

## Darstellung und Struktur von cyclischen Alkoxy(tetraalkyl)-phosphoranen und -arsoranen

Hubert Schmidbaur\* und Peter Holl

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

Eingegangen am 11. Februar 1976

Aus Trimethyl- und Triäthyl(methylen)phosphoran und Trimethyl(methylen)arsoran werden mit äquimolaren Mengen Äthylenoxid cyclische Alkoxy(tetraalkyl)phosphorane bzw. -arsorane (1,2λ<sup>5</sup>-Oxaphospholane bzw. -arsolane) erhalten. — Nach <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Studien bei variabler Temperatur kommt diesen Verbindungen trigonal-bipyramidale Struktur mit einer Alkylgruppe und einem Sauerstoffatom in den axialen Positionen zu.

### Synthesis and Structure of Cyclic Alkoxy(tetraalkyl)phosphoranes and -arsoranes

From the reaction of trimethyl and triethyl methylenephosphoranes and -arsoranes with equimolar amounts of ethylene oxide cyclic alkoxy(tetraalkyl)phosphoranes or -arsoranes, resp., (1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholanes or -arsolanes, resp.), are obtained. According to variable temperature <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P n. m. r. spectra, these compounds can be assigned a trigonal-bipyramidal structure, with an alkyl group and an oxygen atom in axial positions.

Nicht-cyclische Alkoxy(tetraalkyl)phosphorane<sup>1)</sup> und -arsorane<sup>2)</sup> wurden erst in den letzten Jahren erstmals dargestellt. Das Studium der Temperaturabhängigkeit ihrer NMR-Spektren ergab Hinweise auf ihre trigonal-bipyramidalen Strukturen, in denen neben der elektronegativen Alkoxygruppe auch ein Alkylrest eine axiale Position besetzt<sup>1–3)</sup>. Für die besonders leicht fluktuierenden Ligandensysteme der entsprechenden Antimonverbindungen steht dieser Nachweis noch aus<sup>4,5)</sup>.

In Fortführung dieser Arbeiten und auf der Suche nach Wegen zu Pentaalkylphosphoranen und -arsoranen<sup>6)</sup> haben wir jetzt auch cyclische Alkoxy(tetraalkyl)phosphorane und -arsorane synthetisiert. Bei diesen Untersuchungen sollte der Einfluß des Ringsystems auf die Molekülkonfiguration geklärt und die Anwendbarkeit eines Synthesepinzips aus Epoxiden und Phosphor- bzw. Arsen-yliden überprüft werden. Das zuletzt genannte

<sup>1)</sup> H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber. 106, 1238 (1973).

<sup>2)</sup> H. Schmidbaur und W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).

<sup>3)</sup> H. Schmidbaur, W. Buchner und F. H. Köhler, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6281 (1975).

<sup>4)</sup> H. Schmidbaur, J. Weidlein und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. 102, 4136 (1969).

<sup>5)</sup> H. Schmidbaur, Adv. Organometal. Chem., Vol. 16, (F. G. A. Stone und R. West, Herausg.), Acad. Press, New York 1976, im Druck.

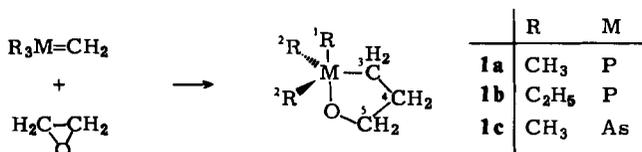
<sup>6)</sup> K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).

Verfahren war bisher nur in zwei Fällen, und zwar mit Styroloxid<sup>7-9)</sup> bzw. Cycloalkenoxiden<sup>10,11)</sup> in ihrer Einwirkung auf Triarylphosphonium-ylide<sup>12)</sup> erprobt worden. Äthylenoxid kam dagegen noch nicht zum Einsatz.

Produkte, die zumindest formal ebenfalls cyclische Alkoxy(tetraalkyl)phosphorane darstellen konnten, entstehen auch bei der Einwirkung von Basen auf  $\omega$ -Hydroxyalkyl-(triaryl)phosphonium-Salze. Hierbei wurden aber auch offenkettige Betainstrukturen diskutiert<sup>10,13)</sup>. Gleiches gilt für eine analoge Arsenverbindung<sup>13)</sup>. Die Ligandenanordnung an den Zentralatomen konnte ebenfalls noch nicht festgelegt werden.

