

Wolfgang Malisch, David Rankin und Hubert Schmidbaur

Reindarstellung und NMR-Spektren von Trimethyl-allyliden- und -benzyliden-phosphoran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg und dem Department of Chemistry der University of Edinburgh

(Eingegangen am 14. August 1970)

Trimethyl-allyliden- und -benzyliden-phosphoran (**1** und **2**) wurden erstmals rein dargestellt. Die ^1H -NMR-Spektren ließen sich vollständig analysieren und im Sinne einer Delokalisierung der negativen Ladung in das π -System deuten.

Preparation and N.M.R. Spectra of Trimethyl(allylidene)- and -(benzylidene)phosphorane

The title compounds (**1** and **2**) have been prepared in a pure state for the first time. Their ^1H n. m. r. spectra could be completely analysed and the data obtained are taken as evidence for a delocalisation of the ylidic carbanionic charge into the π -system.

Obwohl zahllose Phosphor-ylide seit geraumer Zeit ausgedehnte Verwendung finden, sind doch nur wenige von ihnen in reiner Form dargestellt und charakterisiert worden. Dies gilt besonders für die hochreaktiven Vertreter, deren Phosphoratome nur kleine aliphatische Reste tragen und deren ylidische Kohlenstoffatome keine größeren mesomeriefähigen Substituenten aufweisen¹⁾, aber auch für Vinyl- und Phenylderivate der Trialkyl-alkyliden-phosphorane. Gerade bei letzteren aber sollten sich aus Eigenschaften und Spektren Aussagen über eine mögliche Delokalisierung der ylidischen Carbanion-Ladung erarbeiten lassen.

Im Anschluß an Untersuchungen über einfache Trialkyl-alkyliden-phosphorane²⁾ und ihre silylierten Derivate³⁻⁵⁾, $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{R}'$ mit $\text{R}' = \text{Alkyl}$ oder Silyl , interessieren wir uns für zwei Ylide, in denen als einfachste denkbare mesomeriefähige Liganden eine Vinyl- bzw. eine Phenylgruppe an das carbanionische Zentrum des Grundglieds der Ylidreihe gebunden sind.

Synthese und Eigenschaften

Die Ylide konnten wie üblich durch Dehydrohalogenierung der Phosphoniumsalze mit *n*-Butyllithium dargestellt werden, da die gleichzeitig gebildeten Lithiumhalogenide nicht untrennbar an die Ylide gebunden werden, wie das bei einigen Alkyliden-phosphoranen der Fall ist^{1,2)}.

¹⁾ A. W. Johnson, Ylide Chemistry, Academic Press, New York 1966.

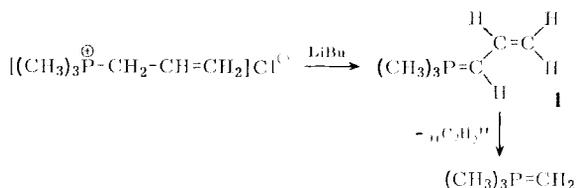
²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 und 3556 (1968).

³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967), und **101**, 3545 (1968).

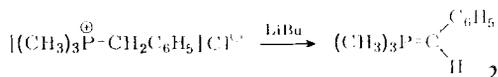
⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969), sowie **103**, 97, 3007 und 3448 (1970), **104**, 150 (1971), nachstehend.

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Vornberger, Angew. Chem. **82**, 773 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 737 (1970).

Trimethyl-allyliden-phosphoran (**1**) ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht nur gegen Oxydation und Hydrolyse außerordentlich empfindlich ist, sondern auch bereits bei Raumtemperatur spontan zerfällt. Dabei entsteht unter formaler Eliminierung von Acetylen Trimethyl-methylen-phosphoran. C_2H_2 wurde nur in Spuren nachgewiesen, da es offenbar Folgereaktionen eingeht.



Trimethyl-benzyliden-phosphoran (**2**) ist demgegenüber gut lagerfähig und von weit geringerer Empfindlichkeit. Die farblosen bis schwach gelblichen Kristalle sind in Benzol gut löslich und zeigen darin wie **1** einfaches Molekulargewicht.



