

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, XIII¹⁾

Trigonal-bipyramidaler Phosphor als Bicyclo[3.2.0]heptan-Brückenkopf in [1,3,2λ⁵]Diazaphospheto[2,1-b][1,3,4,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6(5H)-onen

Alfred Schmidpeter* und Jörg Luber

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Dietmar Schomburg und William S. Sheldrick

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 10. März 1976

Trichlordimethylphosphoran (1) reagiert mit 1-Acetylsemicarbaziden 6 zu den im Titel genannten Bicyclophosphoranen 7, in denen der Phosphor trigonal-bipyramidal umgeben ist und einen jeweils axial-äquatorial angeordneten Vier- und Fünfring mit gemeinsamer äquatorialer Bindung zusammenschließt (meridionale Anordnung A). Die Spannung im Diazaphosphetidionon-Ring führt zu einer starken Verzerrung der Ideargeometrie entgegen dem sonst oft beobachteten Übergang zur quadratischen Pyramide. 7a (R = CH₃) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁. Die Struktur wurde aus 1797 unabhängigen Diffraktometerdaten bestimmt und zu R = 0.040 verfeinert.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, XIII¹⁾

Trigonal-Bipyramidal Phosphorus as Bicyclo[3.2.0]heptane Bridge-head in [1,3,2λ⁵]Diazaphospheto[2,1-b][1,3,4,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6(5H)-ones

Trichlorodimethylphosphorane (1) reacts with the 1-acetylsemicarbazides 6 to give the title bicyclophosphoranes 7. Both the four- and five-membered rings span axial-equatorial sites at the trigonal-bipyramidally coordinated phosphorus, with the bond common to both rings taking up an equatorial position (meridional arrangement A). The strain in the diazaphosphetidione ring gives rise to a considerable distortion of the ideal geometry opposite in direction to the frequently observed distortion towards a square pyramid. Crystals of 7a (R = CH₃) are monoclinic, space group P2₁. The structure was elucidated from 1797 independent diffractometer data and refined to R = 0.040.

Darstellung

Die aus der Reaktion eines Chlorphosphorans, z. B. des Trichlordimethylphosphorans (1), mit einem Carbonsäurehydrazid, z. B. Acetylhydrazin (2), hervorgehenden 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphole, z. B. 4, können nicht als solche, sondern wegen der Addi-

¹⁾ XII. Mitteil.: J. Luber und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **88**, 91 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 111 (1976).

in Lösung im Rahmen einer Pseudorotation $A \rightleftharpoons B$ kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Beim *N*-Methylderivat erlaubt die Dublettaufspaltung des ^1H -Signals dieser Gruppe zwischen den Isomeren **7** und **8** zu unterscheiden. Der beobachtete Wert von 5.5 Hz ist für eine PH-Kopplung über 5 Bindungen sicher zu groß und schließt damit **8a** aus. Als J_{PNCH} ist der Wert zwar ausnehmend klein, steht damit aber im Einklang mit Struktur **A** und der allgemeinen Beobachtung, daß die Kopplung des σ^5 -Phosphors über axiale Bindung relativ klein bleibt.

Definitiv wird das Isomere **7a** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt. **7a** kristallisiert monoklin, $P2_1$, $a = 10.231(3)$, $b = 7.191(2)$, $c = 6.449(2)$ Å, $\beta = 102.45(4)^\circ$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.356 \text{ gcm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R = 0.040$, $R_w = 0.040$, $R_G = [\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, ($\Delta = F_o - F_c$), $= 0.046$ für 1797 unabhängige Reflexe verfeinert [Vierkreisdiffraktometer, $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb, $2\Theta < 55.0^\circ$, Mo-K α -Strahlung, $F > 2.5\sigma(F)$]. Die Wichtungen sind durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; k und g wurden auf 1.6363 bzw. 0.000319 verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und wurden als feste Parameter zusammen mit je einem isotropen Temperaturfaktor in den letzten Zyklen der Verfeinerung einbezogen. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

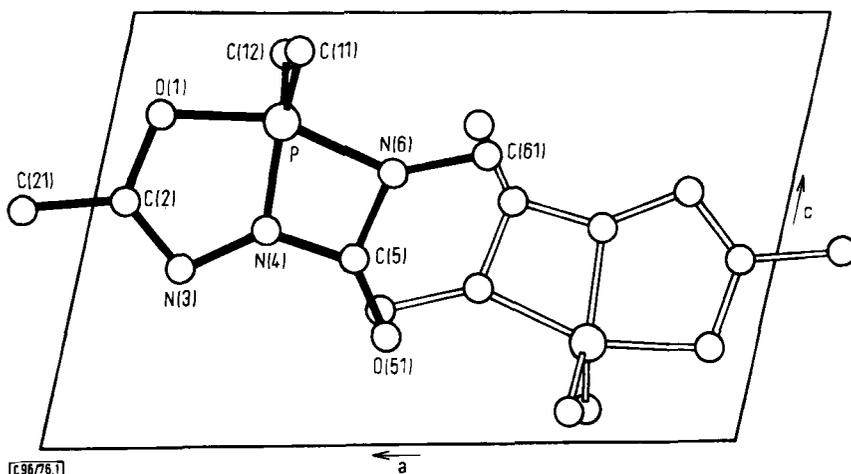


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle in Richtung der *b*-Achse

