

Olefin- und Cyclopropan-Aktivierung durch geminale Phosphonium-Zentren

Hubert Schmidbaur, Rudolf Herr, Thomas Pollok, Annette Schier,
Gerhard Müller*) und Jürgen Riede**

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

Eingegangen am 20. August 1984

Die erschöpfende Quartärisierung von Vinylidenbis(diphenylphosphan) (**1**) mit CH_3I oder $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ liefert Diquartärsalze **2a, b**, deren olefinische Doppelbindung durch die beiden Phosphonium-Zentren stark elektrophil aktiviert ist. Die Addition von Methanol oder Ethanol an **2a, b** liefert entsprechend die β -alkoxysubstituierten Doppelphosphonium-Salze **9a – d**. Die Struktur eines dieser Produkte (**9a**: $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_3$) wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse gesichert, für die übrigen liegen spektroskopische Daten vor. – Triphenylphosphonium-cyclopropylid (**5**) ergibt mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ das geminal phosphinosubstituierte Salz **6**, das durch $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ zum Bisphosphonium-Salz quartärisiert werden kann (**7a, b**). Ein symmetrisches Homologes **7c** entsteht aus Cyclopropylidenebis(diphenylphosphan) (**8**) und $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$. In **7a – c** ist der Cyclopropan-Cyclus ebenfalls deutlich elektrophil aktiviert. Mit Alkoholen tritt Ringspaltung ein, die hier zu γ -alkoxylierten Salzen **10a, b** führt.

Olefin and Cyclopropane Activation Through Geminal Phosphonium Centres

Complete quaternization of vinylidenebis(diphenylphosphane) (**1**) with CH_3I or $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ yields the diquaternary salts **2a, b**, whose olefinic double bond is strongly electrophilic through the activation by two geminal phosphonium centres. Accordingly, addition of methanol or ethanol to **2a, b** leads to β -alkoxy-substituted double phosphonium salts **9a – d**. The structure of one of these products (**9a**: $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_3$) was elucidated by single crystal X-ray diffraction analysis. Spectroscopic data are provided for the remaining compounds. – Treatment of triphenylphosphonium cyclopropylide (**5**) with chlorodiphenylphosphane gives the *gem*-phosphino-substituted salt **6**, which can be quaternized with $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ to yield a bis-phosphonium salt (**7a, b**). A symmetrical homologue **7c** is formed from cyclopropylidenebis(diphenylphosphane) (**8**) and $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$. In **7a – c** the cyclopropane cycle is also clearly activated. Ring cleavage occurs with alcohols leading to γ -alkoxylated salts **10a, b**.

Geminale Bis(phosphino)olefine ($\text{R}_2\text{P}_2\text{C}=\text{CH}_2$) sind ein relativ junger Verbindungstyp, dessen chemische Eigenschaften kaum untersucht sind. Das Tetraphenylhomologe wurde NMR-spektroskopisch^{1, 2)} und röntgenographisch²⁾ untersucht. Auch von den Produkten der Chalkogen-Addition (O , $\text{S}^{\text{3)}$, $\text{Se}^{\text{1)}$) liegen teilweise NMR- und Strukturdaten vor. Die Monoquartärisierung mit Alkylierungsmitteln führte zu unerwarteten cyclischen Dimerisationsprodukten⁴⁾, und die Reaktion mit Schwefelylid-Komplexen ergab die Einführung des Molökülgerüsts in eine Chelat-Einheit mit Phosphan/Phosphorylid-Donorfunktionen⁵⁾. Auch dieses Produkt zeigte wie einige Komplexe⁶⁾ und die Phosphoniumsalze eine deutliche Aktivierung der olefinischen Gruppe im

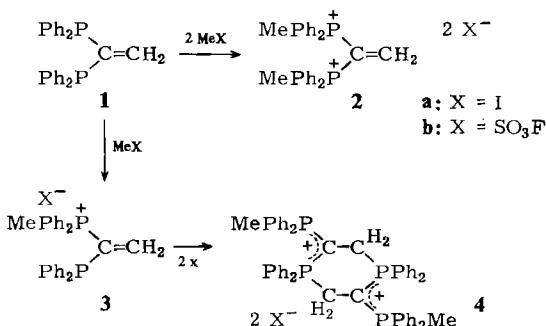
*) Röntgenstrukturanalyse.

Sinne einer gesteigerten Elektrophilie am β -ständigen C-Atom. Das sich daraus ergebende Synthesepotential sollte mit anderen Substraten nutzbar sein, wofür hier weitere Beispiele gegeben werden können.

Geminale Bis(phosphino)cyclopropane ($R_2P_2C(CH_2)_2$) waren lange unbekannt, sind nun aber nach einer neuen Synthesevorschrift zugänglich⁷⁾. Auf einem Umweg über Phosphonium-cyclopropylid gelang aber schon vorher⁸⁾ die Darstellung eines 1-Phosphino-1-phosphoniocyclopropan-halogenids, für das eine vergleichbare Aktivierung des dreigliedrigen Rings zu erwarten war, insbesondere bei einer Verdopplung der Phosphonium-Funktion. Über Versuche zur Aufdeckung solcher Effekte wird hier ebenfalls berichtet.

