

## Triphenylphosphonium-cyclopropylid: Röntgenbeugungs-analyse eines pyramidalen Carbanions

Hubert Schmidbaur\*, Annette Schier, Beatrix Milewski-Mahrla und Ulrich Schubert

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

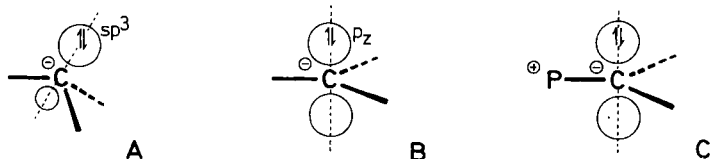
Eingegangen am 9. Juni 1981

Die bisher nicht isolierte salzfreie Titelverbindung **1** wurde aus (3-Brompropyl)triphenylphosphonium-bromid und Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in kristalliner Form rein dargestellt. Die von früheren Literaturangaben stark abweichenden NMR-Daten dieses Präparats machen eine pyramidale Carbanion-Geometrie wahrscheinlich, lassen bei Raumtemperatur aber einen raschen Inversionsvorgang erkennen. Die Röntgenbeugungsanalyse bestätigte für den festen Zustand, daß in **1** erstmals die genannte ungewöhnliche Geometrie der Ylid-Funktion vorliegt. Das annähernd tetraedrisch konfigurierte Phosphonium-Zentrum ist mit einem Anstellwinkel von  $58^{\circ}$  gegen die Flächennormale an den dreigliedrigen Ring gebunden, der seinerseits als fast reguläres gleichseitiges Dreieck zu beschreiben ist. Die Ylid-Bindung besitzt mit einem P–C-Abstand von 169.6 (6) pm trotzdem noch erheblichen Mehrfachbindungscharakter.

### Triphenylphosphonium Cyclopropylide: X-Ray Diffraction Analysis of a Pyramidal Carbanion

Crystalline, salt-free samples of the title compound **1**, previously not isolated in a pure state, were prepared from (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide and potassium hydride in tetrahydrofuran at  $-20^{\circ}\text{C}$ . The NMR data of this material differ strongly from those reported in the literature and are indicative of a pyramidal carbanion geometry in solution. Spectra at ambient temperature show a rapid carbanion inversion, however. An X-ray diffraction analysis confirms the unusual pyramidal geometry of the cyclopropylide carbanion in the crystalline solid. The phosphonium center with its approximately tetrahedral array of substituents is attached to the nearly regular triangle of the cyclopropylide ring in such a way, that an angle of  $58^{\circ}$  is formed between the ylidic "P=C" bond and the triangular plane. Yet, the ylidic "P=C" bond length of 169.6 (6) pm suggests significant multiple bond character.

Die Struktur von Carbanionen ist trotz jahrzehntelanger Bemühungen bis heute nicht endgültig geklärt<sup>1a-c)</sup>. Sowohl ammoniakalogue pyramidale Konstitutionen **A** als auch planare Geometrien **B** werden diskutiert.

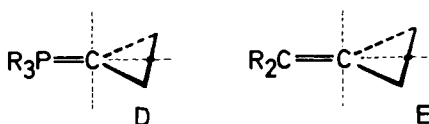


Metallorganische Verbindungen auch stark elektropositiver Metalle weisen in allen Aggregatzuständen – Gas, Lösung, Schmelze, Kristalle – fast unausweichlich direkte Bindungsbeziehungen zwischen Metallkation und Carbanionzentrum auf, so daß die Struktur des ungestörten Carbanions mit herkömmlichen Methoden nicht bestimmbar ist. Häufig liegen sogar sehr komplizierte Oligomeren vor, die die Verhältnisse noch verwickelter gestalten<sup>2a-f</sup>.

Aus einer Reihe sorgfältiger kinetischer und stereochemischer Untersuchungen über Substitutions- und Additionsreaktionen ging jedoch hervor, daß in spannungsfreien Systemen die carbanionischen Übergangszustände zwar pyramidale Geometrie aufweisen, deren Inversion aber nur geringer Aktivierungsenergien bedarf. Dadurch kommt es im Regelfall bei derartigen Prozessen zur Racemisierung der optisch aktiven Substrate<sup>3,4</sup>. Lediglich bei Cyclopropylverbindungen scheinen die Inversionsbarrieren von Carbanionen so stark anzusteigen, daß die Racemisierung deutlich zurücktritt<sup>3</sup>. Dieser Befund deckt sich im übrigen mit den Beobachtungen, daß Aziridine verglichen mit einfachen Aminen für Inversionen am Stickstoff unverhältnismäßig hohe Energiebarrieren aufweisen<sup>5a-d</sup>.

