

Notizen

Synthese eines unsymmetrischen Carbodiphosphorans durch Gerüstumlagerung einer Cyclopropyliden-Vorstufe

Hubert Schmidbaur* und Thomas Pollok

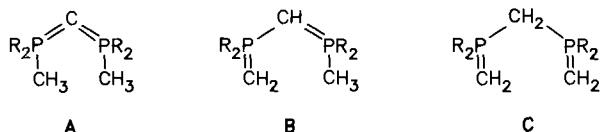
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 14. Mai 1987

Synthesis of an Unsymmetrical Carbodiphosphorane Through Skeletal Rearrangement of a Cyclopropylidene Precursor

Depending on the reaction conditions, the methylation of 1,1-bis(diphenylphosphino)cyclopropane (**1**) with CH_3I or FSO_3CH_3 yields the monophosphonium salt **2** and the bisphosphonium salt **3**, respectively. Double deprotonation of the cation in **3b** does not afford an ylide with two terminal ylide functions but the unsymmetrical carbodiphosphorane **4**. The formation of **4** occurs via nucleophilic attack of a terminal ylide function at the adjacent phosphonium centre in the primary ylide intermediate.

Bei der Deprotonierung von Bisphosphoniomethan-Kationen besteht prinzipiell die Möglichkeit der Bildung von kumulierten (A), konjugierten (B) und separierten (C) Doppelyliden. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß in derartigen Fällen bevorzugt die kumulierten Doppelylide A („Carbodiphosphorane“) gebildet werden¹⁾, was theoretisch auch begründbar ist. Die Bildung der konjugierten Doppelylide B wird nur dann beobachtet, wenn mindestens eine terminale Ylidfunktion durch spezielle Substituenten stabilisiert wird. Dabei handelt es sich im wesentlichen um silyl-²⁾ oder arylsubstituierte Ylide³⁾. Ein zunächst nur kurz vorgestelltes separiertes Doppelylid vom Typ C⁴⁾ erwies sich bei neueren Untersuchungen lediglich als eine mögliche Komponente eines temperaturabhängigen Gleichgewichts mit der konjugierten Form B, von der eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt⁵⁾.



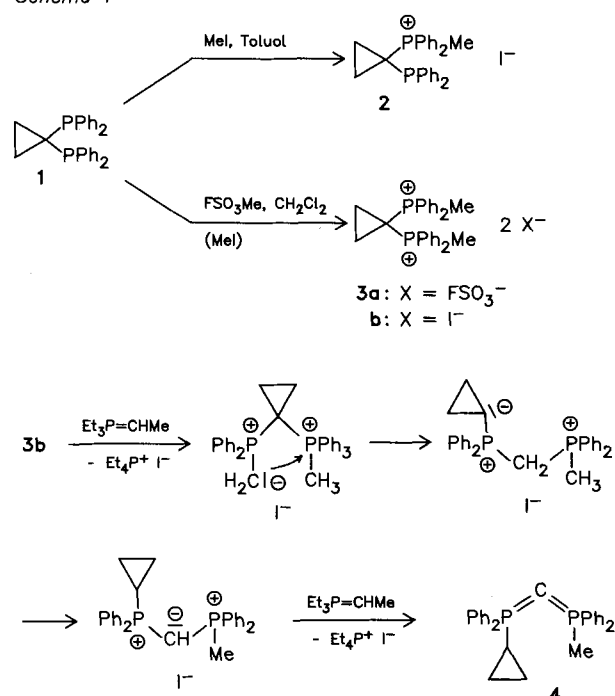
Beim Versuch, die Bildung eines Ylids vom Typ C durch Deprotonierung eines an der Brücke vollständig alkylierten Bisphosphoniumsalzes zu erzwingen, wurde dagegen in einer zu diesem Zeitpunkt neuartigen Umlagerung wieder ein Carbodiphosphoran erzeugt⁶⁾. Die erstaunlich hohe Bildungstendenz der Carbodiphosphorane konnte inzwischen durch weitere Umlagerungsreaktionen unter Beweis gestellt werden⁷⁾.

