

Zwitterionische Imidazolium- und Phosphonium-Derivate der Methylenmeldrumsäure [1,2]

Zwitterionic Imidazolium and Phosphonium Derivatives of Methylene-Meldrum's Acid [1,2]

Norbert Kuhn, Ahmad Al-Sheikh, Simon Schwarz und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **60b**, 398 – 402 (2005); eingegangen am 14. Dezember 2004

Professor Hubert Schmidbaur zum 70. Geburtstag gewidmet

2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-5-pyridinomethyl-1,3-dioxan-5-yl-pyridinium ylide (**9**) reacts with 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**1**; R¹ = *i*Pr, R² = Me) to give the zwitterionic imidazolium derivative 2,2-dimethyl-4,6-dioxo-5-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliomethyl)-1,3-dioxan-5-yl-imidazolium ylide (**4**) in good yield. Similarly, the phosphonium compound 2,2-dimethyl-4,6-dioxo-5-triphenylphosphoniomethyl-1,3-dioxan-5-yl-phosphonium ylide (**5**) is obtained from **9** and PPh₃. The crystal structures of **4** and **5** are reported.

Key words: Zwitterionic Compounds, Heterocycles, Imidazoles, 1,3-Dioxan, Crystal Structure

Einleitung

Manche Heterozyklen neigen in Folge ihrer Fähigung zur Lokalisierung formaler Ladungen zur Ausbildung polarer Strukturen. Die Chemie anorganischer Derivate der isolierbaren 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (**1**) [3] wie auch des instabilen Meldrum-Fragments **2** [4] ist von uns mehrfach beschrieben worden [5 – 7]; darunter findet sich auch ein Beitrag zur direkten Verknüpfung beider Strukturelemente (**3**; R¹ = H, R² = CN [8]).

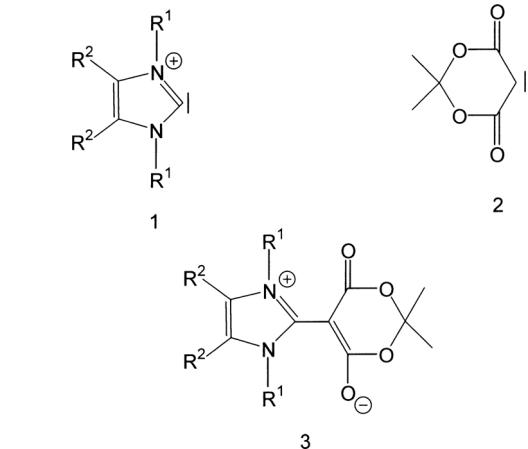
Die Trennung der polaren Fragmente in **3** durch eine Konjugationssperre sollte zur Stabilisierung von zwitterionischen Strukturen führen. Wir beschreiben nachfolgend unsere Ergebnisse zum Aufbau eines zwitterionischen Imidazolium-Derivats der Methylen-Meldrumsäure sowie der entsprechenden Phosphonium-Verbindung.

Synthese und Kristallstrukturen der Zwitterionen C₁₈H₂₈N₂O₄ (**4**) und C₂₅H₂₃O₄P (**5**)

Zum Aufbau der Methylen-verbrückten Zwitterionen **4** und **5** sind grundsätzlich (A) Reaktionen des „Meldrum-Carbens“ **2** mit den Ylid-artigen Methylenen **6** [9] bzw. R₃P=CH₂ [10] oder (B) die Umsetzung der Methylen-Meldrumsäure **7** mit den Nukleophilen **1** [3] bzw. PR₃ möglich. Da **2** in seiner stabilen Form als Dimer (**8**) [7] mit **1** bzw. PR₃ nicht reagiert, haben wir uns für den Reaktionsweg B entschieden.

Die Methylen-Meldrumsäure **7** ist nur in Form ihres Pyridin-Adduktes **9** isolierbar [11]. Die Umsetzung von **9** mit 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**6**) in Tetrahydrofuran liefert die zwitterionische Imidazolium-Verbindung **4** in guten Ausbeuten in Form farbloser, luftstabiler Kristalle.

