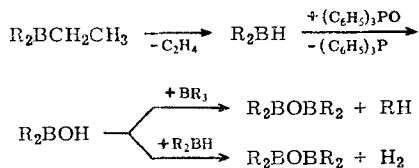
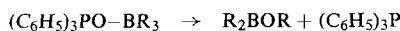


Mit Trialkylboranen BR_3 reagiert Triphenylphosphinoxid erst oberhalb 200°C . Da die Phosphine mit den BH-freien Organoboranen keine stabilen Addukte bilden, eignen sich Trialkylborane zur Herstellung von reinem Triphenylphosphin aus dem Oxyd besonders gut. Die Umsetzung verläuft überwiegend über BH-Verbindungen als Zwischenprodukte. Der geschwindigkeitsbestimmenden Dehydroborierung (Bildung von Alken) schließen sich Protonolysen an, bei denen Alkane neben wenig Wasserstoff entstehen; z. B.



Die Addition der Trialkylborane an das Triphenylphosphin-oxyd und die anschließende Redoxreaktion



spielt gegenüber den Reaktionen, die über BH-Verbindungen verlaufen, eine untergeordnete Rolle.

Darstellung von Triphenylphosphin: 24,8 g (89,3 mMol) $(C_6H_5)_3PO$ und 37,5 g (268 mMol) $B(C_3H_7)_3$ werden in einem 200-ml-Autoklaven 5 Std. auf ca. 250 °C erhitzt (Druckanstieg bis 38 atm bei 250 °C). Nach Abkühlen (ca. 10 atm bei 20 °C), Abblasen der Gase [3,41 NL (152 mMol): 48,8 % C_3H_6 , 49,6 % C_3H_8 , 1,6 % H_2] und Abdestillieren der Organoborane (ca. 27,5 g; $K_p = 30-85$ °C/12 Torr) hinterbleiben 22,5 g (96,2 %) vollkommen reines $P(C_6H_5)_3$ ($F_p = 81$ °C; $K_p = 123-125$ °C/ 10^{-3} Torr).

Mit Trialkylalanan R_3Al oder Dialkylalanen R_2AlH reagiert Triphenylphosphinoxid weniger übersichtlich, da Organooxalane mit den Phosphorverbindungen Addukte [1] bilden. Trotz eintretender Redoxreaktion ist daher die Isolierung reinen Triphenylphosphins nur nach vollständiger Hydrolyse der aluminiumorganischen Komponente möglich.

Eingegangen am 6. Mai 1965 [Z 981]

[1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965).

Tris-isopropyliden-cyclopropan [1]

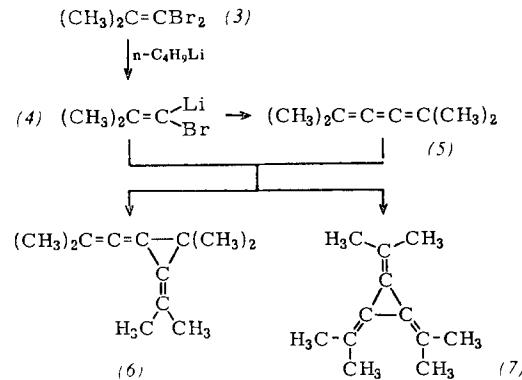
Von Doz. Dr. G. Köbrich und cand. chem. H. Heinemann
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Das Ringsystem des Tris-methylen-cyclopropanes (1) als niedrigster Vertreter der Radialen-Verbindungen (2) ist bisher unbekannt. Für den Grundkörper errechnet sich nach dem einfachen MO-Verfahren ein „free-valence“-Index von 0,90, der eine starke Polymerisationstendenz im kondensierten Zustand erwarten lässt [2].