Vinylidenbisphosphonium-Salze

Vinylidenbis(diphenylphosphan) (**1**) wird von überschüssigem Iodmethan ohne Lösungsmittel bei 1ständigem Erwärmen unter Rückfluß vollständig quartärisiert. Aus Chloroform wird ein solvathaltiges gelbes Produkt **2a** isoliert. Die analoge Quartärsalz-Bildung mit Fluoroschwefelsäure-methylester gelingt in Dichlormethan schon in weit kürzerer Reaktionszeit, wobei es wichtig ist, daß wieder sofort zum Sieden erhitzt wird. Das farblose Bisphosphonium-Salz **2b** entsteht in sehr guter Ausbeute als farbloses Pulver.



Wie bereits mitgeteilt⁴⁾, treten mit äquimolaren Mengen Quartärisierungsmittel und in polaren Solventien die Primärprodukte **3a, b** nur kurzfristig auf, da sie rasch einer Dimerisation zu **4a, b** unterliegen. Diese [3 + 3]-Cycloadditionen sind ein wichtiger Hinweis auf die Aktivierung der C=C-Bindung durch Onium-Zentren. **1** dimerisiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht.

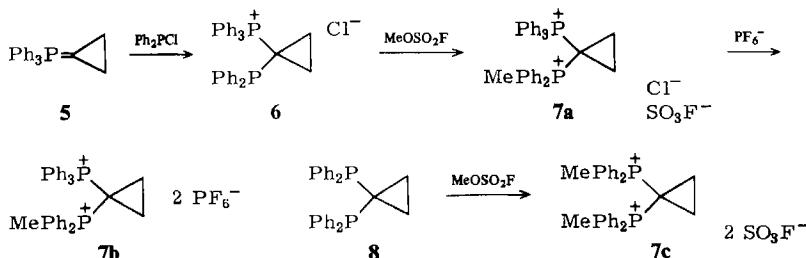
2b ist nur in Nitromethan und Dimethylsulfoxid gut löslich, **2a** dagegen löst sich nur in Alkoholen, allerdings unter wenigstens teilweiser Reaktion (s. u.).

Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten belegen die Struktur von **2b**. Wegen der Schwierlichkeit entfällt diese Charakterisierung bei **2a**. **3a, b** und **4a, b** waren aber ebenfalls leicht spektroskopisch zu identifizieren (Lit.⁴⁾ und Exp. Teil dieser Arbeit).

Cyclopropylidenbisphosphonium-Salze

Triphenylphosphonium-cyclopropylid (**5**)⁸⁻¹¹⁾ reagiert mit Chlordiphenylphosphan unter Bildung des phosphinosubstituierten Cyclopropylphosphonium-Salzes **6**, das leicht NMR-spektroskopisch identifizierbar ist. Diagnostisch ist insbesondere ein AB-

System im ^{31}P -NMR-Spektrum und ein Dublett von Doublets für CP_2 . **6** kann mit $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ zu einem Bis(phosphonium)-Salz quartärisiert werden. Durch Anionenwechsel zum Hexafluorophosphat **7b** ist ein analytisch und spektroskopisch gut zu charakterisierendes Material erhältlich (vgl. Exp. Teil).



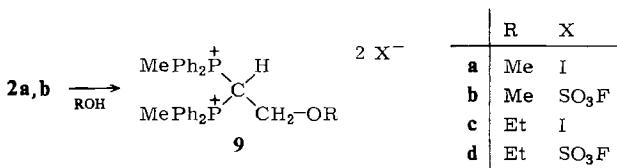
Ein symmetrisches Homologes **7c** kann durch doppelte Quartärisierung von Cyclopropylidenbis(diphenylphosphan) (**8**) mit $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ erhalten werden. Die NMR-Daten dieser Verbindung beweisen übereinstimmend den Symmetrieerhalt des Ausgangsgerüsts nach der Quartärsalz-Bildung (vgl. Exp. Teil).

Alkohol-Addition an Vinylidenbisphosphonium-Salze

Wird **2a** vorsichtig in kaltem Methanol gelöst, so kann man in den Felddesorptions-Massenspektren der Reaktionslösung die Ionen von $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{CCH}_2^+$ ($m/e = 426$) und, etwas überraschend, auch von $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{CCH}_2\text{I}^+$ ($m/e = 553$) auffinden.

Ausreagierte Mischungen zeigen dagegen klar die Ionen von Iod-freien Methanoladdukten. Ähnliche Befunde gibt die ^{31}P -NMR-Spektroskopie, die vorübergehend mehrere Signale erkennen lässt, schließlich aber nur ein einheitliches Produkt andeutet. HPLC-Analysen führen zum gleichen Resultat, insbesondere auch wenn Methanol durch Ethanol ersetzt wird.