Ylidische Carbanionen besitzen demgegenüber nach bisherigen Strukturuntersuchungen ausnahmslos trigonal-planare Geometrie (C)<sup>6a-g</sup>. Die Doppelbindungsformulierung der Ylen-Schreibweise suggeriert natürlich auch diese Geometrie, da in ihr die  $\pi$ -Wechselwirkung ein Optimum erreichen sollte<sup>7a-f</sup>.

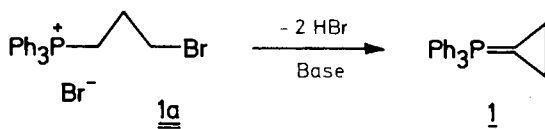
Die Befunde über die relative Konfigurationsstabilität der pyramidalen Cyclopropylid-Carbanionen ließen nun erwarten, daß auch bei Onium-cyclopropylen noch am ehesten der bisher nicht beobachtete Extremfall eines nicht-ebenen ylidischen Carbanions verwirklicht sein könnte. Überraschenderweise wurde aber bei theoretischen Berechnungen eine derartige Ylid-Geometrie überhaupt nicht berücksichtigt, und allen Betrachtungen über Struktur- und Bindungsverhältnisse in der Literatur liegt die planare Ylidstruktur zugrunde<sup>7a</sup>. Für letztere werden sogar am Beispiel des Phosphonium-cyclopropylids **D** detaillierte Vorhersagen gemacht<sup>7a</sup>. Für diese Überlegungen spielte es sicher eine Rolle, daß auch Methylencyclopropane **E** ausnahmslos planare Kohlenstoffgerüste besitzen<sup>8</sup>, woraus wieder die Forderung einer planaren Onium-cyclopropylid-Geometrie nahegelegt zu sein schien<sup>7a</sup>.



### Synthese und Eigenschaften von Triphenylphosphonium-cyclopropylid (**1**)

Bis vor kurzem war **1** das einzige bekannte Phosphonium-cyclopropylid<sup>9a-d</sup>. Es wurde zwar nie isoliert und war auch nicht durch analytische Daten belegt, doch war seine Existenz als Zwischenstufe bei Olefinierungsreaktionen nach *Wittig* durch Identifizierung der resultierenden Alkene mit ringständiger Doppelbindung (Methylencyclopropane!) sichergestellt<sup>9a</sup>. Einige vor wenigen Jahren nachgetragene<sup>10</sup> NMR-Daten für **1** erregten kürzlich unser Aufsehen, als die detaillierte NMR-Studie des ersten ausschließlich aliphatisch substituierten Cyclopropylids drastisch abweichende Parameter ergab<sup>11</sup>. Diese Diskrepanzen und die erwähnten strukturellen Fragestellungen veranlaßten uns nun zur Reindarstellung von **1** und zum Studium seiner Eigenschaften.

Die Darstellung von **1** gelingt über den in der Literatur vorgezeichneten Weg der cyclisierenden Dehydrohalogenierung von (3-Brompropyl)triphenylphosphonium-bromid (**1a**) mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran bei  $-20^{\circ}\text{C}$ .



Das Produkt entsteht unter tiefer Orangefärbung der Lösung und Wasserstoffentwicklung. Es kristallisiert in orangegelben Nadeln. Seine Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit ist, verglichen mit dem aliphatisch substituierten Homologen<sup>11)</sup>, stark vermindert. So tritt bei Zutritt feuchter Luft erst nach Ablauf einiger Minuten Entfärbung unter Bildung von Cyclopropyldiphenylphosphanoxid ein. Die Kristalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen, ab  $103^{\circ}\text{C}$ . Ihre gute Löslichkeit in aprotischen Solventien wie Benzol und Toluol erleichtert die spektroskopischen Untersuchungen.

### NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur und innermolekulare Beweglichkeit des Cyclopropylids **1**

Die Raumtemperatur- $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind dort die Werte des Tricyclopropylphosphonium-cyclopropylids (**2**)<sup>11)</sup> sowie des Triphenylphosphonium-isopropylids (**3**)<sup>10)</sup> mit aufgenommen. Für **1** sind auch die Literatur-Werte<sup>10)</sup> angegeben.

