

Alkene

DOI: 10.1002/ange.200602693

Struktur, Stereoelektronik und Synthesepotenzial von 1,2-Bis(bis(alkylamino)ethenen)**

Robert Weiss,* Stefan M. Huber, Frank W. Heinemann,
Pierre Audebert und Frank G. Pühlhofer

In einem frühen Entwicklungsstadium des Verfahrens der selbstaktivierenden silyassistierten Polyoniosubstitution (SASAPOS)^[1] hatten wir erstmals hochelektrophile Onio-

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. S. M. Huber, Dr. F. G. Pühlhofer

Institut für Organische Chemie

Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)

Fax: (+49) 9131-8529132

E-Mail: weiss@chemie.uni-erlangen.de

Dr. F. W. Heinemann

Institut für Anorganische Chemie

Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Prof. Dr. P. Audebert

PPSM (CNRS UMR 8531)

Ecole Normale Supérieure de Cachan

61, avenue de Président Wilson

94235 Cachan Cedex (Frankreich)

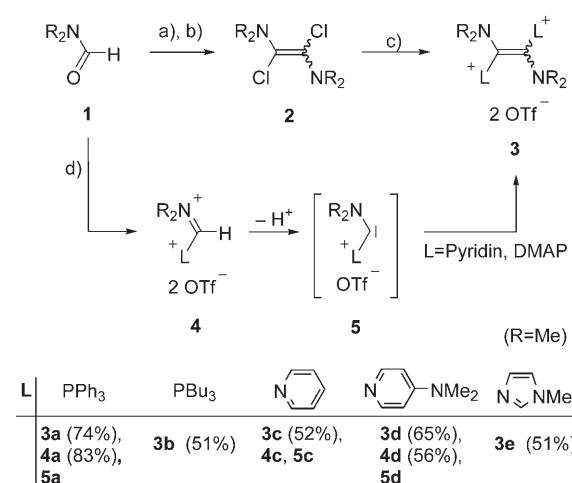
[**] S.M.H. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Dimethyliminium-Systeme wie **4** ($R=Me$; siehe Schema 1) synthetisiert und auf ihre Reaktivität gegen nucleophile Substrate untersucht.^[2] An **4a** wurden auch Deprotonierungsversuche durchgeführt, bei denen jedoch weder das angestrebte phosphoniosubstituierte Carben **5a** noch dessen Dimer **3a** nachzuweisen war. Kürzlich konnten Bertrand et al. aber das entsprechende diisopropylsubstituierte Carben **5a** ($R=iPr$) auf einem weitgehend analogen Weg herstellen und als kinetisch stabile Verbindung charakterisieren.^[3] Bemerkenswerterweise dimerisiert dieses Carben nicht zum entsprechenden Ethenderivat. Diese bislang unzugängliche Stoffklasse **3** ist vor allem wegen ihres neuartigen indigoiden Chromophors sowie ihrer möglichen a^1/a^2 - oder d^1/d^2 -Reaktivität^[4] von großem Interesse. Wir berichten hier über die Synthese und einige charakteristische Eigenschaften von ersten Vertretern dieser Stoffklasse.

Bereits 1981 berichteten Böhme und Sutoyo^[5] über die Synthese von 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)ethen (**2**) durch Umsetzung von DMF mit Oxalylchlorid und Hünig-Base (Schema 1). **2** fällt als *E/Z*-Gemisch in Form eines



Schema 1. a) $C_2O_2Cl_2$, Toluol, RT (1 h); b) Hünig-Base (NEt_2Pr_2), $-5^\circ C$ (1 h), RT (2 h); c) 2 L, 2TMSOTf, Toluol/ CH_2Cl_2 ; d) $C_2O_2Cl_2$, CH_2Cl_2 , 1 h; 2 L, 2TMSOTf; Ausbeuten für **3** bezogen auf DMF. $R=Me$, TMSOTf=Trimethylsilyltriflat, DMAP=4-Dimethylaminopyridin.

farblosen, äußerst hydrolyseempfindlichen Feststoffs an und ist nur in geringer Ausbeute rein isolierbar (ca. 10%).^[6] Die analoge Bis(diisopropylamino)verbindung wurde von Bertrand et al. auf einem alternativen Weg synthetisiert.^[7]