Präparative Ansätze mit **2a** oder **b** und Methanol oder Ethanol ergaben gute Ausbeuten an farblosen bis gelben Salzen der Stöchiometrie von 1:1-Addukten, die sich durch spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen (von **9a-d**) als Substanzen der Formeln **9a-d** erkennen ließen.



9a wird solvatfrei erhalten, **9b,c** waren nicht vom überschüssigen Alkohol zu trennen, und **9d** erwies sich als zersetzblich. Offenbar ist die Addition wenigstens teilweise reversibel, was zu Nebenreaktionen führt. Diese Vorstellung wird gestützt durch die Beobachtung, daß *n*-Propanol und *n*-Butanol nicht mehr an **2a,b** angelagert werden.

Die NMR-Spektren sind für **9a–d** in Lösung konsistent. Die Dikationen besitzen offensichtlich in Lösung C_s -Symmetrie, was sich in chemisch äquivalenten MePh_2P -Gruppen äußert. Durch die P–P-Kopplung entstehen trotzdem $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ - bzw. AXX' -Spinsysteme für die CH_3 -Gruppen (jedoch, bei ^1H -Entkopplung, Singulett-Signale für die P-Atome). Die prochirale Situation führt weiterhin zur Anisochronie der Phenylgruppen an jedem P-Atom, was sich in einer Verdopplung der ^{13}C -Resonanzen dieser Reste widerspiegelt (zweimal AXX' für C-1 – C-3, zwei Singulets für C-4).

Die beiden H-Atome der CH_2 -Gruppe sind magnetisch nicht äquivalent und ergeben AA'MXX'-Multipletts. Die ^{13}C -Resonanzen der gleichen Gruppe und des benachbarten CH erzeugen dagegen wegen der Lage der C-Atome auf der Spiegelebene reine Triplets bzw. breite Singulets. Das CH-Signal stellt den M-Teil der genannten Systeme dar*).

Bei der Addition von $[\text{D}_4]$ Methanol entfällt das CH-Signal, und die CH_2 -Resonanz wird entsprechend vereinfacht. Die Alkoxy-Gruppen sind in allen Fällen problemlos lokalisierbar (Exp. Teil).

Röntgenstrukturanalyse des $[\text{D}_4]$ Methanol-Addukts **9a**

Von einem der vier Homologen **9a–d** wurde eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt (vgl. Exp. Teil). Hierfür wurde ein Kristall ausgewählt, der aus einer für NMR-spektroskopische Zwecke (s.o.) mit CD_3OD hergestellten Probe stammte. Die auf diese Weise bestimmte Struktur des Dikations $[(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{CDCH}_2\text{OCD}_3]^{2+}$ ist in Abb. 1 dargestellt. Die Atomkoordinaten und einige ausgewählte Atom-

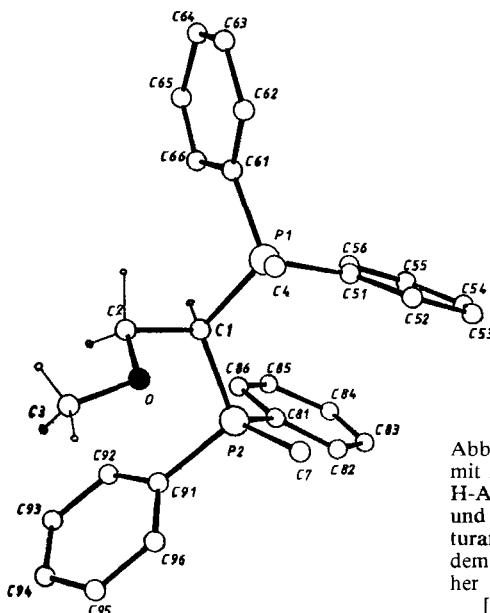


Abb. 1. Struktur des Kations der Verbindung **9a** mit Atomnummerierung (vgl. Tab. 1 und 2). Die H-Atome sind nur an den C-Atomen C1, C2 und C3 eingezeichnet. (Der unterworfenen Röntgenstrukturanalyse unterworfene Kristall bestand aus dem CD_3OD -Addukt an **2a** und enthielt daher an C1 und C3 jeweils Deuterium-Atome:
 $[(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P})_2\text{CDCH}_2\text{OCD}_3]^{2+} \cdot 2\text{I}^-$)

* J(PH) und J(PH') sind „anisogam“: M. D. Radcliffe und K. Mislow, J. Org. Chem. **49**, 2058 (1984).

abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Die Lagen der H/D-Atome an den ursprünglich in **2a** olefinischen C-Atomen C1 und C2 wurden in den Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. H1 ergänzt die pyramidale Geometrie (P1 P2C2)C1 zum Pseudotetraeder um C1.