Tab. 1. NMR-Daten<sup>a)</sup> des Cyclopropylids **1** und zweier Vergleichsverbindungen

	( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>3</sub> P=C		( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>3</sub> P=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( $\text{c-C}_3\text{H}_5$ ) <sub>3</sub> P=C
	<b>1</b>	Lit. <sup>10)</sup>	<b>3</b>	<b>2</b>
	Diese Arbeit		Lit. <sup>10)</sup>	Lit. <sup>11)</sup>
$^1\text{H}$				
$\delta\text{CH}_2^{(3)}$	0.80, d, 4H	—	1.54, d, 6H <sup>b)</sup>	verdeckt
$^3J(\text{PH})$	27	—	16	—
$\delta\text{C}_6\text{H}_5$	6.35–7.53, m, 15H	—	6.2–7.5, m, 15H	—
$^{13}\text{C}$				
$\delta\text{P}=\text{C}$	0.13, d,	4.3	9.0	–19.4, d
$^1J(\text{P}=\text{C})$	3.9	132.8	121.5	18.3
$\delta\text{CH}_2$	7.73, d	7.7	20.8, d	5.3, d
$^2J(\text{PC})$	7.8	—	13.4	10.9
$\delta\text{C-1}$	130.9, d	—	133.6	—
$^1J(\text{PC})$	83	—	81.2	—
$\delta\text{C-2}$	132.9, d	132.8	133.8	—
$^2J(\text{PC})$	7.8	9.6	8.5	—
$\delta\text{C-3}$	128.4, d	128.8	128.3	—
$^3J(\text{PC})$	10.7	11.5	11.6	—
$\delta\text{C-4}$	130.8, d	130.8	130.6	—
$^4J(\text{PC})$	2.9	2.7	2.4	—
$^{31}\text{P}$				
$\delta\text{P}$	15.6, s	16.7	9.8	20.8

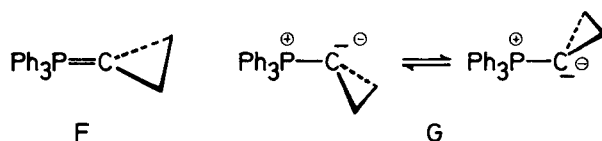
a) Alle Werte in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta$  in ppm rel. TMS bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $J$  in Hz; negatives  $\delta$  für höhere Feldstärken, bezogen auf den Standard. — b) Eigene Messung.

Besondere Bedeutung kommt den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu, wo erstens extreme Diskrepanzen zwischen den Literaturangaben und den eigenen Messungen für **1** festgestellt werden und zweitens große Unterschiede zwischen **1** und dem offenkettigen Isopropylid **3** erkennbar sind. Während z. B.  $^1J(\text{P}=\text{C})$  für **3** den für Phosphor-Ylide typischen Wert von 121 Hz besitzt, beträgt der Wert für **1** nur 3.9 Hz. Der scheinbar ebenfalls im typischen Ylidbereich liegende Literaturwert<sup>10)</sup>  $^1J(\text{P}=\text{C}) = 132.8$  Hz für **1** ist im Augenblick nicht erklärbar. Das zweite bisher vermessene Phosphonium-cyclopropylid **2** hat wie **1** eine nur sehr kleine Ylid-Kopplung  $^1J(\text{P}=\text{C}) = 18.3$  Hz. Alle übrigen  $^{13}\text{C}$ -Parameter zeigen zwar Schwankungen in Abhängigkeit von den Substituenten, doch sind diese innerhalb der zu erwartenden Grenzen.

$^1J(\text{P}=\text{C}) = 3.9$  Hz für **1** zeigt für dieses Ylid zweifellos besondere Bindungsverhältnisse an, da gegenüber dem Regelfall eine Abweichung um den Faktor 30 zu konstatieren ist! (In  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  ist  $^1J(\text{P}=\text{C}) = 90$  Hz<sup>12)</sup>). Zur Deutung dieses Phänomens drängt sich u. a. die Annahme einer pyramidalen Carbanion-Geometrie auf, und in der Tat wurde schon aus dem früheren Wert von 132.8 Hz in diese Richtung spekuliert<sup>10)</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** gibt allerdings bei  $30^\circ\text{C}$  mit einem einzigen Dublett für die vier in Lösung offenbar äquivalenten Protonen des dreigliedrigen Rings keinen Anhaltspunkt für eine solche pyramidale Geometrie. Auch die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz liegt nicht außerhalb des Erwartungsbereichs für Ylide mit der üblichen planaren Carbanion-Geometrie (Formel F).

Die scheinbare Äquivalenz der Cyclopropylidprotonen konnte ihre Ursache aber auch in einer auf der NMR-Zeitskala raschen Inversion der pyramidalen Carbanion-Geometrie haben (G). Dieser Fall sollte sich wie bei analogen Aziridinen durch temperaturabhängige NMR-Spektren nachweisen lassen.



