

Oxiran- und Oxetanspaltung mit Phosphor-Yliden: Ein Weg zu mono- und spirobicyclischen Phosphoranen

Hubert Schmidbaur* und Peter Holl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 3. April 1978

1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phospholan (1) und -phosphorinan (3) reagieren schon unter milden Bedingungen mit Oxiran in guten Ausbeuten zu den spirobicyclischen Phosphoranen 2 bzw. 4. Oxetan verwandelt die gleichen Ylide in die entsprechenden Heterocyklen 6 und 7, jedoch erst bei höherer Temperatur und unter Eigendruck im Bombenrohr. Trimethylmethylenphosphoran wird in ähnlicher Weise in den Oxetanring eingeschoben, wobei das monocyclische 2,2,2-Trimethyl-1,2 λ^5 -oxaphosphorinan (5) entsteht. — Ein detailliertes Studium der temperaturabhängigen NMR-Spektren führte zu einer trigonal-bipyramidalen Grundzustandsgeometrie der neuen Phosphorane 2 und 4 – 7. Deren fluktuierendes Verhalten, für das irreguläre Prozesse ausgeschlossen werden konnten, ist am leichtesten unter Zuhilfenahme des Turnstile-Modells zu beschreiben.

Oxirane and Oxetane Cleavage with Phosphorus Ylides:

A Pathway to Fluctuating Mono- and Spirobicyclic Phosphoranes

1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phospholane (1) and -phosphorinane (3) react with oxirane under mild conditions to form the spirobicyclic phosphoranes 2 and 4, resp., in high yields. Oxetane converts the same ylides into the corresponding heterocycles 6 and 7 only at elevated temperatures and under autogenic pressure in sealed tubes. Similarly, trimethylmethylenephosphorane inserts into oxetane with formation of the monocyclic 2,2,2-trimethyl-1,2 λ^5 -oxaphosphorinane (5). — A detailed variable temperature NMR study leads to trigonal bipyramidal ground state geometries of the phosphoranes 2 and 4 – 7. Their fluctuating behaviour, for which any irregular process could be excluded, is most easily described by the turnstile model of pseudorotation. The compounds reported appear to be the most simple cyclic systems of the type R_4POR' available to date.

Einführung

Einfache organische Verbindungen des fünfbindigen Phosphors sind noch außerordentlich selten und z. B. für rein alkylsubstituierte Vertreter der Reihen R_5P und R_4POR' auf ganz wenige Beispiele beschränkt^{1–4)}.

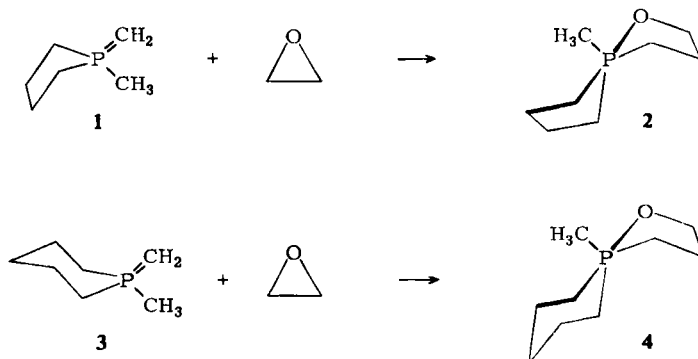
Gerade solchen Verbindungen kommt aber erhebliches Interesse zu, da sie besser als die schon verfügbaren wesentlich komplexeren Modelle geeignet wären zu einem detaillierten Studium von Struktur und Dynamik pentakoordinierter Verbindungen⁵⁾. Mechanistische Deutungen der dort auftretenden Ligandenfluktuation, also des Phänomens der „nichtstarren“ Konfigurationen und ihrer „Pseudorotation“, müssen wegen der Komplexität der Verhältnisse u. a. auch auf geeignete Grundtypen zurückgreifen können⁶⁾.

Darüber hinaus könnten solche Verbindungen nützliche Ausgangsmaterialien für Synthesen in diesem Bereich der Organophosphorchemie sein.