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **9a**; $U_{\text{eq}} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$. U_1, U_2, U_3 sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix. Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eu.)	ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eu.)
I1	0.1667(0)	0.0913(1)	0.0228(0)	0.0289	C63	0.3746(6)	0.1111(10)	0.0513(6)	0.0453
I2	0.1270(0)	0.4424(1)	0.1534(0)	0.0330	C64	0.4120(9)	0.0393(11)	0.0887(10)	0.0592
P1	0.3398(1)	0.2526(2)	0.2043(1)	0.0221	C65	0.4191(12)	0.0259(15)	0.1618(11)	0.0742
P2	0.3168(1)	0.2715(2)	0.3480(1)	0.0218	C66	0.3988(10)	0.0824(12)	0.1974(8)	0.0487
O	0.2095(3)	0.2117(5)	0.2191(4)	0.0302	C7	0.2911(5)	0.3886(6)	0.3177(6)	0.0248
C1	0.3170(5)	0.1977(6)	0.2724(5)	0.0190	CB1	0.3951(5)	0.2752(8)	0.4199(5)	0.0235
C2	0.2564(5)	0.1409(6)	0.2343(6)	0.0239	CB2	0.4213(5)	0.3582(8)	0.4548(6)	0.0305
C3	0.1539(5)	0.1692(9)	0.2061(6)	0.0346	CB3	0.4821(6)	0.3587(8)	0.5074(6)	0.0274
C4	0.2758(5)	0.3139(6)	0.1373(6)	0.0246	CB4	0.5146(6)	0.2762(9)	0.5274(6)	0.0406
C51	0.4038(5)	0.3307(8)	0.2529(6)	0.0243	CB5	0.4873(6)	0.1907(8)	0.4957(6)	0.0302
C52	0.3979(5)	0.4254(9)	0.2449(6)	0.0372	CB6	0.4269(6)	0.1883(8)	0.4418(6)	0.0339
C53	0.4478(6)	0.4824(10)	0.2900(9)	0.0369	C91	0.2655(5)	0.2193(6)	0.3836(6)	0.0229
C54	0.5002(6)	0.4414(12)	0.3403(8)	0.0401	C92	0.2789(6)	0.1318(9)	0.4169(6)	0.0347
C55	0.5086(6)	0.3488(12)	0.3475(6)	0.0370	C93	0.2402(6)	0.0923(8)	0.4445(6)	0.0348
C56	0.4601(5)	0.2914(9)	0.3048(6)	0.0340	C94	0.1892(6)	0.1405(10)	0.4376(8)	0.0409
C61	0.3649(5)	0.1438(6)	0.1580(6)	0.0269	C95	0.1769(6)	0.2283(7)	0.4076(8)	0.0421
C62	0.3529(6)	0.1740(9)	0.0861(6)	0.0345	C96	0.2140(6)	0.2705(9)	0.3780(6)	0.0392

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für **9a** mit Standardabweichungen in Klammern, sowie einige Torsionswinkel

C1-P1	1.83(1)	P1-C1-P2	118.0(5)	C2-C1-P1-C4	49.9
C1-P2	1.83(1)	P1-C1-C2	112.0(7)	C2-C1-P1-C51	171.6
C1-C2	1.55(1)	P2-C1-C2	111.5(7)	C2-C1-P1-C61	-70.2
P1-C4	1.77(1)	C1-P1-C4	109.1(5)	C2-C1-P2-C7	-94.4
P1-C51	1.80(1)	C1-P1-C51	108.7(5)	C2-C1-P2-C81	145.6
P1-C61	1.81(1)	C1-P1-C61	110.5(5)	C2-C1-P2-C91	25.7
P2-C7	1.78(1)	C4-P1-C51	111.5(5)	P2-C1-P1-C4	-81.6
P2-C81	1.81(1)	C4-P1-C61	109.2(5)	P2-C1-P1-C51	40.2
P2-C91	1.82(1)	C51-P1-C61	107.9(5)	P2-C1-P1-C61	158.3
C2-O	1.44(1)	C1-P2-C7	112.0(7)	P1-C1-P2-C7	37.3
O-C3	1.38(1)	C1-P2-C81	107.3(5)	P1-C1-P2-C81	-82.8
		C1-P2-C91	109.1(5)	P1-C1-P2-C91	157.4
		C7-P2-C81	109.4(5)		
		C7-P2-C91	108.4(5)		
		C81-P2-C91	110.7(5)		
		C1-C2-O	103.0(8)		
		C2-O-C3	109.9(8)		

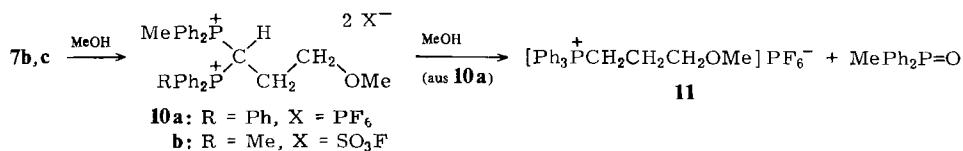
Die Methanol-Addition hat also tatsächlich an der C1=C2-Einheit von **1** stattgefunden. Die Brückenabstände P1C1 und P2C1 mit 1.83(1) bzw. 1.83(1) Å sind gleich lang und entsprechen normalen Einfachbindungen. Analog sind die P—CH₃-Abstände mit P1—C4 = 1.77(1) und P2—C7 = 1.78(1) Å äquivalent, und gleiches gilt für die vier P—Ph-Distanzen. Der Abstand C1—C2, die ehemals olefinische Doppelbindung, ist zum normalen Einfachbindungsabstand (1.55(1) Å) aufgeweitet. Die relativ hohen Standardabweichungen lassen allerdings eine Diskussion feiner Differenzen nicht angebracht erscheinen.

