

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Tronich

## Ein NMR-Beitrag zum Problem der Struktur metallierter Methylenphosphorane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dimethyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran und Diäthyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran geben Hinweise darauf, daß die Lithiumatome jeweils in gleicher Weise zu beiden Methylengruppen in echter gerichteter Bindungsbeziehung stehen. Auch für die Lithiumhalogenid-Addukte von Trialkyl-alkyliden-phosphoranen muß eine echte Bindungsbeziehung zwischen Lithium-Kation und Ylid-Kohlenstoffatom diskutiert werden.

Seit der Entdeckung der Trialkyl-alkyliden-phosphorane<sup>1)</sup> ist bekannt, daß diese Verbindungen bei der Einwirkung von Lithiumorganyle an den Alkylresten metallierbar sind<sup>2)</sup>. Über die Struktur der entstehenden Produkte herrschten jedoch keine klaren Vorstellungen. In gleicher Weise liegen auch über die Struktur der Lithiumhalogenid-Addukte von Trialkyl-alkyliden-phosphoranen nur vage Informationen vor<sup>3)</sup>. Die Problematik ist hier ähnlich wie bei den Lithiumhalogenid-Komplexen der Trialkylaminalkylene, die in letzter Zeit mehrfach intensiv bearbeitet wurden<sup>4)</sup>. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über einfache Trialkyl-alkyliden-phosphorane<sup>5–9)</sup> sind wir mit den genannten Problemen ebenfalls in Berührung gekommen. Über die dabei gesammelten präparativen und NMR-spektroskopischen Erfahrungen soll hier berichtet werden.

### Die Struktur der metallierten Trialkyl-alkyliden-phosphorane

Das bei der Metallierung von Trimethyl-methylen-phosphoran mit *n*-Butyllithium entstehende salzfreie Dimethyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran (**1**) ist in Tetrahydrofuran und Dioxan löslich, so daß hierin NMR-Messungen vorgenommen

1) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 (1949).

2) G. Wittig und R. Polster, Liebigs Ann. Chem. **599**, 1 (1956).

3) M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 4 (1967); dort umfangreiche und vollständige Literaturangaben.

4) H. Daniel und J. Paetsch, Chem. Ber. **101**, 1445 (1968); dort weitere Literatur.

5) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

6) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

7) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

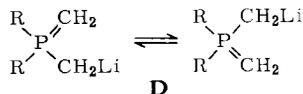
8) H. Schmidbaur und W. Tronich, Angew. Chem. **80**, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 220 (1968).

9) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968), vorstehend.

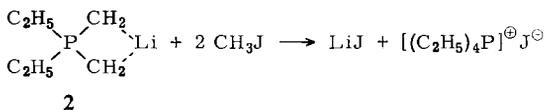
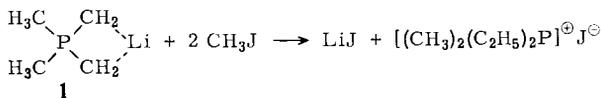


Analog entstand aus **1** und Dimethylchlorstibin Trimethyl-dimethylstibinomethylenphosphoran<sup>9)</sup>. Offenbar schließt sich der intermediären Bildung der **3b** analogen Antimonverbindung sofort eine Protonenwanderung zum **3a**-analogen Produkt an. Erstere ist NMR-spektroskopisch auch bei tiefen Temperaturen nicht nachweisbar.

Es ist unwahrscheinlich, daß schon in **1** selbst rasche Protonenaustauschprozesse die Äquivalenz der Methylengruppen lediglich vortäuschen, da dann auch die Kopplung  $H_2CP$  erlöschen müßte. Dies wurde aber nicht beobachtet. Sehr wohl aber ist ein rascher Platzwechsel der Lithiumatome im Sinne von **D** denkbar. Wenn dieses Phänomen überhaupt auftritt, so müßte es außerordentlich schnell vor sich gehen, da noch bei  $-30^\circ$  keine Signalaufspaltung zu bemerken war ( $-30^\circ$  als Löslichkeits- bzw. Viskositätsgrenze).