Im Kristall besitzt die **7a**-Molekel eindeutig Struktur **A** mit einer allerdings stark geknickten Bipyramidenachse (Abb. 1). Von den vier Ebenen, die der zentrale Phosphor mit seinen Bindungspartnern bei trigonal-bipyramidaler Umgebung bildet, sind zwei erhalten geblieben: die Äquatorebene N(4)–C(11)–C(12), von der der Phosphor nur um 0.014 Å abweicht, und die Axialebene, O(1)–N(4)–N(6), der mit Abweichungen bis zu 0.060 Å auch alle übrigen Gerüstatome einschließlich der Ringsubstituenten angehören und die auf der Äquatorebene nahezu senkrecht steht (Torsionswinkel 90.8°). Eine Erniedrigung der Pentakoordinations-Symmetrie von D_{3h} nach C_{2v} (bzw. von

Tab. 1. Lageparameter der Atome ($\cdot 10^4$)

	x	y	z
P	2456 (1)	0	2384 (1)
O(1)	690 (1)	9957 (9)	2311 (2)
C(2)	468 (2)	44 (10)	4276 (3)
N(3)	1462 (2)	9953 (11)	5892 (2)
N(4)	2570 (2)	9931 (16)	5015 (3)
C(5)	3953 (2)	9999 (11)	5663 (3)
N(6)	4200 (2)	54 (10)	3668 (3)
C(11)	2473 (7)	2156 (9)	802 (9)
C(12)	2350 (8)	8027 (10)	878 (10)
C(21)	9052 (2)	9920 (12)	4491 (4)
O(51)	4662 (2)	9986 (8)	7429 (2)
C(61)	5504 (2)	9913 (14)	3152 (4)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $\exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}lhc^*a^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	42 (1)	68 (1)	31 (1)	5 (1)	8 (1)	0 (1)
O(1)	39 (1)	107 (1)	40 (1)	2 (4)	7 (1)	2 (3)
C(2)	48 (1)	47 (1)	49 (1)	11 (3)	18 (1)	1 (3)
N(3)	53 (1)	55 (1)	40 (1)	-4 (3)	18 (1)	-1 (3)
N(4)	44 (1)	151 (3)	29 (1)	-4 (4)	7 (1)	-4 (4)
C(5)	49 (1)	55 (1)	43 (1)	6 (3)	4 (1)	15 (3)
N(6)	42 (1)	72 (1)	45 (1)	-1 (3)	8 (1)	8 (3)
C(11)	56 (3)	64 (3)	41 (3)	11 (2)	10 (2)	4 (2)
C(12)	75 (4)	61 (3)	55 (3)	4 (3)	10 (3)	4 (3)
C(21)	51 (1)	57 (2)	79 (1)	4 (4)	30 (1)	9 (4)
O(51)	64 (1)	81 (1)	48 (1)	5 (3)	-11 (1)	11 (3)
C(61)	48 (1)	75 (2)	79 (2)	12 (4)	22 (1)	-13 (4)

Tab. 3. Wasserstoffatome: Lageparameter ($\cdot 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U
H(C11)1	315	188	15	124 (24)
H(C11)2	160	217	979	94 (19)
H(C11)3	273	307	196	99 (16)
H(C12)1	314	807	16	70 (15)
H(C12)2	159	781	986	122 (23)
H(C12)3	287	689	186	139 (21)
H(C21)1	905	0	584	77 (6)
H(C21)2	853	110	375	78 (13)
H(C21)3	852	887	372	107 (16)
H(C61)1	542	59	187	72 (8)
H(C61)2	615	941	417	62 (7)
H(C61)3	589	154	308	88 (10)

Tab. 4. Bindungslängen (Å)

