

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 (1,2λ⁵-Oxaphospholane bzw. -arsolane) erhalten. — Nach ¹H-, ¹³C- und ³¹P-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., (1,2λ⁵-oxaphospholanes or -arsolanes, resp.), are obtained. According to variable temperature ¹H, ¹³C and ³¹P 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)phosphorane¹⁾ und -arsorane²⁾ 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^{1–3)}. Für die besonders leicht fluktuierenden Ligandensysteme der entsprechenden Antimonverbindungen steht dieser Nachweis noch aus^{4,5)}.

In Fortführung dieser Arbeiten und auf der Suche nach Wegen zu Pentaalkylphosphoranen und -arsoranen⁶⁾ 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

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

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

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

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

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

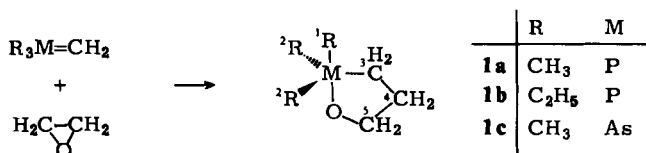
⁶⁾ K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).

Verfahren war bisher nur in zwei Fällen, und zwar mit Styroloxid⁷⁻⁹⁾ bzw. Cycloalkenoxiden^{10,11)} in ihrer Einwirkung auf Triarylphosphonium-ylide¹²⁾ 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 ω -Hydroxyalkyl-(triaryl)phosphonium-Salze. Hierbei wurden aber auch offenkettige Betainstrukturen diskutiert^{10,13)}. Gleiches gilt für eine analoge Arsenverbindung¹³⁾. Die Ligandenanordnung an den Zentralatomen konnte ebenfalls noch nicht festgelegt werden.

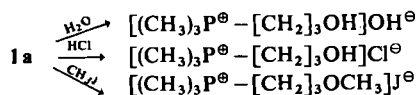
1. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Ätherische Lösungen von salzfreiem Trimethyl- und Triäthyl(methylen)phosphoran¹⁴⁾ oder Trimethyl(methylen)arsoran¹⁵⁾ 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 (ω -Hydroxypropyl)trimethylphosphonium-Salze, wobei aber auch Nebenprodukte auftreten. Mit Methyljodid wird (ω -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^{1, 2)}.

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

⁸⁾ E. Zbiral, Monatsh. Chem. **94**, 78 (1963).

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

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

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

¹²⁾ 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.

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

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

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

Tab.: Hoch- und Tieftemperatur-¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten

	1a		1b		1c	
	30°C Benzol	-120°C CF ₂ Cl ₂			30°C [D ₈]Toluol	-95°C [D ₈]Toluol
¹ H ^{a)}						
δ ¹ H [² J(HCP)]	} 0.92 [11.3]	0.49 [4.4]	} m,	} 0.98 -	} 0.03	} 1.41 -
δ ² H [² J(HCP)]		1.67 [14.9]				
δ ³ H	1.58 m	1.90 m		1.28 m	1.50 m	
δ ⁴ H	1.10 m	1.20 m		0.95 m	0.90 m	
δ ⁵ H [³ J(HCOP)]	3.40 [12.0]	3.41 [11.9]	3.42 [9.0]	3.80 -	3.89 -	
δCH ₃ C [² J(HCCP)]	[5.4]	[5.5]	[5.3]	[5.7]	[5.7]	
	-	-	0.9 [18.0]	-	-	
[³ J(HCCH)]	-	-	[7.5]	-	-	
¹³ C ^{b)}						
	30°C [D ₈]Toluol	-70°C [D ₈]Toluol				-90°C [D ₈]Toluol
δ ¹ C [¹ J(PC)/(HC)] ^{c)}	} 24.9 [75.7]	32.9 klein				23.8 [130.0]
δ ² C [¹ J(PC)/(HC)] ^{c)}		21.1 [113.5]				18.8 [134.1]
δ ³ C [¹ J(PC)/(HC)] ^{c)}	26.1 [92.8]	25.8 [95.2]				24.9 [137.9]
δ ⁴ C [¹ J(PC)/(HC)] ^{c)}	24.9 -	25.8 -				26.6 [129.4]
δ ⁵ C [² J(POC)/(HC)]	59.1 [7.3]	59.3 [7.3]				60.6 [136.7]
δP-(¹ H)	-78.9 -	-	-59.1			-

a) TMS ext.

b) Gegen ¹C des Toluols, Δ 137.3 ppm, umgerechnet auf TMS.c) ¹J(PC) bei 1a, ¹J(HC) bei 1c. Für 1a lag zur Multiplizitätsbestimmung ein Off-Resonanz-Spektrum vor, für 1c ein voll ¹H-gekoppeltes Spektrum.d) H₃PO₄ ext.

