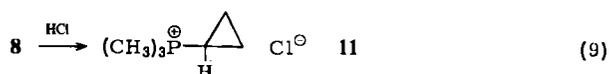
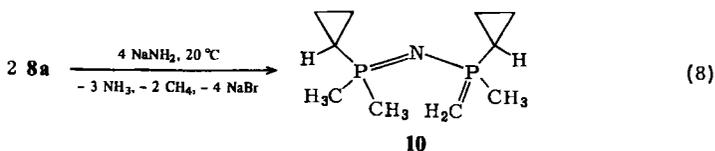
¹²⁾ H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. 109, 466 (1976).

¹³⁾ G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, J. Organomet. Chem. 72, C 23 (1974).

¹⁴⁾ H. Schmidbaur, J. R. Mandl, V. Bejenke und G. Huttner, Chem. Ber., in Vorbereitung.

elektronenziehenden Bromatom der Alkylkette gesehen werden, andererseits aber auch in der hohen Bildungsgeschwindigkeit des Dreirings, die diejenige von Vierringen und vielleicht sogar die von Fünfringen deutlich übertreffen kann. Selbst wenn nur geringe Anteile von **8b** mit **9b** im Gleichgewicht liegen, kann so die Bildung von **8** derjenigen von **9** den Rang ablaufen.

9 wurde bisher nicht beobachtet. Die Reaktion nach Gl. (7b) liefert jedoch ebenso wie jene nach Gl. (1b) geringe Mengen des Iminoderivats **10**:

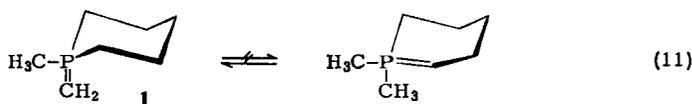
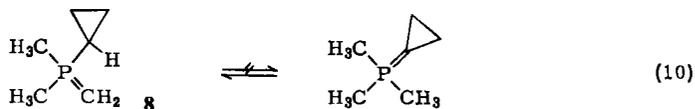


8 und **10** sind destillierbare, flüssige Verbindungen, die gegen Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich sind. Mit etherischer HCl entsteht aus **8** Cyclopropyl(trimethyl)-phosphonium-chlorid (**11**).

2. Spektren

Die Konstitution **8** wurde vor allem durch das ¹³C-NMR-Spektrum bewiesen, in dem bei Protonenkopplung die Identität aller C-Atome festgelegt werden konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum war ebenfalls in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Formel, doch ist hier das Cyclopropylmultiplett außerordentlich komplex. Die ³¹P-Resonanz bedingt das ylidische Onium-Zentrum.

Aus den Spektren geht hervor, daß in **8** die Ylidfunktion nicht auf den Cyclopropylrest, sondern auf eine der Methylgruppen verlagert wird, eine Verteilung, die beim Phenylanalogen der Gl. (1a) ausgeschlossen ist.

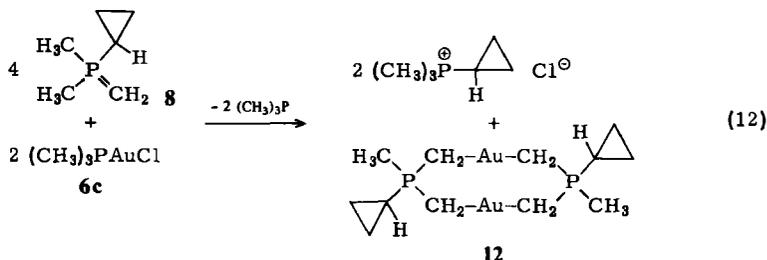


Beim Phosphorinan **1** ist entsprechend diejenige Form allein nachweisbar, deren P=C-Gruppe exocyclisch steht.

Die NMR-Spektren von **10** sind erwartungsgemäß sehr komplex, doch ist wieder das ¹³C-Spektrum voll mit der angegebenen Formel vereinbar. Das Chiralitätszentrum an einem Phosphoratom macht die Deutung problematisch, so daß die getroffenen Zuordnungen als plausibler Versuch zu werten sind.

