

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

CYCLOPENTADIENYLIDENBIS(DIMETHYLAMINO)-METHYLPHOSPHORAN

Winfried Plass^a; Gernot Heckmann^a; Ekkehard Fluck^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 und Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße, Frankfurt/M

To cite this Article Plass, Winfried , Heckmann, Gernot and Fluck, Ekkehard(1990)
'CYCLOPENTADIENYLIDENBIS(DIMETHYLAMINO)-METHYLPHOSPHORAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 54: 1, 181 — 186

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008042135

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042135>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

CYCLOPENTADIENYLIDENBIS(DIMETHYLAMINO)- METHYLPHOSPHORAN

WINFRIED PLASS, GERNOT HECKMANN und EKKEHARD FLUCK†
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 D-7000 Stuttgart 80*

und
*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
 Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

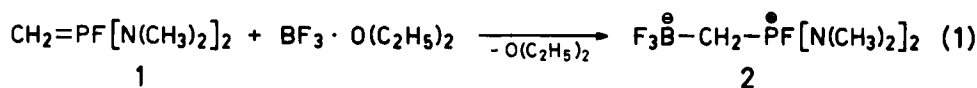
(Received March 15, 1990)

Synthesis, properties and NMR, mass, and IR spectra of the title compound are reported. Synthese, Eigenschaften und NMR-, Massen- sowie IR-Spektren der Titelverbindung werden mitgeteilt.

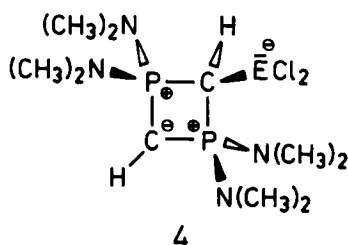
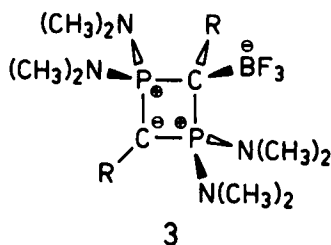
Key words: Cyclopentadienylidenbis(dimethylamino)methylphosphoran; NMR; mass and IR spectra.

EINLEITUNG

Phosphor-Fluor-Ylide sind ebenso wie die Alkylidenphosphorane in der Lage mit Lewis-Säuren zu reagieren. Nachdem wir uns schon früher mit Bortrifluoridaddukten an Alkylidenphosphoranen beschäftigt hatten,¹ untersuchten wir später auch das Verhalten von Phosphor-Fluor-Yliden gegen Bortrifluorid.² Die beiden Komponenten bilden stabile zwitterionische Produkte, z.B. nach Gl. (1):



Vergleichbare Adduktbildungen beobachteten wir auch bei Reaktionen des 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1λ⁵,3λ⁵-diphosphets mit Lewis-Säuren. Als Lewis-Säuren wurden Bortrifluorid³ sowie die Dichloride von Germanium, Zinn und Blei⁴ eingesetzt. Sie reagieren zu den Verbindungen 3 (R = H, CH₃) und 4 (E = Ge, Sn, Pb).



† Author to whom all correspondence should be addressed.

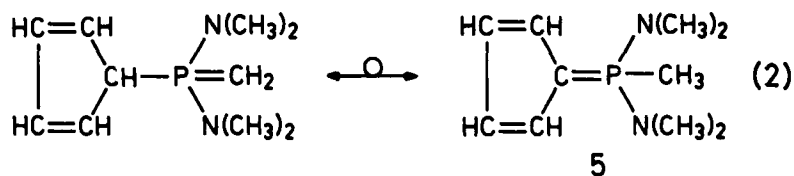
Bei Versuchen Zinn-(II)-chlorid als Lewis-Säure in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bei 0°C an das Phosphor-Fluor-Ylid **1** zu addieren, konnten wir im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung auch tatsächlich ein Dublett mit einer Verschiebung von 78 ppm und einer $^1\text{J}(\text{PF})$ -Kopplungskonstante von 990 Hz beobachten. Es war jedoch nicht möglich, dieses Addukt aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch abzutrennen. Der bei der Reaktion anfallende orange-gelbe Feststoff ist in *n*-Pentan, Toluol und Diethylether unlöslich, wohingegen er sich in Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan und Acetonitril ausgezeichnet löst. Eine Elementaranalyse des Feststoffs entspricht nahezu der von uns für das Addukt erwarteten Zusammensetzung.