2. Spektren und Struktur

Von **1a** und **1c** wurden zur Sicherung der Struktur ^1H -, $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie (für **1a**) auch $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren über einen weiten Temperaturbereich aufgenommen, bei **1b** nur ^1H - 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 δ_{P} -78.9 (**1a**) bzw. -59.1 ppm (**1b**) die Pentakoordination der Phosphoratome⁹⁾. Darüberhinaus wird die cyclische Struktur durch die in den ^1H - und ^{13}C -Spektren gefundenen Kopplungen zu den Phosphoratomen praktisch zwingend³⁾.

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

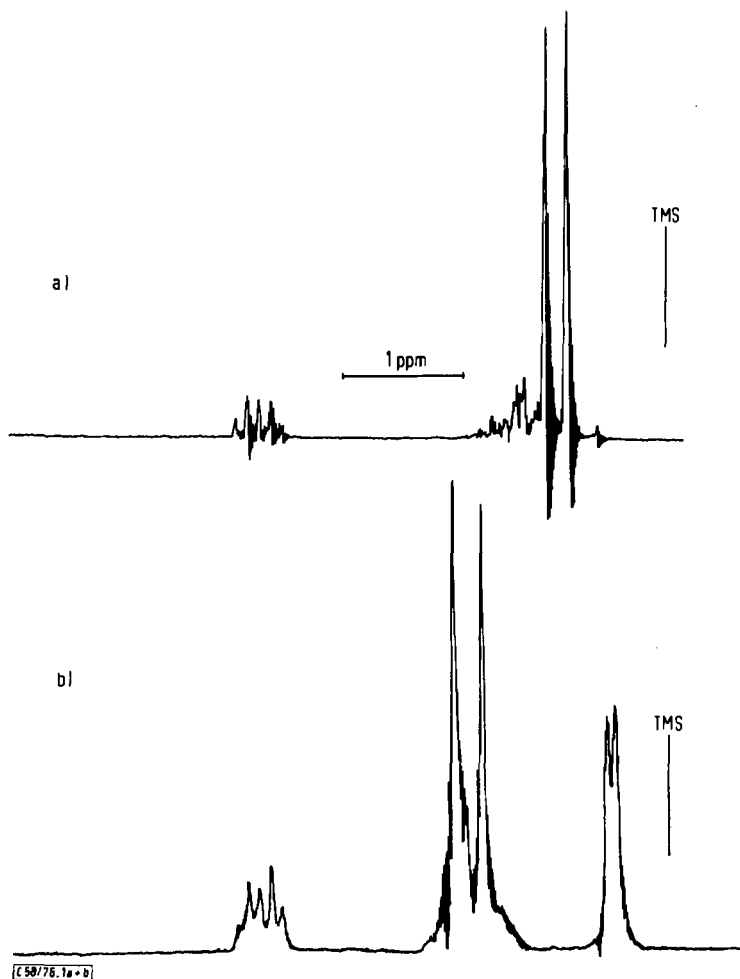


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **1a**
a) bei 30°C in Benzol und b) bei -120°C in Dichlordifluormethan

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.

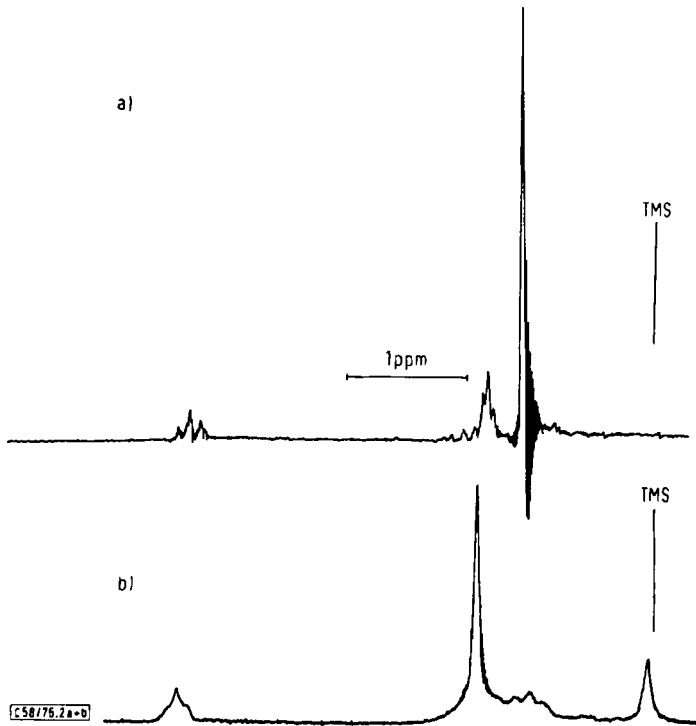


Abb. 2. 1H -NMR-Spektrum von **1c**,
a) bei $30^\circ C$ und b) bei $-95^\circ C$, jeweils in $[D_8]Toluol$