Nach einem eingehenden Studium der Reaktion von Alkoholen und Mercaptanen mit salzfreien Yliden⁷⁾, die eine erste besonders einfache Variante zur Herstellung von R_4POR' -Verbindungen darstellte, haben wir jetzt die im Prinzip schon mehrfach angewendete Umsetzung⁸⁾ von Oxiranen mit Yliden weiter untersucht und u. a. auf cyclische Phosphor-Ylide einerseits und auf Oxetan andererseits ausgedehnt. Frühere Teile dieser Arbeiten wurden bereits vorgelegt⁹⁾.

I. Reaktionen mit Oxiran und ihre Produkte

Etherische Lösungen von Ethylenoxid reagieren schon unter milden Bedingungen einheitlich und in hohen Ausbeuten mit 1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phospholan (**1**)¹⁰⁾ zum 1:1-Addukt, dem luftempfindlichen flüssigen Spirocyclus **2**. Ganz analog tritt auch mit dem entsprechenden Phosphorinan **3**¹¹⁾ Umsetzung zum bicyclischen Produkt **4** ein. Beide Reaktionen sind deutlich exotherm.

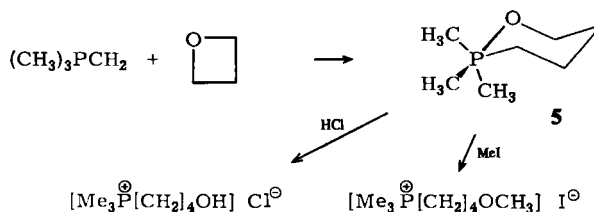


Die Charakterisierung von **2** und **4** als spirocyclische Derivate des fünfbindigen Phosphors gelingt über spektroskopische Untersuchungen. In den *IR-Spektren* fehlt die Ylidbande der Ausgangsmaterialien und ist durch POC- und CPO-Streckschwingungen ersetzt. Die $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -*NMR-Spektren* weisen mit δ -Werten von -50.6 (**2**) bzw. -72.9 (**4**) gegenüber den Yliden Hochfeldverschiebungen von ca. 100 ppm auf, was unzweideutig Pentakoordination anzeigt. 1H - und ^{13}C -*NMR-Spektren* zeigen starke Temperaturabhängigkeit, auf die erst später eingegangen sei (s. u.). Die Tieftemperaturvarianten sind jedoch den formulierten Strukturen widerspruchsfrei zuzuordnen, wenn ein trigonalbipyramidales Gerüst zugrundegelegt wird (Tab. 1). $\{^{31}P\}$ - und Off-resonanz-Experimente sicherten die getroffene Auswertung.

II. Reaktionen mit Oxetan und ihre Produkte

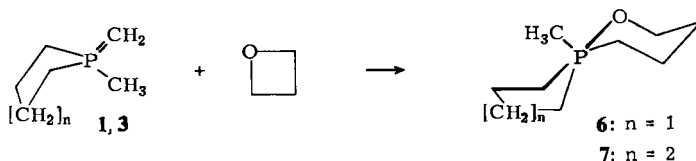
Oxetan reagiert im Gegensatz zu Oxiran nur unter schärferen Bedingungen mit Yliden, und erst die Umsetzung bei ca. 120°C unter Druck führt zu befriedigenden Ausbeuten bei erträglichen Reaktionszeiten.

Trimethylmethylenphosphoran¹²⁾ liefert dabei das 1:1-Addukt **5**, das ebenfalls als destillierbare, luftempfindliche Flüssigkeit anfällt.



Seine Reaktionen mit etherischem Chlorwasserstoff oder Methyljodid verwandeln das Produkt in die ω -Hydroxy- bzw. ω -Methoxy-butyltrimethylphosphoniumsalze. Diese Derivatisierung unterstützt den ansonsten spektroskopisch geführten Strukturbeweis.

Die cyclischen Ylide 1 und 3 reagieren analog, jedoch erst ab ca. 140°C im Bombenrohr, und liefern die spirocyclischen Phosphorane 6 und 7 mit vergleichbaren Eigenschaften.



Die *Massenspektren* dieser Produkte sind gekennzeichnet durch Molekül-Ionen und protonierte Molekül-Ionen (M^+ bzw. MH^+) sowie Fragmente, die den Verlust von Methylgruppen (5, 7) oder Ethylen (6) erkennen lassen. Bei 5 tritt vor allem auch $(\text{CH}_3)_3\text{PO}^+$ auf, bei 6 ist Methyloxaphosphorinan ($m/e = 103$) das wichtigste Fragment.

