

1,2-Oxaphosphetankomplexe

Synthese und Reaktion der ersten 1,2-Oxaphosphetankomplexe**

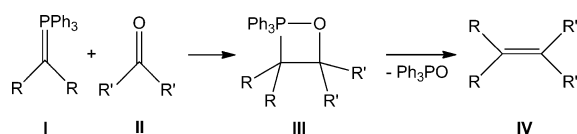
Andreas Wolfgang Kyri, Vitaly Nesterov, Gregor Schnakenburg und Rainer Streubel*

Professor Reinhard Schmutzler gewidmet

Abstract: Während P^V -1,2-Oxaphosphetane von der Wittig-Reaktion her geläufig sind, waren die P^{III} -Analoge bisher unbekannt. Wir präsentieren hier die Synthese und Reaktionen der ersten 1,2-Oxaphosphetankomplexe, die durch Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes $[Li(12\text{-Krone-4})(Lsgm)] [(OC)_5W(Me_3Si)_2HC-PCl]$ mit unterschiedlichen Epoxiden erhalten wurden. Die Titelverbindungen sind in Toluol bis ca. 100°C stabil, bevor eine unselektive Zersetzung eintritt. Die säureinduzierte Ringerweiterung mit Benzonitril führt zur selektiven Bildung des ersten Komplexes mit einem 1,3,4-Oxazaphosphacyclohex-2-en-Liganden.

Ein fundamentaler Durchbruch bei der Nutzung gespannter Phosphorheterocyclen in organischen Synthesen wurde von Wittig et al. erzielt, die die Reaktion von Phosphonium-Yliden **I** mit Aldehyden (oder Ketonen) **II** unter Bildung von Alkenen **IV** beschrieben; den intermediären P^V -1,2-Oxaphosphetanen **III** kommt hierbei eine Schlüsselstellung zu (Schema 1).^[1] Wegen der fundamentalen Bedeutung dieser C=C-bindungsbildenden Reaktion wurden intensive Versuche unternommen, den Mechanismus der Reaktion aufzuklären;^[1e] einige stabile Derivate solcher P^V -1,2-Oxaphosphetane^[2] wurden nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch strukturell charakterisiert.^[3]

Überraschenderweise sind P^{III} -1,2-Oxaphosphetane und/oder deren Metallkomplexe immer noch unbekannt. 1987 berichteten Mathey und Marinetti über die Reaktion eines



Schema 1. Die Wittig-Reaktion basierend auf der Ringspaltung von P^V -1,2-Oxaphosphetanen.

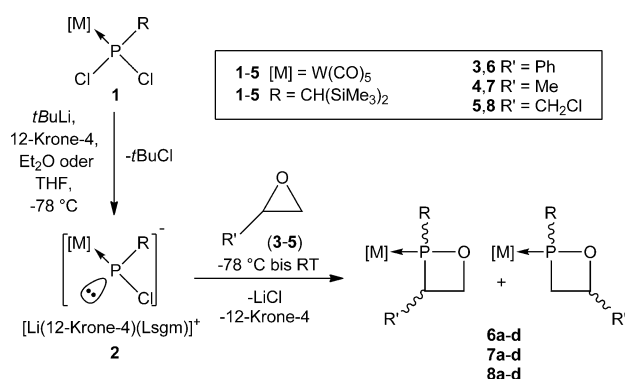
[*] A. W. Kyri, Dr. V. Nesterov, Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhardt-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de
Homepage: <http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (STR 411/26-3), dem SFB 813 und der EU (Cost Aktion CM 1302 „Smart Inorganic Polymers“) für finanzielle Unterstützung; G.S. dankt Prof. A. C. Filippou für Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404877> zu finden.