Die relative Einstellung der Substituenten folgt die einfachen Regeln der Konformationsanalyse, wonach primär eine gestaffelte Struktur der drei Tetraeder um P1, C1 und P2 angestrebt wird.

Die Torsionswinkel C4P1C1C2 = 49.9°, OC2C1P2 = 49.9° und C7P2C1P1 = 37.3° geben diesen Sachverhalt wieder, zeigen aber auch gleichzeitig die Abweichungen von einer Idealkonformation. Die aus sterischen Gründen abgeflachte Pyramide (P1P2C2)C1 führt jedoch zu deutlichen Verzerrungen für bestimmte Baueinheiten. Nur die Valenzwinkel OC2C1 = 103.0(8)° und C2OC3 = 109.9(8)° passen sich gut dem Tetraeder-Standard an.

Öffnung des Cyclopropanrings in Cyclopropylidenbisphosphonium-Salzen

Die Cyclopropan-Ringöffnung verläuft erwartungsgemäß weniger leicht als die Olefin-Addition. Erhitzen der Salze **7b,c** in Methanol unter Rückfluß führt erst im Laufe von Tagen zur Bildung der offenkettigen Produkte **10a,b**.



Die ³¹P-NMR-Spektroskopie erlaubt eine laufende Kontrolle des Fortschreitens der Reaktion. Bei **10a,b** wird dabei ein AB-System durch ein neues mit größerer Kopplungskonstante ²J(PP) ersetzt. Bei **10b** taucht ein neues Singulett-Signal auf, das relativ zu dem von **7c** zu höherem Feld verschoben ist. Man bemerkt aber insbesondere bei **7b**, daß sehr bald auch Folgereaktionen eintreten, die durch eine Solvolyse des PF₆-Anions sich recht kompliziert gestalten. Hauptprodukte sind MePh₂P=O, (MeO)₃PO und [Ph₃P(CH₂)₃OMe]⁺PF₆⁻ (**11**).

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalienspenden – von der *Fa. Hoechst AG*, Frankfurt und Knapsack.

Experimenteller Teil

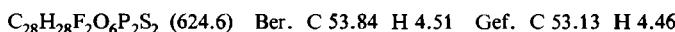
Die Arbeiten wurden, soweit erforderlich, unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: NMR-Spektren: Jeol C-60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90. – Röntgenbeugung: Syntex P2₁. – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

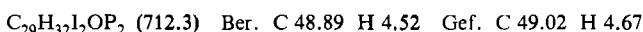
Vinylidenbis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (2a): 8.48 g **1** (21.4 mmol)²⁾ werden unter Röhren und Eiskühlung mit 50 ml Iodmethan (114 g, 0.80 mol, Überschuß) versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann alle flüchtigen Anteile abkondensiert. Es verbleibt ein gelber Rückstand, der in 50 ml CHCl₃ aufgeschlämmt, daraus abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Das Produkt enthält Kristallchloroform (NMR). Ausb. 11.65 g (72%), Schmp. 246°C (Zers.), schwer löslich in allen gängigen Solventien.



Vinylidenbis(methyldiphenylphosphonium-fluorosulfat) (2b): 13.96 g **1** (35.2 mmol) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und bei -60°C langsam mit 20 ml Fluoroschwefelsäure-methyl-ester (28.37 g, 248.9 mmol) versetzt. Anschließend wird sehr rasch zum Sieden erhitzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Ausb. 16.88 g (77%), Schmp. 233°C, löslich in Nitromethan. - ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 2.26, A₃XX'A₃', N = 13.0 Hz, 6H, CH₃; 7.13, AA'XX', N = 32.4 Hz, 2H, CH₂; 7.30, m, 20H, C₆H₅. - ³¹P-NMR (CD₃NO₂): δ = 24.37, s, {¹H}. - ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 9.8, AXX', N = 88.9 Hz, CH₃; 166.8, br. s, CH₂; 116.7, AXX', N = 110.35 Hz, C-1; 132.15, AXX', N = 12.7 Hz, C-2; 134.9, AXX', N = 10.7 Hz, C-3; 137.7, s, C-4.