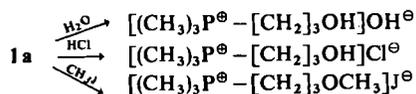
## 1. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Ätherische Lösungen von salzfreiem Trimethyl- und Triäthyl(methylen)phosphoran<sup>14)</sup> oder Trimethyl(methylen)arsoran<sup>15)</sup> reagieren bei  $-20$  bis  $+25^\circ\text{C}$  mit äquimolaren Mengen Äthylenoxid rasch und schwach exotherm in hohen Ausbeuten und fast ohne Nebenproduktbildung zu den gesuchten  $1,2\lambda^5$ -Oxaphospholanen bzw. -arsolanen.



Es handelt sich um farblose, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die durch Destillation gereinigt und bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden können (1a–c). 1a kann unter Stickstoff bei Normaldruck mehrere Stunden rückflußgekocht werden, ohne daß nennenswerte Zersetzung eintritt ( $\approx 200^\circ\text{C}$ !).

Mit Säuren entstehen aus 1a ( $\omega$ -Hydroxypropyl)trimethylphosphonium-Salze, wobei aber auch Nebenprodukte auftreten. Mit Methyljodid wird ( $\omega$ -Methoxypropyl)trimethylphosphonium-jodid erhalten. Die wäßrigen Lösungen von 1a reagieren stark alkalisch, sind aber zersetzlich.



Diese Eigenschaften erinnern an diejenigen der nicht-cyclischen  $\text{R}_4\text{POR}(\text{R}_4\text{AsOR})$ -Verbindungen, für die ebenfalls Oniumsalzbildung und alkalische Reaktion charakteristisch sind<sup>1, 2)</sup>.

<sup>7)</sup> D. B. Denney, J. J. Vill und M. J. Boskin, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3944 (1962).

<sup>8)</sup> E. Zbiral, Monatsh. Chem. **94**, 78 (1963).

<sup>9)</sup> J. Wulff und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 1841 (1969).

<sup>10)</sup> W. E. McEwen und A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 677 (1962).

<sup>11)</sup> H. J. Bestmann, T. Denzel, R. Kunstmann und J. Lengyel, Tetrahedron Lett. **1968**, 2895.

<sup>12)</sup> H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg.: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, S. 51 ff., Wiley-Interscience, New York 1972.

<sup>13)</sup> A. R. Hands und A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc. C **1967**, 1099 und **1965**, 6055.

<sup>14)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

<sup>15)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. **7**, 168 (1968).

Tab.: Hoch- und Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten

	1a		1b		1c	
	30°C Benzol	-120°C $\text{CF}_2\text{Cl}_2$			30°C $[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-95°C $[\text{D}_8]\text{Toluol}$
$^1\text{H}^a)$						
$\delta^1\text{H}$ [ $^2\text{J}(\text{HCP})$ ]	} 0.92 [11.3]	0.49 [4.4]	} m,	} 0.98 -	} 0.03	} 1.41 -
$\delta^2\text{H}$ [ $^2\text{J}(\text{HCP})$ ]		1.67 [14.9]				
$\delta^3\text{H}$	1.58 m	1.90 m		1.28 m	1.50 m	
$\delta^4\text{H}$	1.10 m	1.20 m		0.95 m	0.90 m	
$\delta^5\text{H}$ [ $^3\text{J}(\text{HCOP})$ ]	3.40 [12.0]	3.41 [11.9]	3.42 [9.0]	3.80 -	3.89 -	
$\delta\text{CH}_3\text{C}$ [ $^3\text{J}(\text{HCCP})$ ]	[5.4]	[5.5]	[5.3]	[5.7]	[5.7]	
	-	-	0.9 [18.0]	-	-	
$^{13}\text{C}^b)$						
	30°C $[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-70°C $[\text{D}_8]\text{Toluol}$				-90°C $[\text{D}_8]\text{Toluol}$
$\delta^1\text{C}$ [ $^1\text{J}(\text{PC})/(\text{HC})$ ] <sup>c)</sup>	} 24.9 [75.7]	32.9 klein			23.8 [130.0]	
$\delta^2\text{C}$ [ $^1\text{J}(\text{PC})/(\text{HC})$ ] <sup>c)</sup>		21.1 [113.5]			18.8 [134.1]	
$\delta^3\text{C}$ [ $^1\text{J}(\text{PC})/(\text{HC})$ ] <sup>c)</sup>	26.1 [92.8]	25.8 [95.2]			24.9 [137.9]	
$\delta^4\text{C}$ [ $^1\text{J}(\text{PC})/(\text{HC})$ ] <sup>c)</sup>	24.9 -	25.8 -			26.6 [129.4]	
$\delta^5\text{C}$ [ $^2\text{J}(\text{POC})/(\text{HC})$ ]	59.1 [7.3]	59.3 [7.3]			60.6 [136.7]	
$\delta\text{P}$ -( $^1\text{H}$ )	-78.9 -	-	-59.1		-	

a) TMS ext.