Wurde das nach einer leicht modifizierten Syntheseroute hergestellte **2** *in situ* mit neutralen Nucleophilen L (siehe Schema 1) und TMSOTf nach dem SASAPOS-Verfahren^[1] umgesetzt, wurden die entsprechenden bisoniosubstituierten Bisdimethylaminoethene **3a–e** in guten Ausbeuten erhalten.^[8] Hingegen scheiterten alle Versuche, in analoger Weise von Diisopropylformamid zum formalen Dimer des von Bertrand hergestellten Carbens **5** ($R=iPr$) zu gelangen. Die Gründe hierfür dürften hauptsächlich sterischer Natur sein.

Im Gegensatz zu den phosphoniosubstituierten Dimethyliminiumverbindungen **4a** lassen sich die pyridino- und DMAP⁺-substituierten Verbindungen **4c** und **4d** ($R=Me$)

durch Deprotonierung in die entsprechenden Dimere **3** überführen.^[9] Es ist wohl davon auszugehen, dass die Reaktion der intermediately erzeugten, bislang unbekannten Carbensalze **5c/5d** mit ihren direkten Vorstufen **4c/4d** diese Dimerisierung initiiert.^[10] Damit gibt es für die Ethene **3c** und **3d** einen weiteren unabhängigen präparativen Zugang. Das in den Alkenen **3a–e** vorliegende Substitutionsmuster aus zwei vicinalen Donorfunktionen und zwei vicinalen Oniorenresten war bislang unbekannt und hat ausgeprägte elektro- nische Konsequenzen, wie nachfolgend gezeigt wird.

Das tiefrote Salz **3c** fällt gemäß 1H -NMR-Spektroskopie als *Z/E*-Isomerengemisch ($Z/E=1:1$) an. Aus dem bei der Synthese des tiefgelben Salzes **3d** erhaltenen *Z/E*-Isomerengemisch ($Z/E=8:1$) konnte durch Umkristallisation aus heißem Wasser das hauptsächlich vorhandene *Z*-Isomer von **3d** rein isoliert werden (Abbildung 1a). Durch dessen Umsetzung mit einer katalytischen Menge DMAP wurde wiederum das thermodynamisch bedingte Isomerengleichgewicht $Z/E=8:1$ erhalten.

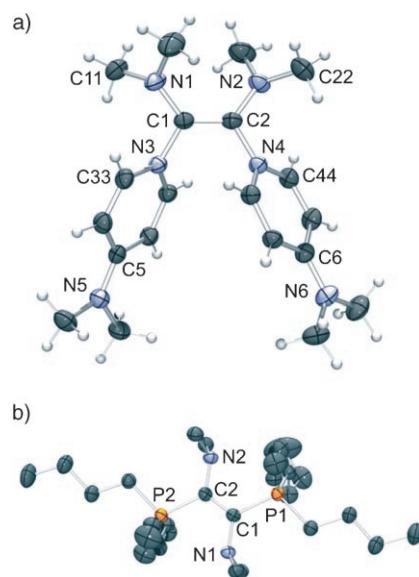


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **3d**.^[13] Anionen aus Gründen der Übersicht weggelassen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–C2 1.352, C1–N1 1.376, C1–N3 1.454, C5–N5 1.350; C11–N1–C1–N3 52.5, C33–N3–C1–N1 47.1, N1–C1–C2–N4 155.9; Winkelsumme an N1: 359.1. b) Molekülstruktur von **3b**.^[15] Anionen und H-Atome aus Gründen der Übersicht weggelassen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–C2 1.345, C1–N1 1.412, C1–P1 1.867; N2–C2–C1 118.9, P2–C2–C1 117.4, N2–C2–C1–N1 176.5; Winkelsumme an N2: 345.2.