(2-Methoxyethyliden)bis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (9a): 4.0 g **2a** (5.88 mmol) werden in 20 ml trockenem Methanol gelöst. Beim Einengen der entstandenen Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet wird. Leicht gelbes Pulver, Ausb. 2.80 g (67%), Schmp. 220°C (Zers.), löslich in Chlorkohlenwasserstoffen. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.60, A₃XX'A₃', N = 13.0 Hz, 6H, PCH₃; 3.43, s, 3H, OCH₃; 4.0, AA'XX', N = 38.0 Hz, 2H, CH₂; CH verdeckt unter 7.43 – 8.66, m, 21H, C₆H₅. - ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.9, s, {¹H}. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.1, d, ¹J(PC) = 52.7 Hz, PCH₃; 32.0, t, ¹J(PC) = 42.0 Hz, CH; 59.1, s, OCH₃; 66.1, t, ²J(PC) = 1.1 Hz, CH₂; 116.1 und 114.7, d, ¹J(PC) = 85.9 Hz bzw. dd, ¹J(PC) = 85.9, ³J(PC) = 3.9 Hz, C-1 bzw. C-1'; 129.46 und 130.33, je d, ²J(PC) = 3.90 bzw. 4.88 Hz, C-2 bzw. C-2'; 132.86, „t“, J = 10.3 Hz, C-3; 135.2, s, C-4. - MS (Felddesorption): m/z = 229, M⁺ (Dikation).



(2-Methoxyethyliden)bis(methyldiphenylphosphonium-fluorosulfat) (9b): Analog entstehen aus 3.45 g **2b** (5.52 mmol) in 40 ml Methanol 4.03 g noch methanolhaltiges, farbloses, schuppig-kristallines **9b**, Schmp. 74°C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.93, A₃XX'A₃', N = 14.0 Hz, 6H, PCH₃; 3.43, s, 3H, OCH₃; 3.90, AA'XX', N = 36 Hz, 2H, CH₂; 6.33, br. t, ²J(PH) = 18.0 Hz, 1H, CH; 7.36 – 8.50, m, 20H, C₆H₅. - ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.29, s, {¹H}. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.85, d, ¹J(PC) = 53.7 Hz, PCH₃; 31.8, t, ¹J(PC) = 43.0 Hz, CH; 58.7, s, OCH₃; 66.5, t, ²J(PC) = 2.93 Hz, CH₂; 115.81 und 116.78, dd, ¹J(PC) = 86.9, ³J(PC) = 3.9 Hz bzw. d, ¹J(PC) = 85.0 Hz, C-1 bzw. C-1'; 129.15 und 130.5, je d, ²J(PC) = 4.9 bzw. 3.9 Hz, C-2 bzw. C-2'; 132.6, „t“, J = 15 Hz, C-3; δ = 135.14 und 135.34, je s, C-4.

(2-Ethoxyethyliden)bis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (9c): Man verfährt wie bei **9a**. Aus 3.0 g **2a** (4.41 mmol) in 30 ml Ethanol entstehen 1.9 g (59%) **9c** als gelbes Pulver, Schmp. 69°C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26, t, ³J(HH) = 7.0 Hz, 3H, CCH₃; 3.23, A₃XX'A₃', N = 13.0 Hz, 6H, PCH₃; 3.80, q, 2H, OCH₂; 4.10, AA'XX', N = 39 Hz, 2H, CH₂O; CH verdeckt unter 7.33 – 8.76, m, 21H, C₆H₅. - ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.63, s, {¹H}. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.7, s, CCH₃; 31.8, t, ¹J(PC) = 41.0 Hz, CH; 64.1, t, ²J(PC) = 1 Hz, CH₂; 67.1, s, OCH₂; 114.97 und 116.17, dd, ¹J(PC) = 85.91, ³J(PC) = 2.93 Hz bzw. d, ¹J(PC) = 85.93 Hz, C-1 bzw. C-1'; 129.39 und 130.27, je d, ²J(PC) = 2.93 bzw. 3.90 Hz, C-2 bzw. C-2'; 132.74, „t“, J = 8.8 Hz, C-3; 135.07, s, C-4.

(2-Ethoxyethyliden)bis(methyldiphenylphosphonium-fluorosulfat) (9d): Die Darstellung erfolgt wie für **9a** beschrieben. Es entstehen aus 2.63 g **2b** (4.21 mmol) in 30 ml Ethanol 1.93 g (69%) an farblosem **9d**, Schmp. 81–85 °C. Die NMR-Daten entsprechen denen von **9c**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$, t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 3H, CCH_3 ; 3.02, $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$, $N = 13.0$ Hz, 6H, PCH_3 ; 4.20, q, 2H, OCH_2 ; 3.76, $\text{AA}'\text{XX}'$, $N = 40$ Hz, 2H, CH_2O ; 6.33, t (br.), $^2J(\text{PH}) = 19.0$ Hz, 1H, PCH ; 7.23–8.46, m, 20H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.13$, s, ^1H .