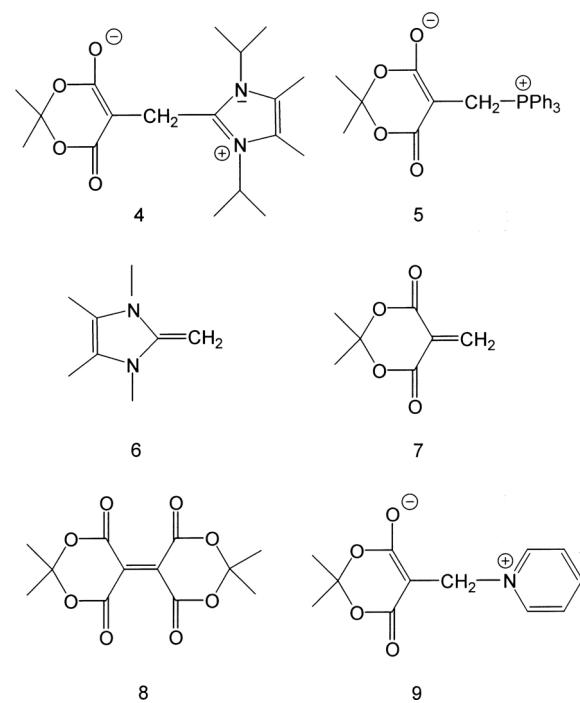
Die Kristallstrukturanalyse (Tabellen 1 und 2, Abb. 1 [12]) zeigt **4** in Form isolierter Moleküle.



Schema 1.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturturberstimmung von $C_{18}H_{28}N_2O_4$ (**4**) und $C_{25}H_{23}O_4P$ (**5**).

	4	5
Summenformel	$C_{18}H_{28}N_2O_4$	$C_{25}H_{23}O_4P$
Formelgewicht [g/mol]	336.42	418.40
Kristallgröße [mm^3]	$0.80 \cdot 0.60 \cdot 0.40$	$0.35 \cdot 0.25 \cdot 0.25$
Messtemperatur [K]	213	173
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1$
a [\AA]	24.019(5)	9.130(2)
b [\AA]	11.048(2)	13.389(6)
c [\AA]	16.726(3)	9.619(2)
β [$^\circ$]	122.52(3)	117.97(1)
V [\AA^3]	3743(1)	1038.5(5)
Z	8	2
μ (Mo-K) [mm^{-1}]	0.084	0.162
D_x [g cm^{-3}]	1.194	1.338
Θ -Bereich	3.10–27.97	2.40–27.51
Strukturlösung und Verfeinerung	— Direkte Methoden — — ShelXTL V5.1 (NT) —	
Gesamtzahl der Reflexe	4814	5453
Symmetrieeinabhängige Reflexe	4505	4787
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2729	4570
Zahl der Variablen	330	364
$R1(I > 2\sigma(I))$	0.0495	0.0321
$wR2$ (alle Daten)	0.1338	0.0874
Restelektronendichte [e\AA^{-3}]	+0.178, -0.153	+0.267, -0.294



Schema 2.

Hierin weisen die Bindungslängen sowohl im Sechsringfragment [$C(3)-C(2)$ 1.408(2), $C(3)-C(4)$ 1.398(3),

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $C_{18}H_{28}N_2O_4$ (**4**).

N(1)-C(8)	1.338(2)	N(1)-C(9)	1.392(2)
N(2)-C(8)	1.343(2)	N(2)-C(10)	1.399(2)
O(1)-C(2)	1.226(2)	O(2)-C(2)	1.389(2)
O(2)-C(5)	1.418(2)	O(3)-C(4)	1.227(2)
O(4)-C(4)	1.385(2)	O(4)-C(5)	1.437(2)
C(1)-C(8)	1.501(2)	C(1)-C(3)	1.506(3)
C(2)-C(3)	1.408(2)	C(3)-C(4)	1.398(3)
C(5)-C(6)	1.504(3)	C(5)-C(7)	1.508(3)
C(9)-C(10)	1.345(3)		
C(8)-N(1)-C(9)	108.94(14)	C(8)-N(1)-C(11)	123.01(16)
C(8)-N(2)-C(10)	108.52(14)	C(2)-O(2)-C(5)	117.01(13)
C(4)-O(4)-C(5)	116.70(14)	C(8)-C(1)-C(3)	112.53(15)
O(1)-C(2)-O(2)	115.86(16)	O(1)-C(2)-C(3)	127.79(19)
O(2)-C(2)-C(3)	116.30(17)	C(4)-C(3)-C(2)	121.12(17)
C(4)-C(3)-C(1)	118.51(15)	C(2)-C(3)-C(1)	119.72(17)
O(3)-C(4)-O(4)	115.63(17)	O(3)-C(4)-C(3)	126.84(17)
O(4)-C(4)-C(3)	117.47(15)	O(2)-C(5)-O(4)	110.12(15)
O(2)-C(5)-C(6)	106.85(19)	O(4)-C(5)-C(6)	106.51(17)
O(2)-C(5)-C(7)	111.03(17)	O(4)-C(5)-C(7)	110.17(16)
C(6)-C(5)-C(7)	112.0(2)	N(1)-C(8)-N(2)	108.12(15)
N(1)-C(8)-C(1)	124.56(15)	N(2)-C(8)-C(1)	127.28(15)
C(10)-C(9)-N(1)	107.27(15)	C(9)-C(10)-N(2)	107.14(16)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $C_{25}H_{23}O_4P$ (**5**).

