

Erzeugung, Stereochemie und Moleküldynamik eines 1,3-Bis(phosphonio)propenid-Kations **

Von Hubert Schmidbaur*, Christos Paschalidis,
Oliver Steigelmänn und Gerhard Müller

Allyl-Ionen sind die einfachsten resonanzstabilisierten π -Systeme der Organischen Chemie. Die Kenntnis ihrer Struktur und Moleküldynamik ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis z. B. von Reaktionen, an denen Verbindungen mit Allylfunktionen beteiligt sind^[1], oder der Allylkoordination an Metalle^[2]. Strukturuntersuchungen an klassischen Metall-Propenid-Systemen liefern jedoch keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Stereochemie des freien Anions, da direkte oder indirekte Metallkontakte weder im Kristall noch in Lösung ausgeschlossen werden können^[3]. Diese Situation ist vergleichbar mit dem Problem der Stereochemie „freier“ einfacher Carbanionen (oder Carbenium-Ionen), bei denen im allgemeinen Aggregation über die Gegenionen Li⁺, Na⁺, K⁺, MgX²⁺ etc. (bzw. X[−] im Fall der Carbenium-Ionen) beobachtet wird^[4].

Die Konfiguration von Carbanionen kann durch Strukturuntersuchungen an Phosphor-Yilden, bei denen die Carbanionladung intramolekular durch die Phosphoniumzentren kompensiert wird, bestimmt werden. So fanden wir, daß in Phosphoniocyclopropaniden und -cyclobutaniden^[5] die Carbanionzentren ausgeprägt pyramidal koordiniert sind und daß sogar die einfachen Methanide und 2-Propanide noch eindeutig nicht-planare Ylidfunktionen zeigen^[6]. Ferner konnte bewiesen werden, daß Bis(phosphonio)methandiide („Carbodiphosphorane“) stark gewinkelt sind^[7]. Nach den für neutrale Phosphoniopropenide gängigen Methoden^[8] haben wir nun ein Bis(phosphonio)propenid-Kation synthetisiert und strukturell charakterisiert.

1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)ethen 1^[9] lagert sich basekatalysiert leicht in die beiden 2-Methyl-1,3-bis(diphenylphosphino)propene 2a und 2b um (Schema 1). Diese Isomerisierung ist nicht unerwartet und wurde bereits früher bei ähnlichen Systemen beobachtet^[10]. Mit Iodmethan im

Überschüß oder mit Diiodmethan dagegen reagiert 1 ohne Isomerisierung zu 3 mit einem symmetrischen offenkettigen Dikation bzw. zu 4 mit einem cyclischen 1,3-Diphosphonia-Dikation.

Vorsichtige Deprotonierung des Dikations von 3 mit Triethylethylidenphosphoran^[11] als Umylidierungsagens^[12] liefert das 2-Methyl-1,3-bis[(methyl)diphenylphosphonio]propenid-Monokation, das als Iodid 5 in nahezu quantitativer Ausbeute (87%) kristallisiert. Als einziges weiteres Produkt entsteht Tetraethylphosphoniumiodid. Für die Deprotonierung von 3 zu 5 können auch Organolithium-Reagentien, Natriumamid oder andere starke Basen eingesetzt werden.

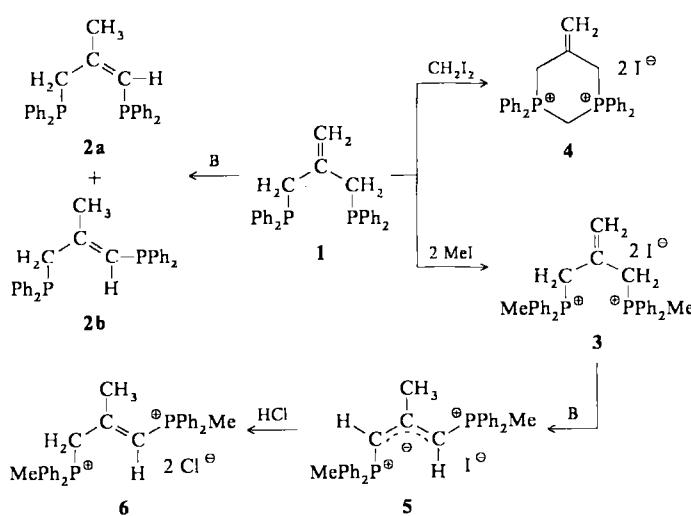
Aus den analytischen, spektroskopischen und röntgenbeugungsanalytischen Daten folgt, daß Verbindung 5 nur als das in Schema 1 gezeigte Isomer vorliegt. Überraschenderweise ist die Reprotonierung von 5 mit HCl in Ether ebenfalls stereoselektiv und liefert nur ein Dikation-Isomer in Form des Salzes 6 (der Strukturvorschlag in Schema 1 ist vorläufig). Die Dikationen von 3 und 6 sind hinsichtlich der (De)protonierung Regiosomere.