intermediär gebildeten elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes^[4] mit Styroloxid bei 110°C , die zu einer Mischung aus einem Dioxaphospholan und einem Phosphiran-komplex führte.^[5] Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus nahm die Bildung und anschließende Zersetzung eines 1,2-Oxaphosphetankomplexes als wesentlich an. Eine andere Syntheseroute von Stephan und Breen, die nukleophile Phosphinidenkomplexe und Epoxide nutzte, führte ebenfalls nicht zur Bildung eines 1,2-Oxaphosphetankomplexes; stattdessen wurde ein formaler Austausch der O/PR-Gruppen unter Phosphiranbildung beobachtet.^[6] Frühe Studien zur Reaktivität von Alkalimetallphosphaniden mit Epoxiden ergaben Ringöffnungen, die zu 1,2-Phosphanylalkoholen als den finalen Produkten führten;^[7] hierbei wurde eine Bevorzugung des nukleophilen Angriffes an der am wenigsten gehinderten Seite des Epoxidrings festgestellt. Wir hatten uns daher gefragt, was das Ergebnis wäre, wenn Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe^[8] genutzt werden würden. Ein zusätzlicher Stimulus, die Frage der 1,2-Oxaphosphetankomplex-Synthese erneut zu studieren, kam durch die Beobachtung, dass Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe effektiv als Äquivalente für elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe unter milden Bedingungen, z.B. für die Synthese kleiner heterocyclischer Ringe^[9] und acyclischer^[10] P-Liganden, genutzt werden können.

Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **2**, der durch Chlor/Lithium-Austausch aus dem Dichloro(organo)phosphankomplex **1**^[11] mit *t*BuLi in Gegenwart von 12-Krone-4 gebildet wurde, reagiert bereitwillig mit den Epoxidderivaten **3–5** und bildet selektiv die 1,2-Oxaphosphetankomplexe **6–8** (Schema 2). Diese wurden als Mischung von vier Regio- und Stereoisomeren erhalten, wobei jeweils zwei Isomere dominant vorla-



Schema 2. Synthese von 1,2-Oxaphosphetankomplexen **6–8** durch In-situ-Reaktion von Phosphinidenoidkomplex **2** mit den Epoxiden **3–5**. Lsgm = Lösungsmittel.

Tabelle 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CDCl_3) der 1,2-Oxaphosphetankomplexe **6–8**.

	a	b	c	d	[a/b/c/d]
	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	
	$(J_{\text{W,P}})$ [Hz]	$(J_{\text{W,P}})$ [Hz]	$(J_{\text{W,P}})$ [Hz]	$(J_{\text{W,P}})$ [Hz]	
6	220.2 (275.4)	210.7 — ^[a]	195.1 (273.1)	179.7 (281.1)	40:4:53:3
7	176.4 (273.4)	169.2 — ^[a]	164.5 (267.8)	164.4 (268.7)	30:4:19:47
8	182.4 (278.6)	174.8 (281.0)	171.0 (274.4)	170.1 (271.3)	44:7:19:30

[a] Sehr breite Signale, die Kopplung zu Wolfram konnte nicht bestimmt werden.

gen (Tabelle 1). Säulenchromatographische Aufarbeitung bei tiefer Temperatur ermöglichte die Isolierung stabiler Feststoffe; einige Isomere konnten mithilfe fraktionierender Kristallisation bis zu einem Wert von etwa 98 % angereichert und so NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (Details siehe Hintergrundinformationen). Die ^1H -NMR-Spektren von **6–8** zeigen Signale der Protonen der α -P-Ringkohlenstoffatome bei $\delta \approx 5$ ppm. Diese signifikante Entschirmung geht damit einher, dass alle 1,2-Oxaphosphetankomplexe mit $\delta = 160\text{--}220$ ppm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei (überraschend) tiefem Feld aufweisen.

Für eine Röntgenbeugungsuntersuchung geeignete Einkristalle wurden von jeder angereicherten Isomerenmischung erhalten, und dadurch konnten die Molekülstrukturen der Komplexe **6–8** bestimmt werden (Abbildung 1–3). Im Falle von Komplex **6a** wurden Kristalle aus einer ca. 98-prozentigen Mischung (ca. 2 % **6c**) erhalten, wobei die anderen Isomere mithilfe von *n*-Pentan herausgelöst und anschließend durch Umkristallisation aus Diethylether entfernt werden konnten. Ein überraschender Befund war, dass die regioisomeren 1,2-Oxaphosphetanringe mit C-Substituenten in 3- (**6**; Abbildung 1) oder 4-Position (**7** und **8**; Abbildungen 2 und 3) eine *cis*- (Abbildung 1) oder *trans*-Konfiguration (Abbildungen 2 und 3) relativ zur $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit annehmen können.