P(1)-C(8)	1.794(2)	P(1)-C(20)	1.795(2)
P(1)-C(14)	1.799(2)	P(1)-C(1)	1.842(2)
O(1)-C(2)	1.233(2)	O(2)-C(2)	1.381(2)
O(2)-C(5)	1.433(2)	O(3)-C(4)	1.234(2)
O(4)-C(4)	1.386(2)	O(4)-C(5)	1.433(2)
C(1)-C(3)	1.502(2)	C(2)-C(3)	1.412(2)
C(3)-C(4)	1.421(2)	C(5)-C(6)	1.513(2)
C(5)-C(7)	1.519(2)		
C(8)-P(1)-C(20)	107.99(7)	C(8)-P(1)-C(14)	107.10(7)
C(20)-P(1)-C(14)	111.61(7)	C(8)-P(1)-C(1)	113.75(8)
C(20)-P(1)-C(1)	110.09(8)	C(14)-P(1)-C(1)	106.30(7)
C(2)-O(2)-C(5)	116.95(13)	C(4)-O(4)-C(5)	116.40(13)
C(3)-C(1)-P(1)	115.75(11)	O(1)-C(2)-O(2)	115.75(15)
O(1)-C(2)-C(3)	126.79(15)	O(2)-C(2)-C(3)	117.42(14)
C(2)-C(3)-C(4)	120.42(15)	C(2)-C(3)-C(1)	119.67(15)
C(4)-C(3)-C(1)	118.47(15)	O(3)-C(4)-O(4)	116.10(16)
O(3)-C(4)-C(3)	127.31(17)	O(4)-C(4)-C(3)	116.51(15)
O(4)-C(5)-O(2)	110.56(13)	O(4)-C(5)-C(6)	106.60(15)
O(2)-C(5)-C(6)	105.54(15)	O(4)-C(5)-C(7)	110.57(15)
O(2)-C(5)-C(7)	110.40(14)	C(6)-C(5)-C(7)	113.01(15)

C(2)-O(1) 1.226(2), C(4)-O(3) 1.227(2), C(2)-O(2) 1.389(2), C(4)-O(4) 1.385(2) \AA wie auch im Imidazoliumteil [C(8)-N(1) 1.338(2), N(1)-C(9) 1.392(2) C(9)-C(10) 1.345(3), C(10)-N(2) 1.399(2), N(2)-C(8) 1.343(2) \AA] die für die Delokalisierung der π -Elektronen charakteristische Abweichung von den für **6** und **8** ermittelten Werten auf (vgl. hierzu [3–9]). Die C-C-Bindungslängen am Kohlenstoffatom der zentralen Methylengruppe sind nahezu identisch [C(1)-C(3)