Die phosphoniosubstituierten Verbindungen **3**, isoliert als farbloser (**3b**) oder hellgelber Feststoff (**3a**), sind einige Zeit an Luft stabil, allerdings ist **3a** in Lösung sehr hydrolyseempfindlich. Für das auch in Lösung hydrolysestabile **3b** zeigt unter anderem das ^{31}P -NMR-Spektrum das Vorliegen eines reinen Isomers an, bei dem es sich laut Röntgenstrukturanalyse um die *E*-Form handelt (siehe unten).

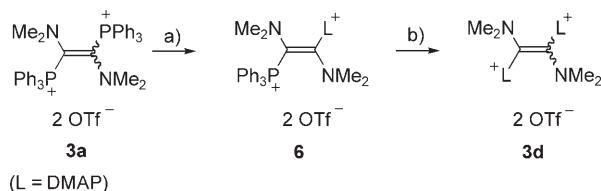
Die Röntgenstrukturdaten und begleitende Modellrechnungen^[11] belegen, dass in diesen beiden Systemen zwei ste-

reoelektronisch grundsätzlich verschiedene Donor(D)/Acceptor(A)-Wechselwirkungsmuster realisiert sind, mit ausgeprägten Konsequenzen für die Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen. Das D/A-Wechselwirkungsmuster in **3d** (und analog in **3c**) entspricht dem eines klassischen Push-pull-Systems vom Indigotyp. Die Analyse der Strukturdaten (Abbildung 1 a)^[12] und der Modellrechnungen^[11] zeigt, dass ein Ladungstransfer von den 2p-Donorfunktionen auf den N-Zentren in die π^* -Acceptorfunktionen, die überwiegend auf den Pyridiniumliganden lokalisiert sind, stattfindet. Dabei bewirkt der elektrostatisch stärker aktivierende Oniologand Pyridin eine Verschiebung des UV-Übergangs zu längeren Wellenlängen (um ca. 80 nm) als der DMAP-Ligand.

Als stereoelektronische Indikatoren für diese mesomere Wechselwirkung fallen die planaren Dimethylaminogruppen sowie die stark verkürzten N-C_{Alken}-Bindungen auf. Aus sterischen Gründen sind dabei die vier planaren Substituenten konrotatorisch um ca. 45° aus der Alkenebene herausgedreht, was aber die energieliefernde Push-pull-Resonanz noch nicht entscheidend beeinträchtigt. Der bereits im Grundzustand zu verzeichnende Ladungstransfer führt unter anderem auch zu verstärkten Bindungen zwischen den Pyridinoliganden und der olefinischen Zentraleinheit, was ihren Austausch gegen externe Nucleophile stark erschwert (Beispiel: Hydrolysestabilität, siehe oben). Wie für ein indigoïdes System zu erwarten, verstärkt sich der n→ π^* -Ladungstransfer Modellrechnungen zufolge^[11] beim farbgebenden HOMO→LUMO-UV-Übergang noch erheblich.

Dagegen ist die Struktur der 1,2-bisphosphoniumsubstituierten Vertreter **3a,b** gemäß unseren Modellrechnungen und im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse für **3b** (Abbildung 1 b) im Wesentlichen geprägt von anomereren n→ σ^* -Ladungstransfer-Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den N-Atomen und den C-P- σ^* -Orbitalen der geminalständigen Phosphonioliganden. Charakteristische stereoelektronische Indikatoren hierfür sind a) die relativ zu den C_{Alken}-P-Bindungen antiperiplanar ausgerichteten und somit orthogonal zum zentralen π -System positionierten freien Elektronenpaare der pyramidalisierten N-Donorfunktionen sowie b) die daraus resultierende deutliche Aufweitung der C_{Alken}-P-Bindungen.^[14] Diese Bindungsaufweitung resultiert aus der ladungstransferbedingten σ^* -Population der genannten C-P-Bindung. Wegen der fehlenden Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den N-Atomen mit dem zentralen π -System zeigen **3a** und **3b** keinen intensiven UV/Vis-Übergang im sichtbaren Bereich.^[11] Eine weitere bemerkenswerte Konsequenz dieser stereoelektronischen Konstellation ist die Inertheit von **3b** gegen elementares Brom und Trifluormethansulfonsäure.