Für die *Infrarotspektren* gilt das bei 2, 4 Gesagte.

Besonderes Gewicht kommt insgesamt wieder der *NMR-Spektroskopie* zu, deren Ergebnisse in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt sind. Ihre Diskussion bedarf der gleichzeitigen Berücksichtigung ihrer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit, die sich zum Teil als sehr komplex erweist und eine separate Behandlung rechtfertigt.

III. NMR-Spektren und fluktuierendes Verhalten der Phosphorane 2 und 4–7

1. Tieftemperatur-Spektren

Um die Molekülgeometrie des Grundzustandes zu ermitteln, ist es zunächst erforderlich, die bei möglichst tiefer Temperatur aufgenommenen Spektren zuzuordnen. Die Lösungsvorschläge haben grundsätzlich die trigonal-bipyramidale und die quadratisch-pyramidale Alternative (TBP bzw. QP) zu berücksichtigen. Übergänge zwischen diesen Extremen mit größter Symmetrie sind aus Ringspannungsgründen und spezifischen sterischen Gründen denkbar¹³⁾.

Es zeigt sich, daß die spektroskopischen Parameter viel leichter mit TBP- als mit QP-Strukturen vereinbar sind. Für erstere liegen überdies besonders viele charakteristische Erfahrungswerte vor, die z. B. axial oder äquatorial gebundene Alkylgruppen an ihren extremen δ - und J -Daten erkennen lassen¹⁴⁾. QP-Geometrie sollte viel geringere Unterschiede zwischen Apex- und Basis-Strukturelementen ergeben, da die zugehörigen Hybridorbitale entsprechend anders zusammengesetzt sind.

Dazu kommt, daß die bisher untersuchten cyclischen Beispiele mit stark unterschiedlichen Partneratomen fast ausnahmslos eine Präferenz der TBP-Geometrie erkennen lassen, in der das elektronegativere Ligandatom wie erwartet die axiale Position besetzt. Lediglich Phosphorane z. B. mit zwei Brenzcatechin-Chelaten, die zuerst von *Wieber* et. al. beschrieben wurden¹⁵⁾, sind experimentell gesicherte Beispiele für gut angenäherte QP-Geometrien. Gerade dieser Fall liegt bei den Oxaphospholanen bzw. -phosphorinanen aber *nicht* vor, da hier Sauerstoff und Kohlenstoff stark unterschiedliche Positionen in der Molekülgeometrie anstreben, die ihrer Elektronegativitätsabstufung am besten entgegenkommen.

Tab. 1. NMR-Spektren der Phosphorane **2** und **4** bei verschiedenen Temperaturen (in [D₈]Toluol)^{a)}



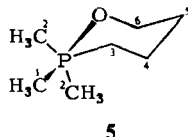
$\delta^1\text{H}$	+30 °C	−85 °C	$\delta^1\text{H}$	+30 °C	−90 °C
1-H/ ² J(PH)	1.43, d/13.0	1.46, d/12.4	1-H/ ² J(PH)	1.34, d/13.5	1.39, d/13.5
2-H		0.4, m	2-H		0.50, m
3,4,6,7-H	0.9–1.6, m	1.1–1.6, m	3,4,5,7,8-H	1.0–1.9, m	0.9–1.9, m
5-H		2.0, m	6-H		1.80, m
8-H/ ³ J(PH)	3.40, dt/11.4	2.58, dt/11.4	9-H/ ³ J(PH)	3.39, dt/10.2	3.44, breit
³ J(HH)	6.0	6.0	³ J(HH)	5.3	
$\delta^{13}\text{C}$	+35 °C	−85 °C	$\delta^{13}\text{C}$	0 °C	−85 °C
C-1/ ¹ J(PC)	19.4, d/100.1	19.3, d/100.1	C-1/ ¹ J(PC)	15.7, d/102.9	15.0, d/105.9
C-2/ ¹ J(PC)	31.5, d/56.2	38.1, d/9.8 ^{b)}	C-2/ ¹ J(PC)	39.4, d/55.9	44.2, d/5.9 ^{b)}
C-5/ ¹ J(PC)		23.9, d/104.5 ^{b)}	C-6/ ¹ J(PC)		34.7, d/105.9 ^{b)}
C-3, 4/ ² J(PC)	22.2, d/9.8	23.5, d/9.8	C-3, 5/ ² J(PC)	25.8, d/5.9	25.5, breit
C-6/ ¹ J(PC)	24.7, d/87.9	24.2, d/87.9	C-4	28.5, s	28.4, s
C-7	24.8, s	25.2, s	C-7/ ¹ J(PC)	23.8, d/97.1	23.5, d/98.2
C-8/ ² J(PC)	59.2, d/4.9	59.2, d/5.1	C-8	25.0, s	25.5, s
			C-9/ ² J(PC)	58.7, d/5.9	58.7, breit
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	−50.6, s		$\{^1\text{H}\}$	−72.9, s (35 °C)	

