

1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phospholan: Synthese, Struktur eines Goldkomplexes und spontane Dimerisierung unter Ringöffnung

Hubert Schmidbaur*, Hans-Peter Scherm und Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 12. Mai 1977

Durch Umsetzung von 1,1-Dimethylphospholanium-halogeniden (1) mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran wird die Titelverbindung **2** in reiner Form erhalten. Ihre Struktur ist durch spektroskopische Daten und über die Röntgenstrukturanalyse eines Goldkomplexes $[(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Au}]_2$ (**3**) gesichert. – **2** ist thermolabil und dimerisiert langsam unter Ringöffnung zu den Doppelyliden **4** und **5**, die nicht frei von **2** erhältlich sind, da die Dimerisierung reversibel ist. **2** und **4/5** sind jedoch über die korrespondierenden Phosphoniumsalze trennbar. Vor allem **4** kann dann zweifelsfrei identifiziert werden.

1-Methyl-1-methylene-1 λ^5 -phospholane:

Synthesis, Structure of a Gold Complex, and Spontaneous Dimerization with Ring-opening

The title ylide **2** is obtained in pure form from the reaction of 1,1-dimethylphospholanium halides (**1**) with sodium amide in boiling tetrahydrofuran. Its structure was proved by means of spectroscopic data and an x-ray structure analysis of a gold complex $[(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Au}]_2$ (**3**). – **2** is thermolabile and slowly dimerizes with ring-opening and formation of the double ylides **4** and **5**. Due to the reversibility of this dimerization, **4** and **5** are not obtained free from **2**, but can be separated *via* the corresponding phosphonium salts. **4** in particular could thus be clearly identified.

Einfache Phosphor-ylide, deren P-Atom Bestandteil eines gesättigten fünfgliedrigen Ringes ist, sind bisher kaum bekannt¹⁾, wengleich die Literatur durchaus Hinweise für ihre Existenz als Intermediat bei einigen Derivatisierungen gegeben hat²⁾.

Solche „Phospholan-ylide“ wären jedoch von erheblichem Interesse, da der Einfluß des Ringsystems auf die Ylidreaktivität noch völlig unklar ist^{1, 2)} und weil die korrespondierenden Phospholaniumsalze in jüngster Zeit als Wachstumsregulatoren für höhere Pflanzen erkannt worden sind³⁾. In Fortführung von Untersuchungen über einfache Phosphor-ylide⁴⁾ haben wir uns daher, im Anschluß an Arbeiten über das homologe „Phosphorinan-ylid“^{4, 5)}, um die Synthese dieses kleineren Ringsystems bemüht und unerwartete Eigenschaften gefunden, über die hier berichtet wird.

¹⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in *Organic Phosphorus Compounds*, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg., Vol. 3, S. 1ff, Wiley, New York 1972.

²⁾ ^{2a)} B. D. Cuddy, J. Ch. F. Murray und B. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2397. – ^{2b)} N. Y. Derkach und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 331 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 96832w (1968)].

³⁾ Bayer AG (Erf. K. Naumann, K. Lürssen und K. Sasse) DOS 2520315 (18. 11. 76).

⁴⁾ H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 205 (1976).

⁵⁾ H. Schmidbaur und H. P. Scherm, *Chem. Ber.* **110**, 1576 (1977).

1. Synthese und Komplexbildung

Zur Darstellung der Titelverbindung kann direkt vom vorbeschriebenen 1,1-Dimethylphospholanium-bromid (**1a**)⁶⁾ ausgegangen werden, das durch Einwirkung von Natriumamid in Tetrahydrofuran leicht in das Ylid **2** überführbar ist. Das Produkt ist in befriedigenden Ausbeuten als wasserklare, destillierbare Flüssigkeit isolierbar.

Frisch dargestellte und sofort auf -78°C abgekühlte Proben sind analytisch und ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch leicht als reines **2** zu identifizieren. Eine weitere Charakterisierung ist durch Addition von Halogenwasserstoff gegeben, die zu Dimethylphospholaniumsalzen zurückführt.

Um ein Derivat in Händen zu haben, das einer direkten Strukturbestimmung zugänglich ist, wurde von **2** ein Goldkomplex **3** dargestellt. Das Syntheseprinzip ist aus früheren Arbeiten bekannt^{5, 7-9)}.