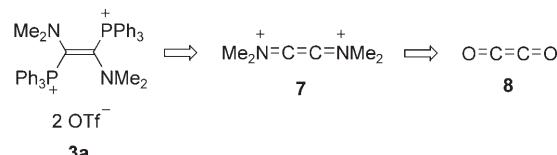
Wie sich zeigte, lassen sich als Folge der erwähnten anomeren Wechselwirkungen die Phosphonioliganden in **3a,b** unter thermodynamischer Kontrolle durch diverse neutrale und anionische Nucleophile verdrängen. So reagiert **3a** mit DMAP bei Raumtemperatur binnen einiger Stunden selektiv zur „gemischten“ Bisonioverbindung **6** (Schema 2), die isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die anschließende Substitution des zweiten PPh₃-Liganden durch DMAP erfordert eine thermische Aktivierung.



Schema 2. Substitution von PPh_3 in **3a** gegen DMAP; a) DMAP, CH_2Cl_2 , 1 d, RT, 95%; b) DMAP, CH_3CN , Rückfluss (8 h).

Eine Röntgenstrukturanalyse von **6** ergibt, dass hier beide Wechselwirkungstypen in einem Molekül vereint sind: Einer planaren Dimethylaminogruppe mit kurzer N-C_{Alken}-Bindung (1.359 Å) auf der DMAP-substituierten Seite des Alkens steht eine deutlich pyramidalisierte NMe₂-Gruppe mit vergleichsweise langer N-C_{Alken}-Bindung (1.434 Å) auf der phosphoniumsubstituierten Seite gegenüber. Auch sämtliche weiteren Besonderheiten der beiden Strukturtypen (**3d** und **3b**) finden sich wieder.

Diese und weitere Reaktionen zeigen, dass **3a** und vergleichbare Bisoniosysteme eine latente a^1/a^2 -Reaktivität aufweisen. **3a** ist somit ein Syntheseäquivalent für das Ethenbisiminium-Synthon **7** und folglich für das nicht existenzfähige C_2O_2 (**8**; Schema 3).^[16]



Schema 3. **3a** als Syntheseäquivalent von C_2O_2 .

Die latente 1,2-biselektrophile Reaktivität, leichte Zugänglichkeit und bequeme Handhabbarkeit von **3a** eröffnen neue Syntheseperspektiven. In diesem Zusammenhang werden wir an anderer Stelle über eine Direktsynthese erster Vertreter 4,5-bis(dialkylamino)substituierter Imidazoliumsysteme sowie deren Struktur und Reaktivität berichten.^[17]

Experimentelles

Beispielhafte Synthesevorschrift für **3a**:

Eine Lösung von 6 mmol (0.439 g) DMF in 20 mL Toluol wird unter Eiskühlung mit 6 mmol (0.761 g) $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird, ebenfalls unter Eiskühlung, langsam tropfenweise eine Lösung von 6 mmol (0.775 g) Hünig-Base (NEt_3Pr_2) in 10 mL Toluol zugegeben und die hellgelbe Suspension 1 h bei -5°C sowie 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der protonierten Base wird die hellgelbe Mutterlauge mit 30 mL CH_2Cl_2 sowie 12 mmol (3.14 g) PPh_3 versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 12 mmol (2.67 g) TMSOTf und 30 mL Et_2O fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der über eine Fritte filtriert, zweimal mit 10 mL Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Weitere experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 6. Juli 2006

Online veröffentlicht am 7. November 2006

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Alkene · Carbene · Farbstoffe/Pigmente · Heterocyclen