^{a)} ^{b)} siehe Tab. 2.

Die auf dieser Basis getroffenen Zuordnungen sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Entscheidend waren bei **2** die Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen von 2-H und C-2 bei umgekehrtem Verhalten von 5-H und C-5. Vor allem ¹J(P,C-2) und ¹J(P,C-5) sind mit 9.8 bzw. 104.5 (!) Hz charakteristisch für axial bzw. äquatorial gebundenes CH₂. Ähnliches gilt für C-2 und C-6 bei **4**. C-6 bzw. C-7 sind bei **2** bzw. **4** ebenfalls eindeutig äquatorial fixiert.

Der Monocyclus **5** zeigt für die bei -60°C nichtäquivalenten Sätze von Methylgruppen (1:2-Aufspaltung) wieder die typischen Parameter für axial/äquatoriale Anordnung. $^1J(\text{P},\text{C}-1)$ und $^1J(\text{P},\text{C}-2)$ sind mit 2.5 bzw. 117.2 Hz geradezu klassische Beispiele für die krassen Unterschiede der Bindung von Methylgruppen an ein und demselben P-Atom! $\delta(\text{C}-3)$ und $^1J(\text{P},\text{C}-3)$ bestätigen die getroffene Formulierung.

Tab. 2. NMR-Spektren des Phosphorans **5** bei verschiedenen Temperaturen (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)^{a)}



$\delta^1\text{H}$	$+30^{\circ}\text{C}$	-90°C
1-H/ $^2J(\text{PH})$		0.37, d/3.0 ^{b)}
2-H/ $^2J(\text{PH})$	1.23, d/10.5	1.70, d/14.7 ^{b)}
3-H	1.98, m	1.95, m
4,5-H	1.3 – 1.9, m	1.3 – 1.8, m
6-H/ $^3J(\text{PH})$	3.91, dt, 9.8	3.94, breit
$^3J(\text{HH})$	6.0	
$\delta^{13}\text{C}$	$+35^{\circ}\text{C}$	-60°C
C-1/ $^1J(\text{PC})$	25.1, d/78.1	34.9, d/2.5 ^{b)}
C-2/ $^1J(\text{PC})$		20.3, d/117.2 ^{b)}
C-3/ $^1J(\text{PC})$	35.5, d/107.4	35.6, d/105.0
C-4/ $^2J(\text{PC})$	24.8, d/7.3	25.3, d/7.3
C-5	28.3, s	28.6, s
C-6/ $^2J(\text{PC})$	63.7, d/7.3	64.1, d/7.3
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$-98.9, \text{s}$	

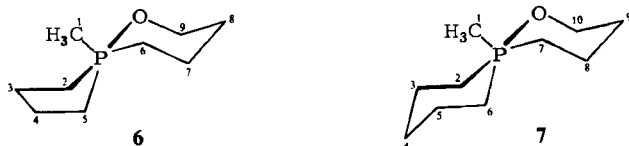
^{a)} In ppm gegen TMS ext. (^1H) bzw. H_3PO_4 ext. (^{31}P). Für ^{13}C wurde gegen Toluol-C-1 gemessen und auf TMS umgerechnet: $\Delta\delta = 137.3 \pm 0.1$ ppm. Die Fehlergrenzen betragen bei J , bedingt durch die Kanalbreiten, ± 2 Hz, bei $\delta \pm 1$ ppm. Geräte: Bruker HX 90, Jeol C-60 HL.