REAKTION VON BIS(DIMETHYLAMINO)- FLUORMETHYLIDENPHOSPHORAN **1** MIT CYCLOPENTADIENYLZINN

Aufgrund obiger Erfahrungen versuchten wir, Dicyclopentadienylzinn mit dem Phosphor-Fluor-Ylid **1** in Toluol zur Reaktion zu bringen. Da bei Zimmertemperatur im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Reaktion zu beobachten war, erhitzen wir das Reaktionsgemisch bis zur Siedetemperatur des Toluols. Nach ca. 14 h konnte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch keine Veränderung mehr beobachtet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung war als einzige Resonanzlinie ein Singulett bei 54.70 ppm zu erkennen.

Die analytischen Daten des Reaktionsproduktes zeigten jedoch, daß kein Additionsprodukt, sondern das einem Fluor-Organyl-Austausch entsprechende Substitutionsprodukt **5** entstanden war. Analoge Alkylierungsreaktionen am Phosphoratom hatten wir schon früher bei Umsetzungen von Phosphor-Fluor-Yliden mit *n*-Butyllithium gefunden.^{5,6}

Das bei der Reaktion zuerst gebildete Substitutionsprodukt lagert entsprechend einer bei Trialkylalkylidenphosphoranen bestens bekannten Prototropie⁷⁻⁹ zum Cyclopentadienylidenbis(dimethylamino)methylphosphoran **5** um.



Im Falle des Cyclopentadienylidenphosphorans **5** ist ein Tautomerengleichgewicht entsprechend der Gleichung (2) nicht zu beobachten, was an der stark unterschiedlichen Basizität der beiden potentiell ylidischen Kohlenstoffatome liegt.¹⁰

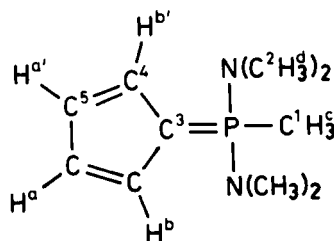
Die beiden im UV/VIS-Spektrum beobachteten Banden bei 222 und 267 nm sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur für ähnliche Verbindungen beschriebenen Werten ($\text{C}_5\text{H}_4=\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ¹¹: 200 und 270 nm; $\text{C}_5\text{H}_4=\text{PPh}_3$ ¹²: 222 und 250 nm). Die dritte zu erwartende Bande ist unter den beiden sehr intensiven Banden verdeckt.¹¹

Im E.I.-Massenspektrum von **5**, das auszugsweise in Tabelle I wiedergegeben ist, tritt der Molpeak als intensivstes Signal (bei 20 eV) auf.

TABELLE I
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum der Titelverbindung **5** bei 330 K

m/e	rel. Int. in %		Fragment
	20 eV	70 eV	
198	100.0	60.3	M ⁺
155	39.4	38.3	{M - NMe ₂ + H} ⁺
140	37.2	65.4	{M - 2NMe ₂ - CH ₃ + H} ⁺
90	43.1	100.0	{CH ₃ PNMe ₂ } ⁺
60	—	21.4	PNMe ⁺
44	2.2	26.8	NMe ₂ ⁺

TABELLE II
NMR-Parameter der Titelverbindung **5** bei 300 K, Lösungsmittel C₆D₆,
Konzentration 10 Gew% (entgast)