Die Richtigkeit dieser Annahme kann in toluolischer Lösung in einem Magnetfeld von 16 kG bei  $-80^\circ\text{C}$  durch Erreichung eines Koaleszenzpunkts des Dubletts wahrscheinlich gemacht werden. Messungen bei noch tieferen Temperaturen scheiterten an dem Mangel an geeigneten Solventien. Überdies ist der Prozeß stark abhängig von Verunreinigungen in der Probe. Dieser Umstand und die viskositätsbedingten hohen Linienbreiten der Tieftemperaturspektren machten daher eine Ermittlung der exakten spektroskopischen Parameter unmöglich, so daß auch eine Berechnung der Energiewerte vorerst unterbleiben mußte.

### Röntgenbeugungsanalyse des Cyclopropylids 1

Zur Sicherung der unerwarteten Geometrie von **1** im festen Zustand wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 1 und in den Tab. 2 und 3 zusammengefaßt sind.

Man erkennt leicht, daß bei **1** auch im Kristall erstmals eine nichtplanare Ylid-Carbaniongeometrie vorliegt. Die Bindungslänge P-C4 zu diesem Ylid-C-Atom von

Tab. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **1**

P1–C1	181.4 (5)	C1–P1–C4	109.7 (3)	C41–C4–P1	117.1 (4)
P1–C2	180.0 (6)	C3–P1–C4	117.0 (3)	C42–C4–P1	117.8 (4)
P1–C3	181.6 (6)	C3–P1–C1	105.3 (3)	C42–C4–C41	58.8 (4)
P1–C4	169.6 (6)	C2–P1–C4	110.2 (3)	C42–C41–C4	60.6 (4)
		C2–P1–C1	107.1 (3)	C41–C42–C4	60.6 (4)
C4–C41	152.6 (9)	C2–P1–C3	107.0 (3)		
C41–C42	149.9 (10)				
C4–C42	152.5 (9)				

Tab. 3. Atomparameter von **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	G	U
P1	0.4424(2)	0.1030(2)	0.2440	1.0	
C4	0.4509(7)	-0.0152(7)	0.2033(2)	1.0	
C41	0.4559(8)	-0.1572(7)	0.2206(2)	1.0	
C42	0.5989(8)	-0.0241(8)	0.2003(2)	1.0	
C1	0.2421(6)	0.0342(7)	0.2595(2)	1.0	0.029(1)
C11	0.1281(8)	-0.1035(8)	0.2413(3)	1.0	0.043(1)
C12	-0.0250(9)	-0.1564(8)	0.2520(3)	1.0	0.059(2)
C13	-0.0644(8)	-0.0715(8)	0.2800(3)	1.0	0.049(2)
C14	0.0481(9)	0.0630(8)	0.2993(3)	1.0	0.052(2)
C15	0.2024(7)	0.1188(7)	0.2887(2)	1.0	0.038(2)
C2	0.5192(6)	0.2956(6)	0.2212(2)	1.0	0.028(1)
C21	0.5370(7)	0.4189(7)	0.2487(2)	1.0	0.033(1)
C22	0.5842(7)	0.5615(7)	0.2290(2)	1.0	0.040(2)
C23	0.6206(8)	0.5847(8)	0.1820(2)	1.0	0.041(2)
C24	0.6091(8)	0.4673(8)	0.1553(2)	1.0	0.044(2)
C25	0.5558(7)	0.3203(7)	0.1737(2)	1.0	0.035(2)
C3	0.5413(6)	0.1208(6)	0.2984(2)	1.0	0.026(1)
C31	0.7000(7)	0.2175(7)	0.3026(2)	1.0	0.033(1)
C32	0.7802(8)	0.2067(7)	0.3402(2)	1.0	0.039(2)
C33	0.7036(9)	0.0993(9)	0.3735(3)	1.0	0.056(2)
C34	0.5474(9)	0.0019(9)	0.3704(3)	1.0	0.060(2)
C35	0.4642(7)	0.0098(8)	0.3321(2)	1.0	0.040(2)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
P1	0.024(1)	0.027(1)	0.024(1)	-0.0003(7)	-0.001(1)	0.011(1)
C4	0.035(3)	0.038(4)	0.027(3)	-0.004(3)	-0.006(3)	0.015(3)
C41	0.053(4)	0.035(4)	0.044(4)	-0.009(3)	-0.006(3)	0.025(3)
C42	0.042(4)	0.069(5)	0.036(4)	-0.009(4)	0.003(3)	0.034(4)

anisotroper Temperaturfaktor:  $T = \exp(-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{12} hk a^*b^* + 2 U_{13} hl a^*c^* + 2 U_{23} kl b^*c^*))$ .