- [1] Siehe Hintergrundinformationen und: R. Weiss, S. M. Huber, F. G. Pühlhofer, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3530–3535; R. Weiss, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217; F. Pühlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1002–1007; R. Weiss, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 925–926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 917–919; R. Weiss, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2038–2039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1952–1953; R. Weiss, B. Pomrehn, F. Hampel, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1446–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1319–1321; R. Weiss, R. May, B. Pomrehn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1319–1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1232–1234; R. Weiss, F. Pühlhofer, F. Hampel, Z. Naturforsch. B **2001**, *56*, 1209–1216; R. Weiss, F. Pühlhofer, Z. Naturforsch. B **2001**, *56*, 1360–1368; R. Weiss, F. Pühlhofer, N. Jux, K. Merz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3969–3971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3815–3817.
- [2] R. Roth, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1989**; M. Rechinger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg **1995**; R. Weiss, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870–872; R. Weiss, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 317–318.
- [3] S. Conejero, Y. Canac, F. S. Tham, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4181–4185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4089–4093.
- [4] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239–258.
- [5] H. Böhme, P. Sutoyo, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1671–1674.
- [6] P. Sutoyo, Dissertation, Universität Marburg, **1981**.
- [7] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016–1017.
- [8] Im Fall von L = DMAP wurde auch ohne Zusatz von TMSOTf eine zufriedenstellende Umsetzung (zum entsprechenden Chloridsalz) erzielt.
- [9] Als Base fungiert bei **4c** der Pyridinüberschuss, im Fall von **4d** wurde Hünig-Base zugesetzt. Im Fall von **4c** konnte die protonierte Base bisher nicht abgetrennt werden. **4d** entsteht laut ¹H-NMR-Spektrum in nahezu quantitativer Ausbeute, **4c** wurde massenspektrometrisch nachgewiesen.
- [10] R. W. Alder, L. Chaker, F. P. V. Paolini, *Chem. Commun.* **2004**, 2172–2173.
- [11] Siehe Hintergrundinformationen.
- [12] Eine ähnliche Molekülstruktur wurde auch für das entsprechende Chloridsalz erhalten.
- [13] Röntgenstrukturanalyse und kristallographische Daten von **3d**: Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **3d** in Acetonitril erhalten. $C_{22}H_{36}F_6N_6O_8S_2$, $M_r = 690.69 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 17.8116(5)$, $b = 11.2095(4)$, $c = 17.3480(5) \text{ Å}$, $\beta = 114.381(2)^\circ$, $V = 3154.80(17) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.454 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2) \text{ K}$, $\mu = 0.257 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1440$, $4.42 < 2\theta < 54.96^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$. Kristallabmessungen $0.20 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$. Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Nonius-KappaCCD-Flächendetektor durchgeführt: 13595 gemessene Reflexe, 7230 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0334$). Empirische Absorptionskorrektur (Scalepack), Strukturlösung mit SHELXS-97, Strukturverfeinerung mit SHELXL-97. Verfeinerung nach F^2 gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. $R_1 = 0.0596$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1868$ (all data), $\text{GOF} = 1.127$, Restelektronendichten 0.836 und -0.566 e Å^{-3} . CCDC-613189 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [14] 1,2-Bis(tributylphosphonio)ethendiacetat: $C_{\text{Alken}}\text{-P} = 1.789 \text{ Å}$, siehe E. Vedejs, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3358–3359.
- [15] Röntgenstrukturanalyse und kristallographische Daten von **3b**: Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **3b** in Acetonitril erhalten. $C_{32}H_{66}F_6N_2O_6P_2S_2$, $M_r = 814.93 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.4769(2)$, $b = 20.5009(5)$, $c = 22.3180(5) \text{ Å}$, $\alpha = 91.699(1)$, $\beta = 93.805(1)$, $\gamma = 96.354(2)^\circ$, $V = 4296.92(17) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.260 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2) \text{ K}$, $\mu = 0.264 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1744$, $2.66 < 2\theta < 50.04^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$. Kristallabmessungen $0.25 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$. Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Nonius-KappaCCD-Flächendetektor durchgeführt: 27399 gemessene Reflexe, 14928 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0357$). Empirische Absorptionskorrektur (Scalepack), Strukturlösung mit SHELXS-97, Strukturverfeinerung mit SHELXL-97. Verfeinerung nach F^2 gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. $R_1 = 0.0516$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1623$ (all data), $\text{GOF} = 1.025$, Restelektronendichten 0.741 und -0.473 e Å^{-3} . CCDC-613190 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] L. M. Nxumalo, E. K. Ngidi, T. A. Ford, *J. Mol. Struct.* **2006**, 786, 168–174, zit. Lit.
- [17] R. Weiss, S. M. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.