^{b)} J -Werte haben gleiches Vorzeichen.

Die Spektren der Bicyclen **6** und **7** können leicht analog interpretiert werden (Tab. 3). Obwohl die Gerüst-Flexibilität von Sechsringen gegenüber jener von Fünfringen wesentlich größer ist, ergeben sich auch bei diesen Beispielen keine überzeugenden Hinweise auf eine QP-Geometrie, bei der die Unterschiede der Positionen weit weniger ausgeprägt sein sollten. Die Daten für C-2,5,6 bei **6** und für C-2,6,7 bei **7** geben diese Tatsache am deutlichsten wieder. Bei ihrer Zuordnung werden hier und in den übrigen Fällen bereits die bei höheren Temperaturen auftretenden Veränderungen in den Spektren mit verwertet.

2. Hochtemperaturspektren

Bei allen fünf Phosphoranen (**2**, **4** – **7**) treten sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren beim Erwärmen auf Raumtemperatur oder wenig darüber tiefgreifende reversible Veränderungen auf, wobei sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz aber praktisch nicht ändert. Letzteres beweist die Beibehaltung der Pentakoordination. Die beim Erwärmen nicht

Tab. 3. NMR-Spektren der Phosphorane **6** und **7** bei verschiedenen Temperaturen
 (in $[D_8]$ Toluol)^{a)}


δ^1H	+25°C	−80°C	δ^1H	−26°C	−80°C
1-H/ ² J(PH)	1.64, d/13.5	1.59, d/13.5	1-H/ ² J(PH)	1.70, d/13.5	1.68, d/13.5
2-H		0.58, m	2-H		0.74, m
3,4,6,7,8-H	1.0–2.1, m	0.9–2.2, m	3,4,5,7,8,9-H	0.9–2.5, m	1.0–2.6, m
5-H		2.21, m	6-H		2.11, m
9-H/ ³ J(PH)	3.95, dt/9.0	3.98, breit	10-H/ ³ J(PH)	4.00, dt/9.8	3.95, breit
³ J(HH)	6.0		³ J(HH)	6.8	
$\delta^{13}C$	+90°C	−65°C	$\delta^{13}C$	+79°C	−50°C
C-1/ ¹ J(PC)	17.4, d/105.9	15.7, d/100.0	C-1/ ¹ J(PC)	17.4, d/114.1	18.4, d/117.2
C-2/ ¹ J(PC)	32.1, d/60.3	39.9, d/11.8 ^{b)}	C-2/ ¹ J(PC)	40.3, d/54.0	46.8, d/2.5 ^{b)}
C-5/ ¹ J(PC)		24.9, d/108.8 ^{b)}	C-6/ ¹ J(PC)		34.0, d/107.4 ^{b)}
C-3,4/ ² J(PC)	23.0, d/10.3	23.6, breit	C-3,5/ ² J(PC)	26.1, d/4.0	26.2, breit
C-6/ ¹ J(PC)	34.2, d/98.5	34.1, d/98.5	C-4	28.4, s	29.1, s
C-7/ ² J(PC)	24.5, d/5.9	25.5, breit	C-7/ ¹ J(PC)	32.7, d/104.1	32.9, d/102.5
C-8	27.8, s	28.2, s	C-8/ ² J(PC)	24.7, d/6.0	25.4, d/7.3
C-9/ ² J(PC)	63.5, d/7.4	64.0, breit	C-9	28.4, s	29.1, s
			C-10/ ² J(PC)	63.8, d/8.0	64.5, d/7.3
$\delta^{31}P\{^1H\}$	−71.8, s (35°C)		$\{^1H\}$	−93.1, s (35°C)	

^{a)} Vgl. Tab. 2. — ^{b)} Vgl. Tab. 2.

erlöschenden ³¹P-O-¹³C- und ³¹P-O-C-¹H-Kopplungen belegen darüber hinaus ebenfalls, daß keine sogenannten „irregulären“ Austauschprozesse⁶⁾ vorliegen, die eine Abdissoziation der Alkoxygruppe vom Phosphoratom beinhalten:



Gleichfalls entfallen Vorgänge mit Abdissoziation von Protonen aus zum Phosphor α -ständigen Alkylgruppen (Ylidbildung)¹⁶⁾, da auch deren ²J(P-C-H)-Kopplungen nicht verschwinden, sondern nur ihren skalaren Betrag ändern. Den beobachteten Phänomenen müssen also intramolekulare Gerüstumlagerungen zugrunde liegen.