169.6 (6) pm zeigt noch deutlichen Mehrfachbindungscharakter an und hebt sich damit klar ab von den drei übrigen Bindungen zum Oniumzentrum: P–C1 181.4 (5), P–C2 180.0 (6) und P–C3 181.6 (6) pm. Das Oniumzentrum selbst besitzt die erwartete nahe-

zu ideale Tetraedergeometrie. Nur der Winkel C3–P–C4 weicht unter dem Einfluß des Cyclopropylidrestes mit  $117.0(3)^\circ$  deutlich vom Tetraederwinkel ab.

Die sterische Wechselwirkung von Dreiring und Phenylring C3–31 bis 35 führt einerseits dazu, daß der Torsionswinkel M–C4–P–C3 (M halbiert die Strecke C41–C42) nur ca.  $0.5^\circ$  beträgt und daß die Dreiringebene, die Ebene C3–P–C4 und die Phenylringebene C3–31 bis 35 jeweils alternierend aufeinander senkrecht stehen.

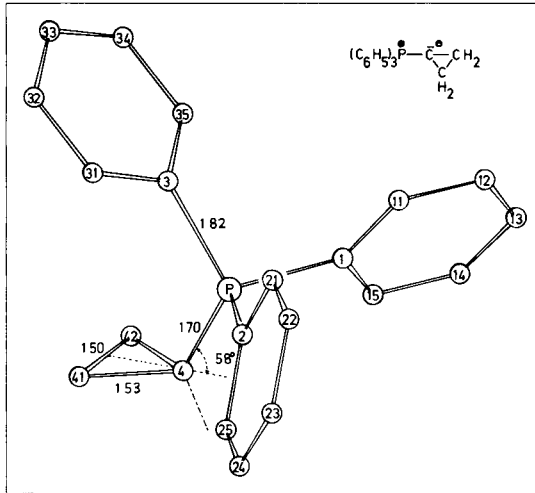


Abb. 1. Molekülstruktur von Triphenylphosphonium-cyclopropylid (**1**) mit Atomnumerierung. Die Skizze zeigt den Anstellwinkel des Dreirings gegen die Ylid-Bindung P–C4

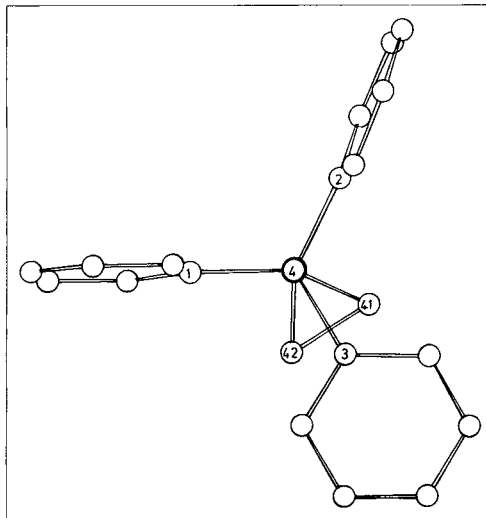


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von **1** entlang C4–P

Das Molekül erhält damit die (nicht kristallographisch bedingte) Spiegelebene durch C3–P–C4. Das freie Elektronenpaar an C4 liegt symmetrisch zwischen den beiden Phenylringen C1–11 bis 15 und C2–21 bis 25. Abb. 2 zeigt eine Projektion des Moleküls entlang C4–P.

Triphenylphosphonium-cyclopropylid (**1**) kristallisiert hexagonal (Raumgruppe  $P6_1/P6_5$ ) (Abb. 3). Die 6-zählige Schraubenachse verläuft in der Nähe der Bindung C13–C14, so daß Phenylring 1 (C1–C11 bis C15) und die entsprechenden fünf symmetrieäquivalenten Ringe übereinandergestapelt sind. Diese Phenylebenen sind jedoch nicht parallel angeordnet. Der Winkel zwischen den Flächennormalen übereinanderliegender Ringe beträgt ca.  $35^\circ$ . Der hexagonale Aufbau läßt sich also nicht auf eine Stabilisierung des Systems durch Wechselwirkung parallel gestapelter Phenylringe zurückführen.

