

Das Tetra(cyclopropyl)phosphonium-Kation und das Tri(cyclopropyl)phosphonium-cyclopropylid

Hubert Schmidbaur* und Annette Schier¹⁾

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

Eingegangen am 19. Februar 1981

Tertiäre Phosphane sind mit Cyclopropylhalogeniden nicht quartärisierbar. Die Darstellung der drei möglichen (Cyclopropyl/Methyl)phosphoniumsalze $[(CH_3)_n(c-C_3H_5)_{4-n}P]^+ X^-$ mit $n = 1-3$ und der korrespondierenden Ylide $(CH_3)_n(c-C_3H_5)_{3-n}P=CH_2$ mit $n = 0-2$ (**1-3**) gelingt daher nur über die Cyclopropylphosphane oder über den Aufbau des Cyclopropylrests am Phosphoniumzentrum. Quartärisierung mit 1,3-Dibrompropan und nachfolgende Cyclisierung mit Basen ermöglicht so auch erstmals die Darstellung von Tri(cyclopropyl)phosphonium-cyclopropylid (**5**) aus Tri(cyclopropyl)phosphan. Mit Säuren entstehen aus **5** Tetra(cyclopropyl)phosphoniumsalze. Die Ylide **1-3** liegen alle als Methylide vor und eine Isomerisierung zum Cyclopropylid wird nicht beobachtet. Mit Methyljodid entstehen aus **2** und **3** die Ethylphosphoniumsalze. – **5** ist das einzige rein aliphatisch substituierte Cyclopropylid. Seine ungewöhnlichen NMR-Parameter zeigen ein Tautomerengleichgewicht an, bei dem die CH-Protonen einem raschen Austausch unterworfen sind. Die vier Ylide **1-3** und **5** sind farblose, bis 200°C thermisch stabile Flüssigkeiten hoher Reaktivität. Nur im Tri(cyclopropyl)phosphonium-benzylid (**4**) ist die Reaktionsfähigkeit deutlich gemindert.

The Tetra(cyclopropyl)phosphonium Cation and the Tri(cyclopropyl)phosphonium Cyclopropylide

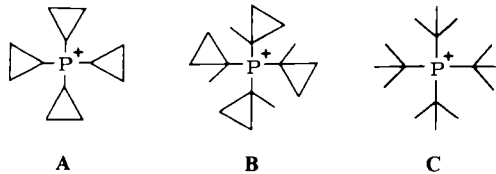
Tertiary phosphanes can not be quaternized by cyclopropyl halides. The preparation of the three possible mixed cyclopropyl/methyl phosphonium salts $[(CH_3)_n(c-C_3H_5)_{4-n}P]^+ X^-$ with $n = 1-3$ and of the corresponding ylides $(CH_3)_n(c-C_3H_5)_{3-n}P=CH_2$ with $n = 0-2$ (**1-3**) is therefore only accomplished via the cyclopropylphosphanes or through formation of the cyclopropyl ring at the phosphonium center. Quaternization of tri(cyclopropyl)phosphane with 1,3-dibromopropane followed by treatment with base thus also allows the synthesis of the tri(cyclopropyl)phosphonium cyclopropylide (**5**). With acids, **5** is converted into tetra(cyclopropyl)phosphonium salts. All three ylides **1-3** exist as methylides, and isomerization to cyclopropylides is not observed. **2** and **3** yield ethylphosphonium salts on reaction with methyl iodide. **5** is the only cyclopropylide bearing solely aliphatic substituents. Its unusual NMR parameters indicate an equilibrium in which the CH protons are involved in a rapid scrambling process among the tautomers. The ylides **1-3** and **5** are colourless liquids, thermally stable up to 200°C, and of high chemical reactivity. Reduced reactivity is encountered in the tri(cyclopropyl)phosphonium benzylide (**4**).

Die Synthese und Charakterisierung der Titelverbindungen sind aus mehreren Gründen von Interesse.

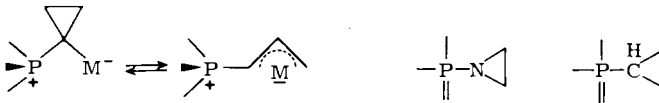
1. Phosphor-cyclopropylide sind bis auf wenige Ausnahmen bisher nicht bekannt^{2a-d)}, gleichzeitig für präparative Zwecke aber zweifellos sehr wertvoll. Es scheint darüber hinaus überraschend, daß selbst Cyclopropylphosphoniumsalze in der Literatur kaum

auftauchen. Bei Kenntnis der außerordentlich geringen Bereitschaft von funktionellen Cyclopropylverbindungen zur nucleophilen Substitution wird jedoch klar^{2d)}, daß der klassische Weg zu diesen Phosphoniumsalzen – und damit auch zu den korrespondierenden Yliden – verschlossen ist. Auch in eigenen Versuchen konnte z. B. festgestellt werden, daß Trimethylphosphan auch bei 200°C im Bombenrohr nicht mit Cyclopropylbromid quartärisiert werden kann¹⁾. Für einschlägige Synthesen müssen daher andere Verfahren gefunden werden^{2a-d)}.