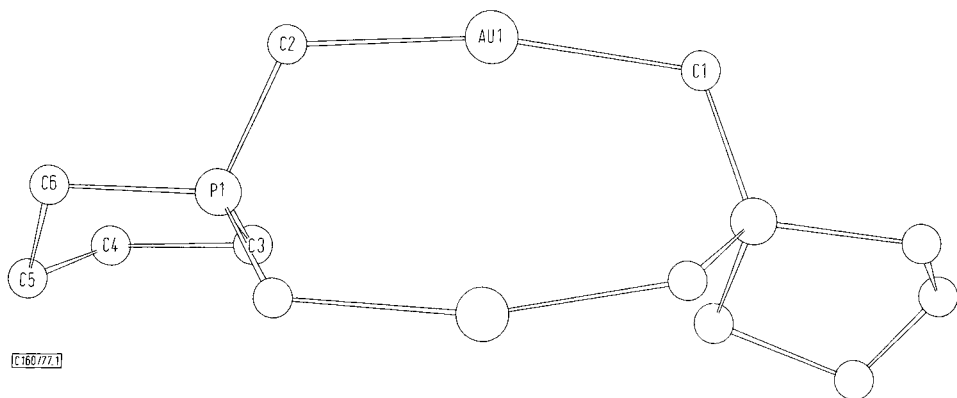
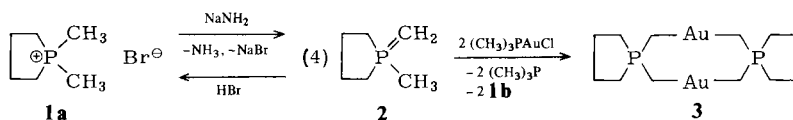


Abb. 1. Molekülstruktur des Gold-Komplexes **3**

Die doppelt spirocyclische Struktur **3** wird zwar bereits durch die Ergebnisse der NMR-, IR- und Massenspektren nahegelegt, aber erst durch die Resultate der Röntgenbeugungsanalyse im Detail bestätigt. Die noch nicht vollständig verfeinerten Daten lassen schon jetzt erkennen, daß das von zwei anderen Homologen her geläufige zentrale achtgliedrige Ringsystem mit zwei Goldatomen^{8,9)} hier so an zwei Fünfringe angeschlossen ist, daß die beiden Phosphor-Spirozentren nach unten geklappt erscheinen. In den genannten Homologen war dagegen durch Hinauf- und Hinunterklappen ein Symmetriezentrum des Moleküls gegeben. Der Au—Au-Abstand entspricht ebenfalls

⁶⁾ K. L. Marsi, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4724 (1969).

⁷⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta **13**, 84 (1975).

⁸⁾ H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 466 (1976).

⁹⁾ H. Schmidbaur, J. E. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 2236 (1977).

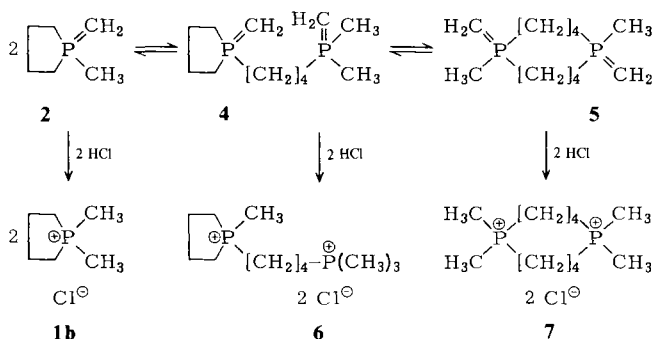
den Erfahrungen (Abb. 1). Weitere, hier nicht direkt wesentliche Strukturdaten sollen in anderem Zusammenhang diskutiert werden. Die Atomparamter und weitere interessierende Angaben sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich.

2. Verlauf, Produkte und möglicher Mechanismus der spontanen Oligomerisierung

Die geschilderten eingehenderen Bemühungen um eine verlässliche Strukturbestimmung von **2** waren nötig geworden, weil spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von Proben berechnigte Zweifel an der Identität und/oder Reinheit der Substanz aufkommen ließen. Beim Studium der Ursachen war leicht festzustellen, daß vor allem solche Fraktionen, die nicht sofort nach der Destillation abgekühlt oder in ein Lösungsmittel aufgenommen wurden, raschen Veränderungen unterworfen waren. Letztere äußerten sich am auffallendsten in sehr komplex werdenden NMR-Spektren und im Auftreten von Rückständen bei der Redestillation.

