

Kumulierte Ylide, X¹⁾

Struktur der thermischen Dimerisierungsprodukte von *N*-Aryl(triphenylphosphoranylidene)keteniminen

Hans Jürgen Bestmann*, Günter Schmid, Reinhild Böhme,
Eberhard Wilhelm und Hans Burzlaff

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und
Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der
Universität Erlangen-Nürnberg,
Loewenichstr. 22, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 29. Mai 1980

Cumulated Ylides, X¹⁾

Structure of the Thermal Dimerization-products of *N*-Aryl(triphenylphosphoranylidene)-ketenimines

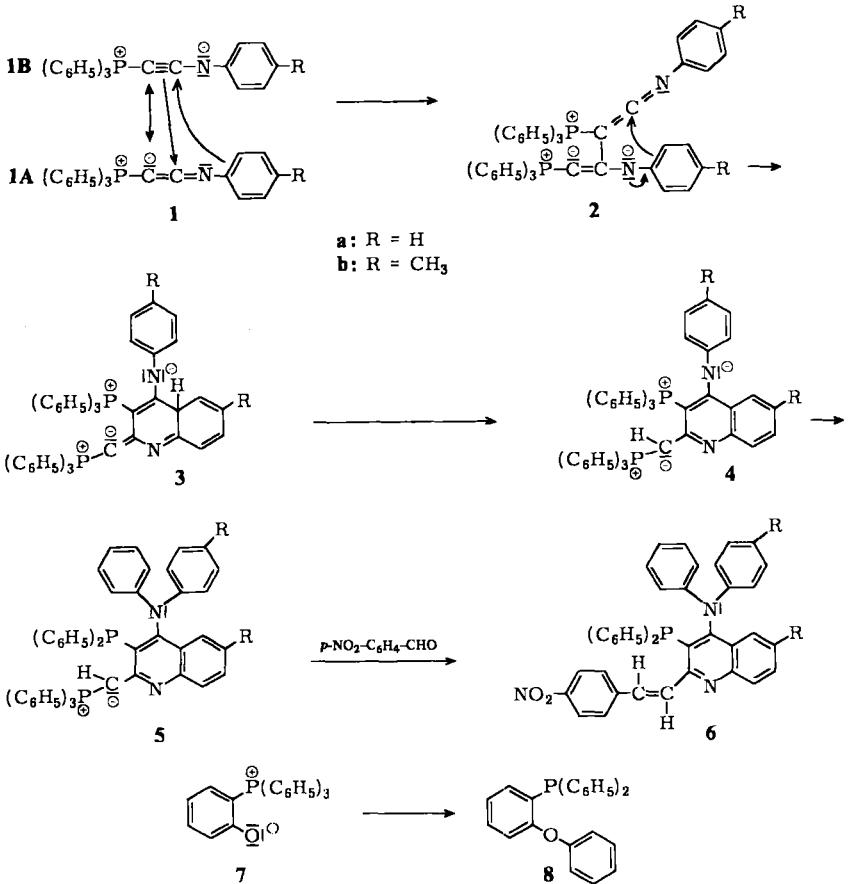
1 dimerize in the melting by (4 + 2)-cycloaddition, protonmigration and Smiles-rearrangement to [4-(diarylamino)-3-(diphenylphosphino)-2-chinolylmethylene]triphenylphosphoranes 5. The structure of 5a is determined by x-ray analysis.

Chemische Befunde

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir berichtet, daß *N*-Phenyl(triphenylphosphoranylidene)ethenimin (**1a**) bei 151–152 °C schmilzt, die Schmelze bei weiterer Temperatursteigerung wieder kristallin wird und einen erneuten Schmelzpunkt bei 200 °C zeigt. Wir fanden inzwischen ein gleiches Verhalten bei der entsprechenden Tolylderivat **1b** (Schmp. 89–91 °C, Schmelze kristallisiert bei 200 °C, Schmp. 261 °C).

Die Massenspektren der neu entstehenden Verbindungen zeigen eine Dimerisierung an. In der ³¹P-Kernresonanz der thermischen Dimeren²⁾ findet man zwei Signale, eines zwischen +11 und +11.5 ppm im Bereich der P-Absorption von Yliden und das andere zwischen –11.5 und –12 ppm, einer Region, in der die P-Atome von Phenylphosphanen absorbieren. Die unten beschriebene Röntgenstrukturanalyse des aus **1a** gebildeten Dimeren ergab die Struktur **5a**, dessen Entstehung wir wie folgt interpretieren:

Zwei Moleküle **1**, das man durch die mesomeren Grenzstrukturen **1A** und **1B** beschreiben kann, gehen durch (4 + 2)-Cycloaddition in **3** über. Ob dies ein Synchron-Prozeß oder ein Stufen-Prozeß ist, bei dem primär die Zwischenstufe **2** durchlaufen wird, die durch 1,6-Cyclisierung in **3** übergeht³⁾, ist nicht zu unterscheiden. Inter- oder intramolekulare 1,5-Protonenwanderung läßt aus **3** das betainische Ylid **4** entstehen, das durch die von uns bei der Umwandlung von **7** in **8**⁴⁾ beobachtete Variante der Smiles-Umlagerung in **5** übergeht. Wittig-Reaktion von **5** mit *p*-Nitrobenzaldehyd liefert die olefinischen Chinolylphosphanderivate **6**.



Röntgenstrukturanalyse

Aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurde die Raumgruppe zu $P2_1/c$ bestimmt, die berechnete Dichte beträgt bei dem Zellvolumen von 4010 \AA^3 und 4 Molekülen in der Elementarzelle 1.25 g/cm^3 . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programmsystem CRYSTAN⁵). Dabei führte die automatische Auswahl der Startreflexe zu 256 Lösungen. In der E-map für die Lösung mit dem höchsten ABSFOM ergaben die 56 stärksten Maxima ein Bild des Moleküls. Verfeinerung der Atomkoordinaten und des allgemeinen Temperaturfaktors senkte den R -Wert in zwei Zyklen von 0.238 auf 0.176. Nach Einführung von isotropen Temperaturfaktoren konnte ein R von 0.166 erreicht werden. In zwei aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich 39 der erwarteten Wasserstoffatome lokalisieren. Die Verfeinerung mit allen Atomen führte zu einem R von 0.116 mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Gitterkonstanten: $a_0 = 18.36 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.08 \text{ \AA}$, $c_0 = 24.10 \text{ \AA}$. $\beta = 93.3^\circ$.

Tab. 1 zeigt die Atomparameter, Abb. 1 einen ORTEP-Plot des Moleküls und Abb. 2 eine Skizze des Moleküls mit eingetragenen Bindungslängen und -winkeln.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, nimmt das Molekül eine sterisch möglichst günstige Konformation ein. Das Chinolinsystem steht auf Lücke zu den Phenylgruppen an P1, P2 und N2. Zusätzlich

Tab. 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren von **5a**. Der Ausdruck für den Temperaturfaktor lautet $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$ in front of thermal parameters insert 0.0

ATOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B23	B13	B12	ATOM	X	Y	Z	B
P 1	.2144 1	.4000 3	.7835 1	050 1	201 5	0226 6	007 1	0021 6	006 2	H 1	.3003 3	.520 7	.734 2	4.4 2.0
P 2	.3377 1	.6714 3	.6303 3	045 1	248 5	0273 6	003 1	0020 7	-002 2	H 7	.999 3	.482 8	.675 3	8.0 2.4
N 1	.1360 3	.5273 7	.0851 2	042 2	19 1	025 1	002 6	002 1	-005 5	H 8	.914 3	.530 7	.592 2	3.6 1.9
N 2	.2202 3	.7780 5	.5546 2	047 2	14 1	020 1	008 3	005 1	003 5	H 9	.961 3	.686 7	.512 2	6.0 2.0
C 1	.2524 4	.499 1	.7306 3	046 4	26 2	022 2	024 5	-006 2	-003 7	H 10	.087 3	.782 8	.520 2	7.6 2.2
C 2	.2088 4	.5525 9	.6861 3	054 4	17 1	025 2	001 5	002 2	-001 6	H 12	.230 3	.394 7	.901 2	7.3 2.2
C 3	.0912 4	.5729 9	.6409 3	037 3	16 1	027 2	000 5	005 2	001 6	H 13	.335 3	.338 7	.966 2	5.7 1.9
C 4	.1172 4	.6558 9	.5984 3	037 3	20 1	022 2	008 5	007 2	-011 6	H 14	.444 3	.263 9	.930 3	10.0 2.6
C 5	.1943 4	.6866 9	.5985 3	049 3	19 1	017 2	005 5	007 2	-001 6	H 15	.467 3	.261 7	.829 2	5.8 2.0
C 6	.2393 4	.634 1	.6409 3	036 3	24 1	020 2	013 5	-006 2	-006 6	H 16	.356 3	.305 9	.759 3	9.6 2.7
C 7	.0163 4	.5315 1	.6390 3	042 4	27 2	026 2	003 5	004 2	-011 7	H 18	.086 3	.307 7	.853 2	6.3 2.2
C 8	.0720 4	.573 1	.5938 3	041 3	19 1	040 2	-005 6	003 2	-013 7	H 19	.005 3	.457 8	.912 2	6.1 2.2
C 9	.0975 4	.654 1	.6496 3	048 4	23 1	032 2	-012 6	-004 7	002 7	H 20	.027 3	.729 9	.917 3	8.9 2.5
C 10	.0694 4	.6955 8	.6249 3	045 3	18 1	023 2	003 5	003 2	003 6	H 21	.136 3	.850 8	.872 3	7.3 2.4
C 11	.2941 4	.358 1	.8306 3	046 4	21 1	026 2	007 5	001 2	018 7	H 22	.210 3	.691 8	.815 3	6.9 2.4
C 12	.2862 4	.367 1	.8859 3	052 4	22 1	024 2	011 5	003 2	019 7	H 24	.267 3	.105 7	.790 2	6.1 2.1
C 13	.3485 5	.341 1	.9215 3	074 5	27 2	027 2	-009 6	-000 2	029 8	H 25	.207 3	.857 7	.748 2	7.7 2.1
C 14	.4137 5	.308 1	.9014 3	082 5	30 2	033 2	018 6	-002 3	024 9	H 26	.064 4	.888 7	.725 3	12.1 2.7
C 15	.4156 4	.294 1	.8453 4	054 3	35 2	043 3	014 7	008 3	061 8	H 27	.995 3	.088 7	.715 2	4.6 1.9
C 16	.3574 4	.320 1	.8081 3	063 4	27 2	029 2	020 6	003 2	030 8	H 28	.070 3	.352 8	.740 2	7.8 2.2
C 17	.4521 4	.502 1	.8275 3	056 4	20 1	023 2	-001 5	004 2	000 7	H 30	.451 3	.491 9	.706 3	7.7 2.4
C 18	.0973 4	.431 1	.8535 3	049 4	22 2	030 2	013 5	-002 2	-009 7	H 31	.499 3	.536 8	.796 2	8.0 2.4
C 19	.0531 4	.512 1	.8851 3	057 4	30 2	027 2	012 6	003 2	-003 8	H 32	.474 3	.810 8	.804 3	8.0 2.2
C 20	.0646 4	.459 1	.8944 3	061 4	29 2	026 2	014 6	004 2	044 8	H 33	.376 3	.991 9	.795 3	10.9 2.5
C 21	.1216 4	.729 1	.8685 3	072 4	15 1	041 2	-005 6	-000 3	011 8	H 34	.340 3	.914 7	.694 2	7.5 2.2
C 22	.1648 4	.649 1	.8348 3	054 4	20 1	037 2	015 6	007 2	004 7	H 36	.460 3	.594 8	.582 3	8.6 2.4
C 23	.1670 4	.626 1	.7642 3	060 4	18 1	031 2	003 5	002 2	-009 7	H 39	.344 3	.114 7	.606 2	5.9 2.1
C 24	.2071 4	.099 1	.7697 3	063 4	22 1	029 2	-001 5	005 2	015 8	H 40	.295 3	.340 7	.645 2	6.2 2.1
C 25	.1715 5	.966 1	.7514 3	084 5	19 1	053 2	008 6	013 3	013 8	H 42	.328 3	.899 7	.499 2	6.9 2.0
C 26	.0590 4	.967 1	.7318 3	068 4	29 2	025 2	-001 6	007 2	-029 8	H 43	.457 4	.115 8	.547 3	11.7 2.6
C 27	.0606 4	.101 1	.7308 3	056 4	29 2	027 2	-000 6	005 2	-034 8	H 44	.366 3	.789 8	.416 3	7.1 2.5
C 28	.0953 4	.232 1	.7462 3	056 4	22 1	024 2	014 5	003 2	005 8	H 45	.248 3	.329 8	.435 2	8.5 2.4
C 29	.3807 4	.603 1	.7312 3	047 3	20 1	026 2	-001 5	003 7	003 7	H 46	.188 4	.519 9	.516 3	9.9 2.6
C 30	.4314 4	.608 1	.7246 3	043 3	22 1	037 2	010 6	002 2	000 7	H 48	.183 3	.942 7	.465 2	5.5 2.3
C 31	.4673 4	.653 1	.7765 3	055 4	30 2	056 2	031 6	-001 2	010 8	H 49	.142 3	.201 7	.489 2	13.6 2.2
C 32	.4483 4	.786 1	.7999 3	059 4	28 2	027 2	-003 6	001 2	-022 8	H 50	.139 3	.331 8	.563 3	6.6 2.4
C 33	.3976 5	.877 1	.7751 3	069 5	29 2	037 2	-017 7	002 3	029 9	H 51	.159 3	.190 7	.653 2	5.2 2.2
C 34	.3639 4	.636 1	.7747 3	062 4	34 2	033 2	011 6	002 2	-004 8	H 52	.209 3	.931 7	.650 2	3.8 1.9
C 35	.3721 4	.487 1	.6693 3	039 3	29 2	025 2	-010 6	002 2	013 7					
C 36	.4323 4	.496 1	.5757 3	048 4	26 2	032 2	-015 6	-000 2	-007 8					
C 37	.4628 5	.368 1	.5558 3	076 5	27 2	031 2	003 6	003 2	032 9					
C 38	.4332 4	.234 1	.5679 3	069 4	32 2	026 2	-009 6	000 2	03 1					
C 39	.3370 4	.299 1	.5998 4	054 4	26 2	049 3	-025 7	-000 3	016 8					
C 40	.3403 4	.358 1	.6202 3	050 4	31 2	038 2	-010 6	008 2	-008 8					
C 41	.2526 4	.7110 9	.5082 3	045 3	19 1	024 2	011 5	006 2	026 6					
C 42	.3044 4	.790 1	.4812 3	037 4	22 2	027 2	016 5	012 2	-003 7					
C 43	.3357 4	.721 1	.4353 3	052 4	29 2	034 2	017 6	022 2	011 8					
C 44	.3163 5	.708 1	.4185 4	097 4	21 2	025 3	008 7	019 3	005 9					
C 45	.2669 5	.504 1	.4488 4	101 6	21 2	044 3	-017 7	021 3	00 1					
C 46	.2339 4	.568 1	.4931 3	075 4	17 1	028 2	001 5	011 2	002 7					
C 47	.2011 4	.9299 8	.5554 3	040 3	14 1	032 2	004 5	007 2	-002 6					
C 48	.1860 4	.009 1	.5072 3	051 4	18 1	026 2	012 5	007 2	010 7					
C 49	.1642 4	.025 1	.5151 3	056 4	22 1	028 2	-001 5	003 2	024 7					
C 50	.1569 4	.2237 9	.5607 3	061 4	15 1	031 2	003 5	005 2	012 7					
C 51	.1721 4	.145 1	.6086 3	061 4	21 1	026 2	-005 5	012 2	006 7					
C 52	.1940 4	.100 1	.6070 3	059 4	18 1	024 2	002 5	005 2	004 7					

