1.1-Dimethyl-1-methoxy-1 λ^5 phospholan und -phosphorinan: Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten

1,1-Dimethyl-1-methoxy-1 λ^5 phospholane and -phosphorinane:
Synthesis, Structure and Dynamic Behaviour

Hubert Schmidbaur und Peter Holl

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Z. Naturforsch. **33b**, 489–492 (1978); eingegangen am 28. Februar 1978

Alkoxy-dialkyl-phospholanes, Intermolecular Ligand Exchange, ^{13}C NMR, ^1H NMR, ^{31}P NMR

The title compounds have been prepared in high yields from equimolar amounts of methanol and the ylides 1-methyl-1-methylene-phospholane and -phosphorinane, respectively. On the basis of a variable temperature ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR study the compounds have been assigned a molecular structure with a pentacovalent phosphorus atom in a trigonal bipyramidal configuration and the methoxy group in an axial position. The molecules are fluxional on the NMR time scale and rapid ligand scrambling is observed at room temperature, predominantly affecting the ring systems. At elevated temperatures an irregular, intermolecular exchange of methoxy groups and CH_3P -protons is observed, which is a consequence of a retro cleavage to form ylide and methanol. This process is faster with the phosphorinane than with the phospholane.

Pentakoordinierte Phosphorverbindungen beanspruchen wegen des Phänomens der Ligandenfluktuation am zentralen Phosphoratom aktuelles Interesse [1]. Während einschlägige Beispiele mit fünf, vier, drei oder zwei Sauerstoff- sowie der entsprechenden Zahl von Kohlenstoffatomen gut untersuchte Kombinationen sind [2] (also $\text{O}_n\text{PC}_{5-n}$ mit $n = 5, 4, 3, 2$), waren Monooxatetraalkyl- oder gar Pentaalkylphosphorane bis vor kurzem kaum bekannt. Lediglich die von Wittig [3], Hellwinkel [4] und Razuvaev [5] synthetisierten Arylverbindungen lieferten erste Kenntnisse über die OPC_4 - oder PC_5 -Konstitution.

Durch Umsetzung salzfreier Ylide mit Epoxiden [6] oder Alkoholen [7] sind dann erstmals pentakovalente $\text{R}_4\text{POR}'$ -Verbindungen zugänglich geworden, für die ursprünglich eine ionische Struktur $\text{R}_4\text{P}^+\text{OR}^-$ für wahrscheinlicher gehalten worden war. Die Systematik wird nur durch einige wenige ausgefallene reine Pentaalkylphosphorane ergänzt [8–10].

Da der Einbau des pentakoordinierten Phosphoratoms in Ringsysteme erhebliche Konsequenzen für Struktur und dynamisches Verhalten der Verbindungen hat [2], wurden jetzt die Produkte der Methanoladdition an zwei besonders einfachen cyclischen

Yliden untersucht, deren Synthese erst vor kurzem beschrieben werden konnte [11]. Detaillierte NMR-Studien sollten für das erwartete Phospholan bzw. Phosphorinan nähere Auskünfte über deren Bindungsverhältnisse geben.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

1. 1.1-Dimethyl-1-methoxy-1 λ^5 phospholan (1)

Zu einer Lösung von 1,16 g 1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 phospholan (10 mmol) in 10 ml Ether tropft man bei 0 °C unter Rühren langsam 0,32 g Methanol (10 mmol), ebenfalls in 10 ml Ether gelöst, zu. Man läßt weitere 5 h bei RT reagieren. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei 50 Torr langsam ab und destilliert den farblosen Rückstand bei 10 Torr. Nach Redestillation (61 °C/6 Torr) liegt 1 in reiner Form vor.

Ausbeute: 1,30 g (87,8%) $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{OP}$ (148,19)

Ber. C 56,74 H 11,56,

Gef. C 56,30 H 11,49.

2. 1.1-Dimethyl-1-methoxy-1 λ^5 phosphorinan (2)

1,70 g 1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 phosphorinan (13,1 mmol) werden in 20 ml Ether gelöst und auf –40 °C gekühlt. Hierzu tropft man die Lösung von 0,42 g Methanol (13,1 mmol) in 20 ml Ether. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich nach 2 h Rühren wieder auflöst. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei –40 °C entfernt. Zweimalige Destillation liefert 2 als analysenreine Flüssigkeit (48 °C/0,1 Torr).

Ausbeute: 1,74 g (82,0%) C₈H₁₉OP (162,21)

Ber. C 59,24 H 11,81,

Gef. C 59,72 H 11,76.

Geräte: Varian EM 360, Jeol C-60HL, Bruker HX 90 (NMR). Perkin Elmer 577 (IR). Atlas CH 4 (MS).