Die einzelnen Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Beim Monocyclus **5** bleibt insbesondere C-3 bezüglich seiner δ - und J -Werte im überprüften Bereich temperaturunabhängig und behält seine äquatoriale Lage bei. C-4,5,6 sind ebenfalls, wie erwartet, praktisch lagekonstant. Lediglich C-1 und C-2 werden thermisch „äquilibriert“, was sich in einer gemeinsamen chemischen Verschiebung und

einer Kopplungskonstante äußert, die das nach der Häufigkeit (2:1) gewichtete arithmetische Mittel der Grenzwerte darstellen. Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten ist ausgezeichnet.

b) Die Bicyclen 2, 4, 6 und 7 sind durchgehend gekennzeichnet durch temperatur-unabhängige Werte für die CH_3 -Gruppe (C-1) sowie für die CH_2 -Gruppen der sauerstoffhaltigen Ringsysteme (Oxaphospholan- bzw. Oxaphosphorinan-Elemente). C-6 (bei 2, 6) bzw. C-7 (bei 4, 7) scheinen dabei wieder konstant äquatorial fixiert, was für die Sauerstoffatome die axiale Position sichert.

c) Die CH_2 -Gruppen der sauerstofffreien Ringsysteme der Bicyclen werden bei erhöhter Temperatur unverkennbar „äquilibriert“, so daß C-2 und C-5 (bei 2 und 6) sowie C-2 und C-6 (bei 4 und 7) wiederum mit gemeinsamen Signalen und gemittelten δ - und J -Werten auftreten. Die Effekte sind bei den weiter vom P-Atom entfernten Gruppen naturgemäß nur klein oder liegen sogar innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.

3. Mechanistische Interpretation

Die Ligandenfluktuation an pentakoordinierten Verbindungen wird beim derzeitigen Stand der Erkenntnisse gemeinhin nach den mechanistischen Modellen der Berry-Pseudorotation¹⁷⁾, der Drehkreuz-Bewegung⁶⁾ oder, seltener, des Regenschirm-Konzepts¹⁸⁾ gedeutet. Eine exakte experimentelle Festlegung ist unseres Wissens in keinem Fall mit Sicherheit zu treffen gewesen¹³⁾.

Somit stellt sich im Einzelfall immer die Frage, welcher Mechanismus die beobachteten Phänomene möglichst einfach, aber widerspruchsfrei erklärt. Bei der Untersuchung der hier vorgelegten Fälle stellt man leicht fest, daß sowohl die Berry-Pseudorotation als auch der kaum bekannte Umbrella-Mechanismus unverhältnismäßig hohen Aufwand erfordern, unanschaulich sind und energetisch schwer akzeptable Zwischenstufen enthalten¹³⁾. So zwingt der Berry-Mechanismus die Ringsauerstoffatome aus der axialen Position und die kleinen Ringsysteme in noch stärker gespannte Klammerstellungen.

Das Turnstile-Konzept ist demgegenüber hier anschaulich und bedarf nicht einer komplizierten Abfolge energetisch ungünstiger Konfigurationen. Der Vorteil liegt insbesondere darin, daß die als spektroskopisch invariant gefundenen Molekülteile strukturell formal weitgehend invariant belassen werden können.

Beim Monocyclus 5 besteht die Bewegung dann im wesentlichen darin, daß sich die Gruppe der drei CH_3 -Reste um die dreizählige Achse der $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit dreht, während der Heterocyclus sich um seine Achse gegenläufig bewegt.

Umgekehrt bilden Methylgruppe und Oxacyclus von 2, 4, 6 und 7 jeweils Atomgruppen, um deren Achsen sich die Carbocyclen gegenläufig verdrehen. Dies führt zu einer scheinbaren Wahrung der Positionen von C-1, O und C-6 (2, 6) bzw. C-7 (4, 7) nach den jeweiligen Turnstile-Dreheinheiten, während nach Berry häufig viele Stufen zu durchlaufen sind, die nicht der Grundstruktur entsprechen.