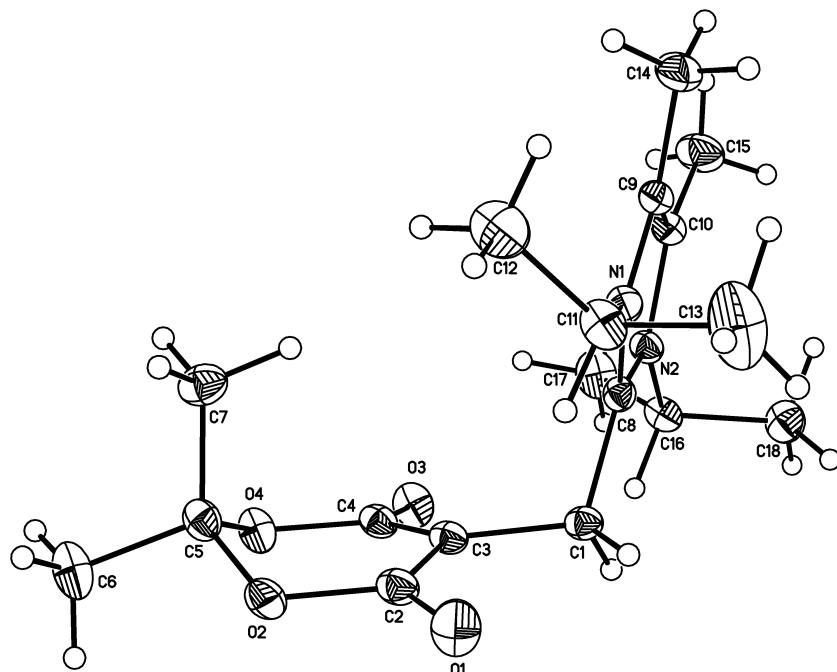


Abb 1. Ansicht des Moleküls von $C_{18}H_{28}N_2O_4$ (**4**) im Kristall.

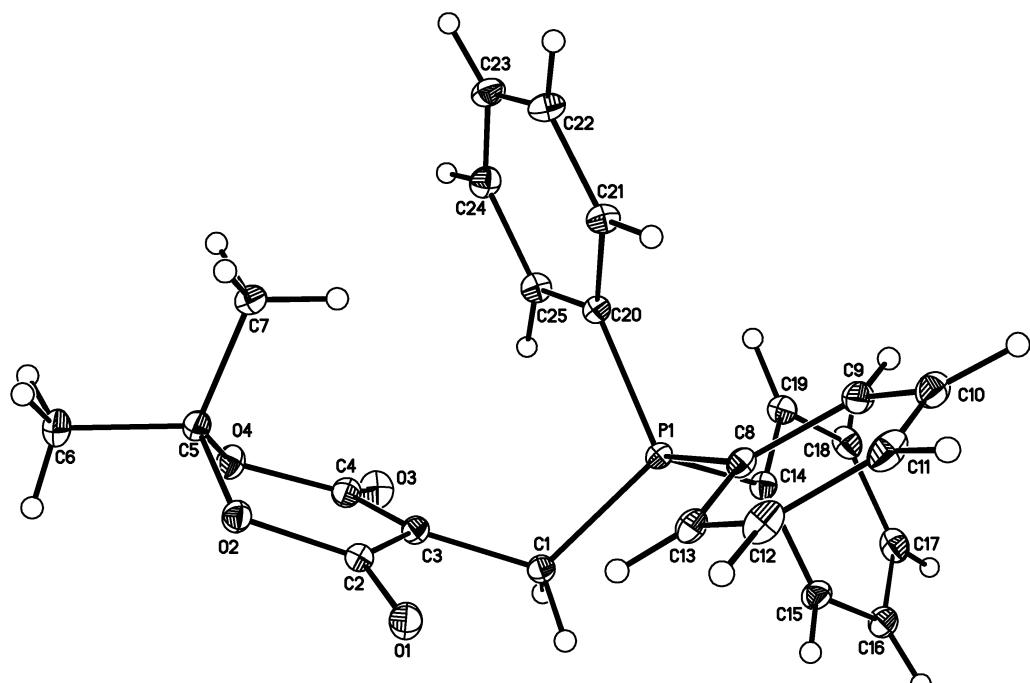
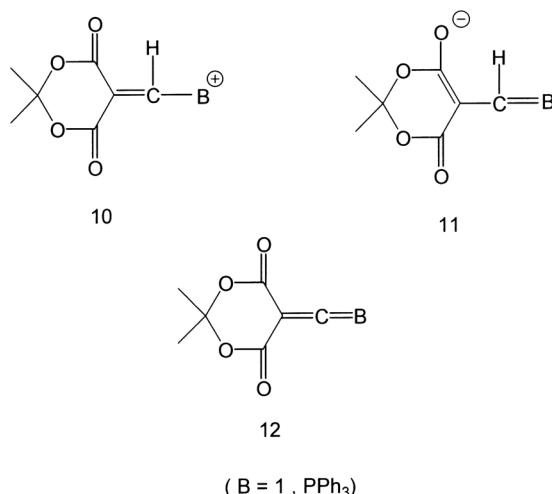


Abb 2. Ansicht des Moleküls von $C_{25}H_{23}O_4P$ (**5**) im Kristall.