δ/ppm		$^nJ(\text{XY})/\text{Hz}; n = 1-4$ X = ³¹ P, ¹³ C, ¹ H; Y = ¹³ C, ¹ H	
³¹ P δ :	54.70	$n = 1$	$n = 3$
¹³ C δ :			
C ¹	8.68	PC ¹ 88.0	PC ⁵ 16.8 $^{\alpha,\beta}$
C ²	36.43	PC ³ 141.1	19.3
C ³	83.38	C ¹ H ^c 129.0	C ³ H ^d 4.0
C ⁴ , C ⁵	113.68 $^{\alpha}$	C ² H ^d 137.1	PH ^d 10.47
	114.56	$n = 2$	PH ^b , H ^{b'} 6.00
¹ H γ :			H ^a H ^{a'} 2.83
H ^a , H ^{a'}	6.571	PC ² 3.8	H ^a H ^b 3.95
H ^b , H ^{b'}	6.987	PC ⁴ 16.8 $^{\alpha,\beta}$	
H ^c	1.154	19.3	$n = 4$
H ^d	2.097	PH ^c 12.87	PH ^a , H ^{a'} 3.40
			H ^a H ^{b'} 1.75
			H ^b H ^{b'} 2.21

α : kann nicht zugeordnet werden.

β : die größere Kopplungskonstante gehört zu $\delta(^{13}\text{C}) = 114.56 \text{ ppm}$, gemessen bei 50.323 MHz und 22.63 MHz.

γ : digitale Auflösung im ¹H-Spektrum 0.03 Hz/Pkt, Meßfrequenz 200.13 MHz.

δ : Meßfrequenzen ³¹P: 81.015 MHz; ¹³C: 50.323 MHz.

NMR-SPEKTREN VON **5**

Die NMR-Daten der Titelverbindung sind in Tabelle II zusammengefaßt. Das im ³¹P{¹H}-Spektrum bei 54.70 ppm beobachtete Singulett liegt in dem für Phosphor-Ylide mit Dialkylaminosubstituenten üblichen Bereich.¹³⁻¹⁵ Die vier Ringprotonen