Kontrollexperimente zeigten, daß auch sehr reine Proben von **2** diese Veränderungen aufwiesen, wenn sie als reine Flüssigkeiten bei Raumtemperatur gelagert wurden, und daß dabei keine gasförmigen oder festen Nebenprodukte entstanden. Vorsichtige und langsame Redestillationsversuche ergaben weiter, daß die schwer flüchtigen Anteile wieder vollständig in **2** zurückverwandelt werden konnten, so daß insgesamt ein *reversibler Oligomerisierungsprozeß* vorliegen mußte. Analysendaten, die jeweils unveränderte Werte zeigten, belegen diese Aussage.

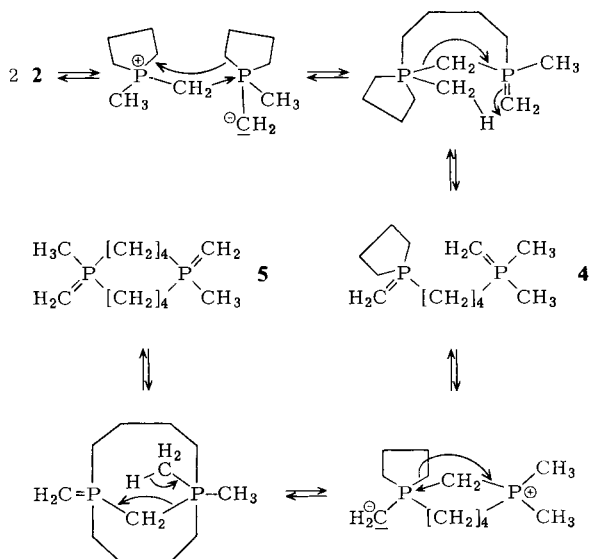
Die Reversibilität der Oligomerisierung führt dazu, daß zwar leicht reines **2**, nicht aber reine Oligomere frei von **2** erhältlich sind. Eine eingehende NMR-Studie des Gemisches führte aber zu folgenden plausiblen Konstitutionsvorschlägen **4** und **5**, die schließlich durch Trennung der Komponenten über die Hydrochloride **1b**, **6** und **7** bestätigt werden konnten:



5 stellt auch bei längerem Lagern der Proben nur einen kleinen Anteil des Gemisches, während **4** als Hauptkomponente auftritt.

Als *Mechanismus* dieser Oligomerisierung bietet sich der folgende Ablauf an, dessen entscheidende Schritte inter- (**2** → **4**) bzw. intramolekulare (**4** → **5**) nucleophile Angriffe eines Ylid-Carbanions⁴⁾ auf ein Phosphoniumzentrum sind. Es folgen die Öffnung des gespannten Phospholanrings am pentakoordinierten Phosphor, Neuknüpfung einer

P–C-Bindung zu einer P–C₄–P-Kette und schließlich Protonenverschiebung unter Erzeugung des relativ stabilsten Ylids¹⁰⁾. Nochmaliger, jetzt intramolekularer Angriff und Öffnung des zweiten Fünfrings führen zum zehngliedrigen Ring des Doppelylids 5. Die Protonentransfervorgänge müssen dabei keineswegs nur intramolekular verlaufen¹⁰⁾.



Die umgekehrten Vorgänge involvieren dann dementsprechend einen transannularen Ylidangriff (5 → 4) unter Öffnung des zehngliedrigen Rings und Rückspaltung der P–C₄–P-Kette (4 → 2). Dieser Vorschlag hat lediglich Modellcharakter, kann aber die beobachteten Vorgänge gut deuten. Frühere Fehlschläge bei Syntheseversuchen für cyclische Ylide scheinen ähnliche Ursachen zu haben.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*, sowie – durch Chemikalien-spenden – von den Firmen *Bayer AG* und *Hoechst AG*, Werk Knapsack. Wir danken Herrn Doz. Dr. *F. H. Köhler* für die Aufnahme der hier so bedeutungsvollen ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Empfindlichkeit der Substanzen macht durchwegs das Arbeiten unter Schutzgas erforderlich. Lösungsmittel und Geräte sind entsprechend vorzubehandeln.