2. Isopropyl- und Cyclopropylreste gehören neben dem *tert*-Butylrest zu den sterisch anspruchsvollsten Liganden. Ihre Anhäufung an einem Zentralatom muß daher zu räumlicher Überladung führen, die sich letztlich in einer Hemmung der intramolekularen Beweglichkeit und in bestimmten ausgefallenen Grundzustandsgeometrien niederschlägt. Jüngstes Beispiel für derartige Phänomene ist die *T*-Symmetrie des Tetrakis(*tert*-butyl)phosphonium-Kations (**C**)^{3,4)}. Die dort gegebenen Verhältnisse müßten sich in modifizierter Form im $[(c-C_3H_5)_4P]^+$ -Ion (**A**), vor allem aber auch im Tetrakis(1-methylcyclopropyl)phosphonium-Kation (**B**) wiederfinden lassen. Letzteres ist vermutlich über Ylidvorstufen aufzubauen. Die Reduzierung der C_3 -Symmetrie des $(CH_3)_3C$ -Restes in **C** auf die C_5 -Symmetrie der $c-C_3H_5$ - und $c-C_3H_4CH_3$ -Reste in **A** bzw. **B** muß hierbei zu Konsequenzen für das Molekülkraftfeld führen, für die noch keine theoretischen Vorhersagen existieren⁴⁾.



3. Die Koordinationschemie der Ylide zeigt zahlreiche neue Typen von metallorganischen Verbindungen, deren Struktur häufig sehr stark von der Natur der organischen Reste des Ylids mitbestimmt wird⁵⁾. Cyclopropylide wären hier besonders variationsfähig, da sie mit isomeren Allyliden im Gleichgewicht stehen können, so daß Umlagephänomene denkbar sind.

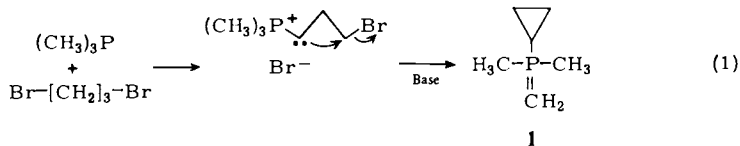


Diese Möglichkeit wurde bisher noch nicht ausgeschöpft.

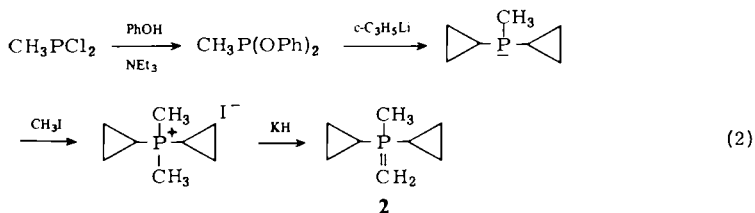
4. Aziridinyilverbindungen des fünfwertigen Phosphors sind als Pharmaka und als Pestizide von praktischer Bedeutung⁶⁾. Die enge strukturelle Beziehung zu den Cyclopropylverbindungen macht vergleichende Untersuchungen wünschenswert.

I. (Cyclopropyl/Methyl)phosphonium-methylide $(CH_3)_n(c-C_3H_5)_{3-n}P=CH_2$ und ihre Vorstufen

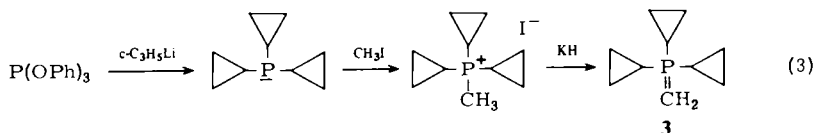
An dem in den hiesigen Laboratorien als zufälliges Nebenprodukt erhaltenen (Cyclopropyl)dimethylphosphonium-methylid (**1**) [Gl. (1)]⁷⁾ wird augenfällig, daß einfache cyclopropylsubstituierte Phosphor-ylide in reiner Form erstaunlich beständig sind.



1 kann aber, wie erwähnt, nicht aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ mit nachfolgender Dehydrohalogenierung dargestellt werden. Entsprechend hat man bei der Synthese des zweiten Glieds der Reihe der (Cyclopropyl/Methyl)phosphonium-methylide von CH_3PCl_2 auszugehen, das zunächst mit Phenol/Triethylamin in den Phosphonigsäureester übergeführt wird. Dessen Umsetzung mit Cyclopropyl-lithium liefert Di(cyclopropyl)methylphosphan, welches leicht mit CH_3I quartärisierbar ist. Das resultierende Di(cyclopropyl)dimethylphosphoniumsalz ist aus $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ *nicht* erhältlich. Abschließende Dehydrohalogenierung mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran ergibt das Ylid **2** [Gl. (2)].