Auflösung der NMR-Spektren

1. Trimethyl-allyliden-phosphoran (**1**)

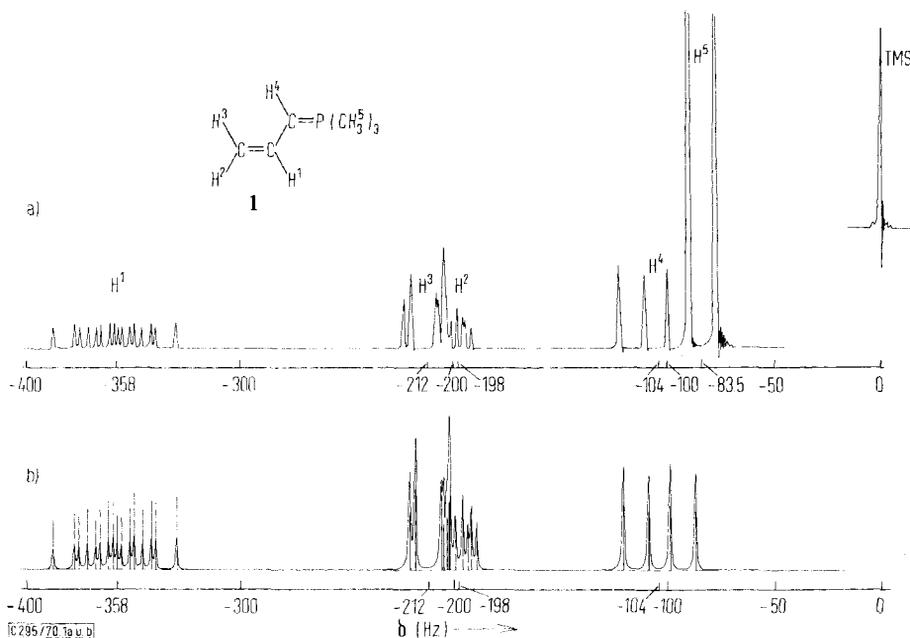
Das 1H -NMR-Spektrum des an der Methylengruppe *vinyl*substituierten Phosphorans **1** gliedert sich in das analytisch problemlose $(CH_3)_3P$ -Dublett und eine vielfach aufgespaltene Liniengruppe für den Allyliden-Molekülteil. Letztere läßt sich unterteilen in das symmetrische 16-Linien-System des Protons H^1 (Nummerierung siehe Abbild. 1a), das komplexe Multipllett der Protonen H^2 und H^3 sowie das Dublett von Dubletts des Protons H^4 am allylischen Kohlenstoffatom. Die Signale von H^1 und H^4 lassen sich näherungsweise als nach erster Ordnung aufgespalten behandeln und liefern dann 7 der insgesamt 10 gesuchten Kopplungskonstanten (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Parameter des Trimethyl-allyliden-phosphorans (**1**) (in Hz bei 60 MHz; TMS als ext. Standard für die reine flüssige Substanz, negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken)

$J_{1,2}$	+10	$J_{2,3}$	+2.5	$J_{3,4}$	-0.1	$J_{4,P}$	+22	δ_{H^1}	-358
$J_{1,3}$	+16	$J_{2,4}$	-0.1	$J_{3,P}$	+0.1			δ_{H^2}	-198
$J_{1,4}$	+12	$J_{2,P}$	+4					δ_{H^3}	-212
$J_{1,P}$	+20							δ_{H^4}	-104
								δ_{H^5}	-83.5
$J_{1,5} = J_{2,5} = J_{3,5} = J_{4,5}$	= 0	$J_{5,P}$	= 12.8					δ_{P^1}	100000