3. Komplexbildung

Von **8** wurde nur ein Gold(I)-Komplex (**12**) synthetisiert, der nach folgender Gleichung entsteht:



Seine Charakterisierung gelang wie bei **7a–c** über NMR- und Massenspektren. Erstere zeigen an, daß nur ein Isomeres gebildet wird, vermutlich die *trans*-Verbindung.

III. Diskussion

Die Resultate dieser Arbeit¹⁵⁾ zeigen, daß bei der Darstellung von cyclischen Alkyl-(alkylen)phosphoranen aus ω -Halogenalkylphosphoniumsalzen die relative Acidität der Protonen in diesen Vorstufen und die für das Produkt möglichen Ringgrößen den Reaktionsverlauf in eine völlig verschiedene Richtung lenken können. In den Yliden wird die Ylid-Funktion immer in die am wenigsten alkylierte Seitenkette (Methyl!) dirigiert. Auch die cyclischen Ylide besitzen ausgezeichnete Ligandeneigenschaften für Übergangsmetalle, deren Beständigkeit weder durch ein gespanntes Ringsystem in der Seitenkette noch durch die Anwesenheit eines Phosphorheterocyclus nennenswert beeinflusst wird. Es bleibt jedoch zu klären, wie sich der veränderte Raumbedarf der cyclischen Strukturelemente auf die katalytischen Eigenschaften solcher Ylid-Komplexe auswirkt¹⁶⁾. Das fehlende Fünfring-Ylid **9** muß dazu auf anderem Weg synthetisiert werden.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* sowie, durch Chemikalienspenden, von der *Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack*. Für die aufwendigen ¹³C-Spektren danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

(4-Brombutyl)trimethylphosphonium-bromid (**1a**): Zu 25 ml (0.207 mol) 1,4-Dibrombutan und 150 ml Benzol werden im Eisbad 20 ml (0.184 mol) Trimethylphosphin gegeben und bei Raumtemp. 10 Tage gerührt. Dann wird das Benzol zusammen mit dem überschüssigen Dihalogenid abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose, feinkristalline Substanz. Ausb. 53.6 g (100%). Schmp. 132°C.

¹⁵⁾ Diplomarbeit H. P. Scherm, Techn. Univ. München 1976.

¹⁶⁾ *Shell Internationale Research Maatschappij N. V.*, Neth. Appl. 70, 18382 (22. Juni 1971), US-Pat. 3686159 (19. Dez. 1969) [C. A. 76, 15196m (1972)]; *Cities Research and Development Co.*, US Appl. 23. Juni (1960), US-Pat. 2998416 [C. A. 56, 587g (1962)].

$^1\text{H-NMR}$ (in CH_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2\text{Br}$ 4.12 ppm, t, 2H, $J(\text{HCCH})$ 6.4 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.75, d, 9H, $J(\text{HCP})$ 14.6; $\delta[\text{CH}_2]_3$ 3.52–2.00, m, 6H. – $^{31}\text{P-NMR}$ (s. o.): δP 22.93 ppm. – IR (Nujol): νPC_3 778 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{P}$ (292.0) Ber. C 28.79 H 5.85 Gef. C 28.64 H 5.69

1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phosphorinan (1): 16.3 g (56 mmol) **1a** werden zusammen mit 5.5 g (141 mmol) Natriumamid und 150 ml Tetrahydrofuran (THF) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden die Feststoffe abfiltriert und das THF aus der gelbbraunen Lösung bei Normaldruck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert. Wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 3.42 g (47%). Schmp. -43°C , Sdp. $86^\circ\text{C}/10$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (in Benzol, TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -0.24 ppm, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 8.2 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 0.86, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 12.5; $\delta[\text{CH}_2]_3$ 2.25–0.62, m, 10H. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -5.4 ppm, d, $J(\text{PC})$ 92.7 Hz; δCH_3 12.4, d, $J(\text{PC})$ 60.3; δC_{ortho} $+32.0$, d, $J(\text{PC})$ 50.0; δC_{meta} 23.5, d, $J(\text{PCC})$ 5.9; δC_{para} 26.7, d, $J(\text{PCCC})$ 4.4. Diese Signale erhalten bei Protonenkopplung folgende Multiplizitäten: dt, dq, dt, dt bzw. dt. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6 , H_3PO_4): δP 0.2 ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{P}$ (130.2) Ber. C 64.59 H 11.61 Gef. C 63.77 H 11.45

1,1-Dimethylphosphorinanium-chlorid (4): 0.5 g (3.8 mmol) **1** werden mit 10 ml Ether verdünnt und unter Eiskühlung und Rühren mit 6 ml 0.7 M etherischer Chlorwasserstofflösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Farblose Nadeln. Ausb. 540 mg (84%). Schmp. 360°C .