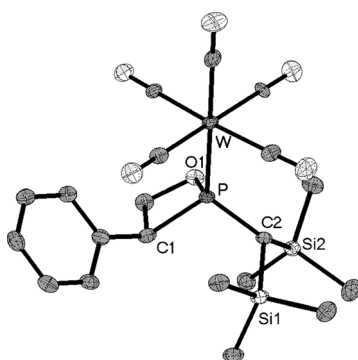


Abbildung 1. Molekülstruktur des Komplexes **6a** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; H-Atome nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W–P 2.4749(11), P–O1 1.677(3), P–C1 1.894(5), P–C2 1.820(4); C1–P–O1 79.20(18), C2–P–O1 107.28(18), C2–P–C1 109.76(19), O1–P–W 111.47(11), C1–P–W 124.78(14), C2–P–W 116.91(15).

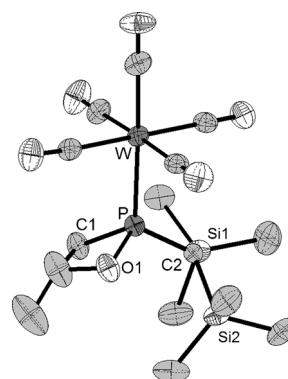


Abbildung 2. Molekülstruktur des Komplexes **7** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; H-Atome nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W–P 2.4846(14), P–O1 1.672(4), P–C1 1.827(5), P–C2 1.800(5); C1–P–O1 79.7(2), C2–P–O1 108.4(2), C2–P–C1 111.5(3), O1–P–W 113.73(16), C1–P–W 118.9(2), C2–P–W 118.00(17).

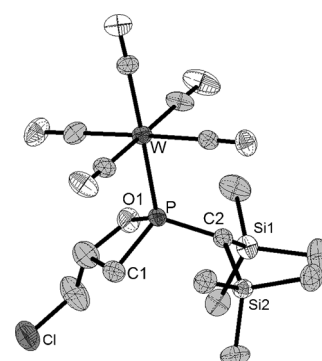


Abbildung 3. Molekülstruktur des Komplexes **8** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; H-Atome nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W–P 2.4726(10), P–O1 1.693(3), P–C1 1.835(4), P–C2 1.813(4); C1–P–O1 80.35(18), C2–P–O1 108.25(17), C2–P–C1 111.42(19), O1–P–W 112.31(11), C1–P–W 120.31(16), C2–P–W 117.65(13).

Ein Vergleich der molekularen Parameter der Komplexe **6–8** mit denen bekannter P^{V} -1,2-Oxaphosphetane, wie **9**^[3a] und **10**^[3b] (Abbildung 4), zeigt vergleichbare Bindungslängen, aber einige Unterschiede in den endocyclischen Winkeln, d.h., beim Übergang von den P^{V} - zu den P^{III} -Heterocyclen wurde eine Aufweitung des O–P–C-Winkels um 2–5° gefunden.

Eine erste Studie zur Temperaturstabilität in Lösung und Ringerweiterungsreaktivität der 1,2-Oxaphosphetankomplexe wurde jeweils am Beispiel einer Mischung von **7a/b/c/d** (30:4:19:47) durchgeführt. Erwärmen einer Toluol-Lösung auf 100 °C (5 h) resultierte in einer Zersetzung und Bildung von bislang nicht identifizierten Produkten. Die Umsetzung einer Methylenchlorid-Lösung der Komplexe **7a–d** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) bei Raumtemperatur in Gegenwart von Benzonitril, gefolgt von einer Zugabe von Triethylamin, führte zu einer P–O-bindungsselektiven Ringerweiterung und Bildung des 1,3,4-Oxazaphosphacyclohex-2-en-Komplexes **12a** und eines weiteren Produktes im Verhältnis von 93:7 (Schema 3). Während das Hauptprodukt durch Säulenchro-

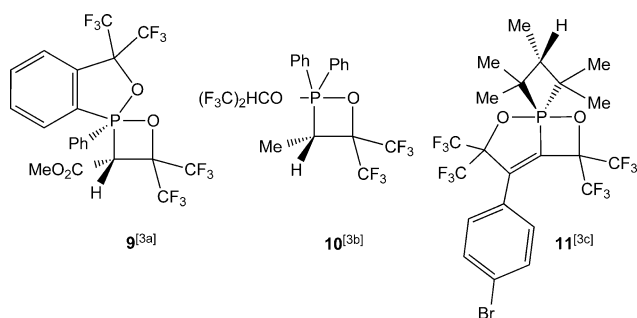
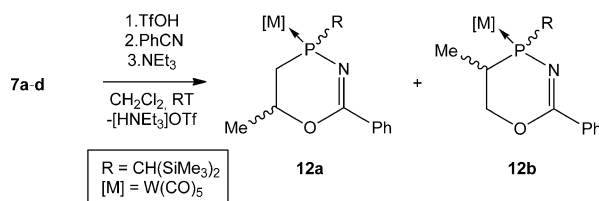