Für die verbleibenden drei Variablen ($J_{2,3}$, $J_{2,P}$ und $J_{3,P}$) können weitere Informationen nur dem stark aufgespaltenen Multipllett für H^2 und H^3 entnommen werden. Entsprechende Annahmen waren dann durch eine Computer-Simulation des Gesamtspektrums zu überprüfen und solange zu variieren, bis eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum erzielt wurde. Die

Abbild. 1a und 1b zeigen ein solches Spektrenpaar, dessen berechneter Teil dem Parametersatz der Tab. 1 entspricht. Entscheidend für die Richtigkeit dieses Ansatzes war die Annahme einer weitreichenden Kopplung $J_{2,P}$ (bei Abwesenheit einer entsprechenden Wechselwirkung $J_{3,P}$) und einer verhältnismäßig großen Kopplung $J_{2,3}$. Die Protonen H^5 wurden nicht in die Rechnung mit einbezogen und ihre Kopplungen mit H^1 bis H^4 zu null angenommen.



Abbild. 1a. Gemessenes, Abbild. 1b durch Computer-Simulation erhaltenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Trimethyl-allyliden-phosphoran (1) (Bedingungen siehe Tab. 1)

2. Trimethyl-benzyliden-phosphoran (2)

Lösungen von **2** in C_6D_6 zeigen die Resonanz der ylidischen CH -Gruppe als Dublett, das gegenüber der Dublettresonanz der Methylgruppen um über 1 ppm nach niederen Feldstärken verschoben ist. Die Werte sind kaum konzentrationsabhängig:

$$\delta_{\text{CH}_3} \text{---} 34.8 \text{ Hz (d, 9H), } J(\text{H}_3\text{CP}) 12.7 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{CH}} \text{---} 98.2 \text{ Hz (d, 1H), } J(\text{HCP}) 20.5 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} \text{---} 408 \text{ bis } 354 \text{ Hz (m, 5H)}$$

Diskussion

Die in Tab. 1 enthaltenen Parameter stellen nach Abbild. 1a, b eine so befriedigende Lösung des Spektrums von **1** dar, daß eine Interpretation der erhaltenen Werte gerechtfertigt erscheint. Gleiches gilt zweifellos für die Daten der Verbindung **2**. Nötiges Vergleichsmaterial liefert das NMR-Spektrum des unsubstituierten Ylids $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ²⁾.

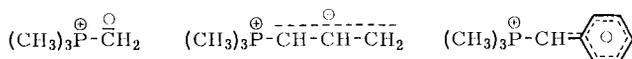
Zur Diskussion der Lage des ylidischen CH-Signals sollen die Positionen dieser Linien jeweils auf diejenigen des $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Referenzsignals bezogen werden. Diese Werte $\Delta\delta$ sind in Tab. 2 einander gegenübergestellt.

Tab. 2. Relative Lage (bezogen auf δ_{CH_3}) des ylidischen CH-Signals und seine Kopplungskonstanten [Hz] ($\Delta\delta = \delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_3}$)

	δ_{CH}	δ_{CH_3}	$\Delta\delta$	$J(\text{HC}=\text{P})$	$J(\text{H}_3\text{CP})$
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2^{\text{a)}$	-47	-73	110	7	12.5
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1) ^{a)}	-104	-83.5	-20.5	22	12.8
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (2) ^{b)}	-98.2	-34.8	-63.4	20	12.7

^{a)} Reinsubstanz. ^{b)} In Benzol.

Dabei zeigt sich, daß die bei $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ extrem starke Abschirmung des CH-Protons — ein qualitatives Indiz für die Carbanion-Natur dieser Gruppierung — schon bei Einführung einer Vinylgruppe stark abgebaut wird (1) und bei Gegenwart einer Phenylgruppe nochmals stark absinkt. Dieser Befund deckt sich mit der Vorstellung von einer Delokalisation der Carbanion-Ladung unter Einbeziehung der π -Systeme im Sinne der folgenden Formeln:



Die dabei eintretende Veränderung des Bindungszustands des ylidischen C-Atoms drückt sich auch in der Konstanten $J(\text{HC}=\text{P})$ aus, ohne daß sich diese verlässlich näher interpretieren läßt. Ihre drastische Vergrößerung ist zwar bemerkenswert, es muß jedoch darauf verwiesen werden, daß auch schon die Einführung einer Methylgruppe einen deutlichen Anstieg (auf 17 Hz) mit sich bringt²⁾.