1-Methyl-1-methylen-1λ⁵-phospholan (2): 24.61 g (125 mmol) 1,1-Dimethylphospholanium-bromid (**1a**) und 6.6 g (169 mmol) Natriumamid werden in 150 ml THF suspendiert und 4 h unter Rückfluß erhitzt, bis die NH₃-Entwicklung beendet ist. Anschließend wird filtriert, der Niederschlag mit etwas THF gewaschen und das Lösungsmittel bei Normaldruck vom Filtrat abdestilliert. Aus dem roten Rückstand destillieren schließlich unter vermindertem Druck 9.4 g **2** (65%), Sdp. 99°C/45 Torr, Schmp. –44°C. Farblose, nur unter Kühlung lagerfähige Substanz; raucht stark an der Luft.

¹⁰⁾ *H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).

^1H -NMR (ohne Solvens, TMS ext., 30°C): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ +0.13, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 9.5 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.24, d, 3H, $J(\text{HCP}) = 13.5$; $\delta[\text{CH}_2]_4 = 2.91 - 1.81$, m, 8H. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, s, m. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, -40°C , gegen Toluol- C_1 , umgerechnet auf TMS): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ –1.45, d, $J(\text{PC})$ 87.9 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P} = +15.3$, d, $J(\text{PC})$ 63.5; $\delta\text{P}[\text{CH}_2]_2 = +31.1$, d, $J(\text{PC})$ 48.8; $\delta\text{P}(\text{C}-\text{CH}_2)_2 + 25.6$, d, $J(\text{PCC})$ 4.9. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie ^1H , H_3PO_4 ext.): $\delta\text{P} + 24.9$, s. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}$ (116.1) Ber. C 62.05 H 11.28 Gef. C 61.64 H 11.12

Dimeres [Phospholanium-1,1-bis-methylido]gold(I) (3): Zu einer Suspension von 360 mg (1.16 mmol) Chloro(trimethylphosphin)gold(I) in 30 ml Benzol werden 315 mg (2.70 mmol) **2** gegeben und das Reaktionsgemisch 7d bei 20°C verschlossen gerührt. Dann wird heiß (60°C) vom entstandenen Niederschlag an **1b** (NMR-, IR-Vergleich) abfiltriert, gründlich mit heißem Benzol nachgewaschen und schließlich das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand kristallisiert aus wenig Benzol. 330 mg (91%) farblose Nadeln, gut löslich in CHCl_3 und heißem Benzol und Toluol. Schmp. 188°C , Kristallumwandlung bei 171°C nach DSC-Messung, Zers.-Temp. 296°C (Goldabscheidung).

^1H -NMR (in CHCl_3 , 50°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2\text{Au}$ 1.67, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 12.3 Hz; $\delta[\text{CH}_2]_4$ 3.09 – 2.38, m, 8H. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, s. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie ^1H , H_3PO_4 ext.): $\delta\text{P} + 57.8$, s. – MS (50 eV): $m/e = 624$ (100%), M^+ ; 312 (60), $\text{M}^+/2$; 427 (67) $\text{M}^+ - \text{Au}$ (belegt durch m^* bei 292.4); 115 (43) $[\text{CH}_2]_6\text{P}^+$; 87 (57) $[\text{CH}_2]_4\text{P}^+$.

Kristalldaten

Monoklin, Raumgruppe $C2$, $Z = 4$, $a = 1845$ (1) pm, $b = 1090$ (1) pm, $c = 1465$ (1) pm, $\beta = 149.04$ (8°), $V = 1517 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho(\text{ber.}) = 2.72$ g/cm 3 .

In der asymmetrischen Einheit befinden sich je eine Hälfte zweier unabhängiger Moleküle von **3**. Die fehlenden Molekülhälften werden durch kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugt.