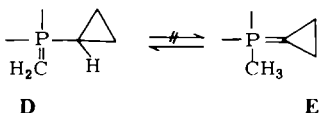


Tri(cyclopropyl)phosphonium-methylid (**3**) ist analog aus Triphenylphosphit über Tri(cyclopropyl)phosphan⁸⁾ zugänglich [Gl. (3)].



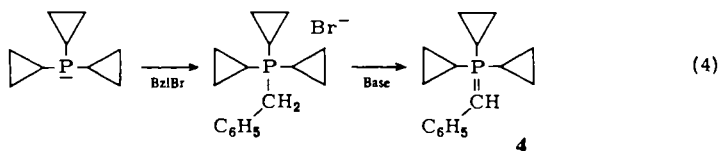
Die Ylide **1**–**3** sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, die selbst beim langdauernden Erhitzen auf 200°C im Bombenrohr noch keine thermische Zersetzung erleiden. Der Luft ausgesetzt werden sie unter heftiger Qualmbildung momentan oxidativ und hydrolytisch angegriffen. Die Handhabung ist daher nur unter Inertgas möglich. Die Eigenschaften entsprechen ganz denen des $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ⁹⁾ und seiner einfachen Homologen.

Durch Einwirkung von CH_3I auf **2** und **3** entstehen die leicht analysierbaren „Methiodide“ $[(c\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]^+ \text{I}^-$ bzw. $[(c\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{H}_5]^+ \text{I}^-$. Ebenso wie diese Derivate belegen die NMR-spektroskopischen Daten das ausschließliche Vorliegen von *Methyliden* (**D**). Es ergeben sich keine Anhaltspunkte für eine Existenz der isomeren Cyclopropylide (**E**), die durch einfache Prototropie entstehen könnten.



Dieses Ergebnis zeigt, daß Form E relativ zu Form D destabilisiert ist, so daß Cyclopropylide prinzipiell nur dann auftreten können, wenn die übrigen Substituenten am P-Atom Ylidbildung nicht oder nur schwer zulassen. Diese Bedingung ist bisher nur im *Triphenylphosphonium-cyclopropylid* erfüllt gewesen²⁾.

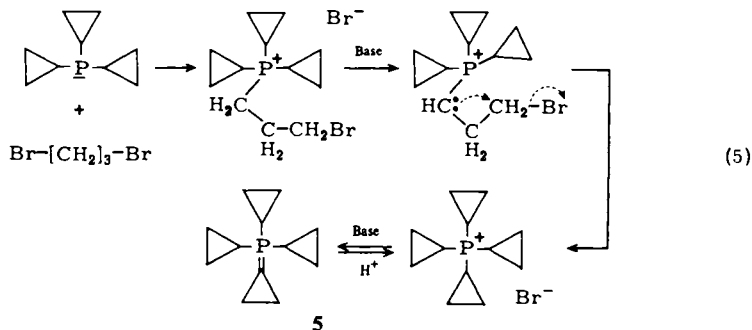
Nach Einführung der *Benzylgruppe* in $(c\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{P}$ wird bei der nachfolgenden Basenbehandlung die Ylid-Funktion natürlich erst recht in die Benzyliden-Position gedrängt (4), da der Phenylrest hier seine Carbanion-stabilisierende Wirkung entfalten kann. Die spektroskopischen Daten unterstreichen diese Vorstellung (s. u.).



II. Das Tetra(cyclopropyl)phosphonium-Kation und das korrespondierende Cyclopropylid

Die Einführung einer vierten Cyclopropylgruppe in Tri(cyclopropyl)phosphan durch Quartärisierung mit Cyclopropylhalogeniden ist auch unter drastischen Bedingungen nicht möglich. Anderslautende Angaben (mit widersprüchlichen Angaben über die Eigenschaften des Produkts)^{8b)} sind nicht reproduzierbar. Die vierte $c\text{-C}_3\text{H}_5$ -Gruppe muß daher am Phosphoratom *aufgebaut* werden (vgl. dazu bei Lit.^{2,3)}).

Tri(cyclopropyl)phosphan⁸⁾ setzt sich bei Raumtemperatur leicht und in guten Ausbeuten mit 1,3-Dibrompropan zum 3-Brompropyl-substituierten Phosphoniumsalz um, das in hoher Reinheit anfällt. Seine gute Löslichkeit in polaren Solventien erleichtert die NMR-spektroskopische Charakterisierung.



Versuche zur cyclisierenden Dehydrohalogenierung dieses Salzes *mit KH in THF* ergeben keine identifizierbaren Produkte. Bei der Behandlung *mit NaNH₂ in flüssigem Ammoniak* entsteht jedoch direkt und in reiner Form das Cyclopropylid, 5. Es ist bei 20°C als farblose Flüssigkeit isolierbar, wird aber aus Pentan bei -78°C in farblosen Kristallen erhalten. Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit ist, verglichen mit 1-3, etwas vermindert.