Ergebnisse

Unter schonenden Bedingungen verläuft die Addition von Methanol an äquimolare Mengen 1-Methyl-1-methylen-phospholan und -phosphorinan glatt und einheitlich ab und es entstehen hohe Ausbeuten der entsprechenden cyclischen Phosphorane (**1** und **2**). Letztere sind durch Vakuumdestillation rein isolierbar, in trockenen und aprotischen Solventien gut löslich, aber sehr oxydations- und hydrolyseempfindlich. Die wäßrigen Lösungen reagieren stark alkalisch.

In den *Massenspektren* der beiden Produkte treten keine Molekülionen auf, doch sind alle durch CH₃-Abspaltung zu erwartenden Fragmente zu beobachten. **1** zeigt als Ion größter Intensität $m/e = 92$, das dem totalen Zerfall des Phospholanrings zu Ethylen und (CH₃)₃PO entsprechen würde. Die *Infrarotspektren* weisen keine Ylid-Bande mehr auf, sondern werden durch die POC- und CPO-Streckschwingungen beherrscht. Wegen der niedrigen Molekülsymmetrien muß auf weitere Zuordnungen der bandenreichen Spektren verzichtet werden.

Unmittelbaren Einblick in die Struktur der Verbindungen lieferten daher nur die NMR-Spektren.

NMR-Spektren des Phospholans (**1**)

Das ³¹P{¹H}-Spektrum des Fünfringphosphorans zeigt nur ein Signal, dessen Lage bei -69,1 ppm eindeutig pentakoordinierten Phosphor nachweist [7, 12]. Dieses Spektrum ist praktisch nicht temperaturabhängig.

Dagegen weisen sowohl ¹³C- als auch ¹H-Spektren starke Veränderungen mit der Temperatur auf, die sowohl inter- als auch intramolekulare Platzwechselvorgänge erkennen lassen. Die *Tieftemperatur-*

varianten (-50 °C) sind für beide Kerne (¹H, ¹³C) damit vereinbar, daß das Phosphoratom eine trigonalbipyramidale Geometrie (TBP) mit axialem Sauerstoffliganden und axial/äquatorialer Ringanordnung besitzt. δ (H-2) (axial) liegt charakteristisch zu hohem Feld [7] und diese Wasserstoffatome zeigen keine Kopplung ²J(PH), während δ (C-2) (axial) die ebenfalls erwartete Tieffeldverschiebung [12] mit kleiner Kopplung ¹J(PC) zeigt. (H₂C-5) (äquatorial) weist die umgekehrte Charakteristik auf [7, 12] (Tab. I).

Tab. I. NMR-Daten des Phospholans **1a**.

¹ H	- 50 °C	+ 20 °C	+ 40 °C	+ 95 °C
δ (H-1)	1,80, d	1,80, d	1,83, d	1,90, s
² J(PH)	13,4	13,5	13,5	-
δ (H-2)	0,70, t	1,40-1,90, m	1,66, s	1,66, s
³ J(HH)	6,0	-	-	-
δ (H-3,4)	1,66, m	1,40-1,90, m	1,66, s	1,66, s
δ (H-5)	2,66, dt	1,40-1,90, m	1,66, s	1,66, s
² J(PH)	17,2	-	-	-
³ J(HH)	6,8	-	-	-
δ (H-6)	3,53, d	3,49, d	3,53, br	3,60, s

¹³ C{ ¹ H}	- 48 °C	+ 60 °C
δ (C-1)	18,3, d	18,1, d
¹ J(PC)	107,4	105,0
δ (C-2)	38,5, d	31,9, d
¹ J(PC)	9,7	(56,1) ^b
δ (C-3,4)	23,6, d	23,3, d
² J(PC)	12,2	9,8
δ (C-5)	22,6, d	31,9, d
¹ J(PC)	102,5	(56,1) ^b
δ (C-6)	50,0, d	49,9
² J(PC)	7,3	-

³¹ P{ ¹ H} δ (P)	- 69,1, s	- 69,6, s
---	-----------	-----------

^a In Toluol-d₈ gegen TMS (¹H) oder H₃PO₄ ext. (³¹P), bzw. gegen Toluol-C₁ und umgerechnet auf TMS ($\Delta\delta = 137,3$ ppm).

^b Mittelwert aus ¹J(PC) an C-2 und C-5: (9,7 + 102,5) · 1/2.

Beim Aufwärmen der Probe auf +20 °C bleiben die Signale der beiden äquivalenten CH₃-Gruppen nahezu unverändert, aber δ (H₂C-2) und δ (H₂C-5) verschmelzen zu C- und H-Resonanzen, deren δ -Werte das arithmetische Mittel der Tieftemperaturgrenzfälle darstellen. Die β -ständigen CH₂-Gruppen des Rings werden in ihren Signalen kaum beeinflusst. Dieses Resultat ist nach den gängigen Vor-

stellungen der Ligandenbewegung am TBP-Gerüst [1] leicht zu deuten. So führt z. B. eine Drehung des Fünfrings im Modell der Turnstile-Rotation direkt zum Vertauschen der axialen und äquatorialen CH_2 -Gruppen am Phosphor, wobei die CH_3O - und CH_3 -Gruppen kaum aus den Energiemulden ihrer axialen bzw. äquatorialen Positionen verdrängt werden.