Die an der University of Edinburgh durchgeführten Arbeiten (D. R. und H. S.) wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Science Research Council*.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Trimethyl-allyl-phosphoniumchlorid entsteht, wenn 3.5 g *Allylchlorid* und 3.5 g *Trimethylphosphin* (je 46 mMol) im verschlossenen Druckkolben einen Tag lang auf 50° erwärmt werden. Nach Abziehen flüchtiger Anteile i. Vak. 5.8 g *Salz* (83%), Schmp. 98°.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{P}[\text{Cl}]$ (152.5) Ber. C 47.22 H 9.25 Cl 23.23 Gef. C 46.10 H 9.61 Cl 22.87

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$ -147 Hz (d, 9H), $J(\text{H}_3\text{CP})$ 14.8 Hz; $\delta_{\text{CH}_2\text{P}}$ -228 (dd, 2H), $J(\text{H}_2\text{CP})$ 16.5, $J(\text{H}_2\text{CCH})$ 7; $\delta_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ -362 bis -323 (m, 3H).

Trimethyl-allyliden-phosphoran (1): 4.6 g [$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$]Cl werden in 40 ccm Diäthyläther suspendiert und langsam mit einer Lösung der äquivalenten Menge *n-Butyllithium* (31 mMol) versetzt. Die Lösung färbt sich rosa, und es bilden sich große Mengen Niederschlag. Nach Filtration und fraktionierter Destillation des Filtrats werden 0.91 g 1 erhalten (26%), Schmp. 1-3°, Sdp.₆ 84-85° (¹H-NMR s. o.).

Eine Thermolyse des Niederschlags i. Vak. liefert als flüchtiges Zersetzungsprodukt des LiCl-Addukts ca. 1–2 g *Trimethyl-methylen-phosphoran*²⁾. $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ entsteht auch bei der Lagerung von destilliertem **1**. Es ist unklar, auf welcher Stufe die Spaltung der Allylgruppe eintritt. Sowohl in der Reaktionslösung wie auch im Gasraum über den Substanzen finden sich Olefine.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}$ (116.1) Ber. C 62.05 H 11.28
Gef. C 60.80*) H 11.34 Mol.-Gew. 112 (kryoskop. in Benzol)

Trimethyl-benzyl-phosphoniumchlorid wird gebildet bei eintägigem Stehenlassen einer Mischung von 2.7 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und 4.5 g *Benzylchlorid* (je 35.5 mMol) bei 25°. Ausb. 6.2 g (89%), Schmp. 206°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{P}\text{Cl}$ (202.5) Ber. C 59.26 H 7.96 Cl 17.49 Gef. C 59.00 H 7.54 Cl 17.34

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$ –137.2 Hz (d, 9H), $J(\text{H}_3\text{CP})$ 14 Hz; $\delta_{\text{CH}_2\text{P}}$ –267 (d, 2H), $J(\text{H}_2\text{CP})$ 16.8; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ –462 bis –433 (m, 5H).

Trimethyl-benzyliden-phosphoran (**2**): 6.1 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ werden, in 70 ccm Äther suspendiert, mit der äquivalenten Menge *LiC₄H₉*-Lösung versetzt (30 mMol). Es entsteht *n-Butan*, und der Bodenkörper verwandelt sich in LiCl. Nach Filtration und Destillation 4.3 g **2** (86%), Schmp. 54–56°, Sdp.-0.001 100–102° (¹H-NMR s. o.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{P}$ (166.2) Ber. C 72.27 H 9.10
Gef. C 72.00 H 8.70 Mol.-Gew. 153 (kryoskop. in Benzol)

*) Die geringe Stabilität von **1** führte auch bei wiederholten Versuchen zu nicht ganz befriedigenden Analysenwerten.