Das reine Ylid **5** oder auch das ungereinigte Rohprodukt ergeben bei der Umsetzung mit etherischem Chlorwasserstoff das Tetra(cyclopropyl)phosphonium-chlorid.

Ein Salz mit diesem Kation wird auch schon bei der Bildung des Cyclopropylids durchlaufen, ist dabei aber nicht faßbar.

Das so gewonnene $[(c\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{P}]^+ \text{Cl}^-$ ergab die erwarteten ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (s. u.), wogegen das angebliche Quartärisierungsprodukt von $(c\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{P}$ und $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ selbst bei -100°C nur die NMR-Signale der Komponenten zeigte^{8b)}.

III. Die NMR-Spektren der Cyclopropylide und der korrespondierenden Phosphoniumsalze

Von den Cyclopropyl-Yliden **1–4** und ihren Vorstufen wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen, deren Daten in der Tabelle aufgeführt sind. Sie dienen als Konstitutionsbeweis und bestätigen bezüglich der Größe der Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen in den allermeisten Fällen die von einfachen Homologen hergeleiteten Erwartungen⁹⁾. Dies gilt jedoch nicht für die beim

Tab.: NMR-Spektren der Cyclopropylide **1–5** und ihrer Vorstufen.

(C_3H_5) ist immer Cyclopropyl. δ -Werte in ppm, J in Hz, bei 30°C gegen die Standards TMS oder H_3PO_4 . ^{31}P - und ^{13}C -Spektren sind ^1H -entkoppelt

$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$

^1H (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3 = 1.13$, d, $^2J(\text{PH}) = 3$; C_3H_5 0.9–1.0, m. – ^{13}C (wie ^1H): $\delta\text{CH}_3 = 12.05$, d, $^1J(\text{PC}) = 12.7$; CH 8.93, d, $^1J(\text{PC}) = 4.9$; CH_2 2.9, d, und 3.9, d, mit $^2J(\text{PC}) = 11.7$ und 10.7 (die Nichtäquivalenz entsteht durch die Prochiralität relativ zum konfigurationsstarrten Phosphoratom). – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = -8.37$.

$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]\text{I}$

^1H ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta\text{CH}_3 = 1.36$, d, $^2J(\text{PH}) = 14.6$; C_3H_5 0.6–1.1, m. – ^{13}C (wie ^1H): $\delta\text{CH}_3 = 8.19$, d, $^1J(\text{PC}) = 60.5$; CH 3.70, d, $^1J(\text{PC}) = 87.9$; CH_2 6.46, d, $^2J(\text{PC}) = 4.9$. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 36.18$.

2 ^1H (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3 = 1.1$, d, $^2J(\text{PH}) = 13$; C_3H_5 0.8–1.0, m; CH_2 –1.13, d, $^2J(\text{PH}) = 9$. – ^{13}C (wie ^1H): $\delta\text{CH}_3 = 17.0$, d, $^1J(\text{PC}) = 71.3$; CH 7.5, $^1J(\text{PC}) = 81.1$; CH_2 0.65, d, $^2J(\text{PC}) = 2.0$; $=\text{CH}_2$ –22.16, d, $^1J(\text{PC}) = 113.2$. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 23.53$.

$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{I}$

^1H ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta\text{CH}_3 = 1.27$, d, $^2J(\text{PH}) = 14.0$; C_2H_5 1.5–2.0, $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$; C_3H_5 0.3–1.0, m. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 36.26$.

$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{P}$

^1H (C_6D_6): $\delta\text{CH} = 7.28$, d, $^1J(\text{PC}) = 3.9$; CH_2 3.22, d, $^2J(\text{PC}) = 10.7$. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 16.34$.

$[\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]\text{I}$

^1H ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta\text{CH}_3 = 1.33$, d, $^2J(\text{PH}) = 15$; C_3H_5 0.6–1.0, m. – ^{13}C (wie ^1H): $\delta\text{CH}_3 = 5.94$, d, $^1J(\text{PC}) = 63.5$; CH 2.99, d, $^1J(\text{PC}) = 89.8$; CH_2 6.01, d, $^2J(\text{PC}) = 4.9$. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 41.30$.

3 ^1H (C_6D_6): $\delta = \text{CH}_2 = -1.27$, d, $^2J(\text{PH}) = 10$; C_3H_5 0.5–1.0, m. – ^{13}C (wie ^1H): $\delta = \text{CH}_2 = -26.74$, d, $^1J(\text{PC}) = 112.3$; CH 6.20, d, $^1J(\text{PC}) = 86.2$; CH_2 0.88, d, $^2J(\text{PC}) = 2.9$. – ^{31}P (wie ^1H): $\delta\text{P} = 34.35$. ^{13}C (C_6D_6 , ^1H -gekoppelt): $^1J(\text{CH})$ in $=\text{CH}_2 = 152.3$, in CH 159.2 und in CH_2 164.1.