Weiteres Erwärmen auf über 40°C führt zu erneuten Veränderungen im ^1H -Spektrum, die nun aber die CH_3O - und CH_3P -Signale betreffen. In beiden kommt es zum Kollaps der Dubletts zu Singulets, was ein Löschen der $^3J(\text{POCH})$ - und $^2J(\text{PCH})$ -Kopplungen bedeutet. Diesem Vorgang liegt eine Rückdissoziation des Phosphorans in seine Komponenten Methanol und Ylid zugrunde, in Umkehrung der Bildungsgleichung, die auch schon bei $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ beobachtet wurde [7, 12]. Während bei letzterem aber der intramolekulare Platztausch der Methylgruppen im Sinne einer Pseudorotation nicht von dem intermolekularen Prozeß der Rückdissoziation zu trennen war, laufen die beiden Prozesse bei **1** mit so verschiedenen Geschwindigkeiten, daß sie separat registrierbar sind.

NMR-Spektren des Phosphorinans (2)

Die einleuchtende Tatsache, daß das Ringsystem des Phospholans am TBP-konfigurierten P-Atom mit geringerer Spannung unterzubringen ist als das des Phosphorinans [1, 2], läßt bereits erwarten, daß bei letzterem die Rückdissoziation zum Ylid leichter möglich ist. In der Tat zeigen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektren für **2** übereinstimmend schon bei Raumtemperatur einen raschen intermolekularen Austausch der CH_3O -Gruppen am Phosphor und der Protonen der CH_3P -Gruppen an. Erst bei ca. -90°C wird ein scharfes ^{31}P -Signal beobachtet und die Kopplungen $^3J(\text{POCH})$ und $^2J(\text{PCH})$ werden meßbar.

Der intramolekulare Ligandenplatzwechsel ist aber selbst bei -110°C noch zu rasch, daß für

Tab. II. NMR-Daten des Phosphorinans 2^a.

		-90°C	$+30^\circ\text{C}$
^1H	$\delta(\text{H-1})$	1,50, d	1,50, s, b
	$^2J(\text{PH})$	13,9	—
	$\delta(\text{H-2, 3, 5, 6})$	1,50, m	1,50, m
	$\delta(\text{H-4})$	1,90, m	1,90, m
	$\delta(\text{H-7})$	3,35, d	3,35, s
	$^3J(\text{PH})$	8,1 ^b	—
		-90°C	-10°C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta(\text{C-1})$	14,3, s	14,1, d
	$^1J(\text{PC})$	breit	107,6
	$\delta(\text{C-2})$	46,8, s	38, 4, d
	$^1J(\text{PC})$	breit	(53,7) ^c
	$\delta(\text{C-3, 5})$	26,1, s	25, 6, d
	$^1J(\text{PC})$	breit	4,9
	$\delta(\text{C-4})$	28,7, s	28,3, s
	$\delta(\text{C-6})$	33,0, d	38,4, d
	$^1J(\text{PC})$	109,9	(53,7) ^c
	$\delta(\text{C-7})$	50,0, s	50,1, s
	$^2J(\text{PC})$	breit	—
		-91.3°C	breit
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta(\text{P})$	—91.3, s	breit

^a Vgl. Tab. I; ^b bei -110°C ; ^c Mittelwert aus $^1J(\text{PC})$ an C-2 und C-6.

(PCH_2 -2,6) kaum getrennte, breite Signale registriert werden. Die erwartete Aufspaltung ist aber schon gut erkenntlich.

Auch diese Abstufung vom Phospholan **1** ist aus der ungünstigen Anordnung des Sechsrings am TBP-Gerüst plausibel, die eine größere Ligandenbeweglichkeit induziert, da bestimmte Konstitutionen kaum noch bevorzugt und zwischen ihnen liegende Energiebarrieren sehr niedrig sein sollten.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Doz. Dr. F. H. Köhler und Herrn Dipl.-Chem. H. P. Scherm danken wir für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

- [1] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971).
 [2] R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

- [3] G. Wittig und M. Rieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **562**, 187 (1949).
 [4] D. Hellwinkel, *Chimia* **22**, 488 (1968).
 [5] G. A. Razuvaev und N. A. Osanova, *J. Organomet. Chem.* **38**, 7 (1972).
 [6] H. Schmidbaur und P. Holl, *Chem. Ber.* **109**, 3152 (1976), dort frühere Literatur.

- [7] H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber. **106**, 1238 (1973).
- [8] E. W. Turnblom und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4292 (1973).
- [9] K. I. The und R. G. Cavell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 716.
- [10] H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler, Angew. Chem. **89**, 748 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 722 (1977).
- [11] H. Schmidbaur und P. Scherm, Chem. Ber. **110**, 1576 (1977) und **111**, 764 (1978).
- [12] H. Schmidbaur, W. Buchner und F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6208 (1974).