

Ylid-Bildung aus Cyclopropyl-/Isopropylphosphonium-Salzen: Eine Verletzung der CH-Aciditäts-Regel

Annette Schier und Hubert Schmidbauer *

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

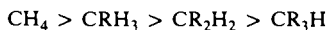
Eingegangen am 14. September 1983

Bei der Deprotonierung von Phosphonium-Kationen $[(i\text{-Pr})_n(c\text{-Pr})_{4-n}\text{P}]^{\oplus}$, die gleichzeitig Isopropyl- und Cyclopropyl-Substituenten tragen, werden entgegen der Aciditätsregel ausschließlich die Ylide mit der offenen Isopropylid-Gruppe gebildet. Offenbar ist die pyramidale Carbanion-Geometrie der Cyclopropylide wesentlich ungünstiger als die planare Carbanion-Geometrie der Isopropylide.

Ylide Formation from Cyclopropyl/Isopropylphosphonium Salts: A Violation of the CH-Acidity Rule

Contrary to predictions from the CH-acidity rule, deprotonation of phosphonium cations $[(i\text{-Pr})_n(c\text{-Pr})_{4-n}\text{P}]^{\oplus}$ containing both isopropyl and cyclopropyl substituents leads exclusively to ylides with the open-chain isopropylid group. Evidently, the pyramidal carbanion geometry of cyclopropylides is much less favoured than the planar carbanion geometry of isopropylides.

Die Phosphor-Ylid-Bildung aus Phosphoniumsalz-Vorstufen durch Behandlung mit Base wird gesteuert durch die relative CH-Acidität der in bezug auf das Oniumzentrum α -ständigen Wasserstoffatome der Substituenten. Sie ist damit unmittelbar korreliert mit der Stabilität der entstehenden Carbanionen. Letztere wird allgemein entscheidend beeinflusst von der Natur und Geometrie der Substituenten-Kombination am jeweiligen Kohlenstoffatom. Bei den zugehörigen *Kohlenwasserstoffen* nimmt entsprechend dem destabilisierenden (+ I)-Effekt von Alkylgruppen die Bildungstendenz freier Carbanionen in folgender Reihenfolge ab:



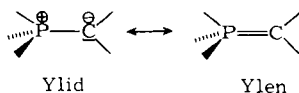
Eine der bekanntesten Ausnahmen von dieser Regel stellt das *Cyclopropan* dar. Die sekundären Wasserstoffatome des unsubstituierten Dreirings erweisen sich in experimentellen und theoretischen Studien als deutlich acider als vergleichbare CH_2 -Funktionen in offenkettigen Systemen¹⁾. Diese Sonderstellung ist auf die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse im carbocyclischen Dreiring zurückzuführen, die eher denen in Olefinen als jenen in gesättigten Kohlenwasserstoffen gleichen²⁾.

Die Anwesenheit von Akzeptorsubstituenten führt in der Regel zu einer erheblichen CH-Aciditätssteigerung von Kohlenwasserstoffen^{1a,d,e,3)}. Bei Cyclopropanen ist die Einführung elektronenziehender Gruppen dagegen nach zahlreichen Literaturangaben häufig mit einer Absenkung der CH-Acidität^{1a,d,e,4)} verbunden. Dieser Effekt ist aus

den unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen der jeweiligen Akzeptorwirkung verständlich^{1a, b, 4b, 5, 6}: Gruppierungen wie CO, NO₂ oder CHO stabilisieren die Carbanion-Ladung vorwiegend durch Delokalisierung, während CN und CF₃ hauptsächlich induktiv wirksam sind. Die im ersteren Fall angestrebte optimale Resonanzstabilisierung würde aber die für Cyclopropyl-Carbanionen ungünstige^{7, 8} trigonal-planare Carbaniongeometrie erfordern, so daß ihr Einfluß gering bleiben muß. Nur der induktive Effekt bewirkt unabhängig von der Carbaniongeometrie eine Stabilisierung des Systems.