Tab. (Fortsetzung)

 $[C_2H_5P(C_3H_5)_3]I$

1H (CF_3CO_2H): $\delta C_2H_5 = 1.50 - 2.16$, A_3B_2X ; C_3H_5 1.0 - 1.5, m. -
 ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 42.80$.

 $[C_6H_5CH_2P(C_3H_5)_3]Br$

1H (CF_3CO_2H): $\delta CH_2P = 3.25$, d, $^2J(PH) = 15$; C_3H_5 0.6 - 1.1, m;
 C_6H_5 7.1, m. - ^{13}C (wie 1H): $\delta CH_2P = 33.46$, d, $^1J(PC) = 54.7$; CH - 0.36, d,
 $^1J(PC) = 88.9$; CH_2 6.27, d, $^2J(PC) = 4.9$; C-1 130.4, d, $^2J(PC) = 8.8$;
 C-2 - C-4 130.14 - 133.59, überlagert. - ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 39.61$.

4 1H (C_6D_6): $\delta = CH = 1.28$, d, $^2J(PH) = 20$; C_3H_5 0.33 - 0.67, m; C_6H_5 6.3 - 6.8,
 m. - ^{13}C (wie 1H): $\delta = CH = 18.71$, d, $^1J(PC) = 132.8$; CH 5.04, d, $^1J(PC) =$
 88.9; CH_2 3.25, d, $^2J(PC) = 3.9$; C-1 verdeckt; C-2/6 121.27, d,
 $^2J(PC) = 12.7$; C-3/5 128.58, s; C-4 114.6, s. - ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 19.51$.

 $[(C_3H_5)_3P(CH_2)_3Br]Br$

1H (CF_3CO_2H): $\delta CH_2Br = 3.06 - 3.40$, t (br); $(CH_2)_2P$ 1.75 - 2.28, m;
 C_3H_5 0.33 - 1.05, m. - ^{13}C (wie 1H): $\delta CH_2Br = 35.89$, d, $^3J(PC) = 18.6$;
 CH_2-2 28.26, d, $^2J(PC) = 1.9$; CH_2P 24.17, d, $^1J(PC) = 58.6$; CH 0.07, d,
 $^1J(PC) = 87.9$; CH_2 6.33, d, $^2J(PC) = 4.9$. - ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 42.21$.

5 1H (C_6D_6): $\delta C_3H_5 = 0.33 - 1.00$, m; $(CH_2)_2C = P$ vom Multipllett verdeckt. - ^{13}C
 (wie 1H): $\delta C = P = -19.44$, d, $^1J(PC) = 18.3$; $H_2CC = 5.31$, d,
 $^2J(PC) = 10.9$; CH 3.98, d, $^1J(PC) = 83.0$; $CH_2C - 1.93$, d, $^2J(PC) = 4.3$. -
 ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 20.86$. - H^+ -Austauschkatalysiert: $^{13}C(C_6D_6)$: $\delta CP = -0.53$,
 d, $^1J(PC) = 58.6$; CH_2 2.74, d, $^2J(PC) = 5.5$; 1H -gekoppelt:
 $^1J(PC) = 162.9$ (CH_2). 1H (C_6D_6): $\delta CH = 0.60$, s; CH_2 0.80, d, $^3J(PH) = 14.0$.

 $[(C_3H_5)_4P]Cl$

1H (CF_3CO_2H): $\delta C_3H_5 = 0.33 - 1.00$, m. - ^{13}C (wie 1H): $\delta CH = 0.56$, d,
 $^1J(PC) = 89.8$; CH_2 5.78, s, br. - ^{31}P (wie 1H): $\delta P = 44.05$.

Cyclopropylid **5** erhaltenen Ergebnisse, die zu den Werten des bisher einzigen Vorläufers, des $(C_6H_5)_3P=C(CH_2)_2$, in krassem Widerspruch stehen¹⁰⁾. Überdies zeigt **5** in besonders eindrucksvoller Weise wieder⁹⁾ sehr leicht verlaufende Protonenaustauschprozesse, die über die dadurch entstehende Spektrenvereinfachung den Zugang zu zusätzlichen Daten erlauben.