Die NMR-Spektren von 5 zeigen bei Raumtemperatur in C₆D₅NO₂ oder CD₃CN das Vorliegen zweier nur leicht verschiedener Diphenylphosphoniogruppen an. Ebenso sind die Allyl-Kohlenstoffatome C1 und C3 sowie die an sie gebundenen Wasserstoffatome nur geringfügig nichtäquivalent, wie dies für eine Konfiguration mit in Bezug auf das Allylsystem syn/anti(E/Z)-ständigen Oniumzentren zu erwarten ist. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Verschiebungen liegen in den für ylidisch gebundene Atome typischen Bereichen. Den Phosphoratomen kommt deutlich Onium-Charakter zu ($\delta(P) = 7.9, 7.2$), und den benachbarten Kohlenstoffzentren kann Carbanion-Charakter zugeschrieben werden, denn ihre Signale sind relativ zur Olefin-Region deutlich hochfeldverschoben ($\delta(C1/C3) = 56.7/58.5$). Dagegen erscheint das Signal für das zentrale C-Atom (C2) im Arenbereich ($\delta(C2) = 167.6$), was mit dem einfachen MO-Diagramm für Allyl-Anionen^[13] und mit anderen NMR-Daten^[3] in Einklang ist.

Die magnetische Nichtäquivalenz von P1/P2, C1/C3 und H1/H3 beweist, daß der Allylteil des Kations von 5 in Lösung auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur starr ist. Die Spektren sind jedoch temperaturabhängig, und bei Erwärmung wird ein reversibles Kollabieren der entsprechenden Signale beobachtet. Anhand der Koaleszenztemperatur kann die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation für den Allyl-Anion-Teil von 5 berechnet werden. Das Ergebnis ($\Delta G^\ddagger = 20.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[14a] stimmt gut mit den früher für Alkalimetallpropenid-Lösungen erhaltenen Werten^[3] überein. Es sei darauf hingewiesen, daß kleine Kationen wie Li⁺ größere geometrische Änderungen im Anion und damit eine völlig andere Moleküldynamik erwarten lassen^[14b].

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 5^[15]. Wie erwartet ist die Allyleinheit planar, mit den Phosphorsubstituenten in E/Z-Positionen. Das zentrale Kohlenstoffatom C2 ist trigonal-planar konfiguriert, mit einem Methyl-Kohlenstoffatom in einem für Aliphaten normalen Abstand (C2-C4 = 1.511(5) Å) und mit zwei gleich weit entfernten olefinisch gebundenen Kohlenstoffatomen (C1-C2 = 1.393(5), C2-C3 = 1.389(5) Å). Der Ylid-Charakter der Bindungen P1-C1 und P2-C3 wird durch deren Länge (1.725(4) bzw. 1.725(3) Å) belegt, wie ein Vergleich mit den Längen der als „interne Referenz“ dienenden anderen Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen und der entsprechenden Bindungen der Vorstufe 1^[9] zeigt.

Das Iodid-Gegenion weist im Kristall keinen diskreten Kontakt zum Kation auf. Unter der Annahme, daß im Kri-



Schema 1. Reaktionen ausgehend von der Diphosphinoverbindung 1. B = Base.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. C. Paschalidis, Dipl.-Chem. O. Steigelmänn [†], Dr. habil. G. Müller [†] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[‡] Röntgenstrukturanalyse

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Werk Knapsack, gefördert.

stall von **5** keine Packungseffekte auftreten, kann die hier bestimmte Propenid-Struktur als die Konfiguration eines ungestörten (onium-stabilisierten) Allyl-Anions betrachtet werden. Auf einen Vergleich mit der Vielzahl theoretischer Berechnungen von Allylsystemen^[16] soll erst in einem geeigneten größeren Rahmen eingegangen werden.