**2** wird von zwei Mol Methyljodid in hohen Ausbeuten in Tetraäthylphosphoniumjodid übergeführt, und aus **1** entsteht entsprechend Dimethyl-diäthylphosphoniumjodid:



Hier bleiben demnach die beiden Methylenfunktionen als Bestandteil der Äthylgruppen erhalten. Als nicht isolierte Zwischenstufe tritt vermutlich das LiJ-Addukt des Dimethyl-äthyl-methylenphosphorans<sup>5)</sup> auf. Wie schon früher gezeigt wurde, ist für dieses Ylid keine Isomerisierung durch Protonenwanderung zu erwarten, da Methylenphosphorane gegenüber Äthylenphosphoranen energetisch begünstigt sind<sup>6,7)</sup>.

### Die Struktur der Lithiumhalogenid-Addukte von Trialkyl-alkylden-phosphoranen

Die Lithiumhalogenid-Addukte von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  sind in den für unsere Zwecke geeigneten Lösungsmitteln nur sehr schwer oder nicht löslich. Es genügt jedoch die Einführung einer einzigen Äthylgruppe, um diesem Nachteil abzuwehren: Der bei der Deprotonierung von Trimethyl-äthylphosphoniumchlorid durch  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  entstehende LiCl-Komplex **4** von Dimethyl-äthyl-methylenphosphoran verbleibt nach Entfernen des Äthers als viskose, in Benzol und Äther lösliche Flüssigkeit. Die hierbei erreichbaren hohen Konzentrationen erlauben genaue und verlässliche NMR-Messungen ( $^{13}\text{C}$ -Kopplung).

**4** liefert in benzolischer Lösung die folgenden  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter (TMS als äußerer Standard):



$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−49.0 Hz (d, 6 H)	$J(\text{H}_3\text{CP})$	12.9 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	−37.0 Hz ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ , 3 H)	$J(\text{H}_3\text{CCP})$	18.0 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	−54.0 Hz ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ , 2 H)	$J(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CP})$	11.0 Hz
$\delta\text{LiCH}_2\text{P}$	+45.5 Hz (d, 2 H)	$J(\text{LiH}_2\text{CP})$	1.5 Hz
		$J(\text{LiH}_2^{13}\text{C})$	134.0 Hz

Das aus Dimethyl-diäthyl-phosphonium-chlorid in analoger Weise zugängliche LiCl-Addukt **5** von *Methyl-diäthyl-methylen-phosphoran* weist ähnliche Eigenschaften auf wie **4** und ergibt (in Reinsubstanz gegen TMS als äußeren Standard) folgende NMR-Daten:



$\delta\text{CH}_3\text{P}$	−70 Hz (d, 3 H)	$J(\text{H}_3\text{CP})$	12.9 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	−62 Hz ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ , 6 H)	$J(\text{H}_3\text{CCP})$	18.0 Hz
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	−90 Hz ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ , 4 H)	$J(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CP})$	10.0 Hz
		$J(\text{HCCH})$	7 Hz
$\delta\text{LiCH}_2\text{P}$	+45 Hz (d, 2 H)	$J(\text{LiH}_2\text{CP})$	3.0 Hz
		$J(\text{LiH}_2^{13}\text{C})$	134 Hz

Das wichtigste Ergebnis dieser Messungen ist in den Kopplungskonstanten der Gruppierungen  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Li}$  zu erblicken. Während nämlich die übrigen Werte sich nicht gravierend von denen der zugehörigen salzfreien-Ylide  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PCH}_2$  und  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$  unterscheiden<sup>6)</sup>, treten hier tiefgreifende Veränderungen auf. Dies geht aus folgender Tabelle hervor:

Kopplungskonstanten von Yliden und ihren LiCl-Komplexen (alle Werte in Hz)

Nr.	Formel	$J(\text{H}_3\text{C}-\text{P})$	$J(\text{H}_2\text{C}=\text{P})$	$J(\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{P})$	$J(\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{P})$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PCH}_2$	$\mp 12.7^{\text{a)}$	$\pm 7.2$	127	149
	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$	$\mp 12.0^{\text{a)}$	$\pm 6.5$	128	150
<b>4</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PCH}_2 \cdot \text{LiCl}$	12.9	1.5	$\sim 130$	134
<b>5</b>	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 \cdot \text{LiCl}$	12.9	3.0	—	134

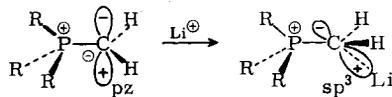
<sup>a)</sup> Der Vorzeichenwechsel wurde am Trimethyl-methylen-phosphoran<sup>6)</sup> nachgewiesen und hier übernommen.