Der Au–Au-Abstand beträgt beim derzeitigen Stand der Verfeinerung ($R = 0.06$) 301 (1) bzw. 307 (1) pm, der Winkel C–Au–C $166(3)^\circ$ bzw. $171(3)^\circ$. Die Abstände zwischen den Goldatomen verschiedener Moleküle sind größer als 500 pm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{P}_2$ (624.2) Ber. C 23.09 H 3.87 Au 63.11 Gef. C 23.13 H 3.90 Au 63.00

1-[4-(Dimethylmethylphenphosphanyl)butyl]-1-methylen-1 λ^5 -phospholan (4): Beim Lagern bei 20°C entsteht aus **2** langsam **4**, ohne daß völlige Dimerisierung eintritt. Das Entstehen von **4** wird am besten im $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgt. Dabei zeigt sich, daß nach einiger Zeit auch geringe Mengen an **5** auftauchen (s. u.). **4** besitzt, nach Abzug der Resonanzen von **2** und **5** folgende NMR-Spektren:

^1H -NMR (Benzol, 30°C , TMS ext.): $\delta\text{CH}_2=\text{P}_A$ –0.02, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 9.0 Hz; $\delta\text{CH}_2=\text{P}_B$ –0.12, d, 2H, $J(\text{HCP})$ 8.6; $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.55, d, 6H, $J(\text{HCP}_B)$ 12.6; $\delta[\text{CH}_2]_8$ 2.42 – 1.02, m, 16H. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, s, s, m. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ –7.51 und –3.98; $\delta\text{CH}_3 + 16.35$; $\delta[\text{CH}_2]_4$ Kette: +24.75, +24.97, +20.77 und +33.36; $\delta[\text{CH}_2]_4$ Ring +30.27 und +31.37. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie ^1H , H_3PO_4 ext.): $\delta\text{P}_A + 32.5$, s, 1P; $\delta\text{P}_B + 4.7$, s, 1P. – Die Verbrennungsanalyse des Gemischs ist gegenüber **2** unverändert.

1,6-Dimethyl-1,6-dimethylen-1 λ^5 ,6 λ^5 -diphosphacyclodecan (5): Diese Komponente ist wegen der Reversibilität ihrer Bildung von **2** und **4** nicht trennbar. Im Gemisch sind **5** folgende NMR-Daten zuzuordnen:

^1H -NMR (wie **4**): $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ –0.21, d, 4H, $J(\text{HCP})$ 9.0 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P} + 1.51$, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 12.9; $\delta[\text{CH}_2]_8$ 2.42 – 1.02, m, nicht separat integrierbar. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, s, m. – $\{^1\text{H}\}$, ^{31}P - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C) $\delta\text{CH}_2=\text{P}$ –4.42; $\delta\text{CH}_3 + 15.47$; $\delta[\text{CH}_2]_4 + 24.8$ und +30.49. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie **4**): $\delta\text{P} + 11.7$, s.

Trennung von 2 und 4/5 über die Hydrochloride: 550 mg eines Isomergemischs, das nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum alle drei Komponenten enthielt (ca. 50% **2**/37% **4**/13% **5**) wird mit 10 ml Ether verdünnt und unter Rühren 12 ml 0.4 M (4.8 mmol) etherische HCl zupipettiert. Nach der Fällung wird 3 h weitergerührt, dann abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Salzmischung löst sich nur teilweise in 30 ml CH_2Cl_2 . Nach 3 h Rückflußkochen wird erneut filtriert, der Niederschlag mit n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 370 mg (51%), Schmp. 367°C (DSC). Dieses Salz stellt fast reines **6** ($4 \cdot 2\text{HCl}$) dar.

^1H -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 30°C, TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}_\text{A}$ 2.04, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 14.6 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$ 1.99, 9H, $J(\text{HCP})$ 14.3; $\delta[\text{CH}_2]_\text{B}$ 2.87–1.57, m, 16H, mit s bei 2.73. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, s, m. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie ^1H , H_3PO_4 ext.): δP_A +50.4, s, 1P; δP_B +25.8, s, 1P. Ein kleines s bei +28.8 geht vermutlich auf **7** ($5 \cdot 2\text{HCl}$) zurück.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (305.2) Ber. C 47.22 H 9.25 Gef. C 47.07 H 9.18

Aus dem Filtrat von **6** wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Er besteht aus **1b**. Ausb. 230 mg (32%), Schmp. 332°C (DSC).

^1H -NMR (wie **6**): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.05, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 14.8 Hz; $\delta[\text{CH}_2]_4$ 2.71–1.81, m, 8H, mit s bei 2.38. – Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment: s, m. – $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR (wie **6**): δP +46.3, s.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClP}$ (152.6) Ber. C 47.22 H 9.25 Gef. C 46.97 H 9.32

[160/77]