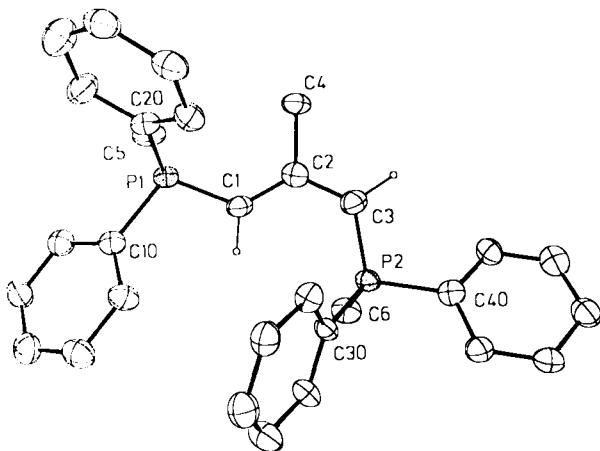


Abb. 1. Struktur des Kations von **5** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; nur die Wasserstoffatome an C1/C3 sind gezeigt). Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: C1-C2 1.393(5), C2-C3 1.389(5), C2-C4 1.511(5), P1-C1 1.725(4), P2-C3 1.725(3), P1-C5 1.800(4), P2-C6 1.805(4), P1-C10 1.800(3), P1-C20 1.814(3), P2-C30 1.799(3), P2-C40 1.802(3); C1-C2-C3 124.8(3), C1-C2-C4 120.4(3), C3-C2-C4 114.8(3), P1-C1-C2 128.4(3), P2-C3-C2 125.9(3). Die maximale Abweichung von der besten Ebene durch P1,P2,C1,C2,C3,C4 resultiert mit 0.09 Å für C1. Iodid-Kontakte sind > 3.8 Å.

Experimentelles

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei 270.05, 67.80 bzw. 161.83 MHz aufgenommen.

2a, b: 2.0 g (4.7 mmol) **1** werden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 10 g (0.91 mmol) BuOK 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten bleibt die Mischung der beiden Isomere als farbloses, viskoses Öl zurück (1.9 g, 95%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): **2a**: $\delta = -13.5, -30.7$ (AB, $J(\text{PP}) = 5.7$ Hz); **2b**: $\delta = -17.1, -27.2$ (AB, $J(\text{PP}) = 2.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): **2a**: $\delta = 26.6$ (dd, $J(\text{PC}) = 10.27, 6.36$ Hz, CH_3), 36.0 (dd, $J(\text{PC}) = 24.94, 16.14$ Hz, CH_2), 151.7 (dd, $J(\text{PC}) = 25.9, 7.8$ Hz, =CP), 138.4 (A-Teil eines AXX'-Systems, $N = 17.6$ Hz, =CC₂); **2b**: $\delta = 20.9$ (dd, $J(\text{PC}) = 24.9, 8.3$ Hz, CH_3), 42.2 (dd, $J(\text{PC}) = 16.1, 6.3$ Hz, CH_2), 150.1 (dd, $J(\text{PC}) = 26.4, 6.85$ Hz, =CP), 138.2 (A-Teil eines AXX'-Systems, $N = 15.16$ Hz, =CC₂). 3: siehe [9].

4: 2.0 g (4.7 mmol) **1** und 0.38 mL (1.26 g, 4.7 mmol) CH_3I_2 werden in 50 mL CH_2Cl_2 2 d unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet (1.8 g, 56%). $F_p = 215^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 13.2$ (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 13.27$ (t, $J(\text{PC}) = 40.0$ Hz, PCP), 26.89 (AA'-Teil eines AA' XX'-Systems, $N = 50.36$ Hz, CCH₂P), 126.27 (t, $J(\text{PC}) = 10.3$ Hz, =CH₂), 127.98 (t, $J(\text{PC}) = 26.7$ Hz, =CC₂), ein Satz Phenyl-C-Resonanzsignale. ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 4.8$ (A₂A'₂'-Teil eines A₂A'₂XX'-Systems, $J(\text{PH}) = 14.65$ Hz, 4H, CCH₂P), 5.9 (t, $J(\text{PH}) = 15.26$ Hz, 2H, PCH₂P), 6.0 (br. s, 2H, =CH₂), 7.6–8.0 (m, 20 H, Ph).