sind die Phenylgruppen an P2 von denen an N2 abgewandt. Es entsteht so eine für die Größe des Moleküls sehr kompakte Anordnung.

Die Änderung der Bindungslängen und -winkel im Ylidteil von **5** gegenüber dem Monomeren **1⁶** sind folgende: der Abstand P1 - C1 ist größer geworden, das gleiche gilt erwartungsgemäß für die Distanz C1 - C2 (**1a**: C1 - P1 167.7 pm, C1 - C2 125.2 pm; **5a**: C1 - P1 173.9 pm, C1 - C2 139 pm). Der Winkel P1 - C1 - C2 beträgt in **1a** 134.0°, in **5a** 120.4°. Das Wasserstoffatom am ylidischen C1-Atom konnte eindeutig lokalisiert werden. Die Bindungswinkel zu diesem Atom sind; P1 - C1 - H1 = 118 (4)°, C2 - C1 - H1 = 122 (4)°. Der Abstand zu C1 beträgt 95 (6) pm. Die Atome P1, C1, C2 und H1 liegen also im Rahmen der Standardabweichung in einer Ebene. Dies bedeutet, daß das ylidische C1-Atom in **5a** sp²-hybridisiert ist⁷⁾.

Wir danken Herrn Dr. G. Liehr für die Diffraktometermessungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

³¹P-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-PS 100 Jeol Tokio; PFT-Technik. [D₅]Pyridin als Lösungsmittel, Phosphorsäure als externer Standard.

[3-(Diphenylamino)-3-(diphenylphosphino)-2-chinolylmethylen]triphenylphosphoran (**5a**): Man erhitzt unter Stickstoffschutz 3.77 g (10 mmol) *N*-Phenyl(triphenylphosphoranyliden)ethenimin **1** h im geschlossenen Gefäß auf etwa 205 °C, läßt abkühlen und reibt die Substanz mit absol. Essigester an. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Essigester erhält man 3.20 g (85%) ockerfarbene Kristalle. Schmp. 234 °C. – ³¹P-NMR: δ = +11.42 (Ylid-P), –11.94 (Phosphan-P). – MS (70 eV): *m/e* = 754 (M⁺).