Bei sorgfältigem Ausschluß protischer Katalysatoren (am besten durch Zusatz einer geringen Menge eines Metallhydrids) zeigt **5** in benzolischer Lösung bei 20°C eine ^{31}P -Singulettresonanz bei $\delta = 20.86$ und ein 1H -Multipllett großer Komplexität, aber auch ein vorzüglich aufgelöstes ^{13}C -Spektrum, aus dem alle relevanten Daten direkt nach erster Ordnung zu entnehmen sind (Abb. 1a). Danach erscheint das Signal des Ylid-C-Atoms bei $\delta = -19.44$ mit der Kopplung $^1J(P=C) = 18.3$ Hz. Für $(C_6H_5)_3P=C(CH_2)_2$ wurden demgegenüber $\delta = 4.3$ und $^1J(P=C) = 132.8$ angegeben¹⁰⁾. Eine Überprüfung ergab jedoch, daß beide Angaben falsch sind, so daß auch die daraus explizit hergeleiteten Vorstellungen über Struktur und Bindung gegenstandslos sind und der experimentellen Grundlage entbehren. Über diese Aspekte wird in einer getrennten Arbeit berichtet werden¹¹⁾. Der genannte Wert von $^1J(P=C) = 18.3$ Hz für **5** ist die kleinste je gemessene Kopplungskonstante für eine Ylidbindung und bedarf zur bindungstheoretischen Schlußfolgerung einer sorgfältigen Analyse.

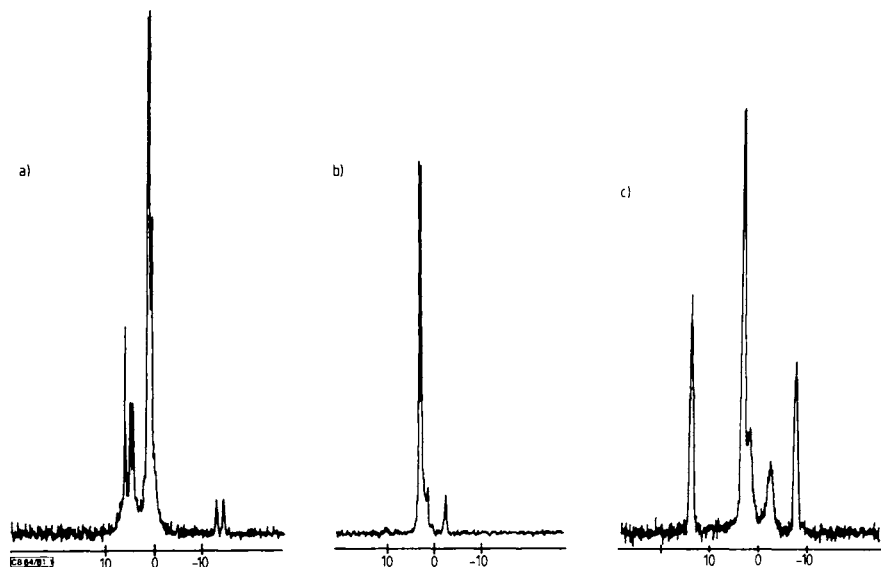
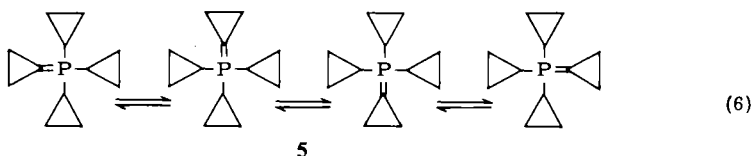


Abb.: ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{c-C}_3\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$ (**5**) in C_6D_6 .

- a) ^1H -entkoppelt, ohne Protonenkatalyse nach Gl. (6); b) ^1H -entkoppelt, mit Protonenkatalyse;
c) ^1H -gekoppelt, mit Protonenkatalyse (bei 30°C)

Bei Gegenwart protischer Katalysatoren wird δP nur wenig verändert ($\delta\text{P} = 21.6$), das ^1H -Spektrum aber ist auf ein Dublett ($^3J(\text{PH}) = 14.0$ Hz) und ein Singulett reduziert, die leicht den CH_2 - und CH -Gruppen zugeordnet werden können. Der Austauschprozeß äquilibriert nämlich nicht nur Cyclopropyl- und Cyclopropylidgruppen, sondern macht auch *cis*- und *trans*-Wasserstoffe der C_3H_5 -Gruppen ununterscheidbar. Die ^{31}P -Kopplung zu den CH -Gruppen entfällt⁹⁾ ($\delta\text{CH}_2 = 0.80$, $\delta\text{CH} = 0.60$).

Im ^{13}C -Spektrum werden entsprechend nur zwei Dubletts registriert (Abb. 1b), bei Zulassung der ^1H -Kopplung (Abb. 1c) ein Dublett und ein Dublett von Triplets ($^1J(\text{CH}) = 162.9$ Hz), was auf der Basis der Austauschvorgänge nach Gl. (6) unmittelbar verständlich wird.



Die Überprüfung der Daten über $J(\text{AB}) = mJ(\text{AB}) \pm nJ'(\text{AB})$ bestätigt die Richtigkeit dieser Vorstellung unter der Voraussetzung, daß $^1J(\text{P}-\text{C})$ und $^1J(\text{P}=\text{C})$ in **5** verschiedene Vorzeichen besitzen, $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{C})$ und $^2J(\text{P}=\text{C}-\text{C})$ dagegen gleiche Vorzeichen: Ber. 57.7, gef. 58.6 bzw. ber. 5.9, gef. 5.5.