$^1\text{H-NMR}$ (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS ext.): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.50 ppm, d, $J(\text{HCP})$ 14.5 Hz; $\delta[\text{CH}_2]_3$ 2.23–0.90, m. – IR (Nujol): $\nu\text{CH}_3\text{P}$ 982 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ClP}$ (166.6) Ber. C 50.46 H 9.68 Gef. C 49.58 H 9.51

1-Methyl-1-oxo-1 λ^5 -phosphorinan (5): 0.2 g (1.5 mmol) **1** werden in einen mit Luft gefüllten Kolben pipettiert, der dann zum Feuchtigkeitsausschluß verschlossen wird. Nach 5 h wird das entstandene braune Produkt bei $60^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert: Farblose Nadeln. Ausb. 180 mg (88%). Schmp. 122°C (Lit.⁷⁾ 120 – 122°C), IR-, NMR-Vergleich.

1-Methylen-1-(1-methyl-1 λ^5 -phosphorinanylidenamino)-1 λ^5 -phosphorinan (2): Zu 12.19 g (42 mmol) **1a** und 3.90 g (100 mmol) Natriumamid werden 100 ml THF (bei der Darstellung von **1** abdestilliert) zugesetzt und bei Raumtemp. 1 Woche gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Feststoffe wird das THF bei Normaldruck abdestilliert und der verbleibende Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach wenig **1** als Vorlauf geht **2** als gelbes Öl über. Ausb. 2.23 g (22%). Sdp. $126^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, -40°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -0.05 ppm, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 8.2 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.60, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 13.2; $\delta[\text{CH}_2]_3$ 3.37–0.75, m, 20H. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (s. o., TMS rel. C-1 von Toluol): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -3.9 ppm, d, $J(\text{PC})$ 87.9 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 5.0, d, $J(\text{PC})$ 63.5; δC_{ortho} 19.4, dd, $J(\text{PC})$ 63.5, $J(\text{PNPC})$ 2.4; $\delta\text{C}'_{ortho}$ 26.0, dd, $J(\text{PC})$ 63.5, $J(\text{PNPC})$ 4.9; δC_{meta} 13.2, d, $J(\text{PCC})$ 4.9; $\delta\text{C}'_{meta}$ 15.0, d, $J(\text{PCC})$ 2.4; δC_{para} 17.1, d, $J(\text{PCCC})$ 4.9; $\delta\text{C}'_{para}$ 18.8, d, $J(\text{PCCC})$ 4.9. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (s. o., H_3PO_4): $\delta\text{P-1}$ 16.73, $\delta\text{P-2}$ 24.73, br. s. – IR (kapillar): $\nu(\text{PNP})$ 1180–1225 cm^{-1} sst, br.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NP}_2$ (245.3) Ber. C 58.76 H 10.21 Gef. C 56.93 H 10.12

Dimeres [Phosphorinanium-bis(methylido)]kupfer(I) (7a): Zur Suspension von 660 mg (6.7 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 20 ml Toluol gibt man bei 0°C 1.73 g (13.3 mmol) **1** und rührt bei Raumtemp. 15 h. Man filtriert vom mitenstehenden Phosphoniumsalz ab, wäscht letzteres gründlich mit Toluol und entfernt sodann das Lösungsmittel i. Vak. Bei der Filtration wird zur Bindung der Metallkeime, welche die weitere Zersetzung katalysieren, etwas Aluminiumfolie beigegeben. Orangebraune Kristalle. Ausb. 1.05 g (81%). Schmp. 80°C (vorher bereits Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (in Benzol, 30°C , ext. TMS): $\delta\text{CH}_2\text{Cu}$ -0.08 ppm, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 13.5 Hz; $\delta[\text{CH}_2]_5$ 1.67–0.23, m, 10H. — IR (Nujol): $\nu(\text{CCuC})$ 550 und 529 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{P}_2$ (385.4) Ber. C 43.63 H 7.32