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 CH_3 -Gruppe nach tieferem Feld, die der beiden anderen aber nach höherem Feld verschoben (Abb. 3 und 4). Der Grund

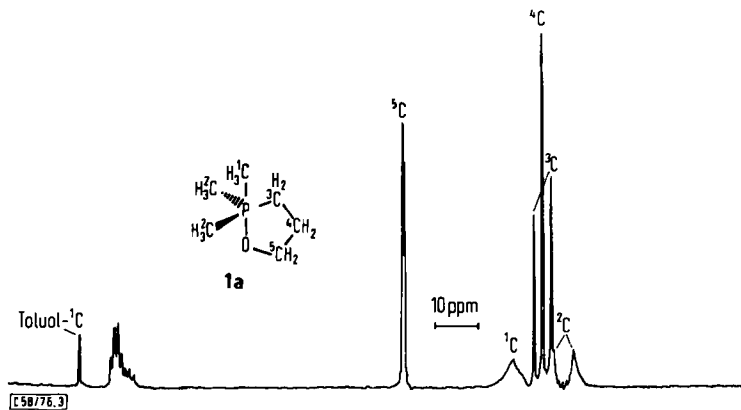


Abb. 3. ${}^{13}\text{C}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** bei -70°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. (Die CH_3 -Signale sind noch verbreitert)

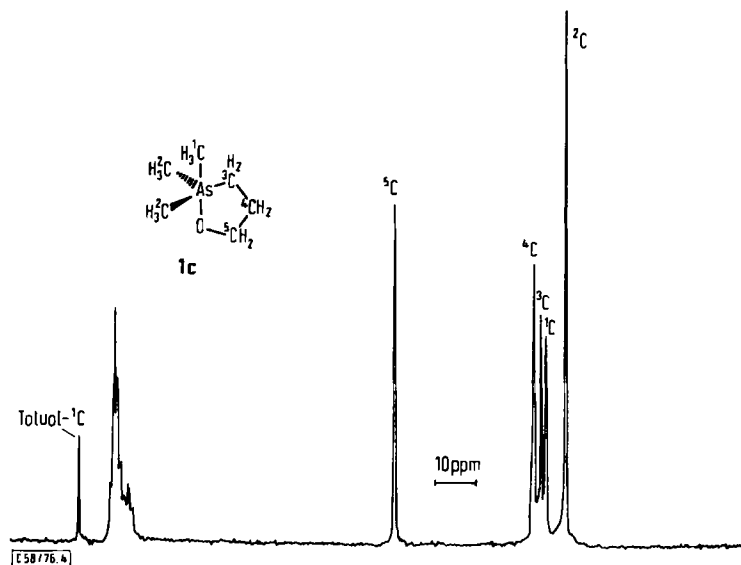


Abb. 4. ${}^{13}\text{C}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1c** bei -90°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. (Scharfe CH_3 -Signale)

für diese umgekehrte Verlagerung für ^1H - und ^{13}C -Signale bei axialen/äquatorialen CH_3 -Gruppen, der schon bei $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$ beobachtet worden ist^{2,3)}, 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}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-1,2λ⁵-oxaphospholan (1a): In eine eisgekühlte Lösung von 50 mmol \cong 4.5 g Trimethyl(methylen)phosphoran¹⁴⁾ 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 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%).

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

2,2,2-Triäthyl-1,2λ⁵-oxaphospholan (1b): In einem geschlossenen Rohr bringt man 25 mmol \cong 3.3 g Triäthyl(methylen)phosphoran¹⁴⁾ 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 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^{7-11,13,16)}.

¹⁴⁾ 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-1,2λ⁵-oxarsolan (1c): Zu einer Lösung von 2.88 g Trimethyl(trimethylsilylmethylen)arsoran¹⁵⁾ (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⁻¹.

C₆H₁₅AsO (178.1) Ber. C 40.46 H 8.49 Gef. C 40.87 H 8.32

[58/76]