Abbildung 4. Beispiele strukturell charakterisierter P^V-1,2-Oxaphosphetane.



Schema 3. Säureinduzierte Ringerweiterungsreaktion der 1,2-Oxaphosphetankomplexe **7a-d**.

matographie isoliert wurde, konnte das Nebenprodukt nicht erhalten werden. Komplex **12a** zeigt ein ³¹P{¹H}-NMR-Signal bei $\delta = 40.0$ (¹J_{W,P} = 258.8 Hz); das Nebenprodukt wurde bei $\delta = 31.0$ ppm beobachtet. Wir nehmen an, dass es sich dabei um ein Regioisomer von **12a** handelt. Die Umkristallisation ergab gelbe Einkristalle von **12a** und ermöglichte so die Bestätigung der vorgeschlagenen Konstitution durch Einkristallröntgenbeugung (Abbildung 5).

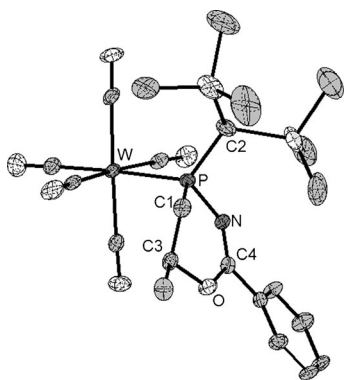


Abbildung 5. Molekülstruktur des Komplexes **12a** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; H-Atome nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W–P 2.4989(10), P–N 1.703(3), P–C1 1.828(4), P–C2 1.821(4); C1–P–N 99.80(16), C2–P–N 104.83(17), C2–P–C1 105.63(18), N–P–W 107.06(11), C1–P–W 118.70(13), C2–P–W 118.40(15).

Fazit: Der Einsatz eines Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes und von Epoxiden ermöglichte einen einfachen Zugang zu den ersten 1,2-Oxaphosphetankomplexen. Zwei Aspekte dieser (formalen) Insertion eines P₁-Bausteines sind von besonderem Interesse: 1) Die Bildung regioisomerer Vierringe

ist in der Ringerweiterungschemie von Epoxiden selten, da der Angriff normalerweise an der sterisch weniger gehinderten Seite des Epoxidrings bevorzugt ist. 2) Die hohe Funktionstoleranz des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2** (im Falle des Epoxids **5**) bietet interessante Ausblicke auf die weitere Folgechemie von 1,2-Oxaphosphetankomplexen. Die Reaktivität der Titelverbindungen wurde durch eine säureinduzierte Ringerweiterungsreaktion von **7a-d** illustriert, die einen neuartigen, sechsgliedrigen, heterocyclischen Liganden (in **12**) ergab.

Experimentelles

6-8: Eine Lösung von 292.5 mg (0.5 mmol) des Komplexes **1** und 80 μ L (0.5 mmol, 1.0 Äquiv.) 12-Krone-4 in 10 mL Diethylether wurde auf -78°C gekühlt und über eine Spritze tropfenweise mit 0.3 mL (0.51 mmol, 1.7 M in *n*-Pentan, 1.02 Äquiv.) *t*BuLi versetzt. Anschließend wurden 0.06 mL Styroloxid (0.52 mmol, 1.04 Äquiv.), 0.04 mL Propylenoxid (0.57 mmol, 1.14 Äquiv.) oder 0.04 mL Epichlorhydrin (0.51 mmol, 1.02 Äquiv.) mit einer Spritze hinzugefügt, und die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum (ca. 2×10^{-2} mbar) entfernt und die Produkte mithilfe von *n*-Pentan (3×15 mL) extrahiert. Die Produkte **6-8** wurden anschließend durch Säulenchromatographie (SiO₂, -20°C , Eluenten: 1) Petrolether, 2) Petrolether/Diethylether 10:0.1) weiter gereinigt. Die Produkte wurden nach dem Entfernen der Lösungsmittel der zweiten Fraktion im Vakuum (ca. 2×10^{-2} mbar) erhalten. Sie wurden bei 4°C durch langsame Verdunstung einer gesättigten *n*-Pentanlösung umkristallisiert, wodurch die Feststoffe als Mischungen von Isomeren (Tabelle 1) erhalten wurden. Ausbeute (über alles): **6**: 40%, **7**: 58%, **8**: 61%. Analytische Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.^[12]