Röntgenstrukturanalyse von **9a**

Kristalldaten: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{D}_4\text{I}_2\text{OP}_2$, $M_r = 716.33$; monoklin, $C2/c$; $a = 23.981(4)$, $b = 14.164(2)$, $c = 19.860(3)$ Å, $\beta = 115.38(1)$ ° bei -40 °C; $V = 6094.72$ Å 3 , $d_r = 1.553$ g/cm 3 , $F(000) = 2800$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 21.63$ cm $^{-1}$.

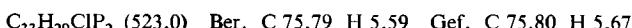
Von einem Kristall der Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.25$ mm 3 (aus CD_3OD) wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer die integrierten Intensitäten von 4950 Reflexen vermessen (ω -scan, $1 \leq \vartheta \leq 24$ °, $0.99 \leq \omega \leq 29.3$ °, Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å).

Nach Datenreduktion verblieben 4785 unabhängige Strukturfaktoren, von denen 3953 mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten plausible Lagen für die H-Atome an C1 und C2 einer Differenz-Synthese entnommen werden. Alle anderen wurden nach idealisierter Geometrie berechnet ($d(\text{C} - \text{H}) = 0.95$ Å). Die Verfeinerung von 307 Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte bei $R = 0.057$, $R_w = 0.076$, $w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 4.9$ im letzten Zyklus (anisotrop, H-Atome konstant, alle D-Atome als H-Atome behandelt, SHELX 76).

In den letzten Zyklen wurden 5 Reflexe, die unnatürlich große F_o/F_c -Differenzen zeigten, zusätzlich unterdrückt. Sie resultierten vermutlich von durch Diffraktometerinstabilitäten bedingten Fehlmessungen. Ein während der Intensitätsmessung alle 50 Reflexe wiederholter Kontrollreflex (112) zeigte jedoch keine systematischen Veränderungen. Die bei der Datensammlung und Verfeinerung benutzte Methodik ist in Lit.¹²⁾ beschrieben. Dort finden sich auch Angaben zu den verwendeten Programmen und die Quellen der Streukurven¹³⁾.

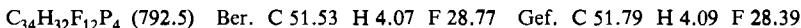
Das maximale Verhältnis von shift zu error im letzten Zyklus war dabei kleiner als 0.13. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Maxima und Minima von $+1.58/-0.75$ e/Å 3 .

1-(Diphenylphosphino)cyclopropyltriphenylphosphonium-chlorid (6): Zu einer Lösung von 2.5 g **5** (8.3 mmol) in 50 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Röhren 1.8 ml Chlordiphenylphosphan (10.0 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, gegeben. Der erhaltene Niederschlag wird abgetrennt, zur Beseitigung überschüssigen Chlorphosphans mit Toluol gewaschen und bei 80 °C i. Vak. getrocknet. Farbloser, hygroskopischer Feststoff, Schmp. 125 °C (Zers.), Ausb. 3.7 g (85%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ –2.10, m, 4H; 7.00–8.47, m, 25 H. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -8.17$, d, $^2J(\text{PP}) = 88.5$ Hz, P(III); 31.88, d, P(V). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.60$, s, br, CH_2 ; 5.57, dd, $^1J(\text{PC}) = 56.7$ und 12.7, CP_2 ; die zahlreichen Aromatensignale wurden nicht zugeordnet außer 116.76, d, $^1J(\text{PC}) = 78.9$, C-1P(V).

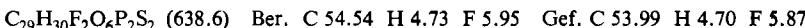


Methyldiphenyl 1-(triphenylphosphonio)cyclopropylphosphonium-bis(hexafluorophosphat) (7b): Eine Lösung von 2.3 g **6** (4.4 mmol) in 25 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit 2 ml Fluoroschwefelsäure-methylester (2.84 g, 24.9 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf ca. 3 ml abdestilliert. Der Rückstand wird in 25 ml Aceton gelöst und mit 50 ml Wasser versetzt. Das sich abscheidende restliche Dichlormethan wird abgetrennt und die Lösung langsam zu einer Lösung von 5.0 g NH_4PF_6 in 100 ml Wasser getropft. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.83 g (81%), Schmp. 255 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 2.4$, $\text{A}_2\text{B}_2\text{XY}$ als Virtualtri-

plett, $^3J(\text{PH}) = 11.8 \text{ Hz}$, 4H, CH_2 ; 3.1, d, $^2J(\text{PH}) = 12.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_3 ; 7.5 – 8.5, m, 25H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3), $\{{}^1\text{H}\}$: $\delta = 28.3$, d, $^2J(\text{PP}) = 18.3 \text{ Hz}$, PMePh_2 ; 29.3, d, PPh_3 ; – 144.8, sept, $^1J(\text{PF}) = 708 \text{ Hz}$, PF_6^- . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 4.2$, AXY als Virtualtriplett, $^1J(\text{PC}) = 65.4 \text{ Hz}$, C(CH_2)₂; 8.3, AXY, 6 Linien, CH_3 ; 14.0, s, CH_2 ; 115.1, dd, $^1J(\text{PC}) = 92.8$, $^3J(\text{PC}) = 3.9 \text{ Hz}$, C-1(PPh_3); 116.4, dd, $^1J(\text{PC}) = 92.8$, $^3J(\text{PC}) = 3.9 \text{ Hz}$, C-1(PPh_2Me); 131.0, d, $^2J(\text{PC}) = 11.1 \text{ Hz}$, C-2; 134.1, d, $^3J(\text{PC}) = 8.8 \text{ Hz}$, C-3(PPh_2Me); 135.8, d, $^3J(\text{PC}) = 8.8 \text{ Hz}$, C-3(PPh_3); 136.4, d, $^4J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, C-4(PPh_2Me); 136.4, $^4J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, C-4(PPh_3).