Die starke Reduzierung der Kopplungskonstanten  $J(\text{H}_2\text{C}=\text{P})$  und  $J(\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{P})$  beim Übergang vom freien Ylid zum LiCl-Komplex kann wohl nur als Folge einer drastischen Veränderung der Bindungsverhältnisse des Ylid-Kohlenstoffatoms verstanden werden. Das ursprünglich  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atom mit  $J(\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{P}) 150 \text{ Hz}^{10)$

<sup>10)</sup> Vgl.:  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  in *Methan* beträgt 125 Hz, in *Äthylen* aber 156 Hz! Für tetrameres (!) Methylithium werden sogar nur 91 Hz gemessen<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> H. O. House, R. A. Batham und G. M. Whitesides, J. org. Chemistry **32**, 2481 (1967).

scheint sich in seinem Bindungszustand stark einer  $sp^3$ -Hybridisierung mit  $J(H_2^{13}C=P)$  134 Hz zuzuneigen. (Letztere würde im „Idealfall“ für phosphorständige Methylgruppen eine Kopplungskonstante von ca. 128 Hz ergeben.) Diese Aussage wird gestützt durch die Abnahme von  $J(H_2C=P)$  auf |1.5| bzw. |3.0| Hz in **4** und **5**. Diese Zahlenwerte, deren Vorzeichen bisher nicht bestimmt werden konnten, liegen damit zwischen denen der freien Ylide und jenen, die an vierbindigen phosphorständigen Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Auch daraus ist zu folgern, daß die Ylid-Kohlenstoffatome bei der Addition von Lithium-Kationen eine neue *gerichtete* Bindung mit hohen *kovalenten* Anteilen eingehen. Dadurch sollten die beiden Wasserstoffatome der  $CH_2$ -Gruppe aus der  $sp^2$ -Ebene heraus und in die tetraedrische Valenzanordnung abgedrängt werden.



Dieses Ergebnis entspricht den Resultaten von *Daniel* und *Paetsch*<sup>4)</sup>, die bei den LiX-Addukten der Stickstoff-Ylide aus IR-Messungen und Markierungsexperimenten zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen sind.

Die Addukte **4** und **5** sind thermisch verhältnismäßig leicht spaltbar. Es genügen hier Temperaturen von 70 bzw. 80° (im Vakuum), um die freien Ylide auszutreiben. Aus der Tatsache, daß das Trimethyl-methylen-phosphoran-Addukt erst bei 240° unter Zersetzung aufgetrennt werden kann, die silylsubstituierten Ylide dagegen in Lösung überhaupt kein Lithiumchlorid mehr anzulagern vermögen, schließen wir, daß die Adduktbildung mit zunehmenden sterischen Schwierigkeiten immer mehr eingeschränkt und schließlich unterbunden wird.

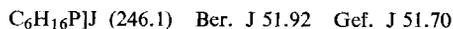
Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise gefördert von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Beschreibung der Versuche

Die präparativen Arbeiten wurden wegen der Empfindlichkeit der Substanzen unter Stickstoff als Schutzgas vorgenommen.

*Dimethyl-lithiummethyl-methylen-phosphoran (1)*: Zu einer Lösung von 1.4 g *Trimethyl-methylen-phosphoran*<sup>5)</sup> (15.5 mMol) in 30 ccm Diäthyläther werden langsam 6.2 ccm einer *n-Butyllithium*-Lösung (15.5 mMol) in *n*-Hexan gegeben. Unter Gasentwicklung tritt Niederschlagsbildung ein. Der Niederschlag vermehrt sich beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Schließlich hinterbleiben schwach gelbliche, luftempfindliche Kristalle: 1.5 g **1** (99%).