12a: 572 mg (1.0 mmol) der Komplexe **7a-d** wurden in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.11 mL (1.1 mmol) PhCN und dann 0.13 mL (1.5 mmol) Triflatsäure versetzt. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 0°C gekühlt und nachfolgend mit 0.21 mL (1.5 mmol) Et₃N versetzt. Nach 20 min wurden alle flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck (ca. 2×10^{-2} mbar) entfernt. Der Rückstand wurde einer Säulenchromatographie zugeführt (SiO₂, -20°C , Eluenten: 1) Petrolether, 2) Petrolether/Diethylether 10:0.1). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der zweiten Fraktion und Umkristallisation durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethylether-Lösung wurde das Produkt **12a** als ein gelber Feststoff in 56% Ausbeute erhalten. Die analytischen Daten sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.^[12]

Eingegangen am 2. Mai 2014

Online veröffentlicht am 22. August 2014

Stichwörter: Oxaphosphetankomplexe ·

Phosphinidenoidkomplexe · Ringerweiterung · Ringinsertion · Wittig-Reaktionen

- [1] a) G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44–57; b) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330; c) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863–927; d) O. I. Kolodiazny, *Phosphorus Ylides*, Wiley, Weinheim, **1999**; e) P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6670–6696.
- [2] F. López-Ortiz, J. García López, R. Álvarez Manzaneda, I. J. Pérez Álvarez, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, 1, 65–76.
- [3] a) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 869–870; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 941–942;

- b) M. Mazhar-ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5229–5235; c) H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles, S. Trippett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 12, 449–450; d) S. Kojima, M. Sugino, S. Matsukawa, M. Nakamoto, K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7674–7675; e) M. Hamaguchi, Y. Iyama, E. Mochizuki, T. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8949–8952.
- [4] a) F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275–286; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285–296; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, 19; c) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938–2957; d) F. Mathey, *Dalton Trans.* **2007**, 1861–1868; e) J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Sci. Synth.* **2009**, 15–36; f) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 16–26; g) H. Jansen, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Organometallics* **2010**, 29, 6653–6659; h) Y. X. Ng, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14140–14142; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14390–14392.
- [5] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, 6, 2189–2191.
- [6] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914–11921.
- [7] K. Issleib, H.-R. Roloff, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2091–2098.
- [8] a) A. Özbolat, G. von Frantzius, J. M. Perez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9327–9330; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9488–9491; b) M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 4636–4638; c) V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12343–12349; d) R. Streubel, A. Özbolat-Schön, G. von Frantzius, H. Lee, G. Schnakenburg, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3313–3325.
- [9] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) J. M. Pérez, M. Klein, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, 30, 5636–5640; b) R. Streubel, M. Klein, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, 31, 4711–4715; c) R. Streubel, E. Schneider, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, 31, 4707–4710; d) C. Albrecht, E. Schneider, M. Engeser, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8897–8906; e) L. Abdrakhmanova, A. Espinosa, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10510–10514; f) J. M. Villalba Franco, A. Espinosa, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9648–9650; g) V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7010–7016.
- [10] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6894–6898; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7047–7051; b) V. Nesterov, L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 567–572; c) V. Nesterov, T. Heurich, R. Streubel, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 829–834; d) R. Streubel, A. W. Kyri, L. Duan, G. Schnakenburg, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2088–2097.
- [11] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483–2487.
- [12] Siehe Hintergrundinformationen für NMR-, IR-, MS-, EA-Daten, Schmelzpunkte, NMR-Spektren für den Komplex **12a** sowie Details zur Einkristallröntgenanalyse. CCDC 999679 (**6a**), 999680 (**7**), 999681 (**8**) und 999682 (**12a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..