Mit dem 1,1-Bis(diphenylphosphino)cyclopropan (**1**)⁸⁾ ist eine weitere, an der Methylenbrücke vollständig alkylierte Modellschubstanz verfügbar geworden, an der die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Gerüstumlagerungen überprüft werden kann. Auch ist in diesem Fall eine Sonderrolle des Cyclopropanrings nicht auszuschließen.

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen erhält man bei der Quartärisierung von **1** mit CH_3I sowohl das Monophosphonium-

salz **2** als auch das Bisphosphoniumsalz **3** (Schema 1). Die doppelte Methylierung kann mit Fluoroschwefelsäure-methylester erfolgen⁹⁾, einfacher ist jedoch die Quartärisierung in reinem Iodmethan.

Schema 1



Bei der Umsetzung von **3b** mit Triäthylethylenphosphoran in THF bei -70°C macht sich bereits nach kurzer Zeit die erwartete Umylidierungsreaktion durch eine Gelbfärbung der Lösung bemerkbar. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man das Carbodiphosphoran **4** als gelbes Öl, das sich bei -30°C aus Hexan als gelbes Pulver kristallisieren läßt, beim Erwärmen auf Raumtemperatur aber wieder schmilzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** liefert neben dem Dublett der Methylgruppe und dem Multipllett der Phenylprotonen ein Multipllett zwischen $\delta = 0.3$ und 1.6 . Die hohe Multiplizität dieses Signals sowie die für Cyclopropane charakteristische Hochfeldverschiebung zeigen deutlich den intakten Dreiring an. Die isomere Struktur eines separierten Doppelylids C wird durch das unsymmetrische Aufspaltungsmuster ebenso ausgeschlossen wie durch das Intensitätsverhältnis von 5:3:20. Den eindeutigen Beweis für die unsymmetrische Struktur **4** liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum, in dem die beiden unterschiedlichen Phosphoratome ein AB-System mit $^2J(\text{PP}) = 85.5$ Hz ergeben. Das Signal des ylidischen Brückenkohlenstoffatoms wird im ^{13}C -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts bei $\delta = 3.6$ mit Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ von 109.4 und

112.3 Hz gefunden. Die Dreiringkohlenstoffatome weisen mit $\delta = 9.5$ und $\delta = 2.0$ die typische Hochfeldverschiebung auf.

Für die Bildung von **4** kann ein Mechanismus nach Schema 1 angegeben werden. Das durch Umylidierung erzeugte terminale Ylid-C-Atom greift nucleophil am benachbarten Phosphoniumzentrum an. Die nachfolgende Protonenverschiebung wird durch die bessere Stabilisierung der negativen Ladung durch zwei Phosphoniumzentren im erzeugten Semiylid begünstigt. Eine erneute Deprotonierung zum Carbodiphosphoran schließt dann den Prozeß ab.

Die doppelte Deprotonierung kann auch mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erfolgen. Der Einsatz von Kaliumhydrid in siedendem THF als Base führt dagegen zur Bildung von Nebenprodukten, die die Aufarbeitung erschweren und die Ausbeute vermindern.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: $^1\text{H-NMR}$: Jeol JNM-PMX 60 (60 MHz), Standard: TMS (ext.); $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol JNM-FX 60 (15.00 MHz) und Jeol JNM-FX 90 (22.50 MHz), Standard: Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS; $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker XL 90 (36.43 MHz), Standard: 85proz. H_3PO_4 (ext.).

[1-(Diphenylphosphino)cyclopropyl]methyldiphenylphosphonium-iodid (2): Eine Lösung von 1.85 g **1** (4.51 mmol) in 30 ml Toluol wird mit 0.3 ml Iodmethan (0.68 g, 4.82 mmol) versetzt und 3 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, mit Toluol und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.37 g (55%), Schmp. 210–212°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ bis 2.1, m ($\text{AA}'\text{BB}'\text{XY}$), 4H, CH_2 ; 2.83, d, $^2J(\text{PH}) = 12.6$ Hz, 3H, CH_3 ; 7.0 bis 8.4, m, 20H, C_6H_5 . — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): AX-System, $^2J(\text{PP}) = 88.5$ Hz, $\delta = -9.6$, d, P^{III} ; 33.5, d, P^{V} . — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.9$, dd, $^1J(\text{PC}) = 51.8$, 70.3 Hz, CP_2 ; 9.2, dd, $^1J(\text{PC}) = 56.6$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, CH_3 ; 11.9, s, CH_2 ; 118.2, dd, $^1J(\text{PC}) = 87.9$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, C-1(P^{V}); 131.1, dd, $^1J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 5.9$ Hz, C-1(P^{III}); die restlichen Aromatensignale sind überlagert.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{IP}_2$ (552.4) Ber. C 60.88 H 4.93 Gef. C 60.50 H 4.92