5: Eine Suspension von 1.0 g (1.41 mmol) **3** in 100 mL Tetrahydrofuran wird auf -40°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.20 g (1.41 mmol) $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol/Acetonitril kristallisiert (0.4 g Et_3PI). Das Filtrat wird konzentriert und der ölige Rückstand aus Benzol/Hexan kristallisiert (0.70 g, 87%). $F_p = 174^{\circ}\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_3\text{CN}, 25^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.89, 7.18$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2, 25^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6.07, 5.50$; Koaleszenztemperatur (bei 161.83 MHz): 369 K (96°C). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_3\text{CN}, -35^{\circ}\text{C}$): $\delta = 10.93$ (d, $J(\text{PC}) = 63.1$ Hz, PMe), 13.13 (d, $J(\text{PC}) = 62.6$ Hz, PMe), 25.8 (dd, $J(\text{PC}) = 18.6, 8.3$ Hz, MeC), 56.7 (dd, $J(\text{PC}) = 118.6, 8.6$ Hz, PCH), 58.5 (dd, $J(\text{PC}) = 106.4, 17.8$ Hz, PCH), 167.6 (dd, $J(\text{PC}) = 6.86, 5.33$ Hz, CMe), zwei Sätze Phenyl-C-Resonanzsignale. ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2, 150^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.98$ (s, MeC), 2.33 (d, $J(\text{PH}) = 12.9$ Hz, PMe), 3.51 (br. s, PCH), äquivalente Phenyl-H-Resonanzsignale.

Eingegangen am 22. Juni 1989 [Z 3410]

CAS-Registry-Nummern:

1, 120658-80-2; **2a**, 123775-75-7; **2b**, 123775-76-8; **3**, 120883-37-6; **4**, 123775-77-9; **5**, 123775-78-0; **6**, 123775-79-1; CH_2I_2 , 75-11-6; $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$, 17847-85-7.

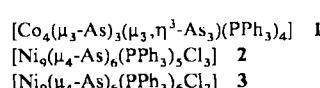
- [1] J. March: *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985; R. H. DeWolfe, W. G. Young in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Alkenes*, Wiley-Interscience, New York 1964, S. 681 ff.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer: *Organometallics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989, S. 280 ff. Phosphoniopropenid-Komplexe: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] G. Fraenkel, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3794 (aktuellste Veröffentlichung, mit Literaturübersicht); M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 229; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [4] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* 113 (1980) 902; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, B. Milewski-Mahrila, *ibid.* 114 (1981) 608; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrila, *ibid.* 115 (1982) 3290.
- [5] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrila, U. Schubert, *Chem. Ber.* 115 (1982) 722; H. Schmidbaur, A. Schier, D. Neugebauer, *ibid.* 116 (1983) 2173.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 976; H. Schmidbaur, C. Krüger, J. Jeong, A. Schier, D. L. Wilkinson, G. Müller, *New J. Chem.* 13 (1989) 341, zit. Lit.
- [7] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrila, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3070.
- [8] H. Schmidbaur, W. Malisch, D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* 104 (1971) 145.
- [9] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1851.
- [10] L. Horner, I. Ertel, H.-D. Ruprecht, O. Belowski, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1582.
- [11] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 604.
- [12] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58.
- [13] F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York 1963, S. 156 ff.
- [14] a) G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 411; b) G. Boche, *Top. Curr. Chem.* 146 (1988) 7.
- [15] Kristallstrukturdaten von **5** ($\text{C}_{10}\text{H}_{31}\text{IP}_2$, $M_r = 580.43$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.018(1)$, $b = 15.522(2)$, $c = 17.937(2)$ Å, $\beta = 101.22(1)^{\circ}$, $V = 2735.9$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.409$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.9$ cm $^{-1}$, $T = -50^{\circ}\text{C}$, 4757 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.028$), 4110 „beobachtet“ mit $F_0 = 4.0\sigma(F_0)$, $[(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max.}} = 0.595$, $hkl: +11, +18, +21$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex-P2₁-Diffaktometer]. Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86), $R(R_c) = 0.032$ (0.036), $w = 1/\sigma^2(F_0)$; (anisotrop, H konstant, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin.}}(\text{max/min}) = 0.55/-0.41$ e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54221, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] L. Radom in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbocation Chemistry, Part C*, Elsevier, Amsterdam 1987, Kap. 1.

Pd-Cluster mit As und PPh_3 als Liganden; die Strukturen von $[\text{Pd}_9\text{As}_6(\text{PPh}_3)_8]$, $[\text{Pd}_2(\text{As}_2)(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Pd}_{20}\text{As}_{12}(\text{PPh}_3)_{12}]^{**}$

Von Dieter Fenske*, Holm Fleischer und Claudia Persau

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktionen von $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) beobachtet man bereits bei Raumtemperatur unter Spaltung der As-C-Bindung die Bildung von Me_3SiCl und den Clusterverbindungen **1**–**3** mit Co_4 -Tetraeder bzw.



[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Fleischer, Dipl.-Chem. C. Persau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.