Diese Gedankengänge legen nahe, daß ein Phosphoniumzentrum, wäre seine Carbanion-stabilisierende Wirkung ausschließlich induktiver Natur, in den streng pyramidal konfigurierten Phosphonium-cyclopropylen⁹ den gleichen Substituenteneinfluß ausüben sollte wie in nicht gespannten Systemen mit trigonal-ebenen Carbanionzentren. Sollte die Stabilisierung dagegen über ein stark geometrieabhängiges π -System erfolgen, so wäre mit einer drastischen Benachteiligung der Cyclopropylide zu rechnen.

Der experimentelle Nachweis einer Begünstigung vergleichbarer offenkettiger Phosphonium-alkylide gegenüber den Cyclopropylen wäre daher ein überzeugendes Indiz für die umstrittene Bedeutung der Rückbindungsmechanismen für die Stabilität der ylidischen Bindung, die in der Wittigschen Ylenformel ihren Ausdruck finden:



Für solche vergleichenden Studien ist das System der gemischt-substituierten Isopropyl-/Cyclopropylphosphonium-Salze $[(i\text{-Pr})_n(\text{c-Pr})_{4-n}\text{P}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}/\text{Base}$ besonders geeignet, da in ihm die Alkylgruppen die größtmögliche Verwandtschaftsbeziehung aufweisen. Wegen ähnlicher Raumbeanspruchung von Iso- und Cyclopropylgruppen sollten insbesondere sterische Effekte bei der Ausbildung der ylidischen Bindung keine Rolle spielen.

Es war abzusehen, daß bei der Identifizierung der aus dem genannten System hervorgehenden Produkte der ¹³C-NMR-Spektroskopie besondere Bedeutung zukommen würde. Das Hauptkriterium zur Unterscheidung von pyramidalem Cyclopropylid⁹ und dem zweifellos trigonal-planar konfigurierten offenkettigen Isomeren¹⁰ stellt die Größe der Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}=\text{C})$ dar^{9a, c}.

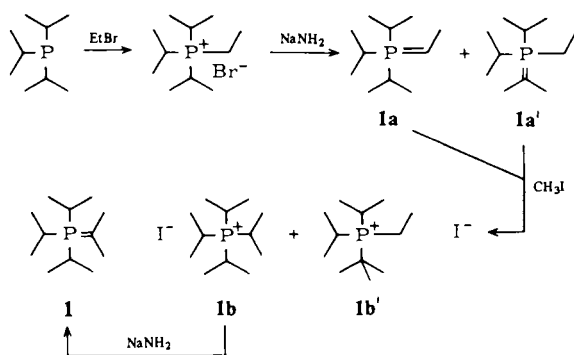
Zur Erleichterung der analytischen Entscheidungen bei den gemischt-substituierten Yliden **2** und **3** wurde daher zunächst das bislang nicht bekannte Triisopropylphosphonium-isopropylid (**1**) dargestellt und charakterisiert.

Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Untersuchungen von $(i\text{-Pr})_3\text{P}=\text{CMe}_2$ (**1**)

Die Synthese des Triisopropylphosphonium-isopropylids (**1**) gelingt nicht auf direktem Weg durch Quartärisierung des Triisopropylphosphans mit Isopropylhalogenid. Aus sterischen Gründen muß die vierte Isopropylgruppe über zwei aufeinanderfolgende Quartärisierungs- und Deprotonierungsreaktionen gemäß Schema 1 am Phosphoniumzentrum aufgebaut werden¹¹.

Der erste Deprotonierungsschritt liefert neben dem gewünschten Ethylid **1a** zu etwa 30% auch das isomere Isopropylid **1a'** (Schema 1). Diese Produktverteilung (vgl. Lit.^{12a)} hat vermutlich sterische Gründe: Die Deprotonierung der Isopropylgruppe führt zu einer sterischen Entlastung des Phosphoniumzentrums und wird daher trotz ungünstiger induktiver Effekte konkurrenzfähig.

Schema 1



Es sei hier darauf hingewiesen, daß die analoge Reaktion des Ethyl(tricyclopropyl)phosphonium-bromids mit Base bei vergleichbaren sterischen Verhältnissen am Oniumzentrum ausschließlich zur Bildung des Ethylids führt¹³⁾. Damit kündigt sich bereits an dieser Stelle eine deutliche Benachteiligung der Cyclopropylide gegenüber offenkettigen Alkylden an.