Wir konnten das Hexamethyl-Derivat (7) als ersten und bemerkenswert stabilen Vertreter der Verbindungsklasse (1) gewinnen: Der thermische Zerfall von α -Halogen- β,β -dialkylvinyl-lithium-Verbindungen in Tetrahydrofuran liefert Tri-alkyl-butatriene [3, 4], z. B. Tetramethyl-butatrien (5) aus (4) [4]. Werden andererseits Carbenoide des Typs (4) unter Bedingungen erzeugt, bei denen sie infolge begrenzter Lebensdauer nicht dimerisieren können (bei höherer Temperatur oder im Diäthyläther [5–7]), so können sie mit Olefinen reagieren. Kombiniert man beide Verfahren, indem man aus dem Dibromid (3) (1 Mol) und n-Butyl-lithium (0,63 Mol) bei -110°C in Tetrahydrofuran (4) herstellt [4, 8],

dieses durch Erwärmen auf -60°C in das Butatrien (5) überführt und das restliche Dibromid (3) bei dieser Temperatur durch Zugabe von weiterem n-Butyl-lithium (0,37 Mol) zum Carbenoid (4) umsetzt, so liefert die Aufarbeitung (unter Sauerstoff-Ausschluß) in 2-proz. Ausbeute einen farblosen Festkörper, der aus Äthanol in Nadeln kristallisiert und bei der Sublimation im Vakuum kompakte Kristalle bildet, die nahezu unzersetzt bei $131\text{--}132^{\circ}\text{C}$ (evak. Kapillare) schmelzen.



Der Beweis für die Struktur (7) gründet sich auf die Summenformel $C_{12}H_{18}$ (Elementaranalyse, Massenspektrum) und auf die Gleichwertigkeit aller 18 Protonen im NMR-Spektrum, das lediglich eine scharfe Bande bei $-2,01$ ppm aufweist (Tetramethylsilan als innerer Standard). Bei der katalytischen Hydrierung (Raney-Ni, Äthanol, $25^\circ C$) werden $2,94$ Mol Wasserstoff aufgenommen. Die für eine Methylencyclopropan-Struktur relativ niedrfrequenten Absorptionen im Doppelbindungsgebiet des IR-Spektrums [1610 (ss), 1690 (m) und 1710 (m) cm^{-1} (CCl_4)] und das langwellige UV-Spektrum [$\lambda_{\text{max}} = 309,5 \mu\text{m}$; $\log \epsilon = 4,26$ (Hexan)] führen wir auf die Konjugation der drei Doppelbindungen zurück. Ein weiteres Reaktionsprodukt ist die Verbindung (6), welche durch spektroskopischen Vergleich mit einem kürzlich von Bleiholder und Shechter [7] auf anderem Wege erhaltenen Präparat identifiziert wurde.

Die hier erstmals realisierte Umsetzung von Butatrienen mit Carbenoiden wird, ebenso wie das chemische Verhalten von (7), von uns eingehend untersucht.

Anmerkung bei der Korrektur (10. Juni 1965): Nach einer von *J. D. Dunitz* und *A. Mugnoli*, Zürich, durchgeführten, orientierenden Röntgenanalyse ist das Beugungsbild der hexagonalen Kristalle von (7) mit einer schichtweisen Anordnung ebener oder fast ebener Moleküle im Schichtabstand von 3.6 Å vereinbar.

Eine von *E. Heilbronner*, Zürich, angestellte Berechnung hat ergeben, daß das langwellige UV-Maximum von (7) durch einen Übergang hervorgerufen wird, der bei allen Radialen (2) mit $n > 3$ verboten und nur bei (1) erlaubt ist.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 978]

[1] X. Mitteilung über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkali-metall-Substituenten. – IX. Mitteilung: *G. Köbrich, K. Flory u. H. R. Merkle*, Tetrahedron Letters 1965, 973. – Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[2] *J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 (1952); s. auch *M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher*, ibid. **87**, 692 (1965).

[3] G. Köbrich u. W. Drischel, Angew. Chem. 77, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 74 (1965).

[4] G. Köbrich, W. E. Breckhoff, H. Heinemann u. A. Akhtar, J. organomet. Chemistry 3, im Druck (1965).

[5] M. Tanabe u. R. A. Walsh, J. Amer. chem.

[6] G. Köbrich u. W. Drischel, unveröffentlicht.

[7] R. F. Bleiholder u. H. Shechter, J. Amer. chem.

[8] G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963).