

Carbene, 15¹⁾

Die Kristall- und Molekülstruktur von (*E*)-2-Methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ⁵-dioxaphosphorin-4-on, C₂₂H₁₉O₃P

Gerhard Maas*, Manfred Regitz und Walter Illger

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstraße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 10. Mai 1977

Die Titelverbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Der heterocyclische Sechsring nimmt eine abgeflachte Halbsesselform ein. Das Sauerstoffatom am Phosphor und die Methylgruppe stehen auf verschiedenen Seiten des Rings, sind also *E*-konfiguriert.

Carbenes, 15¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of (*E*)-2-Methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ⁵-dioxaphosphorin-4-one, C₂₂H₁₉O₃P

The title compound **4** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 4$ molecules in the unit cell. The six-membered heterocyclic ring takes a flattened half-chair conformation. The oxygen bound to phosphorus and the methyl group point to opposite sides of the ring, i.e. they are *E*-configured.

Das bei der photolytischen Zersetzung von (Diazophenacyl)diphenylphosphin-oxid (**1**) gebildete Phosphorylcarben **2**²⁾ stabilisiert sich, auch in Gegenwart geeigneter Reaktionspartner, weitgehend durch P → C-Phenylwanderung zu dem Heterocumulen **3**. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird¹⁾, kann diese kurzlebige, auch als „Phosphen“ bezeichnete Zwischenstufe³⁾ mit Ketonen und Aldehyden in einer [4 + 2]-Cycloaddition abgefangen werden. Die Konstitution der hierbei erhaltenen 1,3,4λ⁵-Dioxaphosphorin-4-one läßt sich chemisch und spektroskopisch festlegen. Probleme wirft allerdings die Frage nach der Strukturzuordnung bei Abfangprodukten mit unsymmetrisch substituierten Carbonylverbindungen auf, da in diesem Fall Diastereomere entstehen können (z.B. **4** und **5** bei der Cycloaddition mit Acetaldehyd).

Da sich diese deutlich in den ¹H-NMR-Spektren geeigneter 2-ständiger Substituenten unterscheiden, wurde modellhaft die Strukturanalyse eines der beiden Cycloaddukte von Acetaldehyd an **3**¹⁾ ausgeführt (Schmp. 160–161 °C), um Antworten auf die folgenden Fragen zu erhalten:

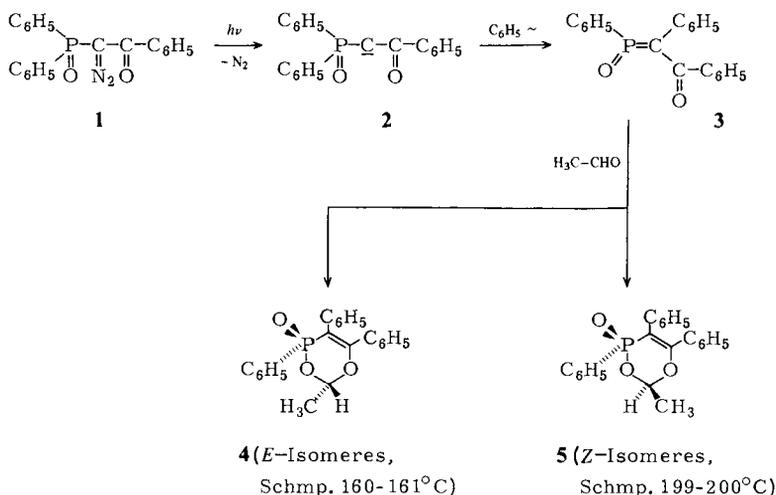
- Läßt sich die Konstitution der [4 + 2]-Cycloaddukte grundsätzlich bestätigen?
- Welche Konfiguration besitzt dieses Acetaldehyd-Addukt am Kohlenstoff?

¹⁾ 14. Mittell.: M. Regitz, W. Illger und G. Maas, Chem. Ber. 111, 705 (1978), vorstehend.

²⁾ Zusammenfassung über Phosphorylcarbene: M. Regitz, Angew. Chem. 87, 259 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 222 (1975).

³⁾ M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes, Chem. Ber. 104, 2177 (1971).

c) Ist die so getroffene Konfigurationszuordnung an C-2 in begrenztem Umfang verallgemeinerungsfähig?