Die Umsetzung der Ylidmischung **1a/1a'** mit Iodmethan führt zu einem Gemisch der beiden isomeren Phosphoniumsalze **1b** und **1b'**. Das benötigte Tetraisopropylphosphonium-iodid (**1b**) kann jedoch durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol isomerenfrei in Form farbloser, hygroskopischer Nadeln isoliert werden. Die abschließende Deprotonierung mittels Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert das gesuchte Isopropylid **1** als extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoff, der aus Pentan bei -25°C in Form farbloser Nadeln kristallisiert (Schmp. 95°C).

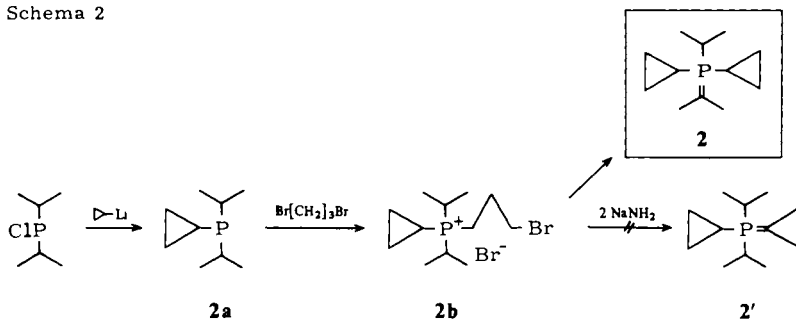
Die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindung **1** sowie ihrer Salzvorstufe **1b** sind in Tab. 1 bzw. im Experimententeil aufgeführt. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{P}=\text{C})$ im ^{13}C -NMR-Experiment beträgt 132.8 Hz und erfüllt damit, wie auch alle übrigen Parameter, die von einfachen Homologen hergeleiteten Erwartungen¹²⁾. Versuche zur Strukturbestimmung an Einkristallen von **1** mittels Röntgenbeugung führten bisher nicht zum Erfolg. Der für einen Kristall mit den Dimensionen $a = 7.587(2)$, $b = 8.030(2)$, $c = 11.521(2)$ Å, $\alpha = 86.17(2)$, $\beta = 106.08(2)$, $\gamma = 104.66(2)^\circ$ bei -40°C erhaltene Datensatz erlaubte bisher noch keine Lösung (Raumgruppe $P\bar{1}$ oder $P1$, $V = 652.6$ Å³, $Z = 2$)¹⁴⁾.

Die Deprotonierung der gemischt-substituierten Phosphonium-Kationen $[(i\text{-Pr})_n(\text{c-Pr})_{4-n}\text{P}]^{\oplus}$ ($n = 2,3$)

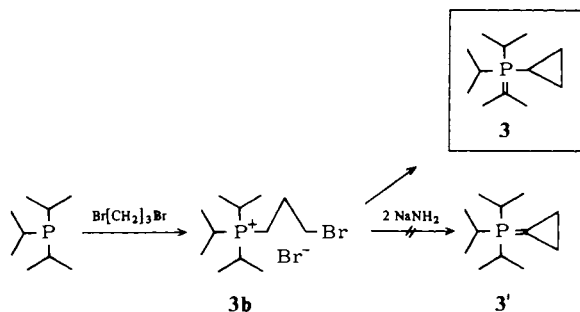
Wie bereits an anderer Stelle berichtet^{9c)}, sind tertiäre Phosphane nicht mit Cyclopropylhalogeniden quartärisierbar. Die Darstellung der gesuchten Ylide **2** und **3** gelingt jedoch über den in der Literatur vorgezeichneten Weg^{9c,15)} der cyclisierenden Dehydrohalogenierung der entsprechenden 3-Brompropyl-funktionellen Salzvorstufen **2b** bzw.

3b, welche durch Umsetzung der jeweiligen Phosphane mit 1,3-Dibrompropan leicht zugänglich sind (Schema 2, 3). Das bisher nicht beschriebene Cyclopropyl(diisopropyl)phosphan (**2a**) war aus Chlordiisopropylphosphan und Cyclopropyllithium zugänglich. Seine NMR-Daten sichern die Struktur (vgl. Exp. Teil).