Die didaktischen Vorteile des Turnstile-Mechanismus sollten bei diesen Beispielen deshalb erst dann aufgegeben werden, wenn wichtige neue Befunde dies erforderlich machen. Es läßt sich gleichzeitig festhalten, daß die hier beschriebenen Moleküle auch die bisher besten Modells substanzen für diesen Mechanismus abgeben.

Schon früher wurde mehrfach betont^{6, 19, 20)}, daß die Anwendung der idealisierten Modelle bei Abweichungen von den Standardgeometrien außerordentlich problematisch ist, zumal die zugrundeliegenden Permutationen topologisch kaum unterscheidbar sind.

Dies schließt jedoch nicht aus, daß ein bestimmtes Modell für einen gegebenen Befund vorteilhaftere Beschreibungsweisen anbietet als das andere. Die hier diskutierten Beispiele illustrieren diese Aussage.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und, durch Chemikalienspenden, von der Firma *Hoechst AG*.

Experimenteller Teil

5-Methyl-1-oxa-5 λ^5 -phosphaspiro[4.4]nonan (2): Zu 1.8 g 1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phospholan (1) (15.5 mmol), gelöst in 20 ml Ether, tropft man unter magnetischem Rühren bei 0°C eine auf ca. -10°C gekühlte etherische Ethylenoxid-Lösung (\approx 20 mmol). Man hält die Temp. noch 2 h konstant, entfernt anschließend das Kühlbad und läßt weitere 4 d bei Raumtemp. reagieren. Dabei ist das Reaktionsgefäß fest zu verschließen! (Ethylenoxid Sdp. 11°C/760 Torr). Anschließend wird das überschüssige Ethylenoxid zusammen mit dem Lösungsmittel bei ca. 200 Torr entfernt. Aus dem leicht gelblich gefärbten, flüssigen Rückstand läßt sich durch wiederholte Destillation 2 (Sdp. 106°C/20 Torr) als farblose Flüssigkeit gewinnen. Ausb. 2.11 g (85%).

$C_8H_{17}OP$ (160.2) Ber. C 59.98 H 10.70 Gef. C 59.69 H 10.59

5-Methyl-1-oxa-5 λ^5 -phosphaspiro[4.5]decan (4): Wie vorher beschrieben, setzt man 1.74 g 1-Methyl-1-methylen-1 λ^5 -phosphorinan (3) (13.4 mmol) in 10 ml Ether mit ca. 0.9 g Ethylenoxid (\approx 20 mmol) in 20 ml Ether um. Die Destillation (54°C/0.1 Torr) ergibt eine wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 2.10 g (90%).

$C_9H_{19}OP$ (174.2) Ber. C 62.05 H 10.99 Gef. C 61.25 H 10.96

2,2,2-Trimethyl-1,2 λ^5 -oxaphosphorinan (5): In ein Bombenrohr, das auf -78°C vorgekühlt ist, pipettiert man 1.05 g Trimethylmethylenphosphoran (11.7 mmol). An der Glaswand haftendes Ylid wird mit 1.34 g Oxetan (23.1 mmol) in den unteren Teil des Reaktionsgefäßes gespült. Es wird nun mit flüssigem Stickstoff gekühlt und nach 5 min evakuiert. Im oberen Teil des Glasrohres noch verbleibende Ylid- bzw. Oxetanspuren werden durch Fönen entfernt. Anschließend beschickt man mit Stickstoff, schmilzt ab und erhitzt 4 d, wobei die Ölbadtemp. ca. 150°C beträgt. Nach Öffnen des Rohres wird das Reaktionsgemisch in einen Kolben übergeführt. Die Vakuumdestillation liefert, neben nicht umgesetztem Ylid bzw. Oxetan, 5 als farblose Flüssigkeit, die durch Redestillation (67°C/10 Torr) gereinigt wird. Ausb. 0.85 g (49%).