1.506(3); C(1)-C(8) 1.508(3) Å]; der zugehörige CCC-Bindungswinkel liegt im Erwartungsbereich [C(3)-C(1)-C(8) 112.53(15)°].

Zur Bildung von **4** analog reagiert **9** mit Triphenylphosphan zur gleichfalls luftstabilen zwitterionischen Phosphonium-Verbindung **5**, deren Signal-



Schema 3.

lage im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 25.5$) der des Tetraphenylphosphonium-Kations ($\delta = 22.5$ [13]) entspricht. Die Kristallstrukturanalyse von **5** (Tabellen 1 und 3, Abb. 2 [12]) ergibt für den Dioxan-Ring eine zu **4** vollständige Übereinstimmung [$C(3)\text{-}C(2)$ 1.412(2), $C(3)\text{-}C(4)$ 1.421(2), $C(2)\text{-}O(1)$ 1.223(2), $C(4)\text{-}O(3)$ 1.234(2), $C(2)\text{-}O(2)$ 1.381(2), $C(4)\text{-}O(4)$ 1.386(2) Å]. In der Struktur des zentralen Methylen-Fragments [$C(1)\text{-}C(3)$ 1.502(2) Å; $C(3)\text{-}C(1)\text{-}P(1)$ 115.75(11) $^{\circ}$] fällt die gegenüber **4** deutliche, vermutlich sterisch bedingte Aufweitung des Bindungswinkels auf. Die gegenüber dem Mittelwert lokaler T_d -Symmetrie beobachtete beachtliche Streuung der CPC-Winkel [$C(8)\text{-}P(1)\text{-}C(20)$ 107.99(7), $C(8)\text{-}P(1)\text{-}C(14)$ 107.10(7), $C(20)\text{-}P(1)\text{-}C(14)$ 111.61(7), $C(8)\text{-}P(1)\text{-}C(1)$ 113.75(8), $C(20)\text{-}P(1)\text{-}C(1)$ 110.09(8), $C(14)\text{-}P(1)\text{-}C(1)$ 106.30(7) $^{\circ}$] ist hinsichtlich der unterschiedlichen Beschaffenheit der Substituenten „unsystematisch“. Die gegenüber PPh₃ relative Aufweitung der P-C-Bindung in PMel [$P(1)\text{-}C(1)$ 1.842(2), $P(1)\text{-}C(8)$ 1.794(2), $P(1)\text{-}C(14)$ 1.799(2), $P(1)\text{-}C(20)$ 1.795(2) Å] interpretieren wir als Folge des verschiedenen s-Anteils der Bindungen.

Die Zwitterionen **4** und **5** können hinsichtlich der zentralen Methylengruppe gleichermaßen als durch Hydridaddition gebildete Abkömmlinge der Methylen-Meldrumsäure wie auch als durch Protonierung entstandene Imidazolium- bzw. Phosphonium-Derivate aufgefasst werden. Über unsere Ergebnisse

zur Überführung von **4** und **5** in die zugehörigen Ionen **10** und **11** sowie die Kumulene **12** wollen wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**1**; $R^1 = i\text{Pr}$, $R^2 = \text{Me}$) [14] und 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-5-pyridinomethyl-1,3-dioxan-5-yl-pyridinium-ylid (**9**) [11] wurden nach Literaturangaben erhalten.

C₁₈H₂₈N₂O₄ (4)