b) Gegen  $^{13}\text{C}$  des Toluols,  $\Delta$  137.3 ppm, umgerechnet auf TMS.c)  $^1\text{J}(\text{PC})$  bei 1a,  $^1\text{J}(\text{HC})$  bei 1c. Für 1a lag zur Multiplizitätsbestimmung ein Off-Resonanz-Spektrum vor, für 1c ein voll  $^1\text{H}$ -gekoppeltes Spektrum.d)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.

## 2. Spektren und Struktur

Von **1a** und **1c** wurden zur Sicherung der Struktur  $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie (für **1a**) auch  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren über einen weiten Temperaturbereich aufgenommen, bei **1b** nur  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren, und zwar nur für Raumtemperatur.

Die  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren beweisen für **1a, b** durch die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$   $-78.9$  (**1a**) bzw.  $-59.1$  ppm (**1b**) die Pentakoordination der Phosphoratome<sup>9)</sup>. Darüberhinaus wird die cyclische Struktur durch die in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren gefundenen Kopplungen zu den Phosphoratomen praktisch zwingend<sup>3)</sup>.

Bei Raumtemperatur zeigen sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -Spektren eine scheinbare Strukturäquivalenz der drei phosphor(arsen)-ständigen Methyl- bzw. Äthylgruppen

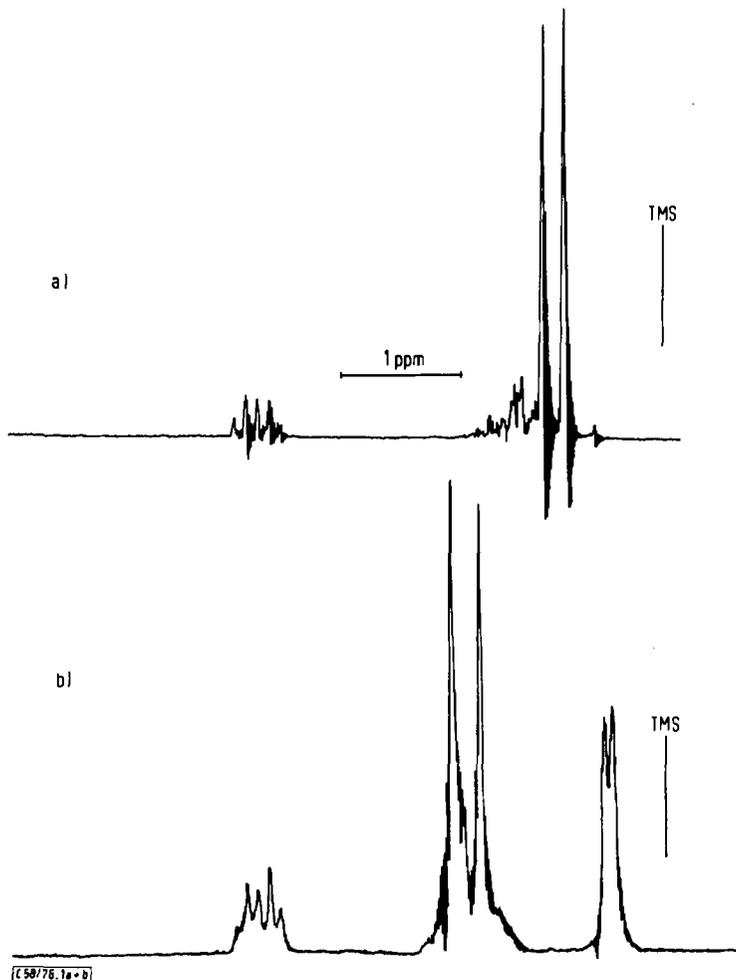


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1a**  
a) bei  $30^\circ\text{C}$  in Benzol und b) bei  $-120^\circ\text{C}$  in Dichlordifluormethan