Schema 2



Schema 3



Die Dehydrohalogenierung von **2b** und **3b** in flüssigem Ammoniak unter Verwendung von Natriumamid als Base führt in beiden Fällen zur Bildung von extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlichen, unter vermindertem Druck unzersetztes destillierbaren Flüssigkeiten, die in inerten Solventien gut löslich sind. Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen beweisen, handelt es sich bei den Reaktionsprodukten um die Phosphonium-isopropylide **2** und **3**. Für das Auftreten der isomeren Cyclopropylide **2'** bzw. **3'** gibt es keine Anhaltspunkte.

Die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Isopropylide **2** und **3** und ihrer Vorstufen sind in Tab. 1 bzw. im Experimententeil aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden die NMR-Parameter des Tricyclopropylphosphonium-cyclopropylids mit in die Tabelle aufgenommen^{9c)}.

Die Phosphorspektren der Ylide deuten mit jeweils nur einem Singulett-Signal ($\delta(\text{P}) = 19.18$ (**2**) bzw. 24.20 (**3**)) die Bildung nur eines Isomeren (**2/2'** bzw. **3/3'**) an.

Die Identifizierung der Isopropylide **2** und **3** gelingt aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Wie ein Vergleich der δH -Werte mit den ^1H -NMR-Daten des Isopropylids **1** zeigt, sind die Dublett-Signale bei $\delta = 1.63$ (**2**) und $\delta = 1.67$ (**3**) eindeutig den Methylprotonen einer Isopropylid-Einheit zuzuordnen. Bezüglich der Größe der Kopplungskonstanten ($^3J(\text{PH}) = 13.0$ Hz für **2** und **3**) und des chemischen Verschiebungswerts spiegelt dieser Teil des Spektrums jeweils exakt die für **1** registrierten Daten wider.

Tab. 1. NMR-Daten der Isopropylide **1**, **2** und **3** sowie des Tricyclopropylphosphonium-cyclopropylids⁹⁾; Verschiebungswerte in ppm, Kopplungskonstanten in Hz

	$(i\text{-Pr})_3\text{P} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 1		$(c\text{-Pr})_3\text{P} = \text{C}(\text{CH}_2)_2$	
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta(\text{CH}_3)$ = 0.63, dd,	$^3J(\text{PH})$ = 13.0, $^3J(\text{HH})$ = 7.0	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	= 0.33–1.00, m
	$\delta(\text{CH})$ = 1.13–2.30, m		$\delta((\text{CH}_2)_2\text{C} = \text{P})$	= vom Multiplett verdeckt
$^3\text{P-NMR}$ ($^1\text{H}\{\text{C}_6\text{D}_6\}$)	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$ = 1.62, d,	$^3J(\text{PH})$ = 13.0	$\delta(\text{P})$	= 20.86, s
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta(\text{P})$ = 26.38, s		$\delta(\text{CH})$	= 3.98, d,
	$\delta(\text{CH}_3)$ = 17.80, s		$\delta(\text{CH}_2)$	= 1.93, d,
	$\delta(\text{CH})$ = 23.36, d,	$^1J(\text{PC})$ = 49.8	$\delta(\text{P} = \text{C})$	= –19.44, d,
$\{^1\text{H}\}$	$\delta(= \text{C})$ = –2.60, d,	$^1J(\text{PC})$ = 132.8	$\delta(\text{H}_2\text{CC} =)$	= 5.31, d,
	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$ = 16.63, d,	$^2J(\text{PC})$ = 2.0		$^2J(\text{PC})$ = 10.9
				$(i\text{-Pr})_2(c\text{-Pr})\text{P} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 3
				$\delta(\text{CH}_3)_y^a$
				$\delta(\text{CH}_3)$
				$\delta(\text{CH})$
				$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$
				$\delta(\text{P})$
				$\delta(\text{CH}_3)_y^a$
				$\delta(= \text{C})$
				$\delta(\text{CH}_3)_y^b$
				$\delta(\text{CH})_i$
				$\delta(\text{CH})_c$
				$\delta(\text{CH}_2)_b$
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$ = 1.63, d,	$^3J(\text{PH})$ = 13.0	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$	= 1.67, d,
	$\delta(\text{CH}_3)$ = 0.8–1.4, m		$\delta(\text{CH}_3)$	= 0.60–1.25, m
	$\delta(\text{CH})$ = verdeckt		$\delta(\text{CH})$	= verdeckt
	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$ = 0.0–0.6, m		$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	= 0.0–0.80, m
	$\delta(\text{P})$ = 19.18, s		$\delta(\text{P})$	= 24.20, s
	$\delta(= \text{C})$ = –1.33, d,	$^1J(\text{PC})$ = 133.8	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$	= 21.51, d,
	$\delta(\text{CH}_3)_y^a$ = 20.66, d,	$^2J(\text{PC})$ = 11.7	$\delta(= \text{C})$	= –4.45, d,
	$\delta(\text{CH})_i$ = 25.24, d,	$^1J(\text{PC})$ = 69.3	$\delta(\text{CH}_3)_b$	= 18.39 und 17.90, s
	$\delta(\text{CH}_3)_i$ = 17.48, d,	$^2J(\text{PC})$ = 1.9	$\delta(\text{CH})_i$	= 24.95, d,
	$\delta(\text{CH})_c$ = 3.12, d,	$^1J(\text{PC})$ = 74.2	$\delta(\text{CH})_c$	= 6.46, d,
	$\delta(\text{CH}_2)_b$ = 1.98 und 0.88, d, $^2J(\text{PC})$ = 2.9 und 2.9		$\delta(\text{CH}_2)$	= 1.82, d,
$^3\text{P-NMR}$ ($^1\text{H}\{\text{C}_6\text{D}_6\}$)				$^2J(\text{PC})$ = 11.7
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)				$^1J(\text{PC})$ = 127.9
$\{^1\text{H}\}$				$^1J(\text{PC})$ = 60.6
				$^1J(\text{PC})$ = 59.6
				$^2J(\text{PC})$ = 1.9