P–O(1)	1.798 (1)	P–N(4)	1.676 (2)
P–N(6)	1.799 (2)	P–C(11)	1.858 (6)
P–C(12)	1.709 (7)	O(1)–C(2)	1.336 (2)
C(2)–N(3)	1.292 (2)	C(2)–C(21)	1.487 (3)
N(3)–N(4)	1.371 (2)	N(4)–C(5)	1.387 (3)
C(5)–N(6)	1.365 (2)	C(5)–O(51)	1.211 (2)
N(6)–C(61)	1.446 (3)	C(11)–H(C11)1	0.91
C(11)–H(C11)2	0.99	C(11)–H(C11)3	0.99
C(12)–H(C12)1	1.02	C(12)–H(C12)2	0.92
C(12)–H(C12)3	1.10	C(21)–H(C21)1	0.87
C(21)–H(C21)2	1.06	C(21)–H(C21)3	1.00
C(61)–H(C61)1	0.95	C(61)–H(C61)2	0.90
C(61)–H(C61)3	1.24		

Tab. 5. Bindungswinkel (Grad)

O(1)–P–N(4)	82.9 (0.1)	O(1)–P–N(6)	154.7 (0.1)
O(1)–P–C(11)	97.4 (0.3)	O(1)–P–C(12)	91.8 (0.3)
N(4)–P–N(6)	71.9 (0.1)	N(4)–P–C(11)	125.0 (0.4)
N(4)–P–C(12)	122.2 (0.5)	N(6)–P–C(11)	96.2 (0.3)
N(6)–P–C(12)	102.4 (0.3)	C(11)–P–C(12)	112.8 (0.1)
P–O(1)–C(2)	110.5 (0.1)	O(1)–C(2)–N(3)	119.8 (0.2)
O(1)–C(2)–C(21)	117.0 (0.1)	N(3)–C(2)–C(21)	122.4 (0.2)
C(2)–N(3)–N(4)	104.2 (0.1)	P–N(4)–N(3)	122.3 (0.1)
P–N(4)–C(5)	98.5 (0.1)	N(3)–N(4)–C(5)	139.0 (0.2)
N(4)–C(5)–N(6)	95.8 (0.1)	N(4)–C(5)–O(51)	130.4 (0.2)
N(6)–C(5)–O(51)	133.8 (0.2)	P–N(6)–C(5)	93.8 (0.1)
P–N(6)–C(61)	140.0 (0.2)	C(5)–N(6)–C(61)	125.6 (0.2)

C_{3v} nach C_s bei ungleichen Apex-Positionen) wird zwar häufig beobachtet, in der Regel jedoch als Annäherung an die quadratische Pyramide. Im vorliegenden Fall hingegen geht die Verzerrung der trigonalen Bipyramide infolge der Ringspannung in die entgegengesetzte Richtung^{*)}. Die O(1)–P–N(6)-Achse ist auf die ringverknüpfende P–N(4)-Bindung zu eingeknickt, und als Konsequenz ist der abgewandte exocyclische Winkel C(11)–P–C(12) deutlich verkleinert. Bemerkenswert sind die sehr unterschiedlichen Abstände P–C(11) und P–C(12).

In der Bicycloebene können die Winkel- und Längenverhältnisse auf die Gespanntheit des aus den beiden ungleichen (NPN- und NCN-)Hälften zusammengesetzten Deltoids P–N(4)–C(5)–N(6) zurückgeführt werden: Einerseits ist der Winkel N(4)–P–N(6) in diesem 1,3,2λ⁵-Diazaphosphetidion-Ring selbst mit 71.9° extrem klein⁶⁾, erheblich

^{*)} Anmerkung bei der Korrektur (10. 9. 1976): Eine Verzerrung im gleichen Sinn beobachtet man auch für den Brückenkopfphosphor eines weiteren Phosphorans mit Bicyclo[3.2.0]-heptan-Gerüst, H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles und S. Trippett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 449.

⁶⁾ Vergleichbar kleine Werte (71.3° und 71.6°) wurden sonst bislang nur für den C–P–O-Winkel von 1,2λ⁵-Oxaphosphetanen gefunden: G. Chioccola und J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1968, 568 bzw. ^{*)}.

kleiner als man ihn in 1,3,2λ⁵-Diazadiphosphetidin-Ringen beobachtet (z. B. l. c.⁷⁾ 76.4°). Weiterhin wirkt sich die Spannung über den gemeinsamen Drehpunkt N(4) aber auch auf den Fünfring aus und führt dort insbesondere zu einer ungewöhnlich langen P–O(1)-Bindung. Besonders deutlich geht das aus dem Vergleich mit dem anderen bislang strukturell untersuchten 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholin⁸⁾ in Abb. 2 hervor.