Experimentelles

Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen eines Kristalls des Diastereomeren vom Schmp. 160–161°C mit den Abmessungen 0,95 · 0,26 · 0,06 mm zeigten das trikline System an. Genaue Gitterkonstanten ergaben sich durch Least-squares-Verfeinerung von 25 diffraktometrisch bestimmten Beugungswinkeln: $a = 17,477(5)$, $b = 11,547(4)$, $c = 9,674(4)$ Å, $\alpha = 91,63(5)$, $\beta = 100,98(5)$, $\gamma = 84,99(3)^\circ$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Einkristall-Diffraktometer (AED) der Fa. Siemens bestimmt: Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å), Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -Verfahren, 5-Werte-Meßmethode. 3585 Reflexe wurden im Bereich $0 < \Theta \leq 20,00^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von 0,24 s pro $0,01^\circ$ und einer Reflexbreite von $(0,76 + \Delta K\alpha)^\circ$ gemessen, wobei $\Delta K\alpha$ die α_1/α_2 -Aufspaltung des Röntgenlichts bedeutet. Die Wilson-Statistik zeigte eine zentrische Intensitätsverteilung an, die Raumgruppe war somit $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die Elementarzelle enthält die für diese Raumgruppe ungewöhnliche Zahl von $Z = 4$ Molekülen ($d_{18} = 1,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms MULTAN⁴⁾ auf der Basis von 237 Reflexen mit $|E| > 1,8$ und $\Theta < 18,2^\circ$ gelöst. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit wurden in der ersten E-Synthese gefunden. Mit 2500 Reflexen, für die $F_o > 4\sigma(F_o)$ war, wurde die Struktur in einem Block-diagonal-Least-squares-Verfahren⁵⁾ zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert. An geeigneter Stelle wurden die Wasserstoffatome in einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Sie wurden bei der weiteren Verfeinerung nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen; als Temperaturfaktor wurde ihnen B_{iso} des Atoms zugewiesen, an das sie gebunden waren. Konvergenz war erreicht bei $R = 0,064$, $R_w = 0,095$ ⁶⁾.

Die abschließenden Lagekoordinaten und thermischen Parameter der „Nicht-Wasserstoff“-Atome sind in Tab. 1 wiedergegeben. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

⁵⁾ M. W. Bartlett, BLKLS-A Crystallographic Block-diagonal Least-squares Program, ETH Zürich, Schweiz 1972.

⁶⁾ $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2}$. Als Gewichtssystem diente $w = 1$ für $F_o < 26,4$, sonst $w = F_o/26,4$.