Die NMR-Parameter des Tetra(cyclopropyl)phosphonium-Kations (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$) entsprechen denen der C_3H_5 -Reste in **5**, was einen fast übereinstimmenden Bindungszu-

stand bedeutet. δ P liegt aber erwartungsgemäß mit +44.05 im Bereich von Oniumsalzen. Frühere Literaturangaben treffen nicht zu^{8b)}.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise gefördert von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der Fa. *Hoechst AG*.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte: Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. NMR: Jeol C-60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90. IR: Perkin-Elmer 577. Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts ausgeführt. Wir danken Herrn *M. Barth* und Fräulein *U. Graf* für die sorgfältigen und zuverlässigen Bestimmungen.

Über Darstellung und spektroskopische Daten von **1** siehe Lit.⁷⁾.

Di(cyclopropyl)methylphosphan: Zu 200 ml einer 0.2 N Lösung von $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Li}$ (Gehaltsbestimmung durch Titration) in Diethylether (40 mmol) werden unter Rühren und Eiskühlung 4.42 g $\text{H}_3\text{CP}(\text{OPh})_2^{12)}$ (19 mmol) in 25 ml Ether gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Zur hydrolytischen Aufarbeitung sind anschließend 50 ml 2.5 N NaOH zuzugeben. Der sich bildende Niederschlag löst sich nach Addition von 100 ml Wasser (sauerstofffrei) vollständig auf. Nach kurzzeitigem Rühren wird die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit kleinen Portionen Ether gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. und Destillation des Rückstands wird analysenreines Produkt erhalten. Ausb. 1.36 g (56%), Sdp. 62–64°C/30 Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{P}$ (128.2) Ber. C 65.61 H 10.22 Gef. C 65.79 H 10.19

Di(cyclopropyl)dimethylphosphonium-iodid: Zu 1.22 g des Phosphans (s. o.) (9.5 mmol) werden unter Rühren und Eiskühlung 1.7 g (0.75 ml, 12.0 mmol) CH_3I gegeben. Der spontan gebildete Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 2.30 g (90%), Schmp. 289°C (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{IP}$ (270.1) Ber. C 35.58 H 5.07 Gef. C 35.1 H 5.6

Di(cyclopropyl)methylmethylenphosphoran (2): Eine Suspension von 1.46 g der Salzvorstufe (5.4 mmol) in 25 ml THF wird unter Eiskühlung und magnetischem Rühren mit 0.32 g KH (8.0 mmol) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird von den unlöslichen Salzen abgefrittet, das Solvens bei Raumtemp. abgezogen, der Rückstand mit Pentan versetzt und gefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **2** in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die durch Umkondensation gereinigt wird. Ausb. 0.36 g (47%).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{P}$ (142.2) Analyse über das Methiodid:

Di(cyclopropyl)ethylmethylphosphonium-iodid: 0.20 g **2** (1.4 mmol) werden unter Rühren und Eiskühlung mit 0.28 g (0.13 ml, 2.0 mmol) CH_3I versetzt. Der sich spontan in exothermer Reaktion bildende Niederschlag wird abgefrittet, zur Entfernung von nicht umgesetztem CH_3I mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 0.37 g (93%), Schmp. 307°C (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{IP}$ (284.1) Ber. C 38.05 H 6.39 Gef. C 37.02 H 6.17

Tri(cyclopropyl)methylphosphonium-iodid: 2.0 g ($c\text{-C}_3\text{H}_5$)₃P⁸⁾ (13 mmol) werden unter Eiskühlung und magnetischem Rühren mit 2.26 g (1 ml, 16.0 mmol) CH_3I versetzt. Das Phos-

phoniumsalz fällt augenblicklich in exothermer Reaktion aus, wird abgefrittet, zur Beseitigung des nicht umgesetzten CH_3I mehrmals mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 3.35 g (87%), Schmp. 273 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{IP}$ (296.1) Ber. C 40.56 H 6.13 Gef. C 40.39 H 6.08

Tri(cyclopropyl)methylenphosphoran (3): Zu einer Suspension von 1.6 g der Salzvorstufe (5.4 mmol) in 20 ml THF werden bei 0 °C und unter Rühren mittels einer Feststoffbirne 0.3 g KH (7.5 mmol) gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wird von den unlöslichen Salzen abgefrittet, das Solvens bei Raumtemp. abgezogen, der Rückstand in Pentan suspendiert und gefrittet. Nach Entfernen des Pentans bleibt 3 in Form einer farblosen Flüssigkeit zurück. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Umkondensation. Ausb. 0.82 g (90%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{P}$ (168.2) Analyse über das Methiodid:

Tri(cyclopropyl)ethylphosphonium-iodid: Zu 0.5 g 3 (3.0 mmol) werden unter Rühren und Eiskühlung 0.7 g (0.3 ml, 5.0 mmol) CH_3I gegeben. Der spontan gebildete farblose Niederschlag wird abgefrittet, mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 0.76 g (82%), Schmp. 300 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{IP}$ (310.2) Ber. C 42.60 H 6.50 Gef. C 42.31 H 6.71

Benzyltri(cyclopropyl)phosphonium-bromid: Zu 1.2 g ($\text{c-C}_3\text{H}_5$)₃P⁸⁾ (7.8 mmol) werden unter Eiskühlung und magnetischem Rühren 1.4 g (1 ml, 8.4 mmol) Benzylbromid gegeben. Der augenblicklich ausfallende Niederschlag wird abgefrittet, zur Entfernung des nicht umgesetzten Benzylbromids mehrmals mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 2.4 g (95%). Schmp. 186 °C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrP}$ (325.2) Ber. C 59.09 H 6.82 Gef. C 59.70 H 6.82

Benzylidetri(cyclopropyl)phosphoran (4): 2.0 g der Salzvorstufe (6.1 mmol) werden in 25 ml THF suspendiert und unter Kühlung und magnetischem Rühren mit 0.3 g KH (7.5 mmol) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird von den unlöslichen Salzen abgefrittet und das Solvens bei Raumtemp. entfernt. Es bleibt ein gelber Feststoff zurück, der aus Toluol/Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 0.70 g (47%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{P}$ (244.3) Ber. C 78.66 H 8.66 Gef. C 76.92 H 8.45

(3-Brompropyl)tri(cyclopropyl)phosphonium-bromid: Zu 2.0 g Tri(cyclopropyl)phosphan⁸⁾ (12.9 mmol) werden bei Raumtemp. und unter Rühren 3.4 g (1.86 ml, 15.7 mmol) 1,3-Dibrompropan addiert. Der im Laufe von 12 h ausgefallene Niederschlag wird abgefrittet, mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. 3.2 g (69%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{P}$ (356.1) Ber. C 40.48 H 5.94 Gef. C 41.21 H 6.06

Tri(cyclopropyl)(cyclopropyliden)phosphoran (5): Zu 3.0 g der Salzvorstufe (8.4 mmol) in flüssigem Ammoniak werden unter Rühren und Kühlung auf -40 °C 0.82 g NaNH_2 (21 mmol) addiert. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wird das Solvens bei -30 °C verdampft, der Rückstand in Pentan suspendiert und bei tiefen Temperaturen gefrittet. Nach Entfernen des Pentans bleibt reines 5 zurück. Ausb. 0.9 g (54%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{P}$ (194.3) Analyse über das HCl-Addukt:

Tetra(cyclopropyl)phosphonium-chlorid: Das Ylid 5 wird in 5 ml Toluol gelöst und bei -30 °C mit überschüssiger 1.9 N HCl-Lösung in Ether versetzt. Der sich spontan bildende Niederschlag wird abgefrittet, mehrfach mit Ether gewaschen und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Ausb. quantitativ. Das Salz kristallisiert aus Methanol/Essigester.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ClP}$ (230.7) Ber. C 62.47 H 8.74 Gef. C 61.21 H 8.52

- ¹⁾ Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1980.
- ²⁾ ^{2a)} H. Hartung, *Angew. Chem.* **77**, 728 (1965), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 704 (1965); H. J. Bestmann, H. Hartung und I. Pils, *Angew. Chem.* **77**, 1011 (1965), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 957 (1965); H. J. Bestmann und T. Denzel, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3591. – ^{2b)} K. Sisido und K. Utimon, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3267. – ^{2c)} E. E. Schweizer und J. G. Thompson, *Chem. Commun.* **1966**, 666. – ^{2d)} D. T. Longone und R. R. Doyle, *Chem. Commun.* **1967**, 300.
- ³⁾ H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 1612 (1980).
- ⁴⁾ L. D. Iroff und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2121 (1978); R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1057 (1980), und **50**, 19 (1978); *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- ⁶⁾ K. H. Büchel, *Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977; H. J. Honorst, A. Ziemann und N. Brock, *Arzneim.-Forsch.* **16**, 1529 (1966); *Naturwiss. Rundsch.* **22**, 315 (1969).
- ⁷⁾ H. Schmidbaur und H. P. Scherm, *Chem. Ber.* **110**, 1576 (1977).
- ⁸⁾ ^{8a)} W. B. Denney und F. J. Gross, *J. Org. Chem.* **32**, 2445 (1967). – ^{8b)} A. H. Cowley und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2915 (1969).
- ⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- ¹⁰⁾ T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6249 (1976).
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrle und U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ¹²⁾ F. W. Hoffmann und T. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1150 (1958).

[64/81]