a) _y = Ylid-Gruppe. – b) Prochiralität.

In dem für Ylid-Kohlenstoffatome charakteristischen δC -Bereich wird jeweils nur ein Dublett-Signal bei $\delta = -1.33$ (**2**) bzw. $\delta = -4.45$ (**3**) registriert, mit den für trigonal-planare Carbanionzentren typischen großen Kopplungskonstanten von $^1J(\text{P}=\text{C}) = 133.8$ (**2**) bzw. 127.9 Hz (**3**).

Die Diastereotopie der CH_2 -Gruppen der Cyclopropyleinheiten in **2** bzw. der *i*-Pr-Methylgruppen in **3**, die jeweils aus der Deprotonierung eines Isopropylrestes resultiert, dokumentiert sich im Auftreten von jeweils zwei Dublett-Signalen für diese Gruppierungen.

Obwohl der Cyclopropan-Grundkörper über acidere Wasserstoffatome verfügt als vergleichbare offenkettige Kohlenwasserstoffe, führt also die Deprotonierung entsprechender gemischt-substituierter Phosphoniumsalze nach den hier beschriebenen Experimenten in keinem Fall zur Ausbildung eines Cyclopropylids.

Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß die Carbanion-stabilisierende Wirkung des Phosphoniumzentrums neben induktiven Effekten zu einem ganz beträchtlichen Maß auf eine stark geometrieabhängige Delokalisierung der negativen Ladung zurückgeht. Es ruft damit das umstrittene Konzept der Stabilisierung der Ylidfunktion unter Beteiligung der 3d-Orbitale am Phosphoratom ins Gedächtnis, wie es impliziert ist in der klassischen Ylen-Formel (s. o.).

Es sei klar herausgestellt, daß dieser Schluß insofern sogar zwingend ist, als kein anderer Effekt erkenntlich ist, der die Umkehrung der CH-Aciditäts-Abstufung von CH_2 -Gruppen in Propan und Cyclopropan bei Einführung des Phosphoniumzentrums erklären könnte.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, sowie – durch Chemikalienspenden – von den Firmen *Hoechst AG*, Frankfurt, und *Ciba AG*, Basel.

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. – Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts ausgeführt. Wir danken Fräulein *U. Graf* und Herrn *M. Barth* für die sorgfältigen und zuverlässigen Bestimmungen.