$C_7H_{17}OP$ (148.2) Ber. C 56.74 H 11.56 Gef. C 56.32 H 11.65

(4-Hydroxybutyl)trimethylphosphoniumchlorid: Zu einer Lösung von 0.43 g 5 (2.9 mmol) in 10 ml Ether werden bei 0°C 4 ml 0.74 M etherische HCl-Lösung (3.0 mmol) getropft. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgefrittet und mit 2 ml Pentan gewaschen wird. Das umkristallisierte Produkt (Methanol/Ether) wird noch 2 h bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 0.52 g (97%).

$C_7H_{18}ClOP$ (184.6) Ber. C 45.53 H 9.83 Gef. C 44.77 H 9.63

(4-Methoxybutyl)trimethylphosphoniumiodid: Die Lösung von 0.43 g 5 (2.9 mmol) in 10 ml Ether wird bei Raumtemp. langsam mit 0.41 g Methyljodid (2.9 mmol) in 10 ml Ether versetzt. Der abgeschiedene Feststoff wird nach 20stündigem Rühren abgefrittet, zweimal mit je 2 ml Ether bzw. Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr 5 h getrocknet. Ausb. 0.44 g (52%).

$C_8H_{20}IOP$ (290.1) Ber. C 33.12 H 6.95 Gef. C 32.43 H 7.00

5-Methyl-6-oxa-5 λ^5 -phosphaspiro[4.5]decan (6): 2.0 g **1** (17.2 mmol) werden mit 1.74 g Oxetan (30.0 mmol) nach der unter **5** angegebenen Vorschrift umgesetzt. Die Reaktionszeit wird auf 5 d verlängert. Nach zweifacher Destillation (46°C/0.1 Torr) liegt **6** als analysenreine, farblose Flüssigkeit vor. Ausb. 1.17 g (39%).

C₉H₁₉OP (174.2) Ber. C 62.05 H 10.99 Gef. C 61.53 H 11.12

6-Methyl-1-oxa-6 λ^5 -phosphaspiro[5.5]undecan (7): 1.74 g **3** (13.4 mmol) werden mit 0.93 g Oxetan (16.0 mmol) nach der unter **5** beschriebenen Vorschrift 4 d zur Reaktion gebracht. **7** läßt sich durch Destillation (53°C/0.1 Torr) isolieren und reinigen. Ausb. 1.18 g (47%).

C₁₀H₂₁OP (188.2) Ber. C 63.80 H 11.24 Gef. C 63.03 H 11.04

Literatur

- ¹⁾ H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. (F. G. A. Stone und R. West, Herausgeber), Vol. XIV, S. 205, Acad. Press, New York 1976.
- ²⁾ E. W. Turnblom und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4065 (1971).
- ³⁾ K. I. The und R. G. Cavell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 716; Inorg. Chem. **16**, 2887 (1977).
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler, Angew. Chem. **89**, 748 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 722 (1977).
- ⁵⁾ R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ⁶⁾ 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).
- ⁷⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber. **106**, 1238 (1973); H. Schmidbaur und H. Stühler, ebenda **107**, 1420 (1974); H. Schmidbaur und M. Heimann, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 485 (1975).
- ⁸⁾ H. J. Bestmann, M. Denzel, R. Kustmann und J. Lengyel, Tetrahedron Lett. **1968**, 2895; R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 746, 1833, 1842 (1969); H. J. Bestmann und R. Kunstmann, ebenda **102**, 1816 (1969).
- ⁹⁾ H. Schmidbaur und P. Holl, Chem. Ber. **109**, 3151 (1976); Z. Naturforsch., Teil B **33**, 489 (1978).
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur und H. P. Scherm, Chem. Ber. **110**, 1576 (1977).
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, H. P. Scherm und U. Schubert, Chem. Ber. **111**, 764 (1978).
- ¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).
- ¹³⁾ Vgl. z. B. die neueste einschlägige Arbeit: R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **100**, 433 (1978), sowie **97**, 5379 (1975), und **96**, 4143 (1974).
- ¹⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6208 (1974).
- ¹⁵⁾ H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 32 (1974); H. Wunderlich, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 939 (1974).
- ¹⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).
- ¹⁷⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).
- ¹⁸⁾ D. L. Lichtenberger und T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8187 (1977).
- ¹⁹⁾ R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3047 (1972).
- ²⁰⁾ S. Trippett, Pure Appl. Chem. **40**, 595 (1974).

[142/78]