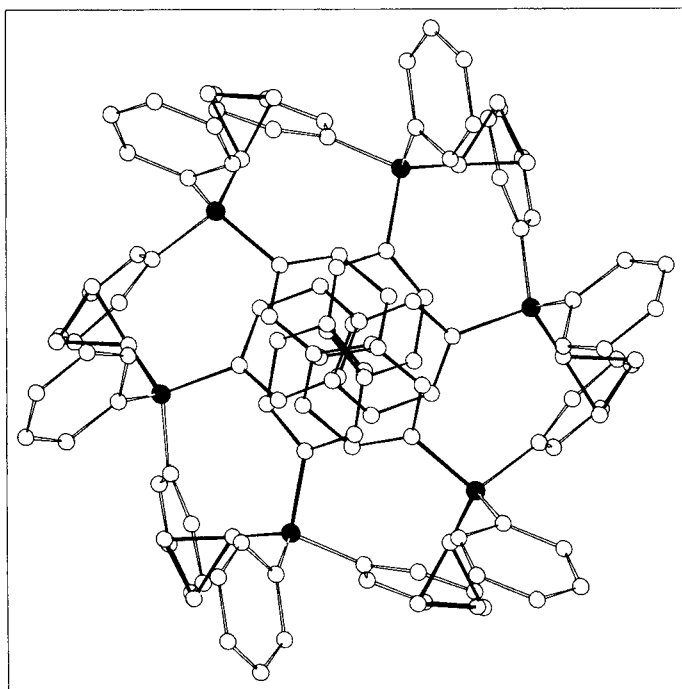


Abb. 3. Helicale Anordnung der Moleküle von **1** in der hexagonalen Zelle (Projektion auf die  $xy$ -Ebene)

Der dreigliedrige Ring läßt sich mit den drei „Valenzwinkeln“  $C41-C4-C42 = 58.8(4)^\circ$ ,  $C4-C41-C42 = 60.6(4)^\circ$  und  $C4-C42-C41 = 60.6(4)^\circ$  sowie den Bindungslängen  $C4-C41 = 152.6(9)$ ,  $C4-C42 = 152.5(9)$  und  $C41-C42 = 149.9(10)$  pm praktisch als gleichseitiges Dreieck beschreiben. Die beiden übrigen „Valenzwinkel“ am Carbanion betragen  $P-C4-C41 = 117.1(4)$  und  $P-C4-C42 = 117.8(4)^\circ$ . Aus diesem errechnet sich zusammen mit obigen Parametern ein Anstellwinkel des P-Atoms zur Flächennormalen von fast  $60^\circ$  (Abb. 1).

Das Phosphoratom ist damit also keineswegs nur geringfügig aus der Dreiringebene ausgelenkt, sondern findet sich in der für Cyclopropane typischen Substituentenposition, denn dafür werden in der Regel Valenzwinkel XCY von ca.  $120^\circ$  gefunden. Von einer Analogie zu den planaren Methylen-cyclopropanen (vgl. **D** mit **E**) kann somit keine Rede sein.

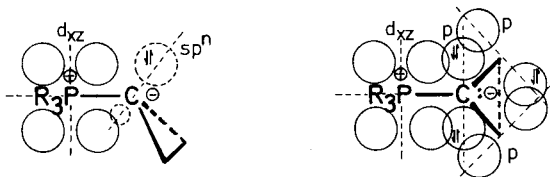
### Diskussion der Ergebnisse

Die bei **1** aufgefundene pyramidale Carbanion-Geometrie und die erforderliche Korrektur von NMR-Daten sind unter verschiedenen Aspekten bemerkenswert:

1) Die bisher den theoretischen Berechnungen zugrunde gelegten planaren Modelle<sup>7a)</sup> sind ebenso revisionsbedürftig wie die Extrapolation struktureller Daten aus den Spektren<sup>10)</sup>, denn bei letzteren wurden kurioserweise aus irrigen Meßwerten tendenziell richtige Vorhersagen gemacht.

2) Die nie völlig verstummte Diskussion<sup>13)</sup> über die Rolle pyramidaler Carbanion-Geometrien bezüglich des stereochemischen Verlaufs von Ylid-Reaktionen kann auf der Basis sicherer struktureller Daten weitergeführt werden.

3) Die Struktur von **1** zeigt die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Carbanion, das entweder einem  $sp^2$ - oder einem  $sp^3$ -Orbital zugeschrieben werden kann. Damit aber wird die Beschreibung der ylidischen Doppelbindung problematisch, deren Existenz angesichts des Abstands P–C4 auch in **1** nicht angezweifelt werden kann. Vermutlich ist ihre Deutung nur über die Walsh-Orbitale möglich<sup>14)</sup>.



4) Die isoelektronische Beziehung zwischen Cyclopropylid-Anion und Aziridin wird auch strukturell offensichtlich und läßt die teilweise Übertragung des bei letzteren viel weiter fortgeschrittenen Kenntnisstandes auf die Ylid-Chemie erfolgversprechend erscheinen.