an. Die von den übrigen Signalen klar getrennten Resonanzen der  $-OCH_2$ -Gruppe weisen starke Kopplungen  $POC$  und  $POCH$  auf. Letztere ist im  $^1H$ - $\{^{31}P\}$ -Experiment eliminiert. Auch die übrigen  $CH_2$ -Gruppen ergeben je einen Signalsatz, der auf  $^{31}P$ -Entkopplung entsprechend vereinfacht wird. Die Lage der  $CH_2CH_2O$ -Resonanz konnte durch  $^1H$ - $\{^1H\}$ -Experimente festgelegt werden. Die Zuordnung der C-Signale ist über Off-Resonanz-Spektren über die jeweiligen Multiplizitäten und die Größe der Kopplungskonstanten möglich. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. zusammengefaßt, Abb. 1a und 2a geben Spektrenbeispiele.

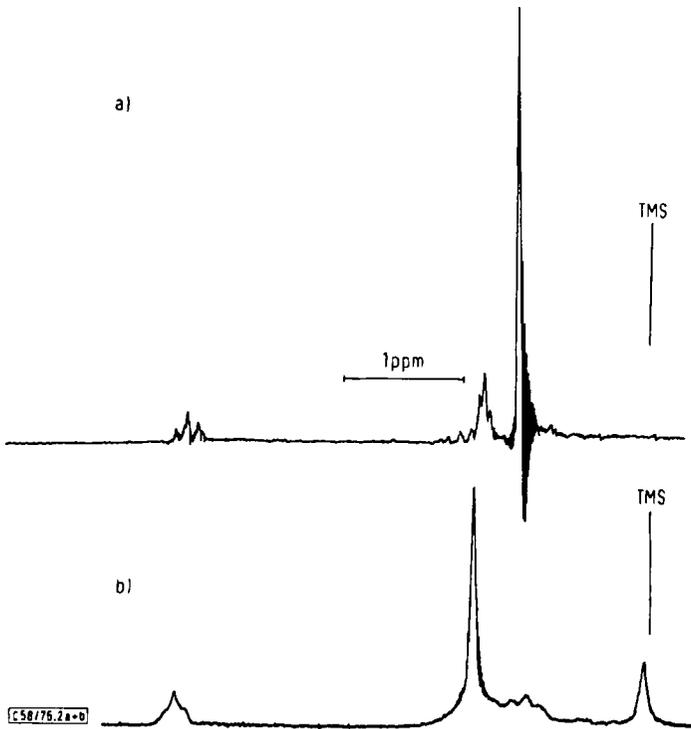


Abb. 2.  $^1H$ -NMR-Spektrum von **1c**,  
a) bei  $30^\circ C$  und b) bei  $-95^\circ C$ , jeweils in  $[D_8]Toluol$

Bei den *Tiefenemperturspektren* ist als wesentliche Veränderung die Aufspaltung der Methylsignale von **1a** und **1c** festzustellen. Um diesen Effekt voll zur Auswirkung zu bringen, sind für das  $^1H$ -Experiment bei **1a**  $-120^\circ C$ , für das  $^{13}C$ -Experiment  $-70^\circ C$  erforderlich. Bei **1c** wurde bei  $-95^\circ C$  bzw.  $-90^\circ C$  gearbeitet.

Das Raumtemperatur- $^1H$ -Dublettsignal von **1a** mit der relativen Intensität von 9H spaltet beim Abkühlen in ein Hochfeld- und ein Tieffeld-Dublettsignal der relativen Intensitäten 3H : 6H auf. Diese Resonanzen werden einer axialen und zwei äquatorialen Positionen der trigonal-bipyramidalen Struktur zugeordnet. Die Kopplungskonstanten  $^2J(H_3CP)_{ax}$  und  $^2J(H_3CP)_{eq}$  unterscheiden sich sehr stark (4.4 bzw. 14.9 Hz), was die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den beiden Positionen widerspiegelt. Das

gewichtete Mittel (1:2) ergibt jedoch den im Raumtemperaturspektrum gefundenen Wert für  ${}^2J(\text{H}_3\text{CP})$ . (Damit ist auch nachgewiesen, daß diese Konstanten gleiches Vorzeichen besitzen!) (Abb. 1b).