Tetraisopropylphosphonium-iodid (1b): Zu 3.0 g des Isomerengemischs **1a** und **1a'** (^{12a}) (16.0 mmol) in 25 ml Pentan werden unter Eiskühlung und magnetischem Rühren 1.5 ml CH_3I (24.1 mmol) gegeben. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und zur Trennung der isomeren Salze in ca. 10 ml Methanol gelöst. Bei -25°C kristallisiert **1b** isomerenfrei in Form farbloser, hygroskopischer Nadeln. Schmp. 360°C (Zers.), Ausb. 2.9 g (55%). – ¹H-NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta(\text{CH}_3) = 1.18$, dd, $^3J(\text{PH}) = 13.0$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 8.0$ Hz, 24H (P-Entkopplung sichert die Zuordnung); $\delta(\text{CH}) = 2.03$ – 2.83 , m, 4H. – ³¹P-NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta(\text{P}) = 41.62$, s. – ¹³C-NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta(\text{CH}_3) = 19.69$, d, $^2J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; $\delta(\text{CH}) = 24.36$, d, $^1J(\text{PC}) = 41.0$ Hz. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{IP}$ (330.2) Ber. C 43.65 H 8.55 Gef. C 43.49 H 8.43

Triisopropylphosphonium-isopropylid (1): Zu einer Suspension von 2.5 g **1b** (7.6 mmol) in ca. 50 ml flüss. NH_3 werden bei -45°C 0.4 g NaNH_2 (10.0 mmol) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 h wird das Solvens bei Raumtemp. verdampft, der Rückstand in Pentan suspendiert und gefrittet. Nach Abziehen des Solvens vom Filtrat i. Vak. bleibt **1** als farbloser Feststoff zurück,

der aus Pentan bei -25°C in Form farbloser Nadeln rekristallisiert werden kann. Schmp. 95°C , Ausb. 1.3 g (85%, Rohprodukt).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{P}$ (202.3) Ber. C 71.24 H 13.45 Gef. C 71.29 H 13.32

Cyclopropyl(diisopropyl)phosphan (**2a**): Zu einer Lösung von 164 mmol $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Li}$ (Gehaltsbestimmung durch Titration) in Ether werden unter Rühren und Eiskühlung 25 g (*i*-Pr) $_2\text{PCL}$ (164 mmol)¹⁶⁾, gelöst in 50 ml Ether, gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 2 h bei 40°C gerührt. Zur hydrolytischen Aufarbeitung werden zunächst unter Eiskühlung 50 ml 2.5 N KOH, dann 100 ml Wasser (beides O_2 -frei) addiert. Die Etherphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrfach mit kleinen Portionen Ether gewaschen. Nach Trocknung der vereinigten Etherextrakte über Na_2SO_4 wird das Solvens i. Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstands liefert **2a** als farblose, oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Sdp. $66^{\circ}\text{C}/6$ Torr, Ausb. 21.3 g (82%). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{C}_3\text{H}_5) = 0.0-1.0$, m, 5H; $\delta(\text{CH}_3) = 1.10-1.53$, m, 12H; $\delta(\text{CH}) = 1.60-2.20$, m, 2H. - $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{P}) = 19.85$, s. - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH})_c = 1.85$, d, $^1J(\text{PC}) = 12.7$ Hz; $\delta(\text{CH}_2) = 3.51$, d, $^2J(\text{PC}) = 11.7$ Hz; $\delta(\text{CH})_i = 24.82$, d, $^1J(\text{PC}) = 11.7$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 20.54$ und 19.10 , $^2J(\text{PC}) = 17.8$ und 7.8 Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{P}$ (158.2) Ber. C 68.32 H 12.10 Gef. C 68.42 H 12.01