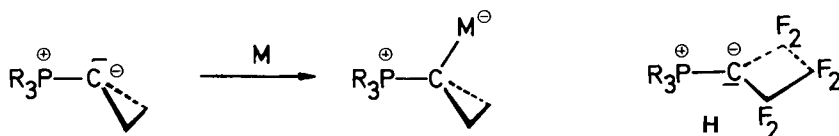
5) Die Untersuchung der Struktur von Arsonium-<sup>15)</sup>, Sulfonium- und Sulfoxonium-cyclopropyliden<sup>16)</sup> ist vordringlich, da dort Abstufungen der Geometrie erkenntlich werden sollten. Widersprüchliche Vorhersagen<sup>7e)</sup> lassen das derzeitige Dilemma erkennen.

6) Substituierte Cyclopropylide sollten Präferenzen für eine der beiden Inversions-Positionen mit entsprechenden Folgen für die Selektivität chemischer Reaktionen zeigen.

7) Die komplexbildende Wirkung von Cyclopropyliden kann sich ohne Veränderung der Carbanion-Geometrie entfalten, was beim Vergleich mit planar konfigurierten Yliden gesteigerte Donorwirkung bedeuten sollte (s. die Formel auf S. 730).

8) Die Röntgenbeugungsanalyse des Triphenylphosphonium-perfluorocyclobutylids<sup>6e)</sup> (**H**) zeigt am Carbanion planare Geometrie.





Es bleibt nachzuweisen, ob hier der Einfluß der sechs Fluoratome diese Anordnung induziert und ein unsubstituiertes Cyclobutylid wie die Cyclopropylide noch pyramidale Geometrie besitzt. Nur bei spannungsfreien größeren Ringen ist nach den bisherigen Strukturdaten an der Einebnung der Ylid-carbanionen nicht zu zweifeln.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Hoechst AG*, Frankfurt/M. und Knapsack. Für wertvolle Hilfestellung bei den röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen danken wir den Herren Prof. Dr. F. H. Köhler und Dr. P. Burkert, Technische Universität München, Prof. Dr. C. Krüger, Mülheim, Prof. Dr. H. Günther, Siegen, und ihren jeweiligen Mitarbeitern. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte das Projekt im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms „Erzeugung und Stabilisierung reaktiver anorganischer Moleküle“.

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – NMR: Jeol FX 60, Bruker WP 200, XL 90; WP 400 (Univ. Siegen). – UV/Vis: Cary 17 D. – IR: Perkin Elmer 577 (Nujol).

*Triphenylphosphonium-cyclopropylid (I)*: Zu einer Suspension von 14 g (3-Brompropyl)triphenylphosphonium-bromid<sup>9)</sup> (30 mmol) in 70 ml THF gibt man bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter magnetischem Rühren 4.0 g KH (100 mmol). Nach Entfernen des Kühlbades wird die Reaktionslösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei Raumtemp. gerührt. Die tief orangefarbene Lösung wird von den unlöslichen Salzen getrennt und anschließend bei Raumtemp. i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Das Produkt kristallisiert bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aus THF in orangegelben Nadeln. Ausb. 3.0 g (33%), Schmp.  $103^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{P}$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.33 Gef. C 82.52 H 6.36

### Röntgenbeugungsanalyse von **1**\*

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{H}_4$ , hexagonal, Raumgruppe  $P6_1$  ( $P6_3$ ) ( $Z = 6$ ) Intern. Tab. 169/170,  $a = b = 997.4$  (4);  $c = 2889$  (1) pm;  $\rho_{\text{rönt}} = 1.21$  g/cm<sup>3</sup>.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) wurden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  1375 unabhängige Reflexe ( $2^{\circ} \leq 2\Theta \leq 48^{\circ}$ ) vermessen (Mo- $K_{\alpha}$ , Graphitmonochromator; Kristallgröße ca.  $0.2 \times 0.3 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 1265 Strukturfaktoren mit  $F_o = 2\sigma(F_o)$  zur Lösung der Struktur in der Raumgruppe  $P6_1$  herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lagen des Phosphoratoms und der Kohlenstoffatome wurden mit direkten Methoden (MULTAN 80) bestimmt und mit SHELX nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Wasserstoffatome wurden teils aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teils nach idealer Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konstant gehalten. Der  $R$ -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 108 Parametern gegen 0.063 ( $R_w = 0.057$ ,  $w = 1.80/\sigma^2(F) + 0.000265F^2$ ). Es wurden Atomformfaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

\* ) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50044, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) 1a) *N. S. Isaacs*, Carbanionen in Reaktionszwischenstufen der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980. – 1b) *B. J. Wakefield*, Organic Compounds of Alkali Metals, in *D. Barton*, Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 3, Pergamon Press, New York 1979. – 1c) *J. March*, Carbanions, Stability and Structure, in Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, McGraw-Hill, New York 1977.
- 2) 2a) *H. Dietrich*, Acta Crystallogr. **16**, 681 (1963). – 2b) *T. L. Brown*, Adv. Organomet. Chem. **3**, 365 (1965). – 2c) *E. Weiß* und *G. Hencken*, J. Organomet. Chem. **21**, 265 (1970). – 2d) *E. Weiß* und *G. Sauermann*, Angew. Chem. **80**, 123 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 133 (1968); Chem. Ber. **103**, 265 (1970); J. Organomet. Chem. **21**, 1 (1970). – 2e) *H. Schmidbauer*, *U. Deschler*, *B. Zimmer-Gasser*, *D. Neugebauer* und *U. Schubert*, Chem. Ber. **113**, 902 (1980). – 2f) *H. Schmidbauer*, *U. Deschler*, *B. Milewski-Mahrla* und *B. Zimmer-Gasser*, Chem. Ber. **114**, 608 (1981).
- 3) *H. M. Walborsky* und *L. M. Turner*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2273 (1972).
- 4) *H. M. Walborsky* und *J. M. Motes*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2445 (1970); *J. M. Motes* und *H. M. Walborsky*, ebenda **92**, 3697 (1970).
- 5) 5a) *J. M. Lehn*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970). – 5b) *H. Kessler*, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970). – 5c) *A. Rank*, *L. C. Allen* und *K. Mislow*, Angew. Chem. **82**, 453 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970). – 5d) *R. E. Carter*, *T. Drakenberg* und *N.-A. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6990 (1975).
- 6) 6a) *J. J. Daly* und *P. J. Wheatley*, J. Chem. Soc. A **1966**, 1703. – 6b) *J. C. J. Bart*, Angew. Chem. **80**, 697 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 730 (1968). – 6c) *J. C. J. Bart*, J. Chem. Soc. B **1969**, 350. – 6d) *A. T. Vincent* und *P. J. Wheatley*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617. – 6e) *M. A. Howells*, *R. D. Howells*, *N. C. Baenziger* und *D. J. Burton*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5366 (1973). – 6f) *H. L. Ammon*, *G. L. Wheeler* und *P. H. Watts*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6158 (1973). – 6g) *E. A. V. Ebsworth*, *D. W. H. Rankin* und *T. E. Fraser*, Chem. Ber. **110**, 3494 (1977).
- 7) 7a) *R. Hoffmann*, *D. B. Boyd* und *S. Z. Goldberg*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3929 (1970). – 7b) *D. B. Boyd* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1064 (1971). – 7c) *J. Absar* und *J. R. van Wazer*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2382 (1972). – 7d) *H. Lischka*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 353 (1977). – 7e) *A. Strich*, Nouv. J. Chim. **3**, 105 (1979). – 7f) *R. A. Eades*, *P. G. Grassman* und *D. A. Dixon*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1066 (1981).
- 8) *V. W. Laurie* und *W. M. Stigliani*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1485 (1970).
- 9) 9a) *E. E. Schweizer* und *J. G. Thompson*, Chem. Commun. **1966**, 666. – 9b) *K. Sisido* und *K. Utimoto*, Tetrahedron Lett. **1966**, 3267. – 9c) *H.-J. Bestmann* und *T. Denzel*, Tetrahedron Lett. **1966**, 3591. – 9d) *H.-J. Bestmann* und *R. Kunstmann*, Chem. Ber. **102**, 1816 (1969).
- 10) *T. A. Albright*, *M. D. Gordon*, *W. J. Freeman* und *E. E. Schweizer*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6249 (1976).
- 11) *H. Schmidbauer* und *A. Schier*, Chem. Ber. **114**, 3385 (1981).
- 12) *H. Schmidbauer*, *W. Buchner* und *D. Scheutzow*, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).
- 13) *A. Piskala*, *M. Zimmermann*, *G. Fouquet* und *M. Schlosser*, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 1482 (1971).
- 14) *D. A. Walsh*, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).
- 15) *Y. Yamamoto* und *H. Schmidbauer*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 668.
- 16) 16a) *B. M. Trost* und *L. S. Melvin*, Sulfur Ylides, Academic Press, New York 1975. – 16b) *B. M. Trost* und *M. J. Bogdanowicz*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5298 (1973).

[223/81]