Das Raumtemperatur- ${}^1\text{H}$ -Singulettsignal der Methylgruppen von **1c** spaltet bei Kühlung analog in zwei Singulettsignalen auf, von denen dasjenige der Intensität 3H wieder hochfeld-, das für 6H aber tieffeldverschoben ist (Abb. 2b).

Bei den  ${}^{13}\text{C}$ -Signalen tritt bei Kühlung ebenfalls eine (9 → 6 + 3)-Aufspaltung ein, doch wird hier die Resonanz der ausgezeichneten  $\text{CH}_3$ -Gruppe nach tieferem Feld, die der beiden anderen aber nach höherem Feld verschoben (Abb. 3 und 4). Der Grund

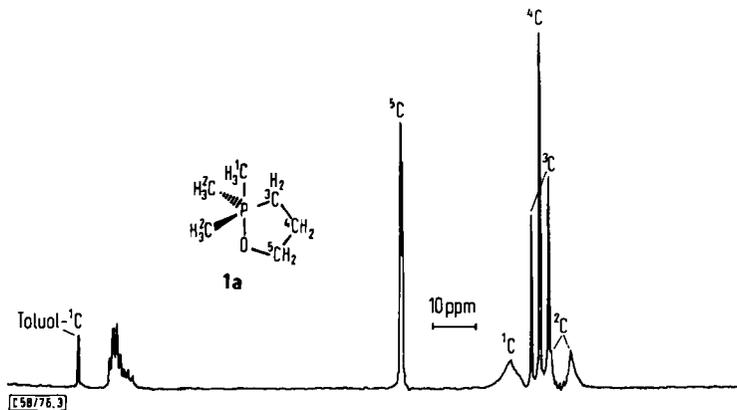


Abb. 3.  ${}^{13}\text{C}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ . (Die  $\text{CH}_3$ -Signale sind noch verbreitert)

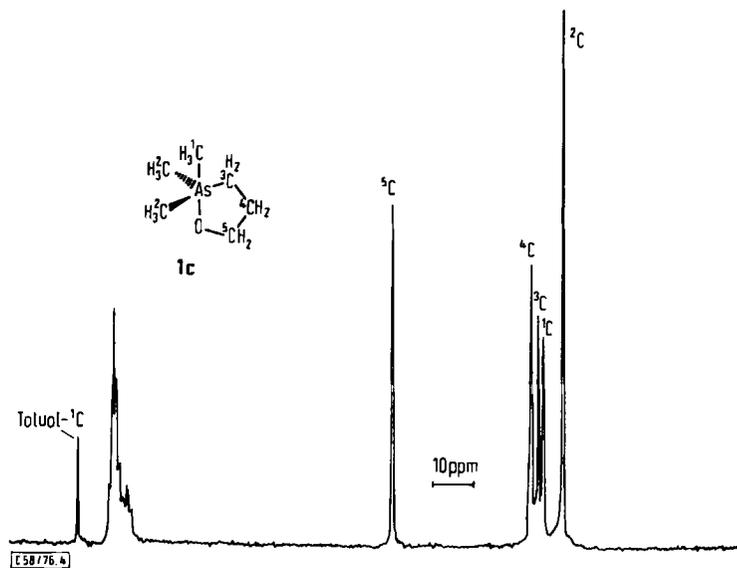


Abb. 4.  ${}^{13}\text{C}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1c** bei  $-90^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ . (Scharfe  $\text{CH}_3$ -Signale)

für diese umgekehrte Verlagerung für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale bei axialen/äquatorialen  $\text{CH}_3$ -Gruppen, der schon bei  $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$  beobachtet worden ist<sup>2,3)</sup>, ist bislang noch nicht befriedigend erklärt.  $^1J(\text{PC})_{\text{eq}}$  ist sehr viel größer als das Mittel der Raumtemperaturresonanz von **1a**, während  $^1J(\text{PC})_{\text{ax}}$  so klein geworden ist, daß die Auflösung des Tieftemperaturperiments nicht mehr ausreicht. Ein Ansatz  $^1J(\text{PC})_{\text{ax}} = 3\bar{J} - 2^1J(\text{PC})_{\text{eq}}$  ergibt einen berechneten Wert von ca. 0 Hz.