Gef. C 43.53 H 7.26 Mol.-Masse 388, $\text{M}^+(\text{}^{65}\text{Cu})$ (MS)

Dimeres [Phosphorinanium-bis(methylido)]silber(I) (7b): Eine Suspension von 874 mg (1 mmol) Trimethylphosphinsilber(I)-chlorid¹⁷⁾ in 20 ml Toluol wird bei 0°C mit 1.04 g (8 mmol) **1** versetzt und wie bei **7a** weiterverarbeitet. Das erhaltene, klare Filtrat wird eingeeengt. Durch Abkühlen auf -70°C wird der Komplex zum Ausfallen gebracht, über Alufolie abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Durch Abziehen des Toluols aus der Mutterlauge wird das restliche Produkt gewonnen. Farblose Kristalle. Ausb. 175 mg (74%). Schmp. 105°C (vorher teilweise Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (s. bei **7a**): $\delta\text{CH}_2\text{Ag}$ 0.71 ppm, dd,¹⁸⁾ 4H, $J(\text{HCP})$ 10.9 Hz, $J(\text{HCAg})$ 10.5; $\delta[\text{CH}_2]_5$ 2.75–0.95, m, 10H. — IR (Nujol): $\nu(\text{CAgC})$ 508 und 472 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Ag}_2\text{P}_2$ (474.1) Ber. C 35.47 H 5.95

Gef. C 35.38 H 5.93 Mol.-Masse 476, $\text{M}^+(\text{}^{109}\text{Ag})$ (MS)

Dimeres [Phosphorinanium-bis(methylido)]gold(I) (7c): Zu 310 mg (1 mmol) Trimethylphosphingold(I)-chlorid in 20 ml Benzol werden 330 mg (2.5 mmol) **1** gegeben und mehrere Tage bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Produkt wird dann abfiltriert und das Phosphoniumchlorid durch mehrmaliges Waschen des Niederschlages mit Methanol abgetrennt. Zurück bleibt der Komplex **7c**, der i. Vak. getrocknet wird. Durch Abziehen des Benzols aus dem Filtrat der Reaktionslösung ist eine weitere Fraktion erhältlich. Farblose Kristalle. Ausb. 255 mg (78%). Schmp. $234-235^\circ\text{C}$ (vorher teilweise Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (in CHCl_3 , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2\text{Au}$ 0.80 ppm, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 12.0 Hz, $\delta[\text{CH}_2]_5$ 2.50–1.12, m, 10H. — IR (Nujol): $\nu(\text{CAuC})$ 549 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{P}_2$ (652.3) Ber. C 25.78 H 4.33

Gef. C 25.83 H 4.35 Mol.-Masse 652, M^+ (MS)

(3-Brompropyl)trimethylphosphonium-bromid (8a): 15 ml (0.147 mol) 1,3-Dibrompropan und 150 ml Benzol werden unter Eiskühlung mit 10 ml (0.092 mol) Trimethylphosphin versetzt und wie bei **1a** weiterverarbeitet. Farblose, pulverige Substanz. Ausb. 25.5 g (100%). Schmp. 164°C .

$^1\text{H-NMR}$ (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei 30°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2\text{Br}$ 3.85 ppm, t, 2H, $J(\text{HCCH})$ 5.7 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.25, d, 9H, $J(\text{HCP})$ 14.2; $\delta[\text{CH}_2]_2\text{P}$ 3.12–2.22, m, 4H. — IR (Nujol): νPC_3 779 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{P}$ (278.0) Ber. C 25.93 H 5.44 Gef. C 26.10 H 5.49