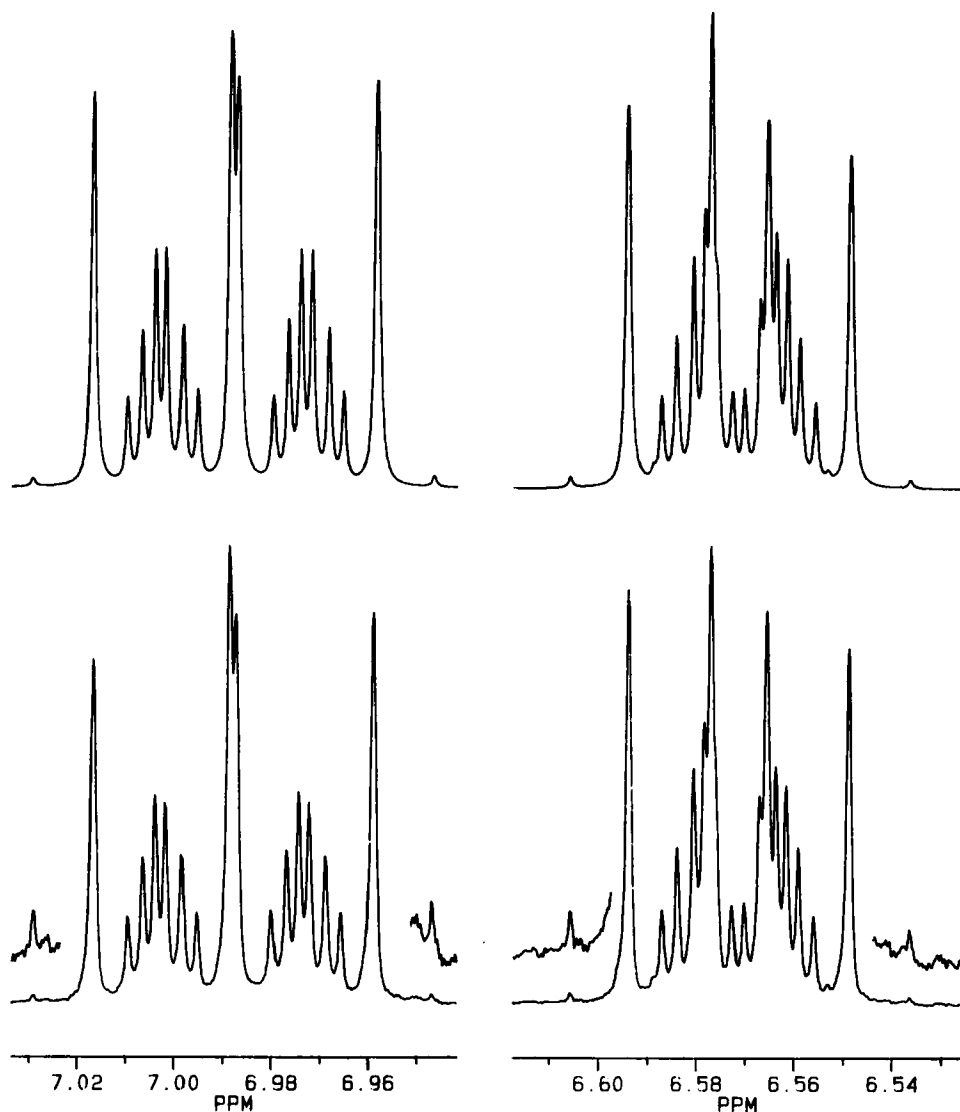


ABB. 1 200 MHz- ^1H -AA'BB'-NMR-Teilspektrum der Ringwasserstoffatome H^a, H^a' (6.571 ppm) und H^b, H^b' (6.987 ppm) der Titelverbindung **5** (siehe Text und Tabelle I); die simulierten Spektrentteile sind über den gemessenen abgebildet.

von **5** bilden zusammen mit dem ^{31}P -Kern ein AA'BB'X-Spinsystem, dessen (unsymmetrischer) AA'BB'-Teil durch Spektrensimulation ausgewertet wurde (siehe Abb. 1). Die ^1H -Linien von H^a, H^a' bzw. H^b, H^b' (Kernnumerierung siehe Tabelle I) sind verglichen mit jenen des Cyclopentadienylidetriphenylphosphorans¹⁶ nur wenig nach tieferem Feld verschoben ($\delta(^1\text{H}) = 6.2$ ppm bzw. 6.6 ppm). Die entsprechenden vier $J(\text{HH})$ -Beträge des Cyclopentadienylrestes von **5** und von $\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2$ unterscheiden sich um weniger als 0.15 Hz voneinander.¹⁸ Auffallend groß ist mit 3.40 Hz die Interringkopplungskonstante $^4J(\text{PH})$.¹⁹

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum findet man die erwarteten $^1J(\text{PC})$ -Werte von C^1 und C^3 .²⁰

Ein mit selektiver ^1H -CW-Einstrahlung auf die CH_3 -Gruppe aufgenommenes ^{13}C -Spektrum zeigt für C^3 ein C^3P -Dublett, dessen Linien jeweils durch die Kopplungen mit den vier Ringprotonen in ein Triplet von Triplets aufgespalten sind. Dieses für den X-Teil eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{RX}$ -Spinsystems in der $\text{AA}'\text{MM}'$ -Näherung charakteristische Aufspaltungsmuster ist für C^3 zu erwarten. Die Besonderheit der Cyclopentadienylidenphosphorane, die Stabilisierung der carbanionischen Ladung durch das 6- π -Elektronen-System kommt auch in der starken Tieffeldverschiebung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzsignals des ylidischen Kohlenstoffatoms zum Ausdruck. Es liegt mit 83.4 ppm sogar bei noch tieferem Feld als die entsprechende Linie des Cyclopentadienylidetriphenylphosphorans (78.3 ppm)¹⁷ bzw. des Fluorenylidetriphenylphosphorans (53.3 ppm).¹⁷ Im Einklang mit diesen Beobachtungen steht auch das Reaktionsverhalten des Cyclopentadienylidetriphenylphosphorans, bei dem der Cyclopentadienylrest die für aromatische Systeme typischen Reaktionen zeigt und für eine Diels-Alder-Reaktion mit Dienophilen nicht mehr zugänglich ist.¹⁶

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei eine Feinvakuumapparatur erlaubte, die Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern HFX 90 und AM-200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ über das deuterierte Lösungsmittel auf Tetramethylsilan. Die Spektrensimulation wurde mit Hilfe des PANIC-Programms (Bruker Software) auf einem Aspect 3000-Rechner durchgeführt.