Die sehr kleinen Beträge für  $^1J(\text{PC})_{\text{ax}}$  und  $^2J(\text{H}_3\text{CP})_{\text{ax}}$  sind gut vereinbar mit gängigen theoretischen Vorstellungen vom Bindungszustand in trigonal-bipyramidalen Molekülen. Danach werden die axialen Bindungen von Orbitalen mit überwiegendem p- und d-Charakter gebildet. Das Fehlen nennenswerter s-Orbital-Beiträge ist dann für das starke Zurückgehen des skalaren Betrags der Kopplungen zum Zentralatom verantwortlich, da ja nach dem Modell der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung die Elektronendichten am Kernort für die Spin-Spin-Kopplung bestimmend sind.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sowie, durch Chemikalienspenden, von der Fa. *Hoechst AG*. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren danken wir den Herren Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler und Dr. F. R. Kreißl.

## Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Apparaturen waren entsprechend vorbereitet.

*2,2,2-Trimethyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholan (1a)*: In eine eisgekühlte Lösung von 50 mmol  $\cong$  4.5 g Trimethyl(methylen)phosphoran<sup>14)</sup> in 20 ml Äther wird eine eisgekühlte Lösung von 50 mmol  $\cong$  2.2 g Äthylenoxid in 30 ml Äther getropft. Nach dem Zutropfen läßt man das Reaktionsgemisch auftauen und bei Raumtemp. 2 d stehen. Dann heizt man bis ca. 60°C auf, um flüchtige Anteile zu entfernen. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp. 80°C/50 Torr. Schmp. -28°C. Ausb. 6.0 g (90%). — IR:  $\nu(\text{POC})$  1075  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OP}$  (134.2) Ber. C 53.72 H 11.27 Gef. C 53.27 H 11.28

*(ω-Methoxypropyl)trimethylphosphonium-jodid*: In eine Lösung von 11.6 mmol  $\cong$  1.55 g **1a** in 20 ml Äther wird unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 13 mmol  $\cong$  1.84 g Methyljodid in 20 ml Äther langsam eingetropft. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird abgefrittet und 2 mal mit 2 ml Pentan gewaschen. Man trocknet 1 h i. Hochvak., Schmp. 128°C. Ausb. 1.18 g (36.5%).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OP}[\text{J}]$  (276.1) Ber. C 30.45 H 6.57 Gef. C 29.76 H 6.62

*2,2,2-Triäthyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholan (1b)*: In einem geschlossenen Rohr bringt man 25 mmol  $\cong$  3.3 g Triäthyl(methylen)phosphoran<sup>14)</sup> mit 25 mmol  $\cong$  1.1 g Äthylenoxid in 10 ml Äther zur Reaktion. Man hält die Reaktionstemp. 3 d auf 60°C, entfernt flüchtige Anteile bei 20°C/12 Torr und destilliert den Rückstand i. Vak.: Sdp. 95°C/12 Torr. Schmp. -40°C. — IR (Nujol):  $\nu(\text{POC})$  1081  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OP}$  (178.2) Ber. C 61.34 H 12.01 Gef. C 60.40 H 11.90

Die (ω-Hydroxypropyl)phosphoniumsalz-Bildung wurde nicht quantitativ verfolgt. Hier liegen Analogbeispiele in der Literatur vor<sup>7-11,13,16)</sup>.

<sup>14)</sup> K. A. Petrov, A. I. Gavrilova, V. M. Nam und V. P. Chuchkanova, Zh. Obshch. Khim. 32, 3711 (1962) [C. A. 58, 12594h (1963)].

2,2,2-Trimethyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxarsolan (1c): Zu einer Lösung von 2.88 g Trimethyl(trimethylsilylmethylen)arsoran<sup>15)</sup> (14.0 mmol) in 10 ml Äther werden 0.475 g Methanol (14.0 mmol) – in 10 ml Äther gelöst – langsam zugegeben. Dabei soll die Temp. –20°C nicht übersteigen. Nach 1 h zieht man bei Eiskühlung das Lösungsmittel und das entstandene Methoxytrimethylsilan i. Vak. ab. Das verbleibende farblose, kristalline Ylid wird wieder in 10 ml Äther aufgenommen, auf –20°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.9 g Äthylenoxid (20.5 mmol) in 20 ml Äther versetzt. Nach 12 h bei –18°C wird i. Vak. eingengt und destilliert. Ausb. 1.55 g (62%). Sdp. 28°C/0.1 Torr. Schmp. –16°C. – IR (Nujol): ν(AsOC) 1073 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>AsO (178.1) Ber. C 40.46 H 8.49 Gef. C 40.87 H 8.32

[58/76]