Zur Identifizierung werden 1.2 g dieses Salzes (12.5 mMol) in 20 ccm Äther suspendiert und mit 2.0 g *Methyljodid* (Überschuß) versetzt. Der Niederschlag wandelt sich langsam in *Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid* um. Aus Chloroform 2.3 g  $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2P]J$  (75%). Zum Vergleich lagen authent. IR- und NMR-Spektren vor.



*Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (3a)*: Wie vorstehend bereitet man aus 1.4 g  $(CH_3)_3P=CH_2$  und *n*- $C_4H_9Li$  eine Suspension von **1**. Dieses Produkt wird nicht isoliert,

sondern in situ mit 1.4 g *Trimethylchlorsilan* (15 mMol) versetzt. In exothermer Reaktion bildet sich ein neuer Niederschlag von Lithiumchlorid. Nach 2–3 Stdn. Reaktionszeit wird vom LiCl abfiltriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Es entstehen 1.5 g ( $CH_3)_3P=CH-Si(CH_3)_3$  (**3a**) (62%) vom Sdp.<sub>11</sub> 66°. Vergleichsspektren<sup>5)</sup> liegen vor.

*Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran-lithiumchlorid* (**4**): 5.0 g *Trimethyl-äthyl-phosphoniumchlorid* (35.7 mMol) werden in 100 ccm Diäthyläther suspendiert und nach und nach unter Rühren mit 12.8 ccm einer n-Hexanlösung von *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li* (36 mMol) versetzt. Unter Gasentwicklung entsteht im Laufe von 6–8 Stdn. eine neue Suspension. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt **4** als viskose gelbliche Flüssigkeit. Zur Identifizierung dient das NMR-Spektrum und die bekannte Thermolyse<sup>5)</sup> zu *Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran* (68%).

*Methyl-diäthyl-methylen-phosphoran-lithiumchlorid* (**5**): 3.3 g *Dimethyl-diäthyl-phosphoniumchlorid* (26.4 mMol) werden in analoger Weise in 100 ccm Äther mit 27 mMol *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li* umgesetzt. Nach der Aufarbeitung entsteht wieder ein gelber, flüssiger Rückstand (**5**). Dieser wird NMR-spektroskopisch identifiziert und zur weiteren Charakterisierung thermolysiert sowie mit *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li* metalliert.

Die Thermolyse bei 80°/12 Torr liefert 2.1 g *Methyl-diäthyl-methylen-phosphoran* (80%) vom Sdp.<sub>12</sub> 60–62°.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>P (118.2) Ber. C 60.98 H 12.79 P 26.32 Gef. C 59.72 H 11.90 P 26.00  
(Vgl. Fußnote in l. c.<sup>6)</sup> auf S. 598).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta_{CH_3P}$  –66 Hz (d, 3H),  $J(H_3CP)$  12.0 Hz;  $\delta_{CH_3CH_2P}$  –58 (A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X, 6H),  $J(H_3CCP)$  16.0;  $\delta_{CH_3CH_2P}$  –76 (A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X, 4H),  $J(CCH_2P)$  11.0,  $J(HCCCH)$  ~7.5;  $\delta_{CH_2=P}$  +57 (d, 2H),  $J(H_2C=P)$  7.0.

Zur Metallierung werden 0.7 g  $CH_3(C_2H_5)_2PCH_2$  (6 mMol) in 10 ccm Äther mit 2.6 ccm einer *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li*-Lösung (6 mMol) versetzt. Unter Gasentwicklung tritt Reaktion ein. Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der feste gelbe Rückstand in Dioxanlösung NMR-spektroskopiert. Ausb. 0.8 g **2** (81%).

Zur Identifizierung wird mit *Methyljodid* quartärisiert: 1.2 g **2** (10.0 mMol) werden in 20 ccm Äther suspendiert und mit 2 g *Methyljodid* (Überschuß) versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird abfiltriert und der Niederschlag aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.5 g *Tetraäthylphosphoniumjodid* (92%). Vergleichsspektren liegen vor.

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>P]J (274.1) Ber. J 46.63 Gef. J 46.50

[190/68]