Das Massenspektrum wurde mit einem Spektrometer der Fa. Varian, Typ MAT 711, aufgenommen, zur Registrierung des IR-Spektrums stand ein Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer mit CDS-Datenstation zur Verfügung. Die UV/VIS-Spektren lieferte ein Recording Spectrophotometer UV-160 der Fa. Shimadzu.

Cyclopentadienylidenbis(dimethylamino)methylphosphoran, 5. Eine Lösung von 4.63 g (18.6 mmol) Dicyclopentadienylzinn in 20 ml Toluol wird mit 2.83 g (18.6 mmol) I^2 versetzt und 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun. Gleichzeitig bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der nach Beendigung der Reaktion mittels einer Glasfritte von der Lösung abgetrennt wird. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende braune Feststoff mit *n*-Pentan eluiert. Das Eluat wird verworfen und der Rückstand in Diethylether gelöst. Aus der Lösung werden bei 5°C farblose, oxidationsempfindliche Kristalle ausgeschieden, die sich an der Luft braun färben. Fp. 85–86°C. Ausbeute: 1.65 g, d.s. 45% d. Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$ (198.13). Ber.: C, 60.62; H, 9.67; N, 14.14. Gef.: C, 59.27; H, 9.64; N, 13.66. Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren (Perfluorkerosin als Referenz): M^+ , ber. 198.1285; gef. 198.1285. IR, Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (cm^{-1}): 2800 m; 1615 m; 1585 w; 1520 m; 1490 s; 1410 m; 1400 m; 1325 vs; 1310 m; 1270 w; 1210 m; 1170 s; 1130 s; 1105 m; 1070 s; 1020 m; 970 vs; 925 s; 890 s; 855 m; 845 w; 835 w; 805 w; 760 w; 725 m; 710 m; 655 s; 590 w; 545 w; 470 m; 410 vw; 325 vw (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach). UV/VIS-Spektrum, Lösung in *n*-Pentan: Maxima bei 222 nm und 267 nm.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten, Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

1. E. Fluck, H. Bayha und G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **421**, 1 (1976).
2. J. Svava und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 129 (1985).
3. E. Fluck, B. Neumüller und H. Riffel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **576**, 81 (1989).
4. E. Fluck und H. Spahn, unveröffentlicht.
5. B. Neumüller und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **29**, 23 (1986).
6. B. Neumüller, E. Fluck und H. Riffel, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
7. E. Fluck und R. Braun, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 83 (1988).
8. M. A. Howells, R. D. Howells, N. C. Baenzinger und D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5366 (1973).
9. T. A. Mastryukova und M. I. Kabachnik, *Russ. Chem. Rev.*, **52**, 1012 (1983).
10. J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms and Structure*, 2. Aufl., S. 225, McGraw-Hill, London, 1977.
11. K. Iwata, S. Yoneda und Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6745 (1971).
12. F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 67 (1957).
13. E. Fluck und G. Heckmann, in: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (ed. J. G. Verkade, L. D. Quin), S. 61, VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1987.
14. J. C. Tebby in loc. cit. 13, S.1.
15. D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectroscopy*, **16**, 1 (1983).
16. Z. Yoshida, S. Yoneda und Y. Murata, *J. Org. Chem.*, **38**, 3537 (1973).
17. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5092 (1973).
18. Z. Yoshida, S. Yoneda und M. Hazama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 716.
19. W. G. Bentrude und W. N. Setzer in loc. cit. 13, S. 365.
20. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 47 (1987).