Cyclopropyl(dimethyl)methylenphosphoran (8): 11.35 g (41 mmol) **8a** und 3.79 g (97 mmol) Natriumamid werden, in 150 ml THF suspendiert, 15 h unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei **1**. Farblose Flüssigkeit. Ausb. 2.87 g (60%). Schmp. $1-2^\circ\text{C}$. Sdp. $86^\circ\text{C}/50\text{ Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lösungsmittel, 30°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -0.44 ppm, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 7.5 Hz; δCH_3 2.02, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 13.1; $\delta\text{C}_3\text{H}_5$ 1.79–0.72, m, 5H. — $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , 30°C , TMS rel. C_6D_6): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ -13.7 ppm, dt, $J(\text{PC})$ 100.1 Hz, $J(\text{HC})$ 149.1; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 15.73, dq, $J(\text{PC})$ 65.9, $J(\text{HC})$ 125.0; δCH 8.70, dd, $J(\text{PC})$ 65.9, $J(\text{HC})$ 158.8; δCH_2 0.14, t, $J(\text{HC})$ 164.7. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (wie ^1H , H_3PO_4): δP 11.07 ppm.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}$ (116.1) Ber. C 62.05 H 11.28 Gef. C 61.12 H 11.18

¹⁷⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber. 105, 3382 (1972).

¹⁸⁾ Vereinfachte Betrachtungsweise! In Wirklichkeit ist das Spinsystem für $(\text{H}_2)_4\text{P}_2\text{Ag}_2$ mit ^{107}Ag und ^{109}Ag sehr kompliziert. Für $\{^{31}\text{P}\}$ verbleibt immer noch das $(\text{H}_2)_4\text{Ag}_2$ -System für $^{109}\text{Ag}_2$, $^{107}\text{Ag}_2$ und $^{109}\text{Ag}\cdot^{107}\text{Ag}$.

Cyclopropyltrimethylphosphonium-chlorid (**11**): 0.5 g (4.3 mmol) **8** werden mit 10 ml Ether verdünnt und im Eisbad unter Rühren mit 10 ml 0.6 M etherischer Chlorwasserstofflösung versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **4**. Schmp. 360°C (ab 300°C Zers.).

¹H-NMR (in CHCl₃, TMS ext.): δ CH₃ 3.02 ppm, d, 9H, *J*(HCP) 15 Hz; δ C₃H₅ 2.87–1.62, m, 5H. — IR (Nujol): ν C₃H₅ 3060; ρ CH₃P 980 cm⁻¹.

C₆H₁₄ClP (152.6) Ber. C 47.22 H 9.25 Gef. C 46.42 H 9.39

Cyclopropyl[cyclopropyldimethylphosphoranylidenamino](methyl)methylenphosphoran (**10**): Zu 25.0 g (90 mmol) **8a** und 13.3 g (340 mmol) Natriumamid gibt man 150 ml THF (bei der Darstellung von **8** abdestilliert) und verfährt weiter wie bei **2**. Bei der Destillation i. Vak. geht nach einem größeren Anteil an **8** eine geringe Menge **10** über. Gelbes Öl, Ausb. 0.54 g (3%). Sdp. 100°C/0.1 Torr. — IR: ν (PNP) 1160–1250 cm⁻¹, sst, br.

Die analytische und spektroskopische Bestätigung der vorgeschlagenen Formel bedarf noch weiterer Bemühungen (Darstellung von Derivaten etc.). So sind die NMR-spektroskopischen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Spektren sind jedoch vereinbar mit der vorgeschlagenen Formel. Die komplette Auswertung erfordert erheblichen Simulationsaufwand. Die Resultate werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Dimeres [Cyclopropyl(methyl)phosphonium-bis(methylido)]gold(I) (**12**): Zur Suspension von 540 mg (1.7 mmol) Trimethylphosphinogold(I)-chlorid in 20 ml Benzol gibt man 0.5 g (3.8 mmol) **8** und verarbeitet weiter wie bei **7c**. Farblose Kristalle. Ausb. 415 mg (78%). Schmp. 212°C (vorher teilweise Zers.).

¹H-NMR (in CHCl₃, TMS ext.): δ CH₃P 2.03 ppm, d, 3H, *J*(HCP) 12.0 Hz; δ CH₂Au fällt als ABX-System unter das Multipllett von δ C₃H₅ bei 1.70–0.60, 9H. — IR (Nujol): ν (CAuC) 565 cm⁻¹.

C₁₂H₂₄Au₂P₂ (624.2) Ber. C 23.09 H 3.87

Gef. C 23.05 H 3.77 Mol.-Masse 624, M⁺ (MS)

[340/76]