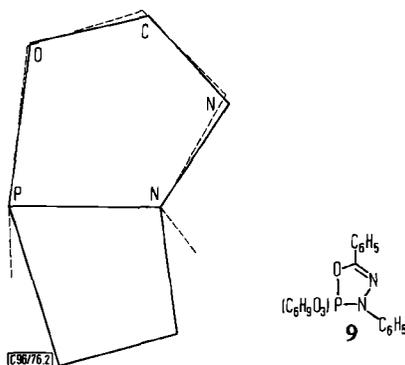
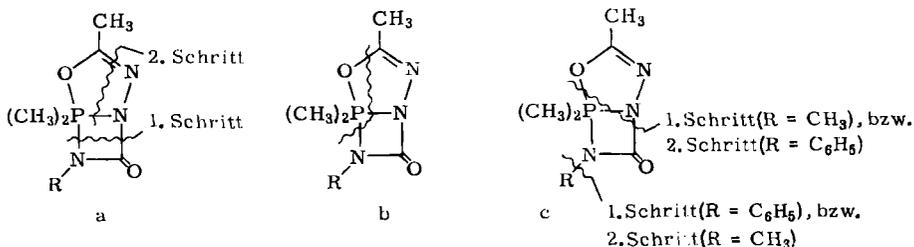


Abb. 2. Vergleich der Ringgeometrie der 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholine 7a (—) und 9 (---)⁸⁾

Zerfall

Beim Erwärmen im offenen Gefäß auf >90°C beginnen die Verbindungen 7 unter Abspaltung von Isocyanat, also in Umkehr der zunächst beabsichtigten Bildungsreaktion zu zerfallen. Auch in der massenspektrometrischen Fragmentierung herrscht die Abspaltung von Isocyanat vor (Zerfallsschritt a1.), so daß sowohl im Spektrum von 7a wie auch von 7b das 4-Radikation den Basispeak liefert. Daneben werden zwei weitere Zerfallswege b und c beschriftet.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

⁷⁾ M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov und G. I. Timofeeva, *Phosphorus* **5**, 65 (1974).

⁸⁾ W. C. Hamilton, J. S. Ricci, F. Ramirez, L. Kramer und P. Stern, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6335 (1973).

Experimenteller Teil

2,4,4,5-Tetramethyl- und 2,4,4-Trimethyl-5-phenyl-[1,3,2λ⁵]diazaphospheto[2,1-b][1,3,4,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6(5H)-on (**7a** und **7b**): Jeweils 33 mmol, das sind 4,4 g 4-Methyl- bzw. 6,5 g 4-Phenyl-1-acetylsemicarbazid werden in 150 ml Benzol und 10,1 g (100 mmol) Triäthylamin aufgeschlämmt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C mit 5,5 g (33 mmol) **1** versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. und kurzem Aufkochen wird heiß vom Niederschlag abgetrennt. Beim Erkalten des Filtrats kristallisieren **7a** und **7b** aus und können aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert werden, Ausbeuten 40 %.

7a: Schmp. 94°C (Zers.).

IR (Nujol): 1754 cm⁻¹ (νCO). – NMR (CH₂Cl₂): δ³¹P = 30,2 ppm; δ¹H(PCH₃) = 1,78 ppm (d, J_{PCH} = 14,4 Hz); δ¹H(CCH₃) = 1,90 ppm (verbreitert, POCCH-Kopplung nicht aufgelöst); δ¹H(NCH₃) = -2,31 ppm (d, J_{PNCH} = 5,5 Hz). – MS (70 eV, 60°C): m/e = 189 (21 %) M⁺, 133 (40) M – N₂ – CO¹⁺, 132 (100) M – CH₃NCO¹⁺, 112 (17) M – (CH₃)₃PO¹⁺, 104 (17) (CH₃)₂POCCH₃⁺, 103 (6) (CH₃)₂PNCO⁺.

C₆H₁₂N₃O₂P (189,2) Ber. C 38,09 H 6,39 N 22,21 Gef. C 37,82 H 6,80 N 22,20

7b: Schmp. 162°C (Zers.).

IR (Nujol): 1744 cm⁻¹ (νCO). – NMR (CH₂Cl₂): δ³¹P = 27,2 ppm; δ¹H(PCH₃) = -2,00 ppm (d, J_{PCH} = 14,8 Hz); δ¹H(CCH₃) = -1,98 ppm (verbreitert, POCCH-Kopplung nicht aufgelöst). – MS (70 eV, 100°C): m/e = 251 (99,5 %) M⁺, 175 (64) M – C₆H₄¹⁺, 174 (10) M – (CH₃)₂PO¹⁺, 132 (100) M – C₆H₅NCO¹⁺, 122 (56) C₆H₅PN⁺, 119 (66) C₆H₅NCO⁺, 104 (37) (CH₃)₂POCCH₃⁺, 103 (5) (CH₃)₂PNCO⁺.

C₁₁H₁₄N₃O₂P (251,2) Ber. C 52,29 H 5,61 N 16,72 Gef. C 52,13 H 5,74 N 16,06

[96/76]