Eine Lösung von 0.50 g (2.13 mmol) **9** in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei R.T. mit einer Lösung von 0.38 g (2.13 mmol) **1** ($R^1 = i\text{Pr}$, $R^2 = \text{Me}$) in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und 12 h gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.64 g (90 %), farblose Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.50$ (d, 12 H, $[\text{CHMe}_2]_{\text{Im}}$, $^3J = 6.9$ Hz), 1.57 (s, 6 H, $[2\text{-Me}]_{\text{M}}$), 2.23 (s, 6 H, $[4,5\text{-Me}]_{\text{Im}}$), 3.79 (s, 2 H, CH_2), 5.35 (sept, 2 H, $[\text{CHMe}_2]_{\text{Im}}$). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 10.85$ ($[4,5\text{-Me}]_{\text{Im}}$), 21.0 (CH_2), 21.72 ($[\text{CHMe}_2]_{\text{Im}}$), 26.39 ($[2\text{-Me}]_{\text{M}}$), 50.97 ($[\text{CHMe}_2]_{\text{Im}}$), 69.9 ($[\text{C}5]_{\text{M}}$), 125.39 ($[\text{C}4,5]_{\text{Im}}$), 166.80 ($[\text{C}4,6]_{\text{M}}$, $[\text{C}2]_{\text{M}}$, $[\text{C}2]_{\text{Im}}$ nicht beobachtet). – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1606$ (sst, br) cm^{-1} . – MS (FAB): m/z (%) = 337 (42, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 279 (100, $[\text{M}\text{-Me}_2\text{O}]^+$), 235 (17, $[\text{M}\text{-Me}_2\text{O}, \text{Me}_2\text{CH}]^+$) und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (336.43): ber. C 64.26, H 8.39, N 8.33; gef. C 64.05, H 7.75, N 8.50.

C₂₅H₂₃O₄P (8)

Eine Lösung von 0.50 g (2.13 mmol) **9** in 10 ml Dichlormethan wird bei R.T. mit einer Lösung von 0.56 g (2.13 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml Dichlormethan versetzt und 12 h gerührt. Die resultierende Lösung wird nachfolgend i. Vak. zur Trockne eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.82 g (92 %), farblose Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, 6 H, $[2\text{-Me}]_{\text{M}}$), 4.31 (d, 2 H, CH_2 , $^2J = 7.8$ Hz), 7.52 – 7.75 (m, 15 H, Ph). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 25.75$ (2-Me), 25.55 (d, CH_2 , $^1J = 46.6$ Hz), 62.5 (C5), 101.1 (C2), 120.5, 129.6, 134.2, (Ph). – ³¹P-NMR (CDCl_3): $\delta = 25.5$. – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1609$ (sst, br) cm^{-1} . – MS (FAB): m/z (%) = 419 (16, $[\text{M}]^+$), 361 (100, $[\text{M}\text{-Me}_2\text{O}]^+$), 262 (44, $[\text{M}\text{-C}_7\text{H}_8\text{O}_4]^+$) und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{P}$ (418.43): ber. C 71.76, H 5.54; gef. C 71.48, H 4.75.

- [1] Derivate des Imidazols, 63. Teil 62 dieser Serie: N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, C. Piludu, M. Steimann, Heteroatom Chem., im Druck.
- [2] Derivate der Meldrumsäure, 9. Teil 8 dieser Serie: N. Kuhn, A. Al-Sheikh, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1659 (2004).
- [3] Übersicht: N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck; C.J. Carmalt, A.H. Cowley, *Advan. Inorg. Chem.* **50**, 1 (2000); D. Bourisson, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **100**, 39 (2000); A.J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **32**, 913 (1999); W.A. Herrmann, Ch. Köcher, *Angew. Chem.* **109**, 2256 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2162 (1997); M. Regitz, *Angew. Chem.* **108**, 791 (1996); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 725 (1996).
- [4] Übersicht: H. McNab, *Chem. Soc. Rev.* **17**, 345 (1978).
- [5] Vgl. z.B. N. Kuhn, K. Eichele, M. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 2565 (2001); N. Kuhn, K. Eichele, M. Walker, T. Berends, M. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1721 (2002); N. Kuhn, M. Ströbele, M. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 180 (2003); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 1799 (2004); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 495 (2004).
- [6] Vgl. z.B. N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **58b**, 381 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1245 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **58b**, 481 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg.* *Chem.* **629**, 1541 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **59b**, 129 (2004).
- [7] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, H.-J. Kolb, M. Richter, *Z. Naturforsch.* **59b**, 525 (2004).
- [8] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **58b**, 817 (2003).
- [9] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1136 (1993); N. Kuhn, M. Göhner, G. Frenking, Yu Chen, *Physical Organometallic Chemistry Volume 3, Unusual Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry* (M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.)), S. 337ff, John Wiley & Sons, The Atrium West Sussex U.K. (2002).
- [10] Vgl. hierzu A.W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York (1993); O.I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [11] M. Zia-Ebrahimi, G.W. Huffman, *Synthesis* 215 (1996).
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk/12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-261414 (**4**) bzw. CCDC-261415 (**5**) angefordert werden.
- [13] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 3: ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart (1993).
- [14] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* 561 (1993).