C₅₂H₄₀N₂P₂ (754.8) Ber. C 82.74 H 5.34 N 3.71 Gef. C 82.63 H 5.29 N 3.59

[3-(Diphenylphosphino)-6-methyl-4-(phenyl-*p*-tolylamino)-2-chinolylmethylen]triphenylphosphoran (**5b**): Man verfährt wie vorstehend mit 3.91 g (10 mmol) *N-p*-Tolyl(triphenylphosphoranyliden)ethenimin (**1b**). Ausb. 3.03 g (77%). Schmp. 261 °C. – ³¹P-NMR: δ = +11.19 (Ylid-P); –11.68 (Phosphan-P). – MS (70 eV): *m/e* = 782 (M⁺).

C₅₄H₄₄N₂P₂ (782.9) Ber. C 82.84 H 5.66 N 3.58 Gef. C 82.68 H 5.47 N 3.49

4-(Diphenylamino)-3-(diphenylphosphino)-2-(4-nitrostyryl)chinolin (**6a**): Man löst 3.77 g (5.0 mmol) **5a** in 30 ml absol. Tetrahydrofuran, gibt 0.75 g (5.0 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd zu und läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml Methanol versetzt, der gebildete kristalline gelbe Niederschlag abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.38 g (76%). Schmp. 254 °C. – ³¹P-NMR: δ = –17.53.

C₄₁H₃₀N₃PO₂ (627.7) Ber. C 78.46 H 4.82 N 6.69 Gef. C 78.27 H 4.85 N 6.61

3-(Diphenylphosphino)-4-(phenyl-*p*-tolylamino)-6-methyl-2-(4-nitrostyryl)chinolin (**6b**): Wie vorstehend aus 3.91 g (5 mmol) **5b** und 0.75 g (5 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Kristalle, Ausb. 2.42 g (74%). Schmp. 238 °C. – ³¹P-NMR: δ = –17.49.

C₄₃H₃₄N₃PO₂ (655.7) Ber. C 78.76 H 5.23 N 6.41 Gef. C 78.53 H 5.21 N 6.29

Röntgenstrukturanalyse: Auf einem rechnergesteuerten 4-Kreis-Diffraktometer PW 1100 der Fa. Philips wurden insgesamt 14108 Integralintensitäten im 2θ/ω-scan bis θ = 23° unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gemessen. Über symmetrisch äquivalente Messungen wurde gemittelt. Die Daten wurden bezüglich der Lorentz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber bezüglich der Absorption korrigiert. In der Verfeinerung wurden 2979 Reflexe mit θ ≤ 18.5° verwendet. Die Rechnungen wurden an einer Rechenanlage PDP 11/45 ausgeführt. Eine Liste der gemessenen und berechneten Strukturdaten steht auf Anfrage zur Verfügung.

Literatur

- 1) IX. Mitteil.: *H. J. Bestmann* und *G. Schmid*, Chem. Ber. **113**, 3369 (1980).
- 2) Über ein Dimeres mit 4-Ring-Struktur vgl. *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier* und *L. Kisielowski*, Angew. Chem. **89**, 275 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 268 (1977).
- 3) Über ähnliche 1,6-Cyclisierungen bei der Conrad-Limpach-Chinolinsynthese und analogen Reaktionen vgl. *H. M. Blatter* und *H. Lukaszewski*, Tetrahedron Lett. **1964**, 855; *J. Goerdeler* und *H. Sappelt*, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967); *J. Goerdeler* und *D. Weber*, ebenda **101**, 3475 (1968).
- 4) *H. J. Bestmann* und *G. Hofmann*, Liebigs Ann. Chem. **716**, 98 (1968).
- 5) *H. Burzclaff*, *R. Böhme* und *M. Gomm*, CRYSTAN, a crystallographic program system for mini-computers (1977), Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, Loewenichstr. 22, D-8520 Erlangen.
- 6) *H. Burzclaff*, *E. Wilhelm* und *H. J. Bestmann*, Chem. Ber. **110**, 3168 (1977).
- 7) Vgl. dazu Berechnungen über die Struktur von Yliden: *R. Hoffmann*, *D. B. Boyd* und *St. Z. Goldberg*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3929 (1970); *D. B. Boyd* und *R. Hoffmann*, ebenda **93**, 1064 (1971); *L. Absar* und *J. R. van Wazer*, ebenda **94**, 2382 (1972); *K. A. Ostoja Starzewski*, *H. tom Dieck* und *H. Bock*, J. Organomet. Chem. **65**, 311 (1974); *J. M. F. van Dijk* und *H. M. Buck*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 155 (1974); *K. A. Ostoja Starzewski* und *H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8486 (1976); *L. Lischka*, ebenda **99**, 353 (1977).