(3-Brompropyl)(cyclopropyl)diisopropylphosphonium-bromid (**2b**): 10.0 g **2a** (63.2 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 8.1 ml 1,3-Dibrompropan (80.0 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h bei 80°C wird der gebildete Niederschlag von **2b** abgetrennt, zur Entfernung des überschüssigen Dibromids mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 80°C und 10^{-1} Torr getrocknet. Farbloser, hygroskopischer Feststoff, Schmp. 144°C , Ausb. 20.9 g (92%). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_2\text{Br}) = 3.77-4.20$, t (br.); $\delta((\text{CH}_2)_2) = 2.3-2.7$, m; $\delta(\text{CH})_i = 2.1-3.6$, m; $\delta(\text{C}_3\text{H}_5) =$ verdeckt; $\delta(\text{CH}_3)_i = 1.1-2.1$, m. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{P}) = 42.89$, s. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH})_c = -5.09$, d, $^1J(\text{PC}) = 75.2$ Hz; $\delta(\text{CH}_2)_c = 2.01$, d, $^2J(\text{PC}) = 5.9$ Hz; $\delta(\text{C}_\alpha) = 10.65$, d, $^1J(\text{PC}) = 46.9$ Hz; $\delta(\text{C}_\beta) = 23.39$, s (br.); $\delta(\text{C}_\gamma) = 32.16$, d, $^3J(\text{PC}) = 17.6$ Hz; $\delta(\text{CH})_i = 19.83$, d, $^1J(\text{PC}) = 44.9$ Hz; $\delta(\text{CH}_3)_i = 14.75$, s (br.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{P}$ (360.1) Ber. C 40.02 H 7.00 Gef. C 40.04 H 6.94

Dicyclopropyl(isopropyl)phosphonium-isopropylid (**2**): 15.0 g **2b** (41.6 mmol) werden in ca. 75 ml flüss. NH_3 suspendiert und bei -50°C unter Rühren mit 3.3 g NaNH_2 (84.6 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 h wird das Solvens bei Raumtemp. verdampft, der Rückstand in Pentan suspendiert und gefrittet. Nach Abziehen des Solvens vom Filtrat i. Vak. und Destillation unter vermindertem Druck wird **2** als farblose, extrem oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert. Sdp. $90^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ausb. 6.5 g (79%). Analyse über das HCl-Addukt:

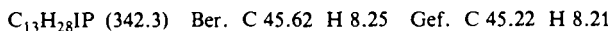
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClP}$ (234.8) Ber. C 61.40 H 10.30 Gef. C 60.77 H 10.25

(3-Brompropyl)triisopropylphosphonium-bromid (**3b**): Zu einer Lösung von 4.16 g (*i*-Pr) $_3\text{P}$ (26.0 mmol) in 25 ml Toluol werden 5.0 ml 1,3-Dibrompropan (50.0 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 80°C gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt, zur Entfernung des unumgesetzten Dibromids mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 10^{-1} Torr (80°C) getrocknet. Farbloser, hygroskopischer Feststoff, Sdp. 125°C , Ausb. 8.75 g (93%). - IR (Nujol): $\nu(\text{CBr}) = 557$ cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta(\text{CH}_3) = 1.25$, dd, 18H, $^3J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{Br}) = 3.05$, t (br.), 2H; $\delta(\text{CH}, \text{CH}_2) = 2.13-2.83$, m, 7H. - $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta(\text{P}) = 42.63$, s. - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta(\text{CH}_3) = 19.88$, d, $^2J(\text{PC}) = 3.9$ Hz; $\delta(\text{CH}) = 24.49$, d, $^1J(\text{PC}) = 42.9$ Hz; $\delta(\text{C}_\alpha) = 18.45$, 1 Signal verdeckt; $\delta(\text{C}_\beta) = 29.17$, d, $^2J(\text{PC}) = 3.9$ Hz; $\delta(\text{C}_\gamma) = 36.77$, d, $^3J(\text{PC}) = 15.6$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{P}$ (362.1) Ber. C 39.80 H 7.52 Gef. C 39.45 H 7.64

Cyclopropyl(diisopropyl)phosphonium-isopropylid (**3**): Eine Suspension von 5.0 g **3b** (13.8 mmol) in ca. 50 ml flüss. NH_3 wird bei -50°C mit 1.2 g NaNH_2 (30.0 mmol) versetzt. Nach einer

Reaktionszeit von ca. 8 h wird das Solvens bei Raumtemp. verdampft, der Rückstand in Pentan suspendiert und gefrittet. Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat i. Vak. und Destillation unter vermindertem Druck liefert 3 als farblose, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit. Sdp. $58^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ausb. 2.64 g (95%). Analyse über das „Methodid“:



- 1) ^{1a)} D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, London 1965. – ^{1b)} M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 91 ff., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg und New York 1973. – ^{1c)} E. J. Laupher, L. M. Redman und A. A. Morton, *J. Org. Chem.* **23**, 1370 (1958). – ^{1d)} E. Buncel und T. Durst, *Studies in Organic Chemistry*, Bd. 5: *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1980. – ^{1e)} O. A. Reutov, J. P. Beletskaya und K. P. Butin, *CH-Acids*, Pergamon Press, New York 1978.
- 2) ^{2a)} A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949). – ^{2b)} C. A. Coulson und W. E. Moffit, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949) [*Chem. Abstr.* **43**, 4095i (1949)].
- 3) ^{3a)} F. G. Bordwell und W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1214 (1974). – ^{2b)} W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCallum und N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7006 (1975).
- 4) ^{4a)} C. Rappe und W. H. Sachs, *Tetrahedron* **24**, 6287 (1968). – ^{4b)} W. Th. van Wijnen, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **28**, 5423 (1972). – ^{4c)} H. B. Haas und H. Schiechter, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1382 (1953).
- 5) ^{5a)} H. M. Walborsky und J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2445 (1970). – ^{5b)} J. M. Motes und H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3697 (1970).
- 6) W. T. Ford und M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6227 (1973).
- 7) H. M. Walborsky und L. M. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2273 (1972).
- 8) ^{8a)} M. P. Periasamy und H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2631 (1977). – ^{8b)} G. Köblich, D. Merkel und K. Imkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2017 (1973). – ^{8c)} J. W. Henderson, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 397 (1973). – ^{8d)} D. Hoell, C. Schnieders und K. Müller, *Angew. Chem.* **95**, 240 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 243 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 299. – ^{8e)} H. U. Wagner und G. Boche, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1339 (1982). – ^{8f)} M. J. S. Dewar und M. Shanshal, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3654 (1969).
- 9) ^{9a)} H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, *Chem. Ber.* **115**, 722 (1982). – ^{9b)} M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier und H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3806 (1983). – ^{9c)} H. Schmidbaur und A. Schier, *Chem. Ber.* **114**, 3385 (1981).
- 10) ^{10a)} T. A. Albright, D. M. Gordon, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6249 (1976). – ^{10b)} J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350; *Angew. Chem.* **80**, 697 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 730 (1968).
- 11) Vgl. dazu bei H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 2575 (1980).
- 12) ^{12a)} R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970). – ^{12b)} H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- 13) A. Schier, *Dissertation*, Techn. Univ. München 1983.
- 14) Wir danken Frau Dr. B. Milewski-Mahrla und Herrn J. Riede für diese Messungen.
- 15) ^{15a)} H. J. Bestmann und H. A. Haid, *Angew. Chem.* **83**, 329 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 356 (1971). – ^{15b)} E. E. Schweizer und J. G. Thompson, *Chem. Commun.* **1966**, 666. – ^{15c)} E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, *J. Org. Chem.* **33**, 336 (1968). – ^{15d)} K. Sisido und K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3267. – ^{15e)} K. Utimoto, M. Tamura und K. Sisido, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973). – ^{15f)} H. J. Bestmann und E. Kranz, *Chem. Ber.* **105**, 2098 (1972). – ^{15g)} H. J. Bestmann und E. Kranz, *Angew. Chem.* **79**, 95 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 81 (1967). – ^{15h)} H. J. Bestmann und E. Kranz, *Chem. Ber.* **102**, 1802 (1969). – ¹⁵ⁱ⁾ H. Schmidbaur und A. Mörtl, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 990 (1980). – ^{15j)} H. Schmidbaur, H. P. Scherm und U. Schubert, *Chem. Ber.* **111**, 764 (1978). – ^{15k)} H. Schmidbaur und H. P. Scherm, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1347 (1979). – ^{15l)} H. Schmidbaur und H. P. Scherm, *Chem. Ber.* **110**, 1576 (1977).
- 16) ^{16a)} W. Voskuil und J. F. Arens, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5**, 211. – ^{16b)} V. L. Foss, P. L. Khukhmisterov und I. F. Kuztenko, *Zh. Obshch. Khim.* **52**, 1063 (1982). – ^{16c)} J. L. Ferron, *Nature (London)* **189**, 916 (1961). – ^{16d)} J. L. Ferron, *Can. J. Chem.* **39**, 842 (1961).