Cyclopropylidenabis(methyldiphenylphosphonium-fluorosulfat) (7c): Eine Lösung von 2.66 g 8 (6.48 mmol) in 25 ml Dichlormethan wird bei – 30 °C mit 3 ml Fluoroschwefelsäure-methylester versetzt und das Gemisch anschließend 1½ h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.08 g (74%), Schmp. 231 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 2.1$, Virtualtriplett, $N = 23.8 \text{ Hz}$, 4H, CH_2 ; 2.63, Virtualdublett, $N = 13.0 \text{ Hz}$, 6H, CH_3 ; 7.5 – 8.3, m, 20H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 28.4$, s, $\{{}^1\text{H}\}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.6$, t, $^1J(\text{PC}) = 65.4 \text{ Hz}$, C(CH_2)₂; 9.1, AA'X-System als zentriertes Doppelddublett mit $N = 68.4 \text{ Hz}$, CH_3 ; 14.0, s (br.), CH_2 ; 116.9, AA'X-System, $N = 94.7 \text{ Hz}$, C-1; 132.0, t, $N = 12.7 \text{ Hz}$, C-2; 134.9, t, $N = 9.8 \text{ Hz}$, C-3; 137.7, s, C-4.



Alkoholspaltung der Salze 7b, c: Beim Erhitzen der Salze 7b, c in Methanol oder Ethanol unter Rückfluß treten in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösungen Veränderungen ein, die die Salze 10a, b als Primärprodukte andeuten. Kurzes Erwärmen (3 h) von 7b in Ethanol ergibt ein neues AB-System ($^2J(\text{PP}) = 58 \text{ Hz}$) für 10a ($\delta_A = 25.1$, $\delta_B = 28.6$), das bei längeren Reaktionszeiten (20 h) in breite Singulets übergeht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist zunächst das diagnostische tt-Signal für P_2CH bei $\delta = 5.7$, $^2J(\text{PH}) = 20$, $^3J(\text{HH}) = 5 \text{ Hz}$ vorhanden (jeweils 10a in CD_3COCD_3).

Die Solvolysen von 2.3 g (2.9 mmol) 7b in 40 ml Methanol ergibt nach 40 h unter Rückfluß als Spaltprodukt $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+\text{PF}_6^-$ (11), das nach Zusatz von NH_4PF_6 bei – 30 °C aus Methanol kristallisiert. Ausb. 1.3 g (93%), farbloses Pulver. Die NMR-Daten dieses (3-Methoxypropyl)triphenylphosphonium-hexafluorophosphats bestätigen die Struktur: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 1.6$ – 2.2, m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; 2.7 – 3.3, 2H, PCH_2 ; 3.3, s, 3H, OCH_3 ; 3.6, t, $J = 5.7 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2 ; 7.2 – 7.7, m, 15H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 23.8$, s, $\{{}^1\text{H}\}$; – 144.8, sept, $^1J(\text{PF}) = 711 \text{ Hz}$, PF_6^- .

Die Methanolysen von 7c ergibt für das Primärprodukt 10b im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = 24.4$ (in CD_3OD). Es folgen rasch weitere Signale für die übrigen Spaltprodukte.

- 1) I. J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1915.
- 2) H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, Chem. Ber. **117**, 2322 (1984).
- 3) H. Schmidbaur, R. Herr und G. Müller, Z. Chem. **24**, 378 (1984).
- 4) H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, Angew. Chem. **96**, 237 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 247 (1984).
- 5) L. Weber, Universität – GH Essen, Privatmitteil. 1984.
- 6) G. R. Cooper, D. M. McEwan und B. L. Shaw, Inorg. Chim. Acta **76**, L 165 (1983).
- 7) H. Schmidbaur und T. Pollok, Helv. Chim. Acta **67**, 2175 (1984).
- 8) A. Schier, Dissertation, Techn. Univ. München 1983.
- 9) H.-J. Bestmann, Isr. J. Chem. **22**, 45 (1981).
- 10) H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrila und U. Schubert, Chem. Ber. **115**, 722 (1982).
- 11) A. Schier und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1518 (1982).
- 12) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, J. Organomet. Chem. **271**, 381 (1984).
- 13) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51022, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.