Cyclopropylenbis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (3b): 3.04 g **1** (7.41 mmol) werden unter Eiskühlung in 50 ml Iodmethan gelöst und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, mit Dichlormethan und Pentan

gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.01 g (97%), Schmp. 262°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.22$, t ($\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$), $N = 23.0$ Hz, 4H, CH_2 ; 2.70, d ($\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$), $N = 12.8$ Hz, 6H, CH_3 ; 7.7 bis 8.3, m, 20H, C_6H_5 . — $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 28.8$, s.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{P}_2$ (694.3) Ber. C 50.17 H 4.35 Gef. C 49.67 H 4.26

Cyclopropyl(methyldiphenylphosphoranylidene)methylen)diphenylphosphoran (4): Zu einer Suspension von 4.9 g **3b** (7.06 mmol) in 50 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von 2.15 ml Triäthyläthylidenphosphoran (2.04 g, 13.97 mmol) in 10 ml THF getropft. Die gelbe Suspension wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 1/2 h gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt, und vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in 50 ml heißem Hexan aufgenommen, von etwas Unge löstem heiß abfiltriert und abgekühlt. Bei -30°C kristallisiert ein gelber Feststoff, von dem das Lösungsmittel dekantiert wird. Beim Erwärmen auf Raumtemp. schmilzt der Feststoff wieder zu einem gelben Öl. Ausb. 2.01 g (65%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.3$ bis 1.6, m, 5H, C_3H_5 ; 1.8, d, $^2J(\text{PH}) = 11.8$ Hz, 3H, CH_3 ; 7.1 bis 8.3, m, 20H, C_6H_5 . — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): AB-System, $^2J(\text{PP}) = 85.5$ Hz, $\delta = 1.0$, d, $\text{PPh}_2\text{-C-Pr}$; -13.4 , d, PPh_2Me . — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.0$, d, $^2J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, CH_2 ; 3.6, dd, $^1J(\text{PC}) = 109.4$, 112.3 Hz, CP_2 ; 9.5, dd, $^1J(\text{PC}) = 97.7$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 7.8$ Hz, CH ; 20.1, dd, $^1J(\text{PC}) = 56.6$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, CH_3 ; 140.5, dd, $^1J(\text{PC}) = 88.7$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 10.7$ Hz, C-1; 140.0, dd, $^1J(\text{PC}) = 82.0$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 7.8$ Hz, C-1'; die restlichen Aromatensignale sind überlagert.

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{P}_2$ (438.5) Ber. C 79.44 H 6.44 Gef. C 78.63 H 6.58

CAS-Registry-Nummern

1: 96921-88-9 / 2: 109976-11-6 / **3b**: 109996-13-6 / 4: 109976-12-7

- ¹⁾ H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **27** (1979) 620.
- ²⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3501.
- ³⁾ ^{3a)} H. Schmidbaur, U. Deschler, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2491. — ^{3b)} H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1428.
- ⁴⁾ R. Appel, G. Haubrich, *Angew. Chem.* **92** (1980) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 213.
- ⁵⁾ R. Appel, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2063.
- ⁶⁾ ^{6a)} A. Wohlleben, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **89** (1977) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 417. — ^{6b)} H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 510.
- ⁷⁾ ^{7a)} H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1947. — ^{7b)} H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybille, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3374.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, Th. Pollok, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 2175.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, R. Herr, Th. Pollok, A. Schier, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3105.

[154/87]