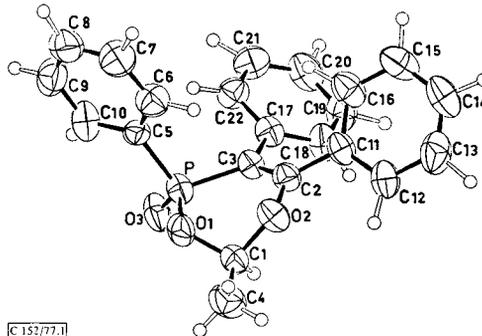
Tab. 1. Lagekoordinaten ($\cdot 10^4$) und thermische Parameter ($\cdot 10^4$); Standardabweichungen stehen in Klammern. Der Temperaturfaktor hat die Form: $T = \exp[-(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + \dots + B_{12}hka^*b^* + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P	4292(1)	8172 (2)	252 (2)	32(1)	70 (2)	106 (3)	3 (2)	21 (3)	14 (4)
O(1)	4051(3)	9017 (5)	1469 (6)	49(3)	65 (5)	124 (8)	3 (6)	14 (7)	33(10)
O(2)	3101(3)	10216 (5)	93 (8)	39(2)	69 (5)	142 (8)	-1 (6)	34 (7)	21(10)
O(3)	5125(3)	8057 (5)	196 (6)	34(2)	109 (6)	137 (9)	-1 (6)	29 (7)	56(12)
C(1)	3829(5)	10198 (7)	1080 (9)	46(4)	66 (8)	148(14)	10 (9)	6(12)	4(16)
C(2)	3100(5)	9620 (7)	-1115 (8)	41(4)	63 (8)	103(12)	-5 (9)	29(10)	4(15)
C(3)	3668(5)	8764 (7)	-1281 (9)	35(4)	65 (8)	133(13)	0 (8)	51(11)	-11(16)
C(4)	3715(6)	10952 (8)	2287(12)	66(6)	76 (9)	215(19)	23(11)	12(15)	-37(21)
C(5)	3944(5)	6945 (7)	528 (8)	37(4)	56 (8)	112(12)	11 (8)	29(10)	26(15)
C(6)	3145(5)	6717 (8)	462(11)	46(4)	91(10)	202(17)	-8(10)	63(14)	50(20)
C(7)	2875(6)	5662 (9)	733(12)	58(6)	101(11)	262(20)	-1(12)	106(17)	52(22)
C(8)	3393(6)	4744 (9)	1166(11)	65(5)	101(11)	206(18)	-43(12)	76(16)	14(22)
C(9)	4182(7)	4838 (8)	1326(11)	77(6)	62 (9)	202(18)	14(12)	36(16)	35(20)
C(10)	4469(5)	5891 (8)	1040(10)	48(4)	77 (9)	156(14)	14(10)	15(12)	27(17)
C(11)	2416(5)	10039 (7)	-2203 (9)	29(3)	80 (8)	109(12)	2 (8)	19(10)	9(16)
C(12)	2110(5)	11216 (7)	-2088 (9)	37(4)	63 (8)	147(13)	14 (9)	35(11)	5(16)
C(13)	1432(5)	11610 (8)	-3018(10)	45(4)	94(10)	161(15)	29(10)	17(13)	21(19)
C(14)	1067(5)	10878 (8)	-4024(10)	35(4)	114(10)	170(15)	21(10)	20(13)	29(20)
C(15)	1357(6)	9729 (9)	-4120(11)	42(4)	104(11)	216(17)	-9(11)	-5(14)	-3(21)
C(16)	2038(5)	9319 (8)	-3200(10)	34(4)	81 (9)	160(14)	5 (9)	8(12)	-7(17)
C(17)	3792(5)	8284 (7)	-2643 (9)	26(3)	93 (9)	124(13)	23 (9)	7(10)	9(17)
C(18)	3768(6)	7099 (8)	-2901(11)	49(4)	95(10)	174(16)	6(11)	42(13)	-5(19)
C(19)	3962(6)	6641 (9)	-4228(11)	55(5)	126(11)	171(16)	-3(12)	79(14)	-85(21)
C(20)	4108(6)	7380(10)	-5198(11)	44(5)	207(15)	138(16)	13(13)	15(13)	-18(24)
C(21)	4134(6)	8541(11)	-4912(11)	64(5)	187(14)	132(15)	25(14)	63(14)	80(23)
C(22)	3974(6)	9012 (9)	-3662(10)	55(5)	125(11)	131(14)	8(12)	51(13)	55(20)
P'	611(1)	5373 (2)	3817 (3)	30(1)	62 (2)	135 (3)	2 (2)	17 (3)	1 (4)
O(1)'	709(3)	6999 (4)	5311 (6)	43(3)	53 (5)	155 (9)	5 (6)	39 (8)	-7(10)
O(2)'	1710(3)	5779 (5)	6521 (6)	33(2)	89 (6)	145 (9)	-2 (6)	14 (7)	-37(11)
O(3)'	-182(3)	6140 (5)	3146 (7)	29(2)	75 (6)	209(10)	3 (6)	-5 (8)	33(12)
C(1)'	913(5)	6240 (7)	6521 (9)	38(4)	72 (8)	120(12)	14 (9)	37(11)	-5(16)
C(2)'	1803(5)	5071 (7)	5423 (8)	36(4)	61 (8)	110(11)	-3 (8)	31(10)	-21(15)
C(3)'	5294(4)	5123 (6)	4182 (8)	29(3)	64 (9)	107(11)	2 (8)	16(10)	-14(15)
C(4)'	882(6)	6916 (9)	7820(11)	55(5)	129(11)	152(15)	15(12)	49(14)	-43(21)
C(5)'	1013(5)	7379 (7)	2845 (8)	40 (4)	61 (8)	100(11)	1 (8)	55(10)	0(14)
C(6)'	1785(5)	7652 (8)	3232(10)	41 (4)	95 (9)	159(15)	-27(10)	34(12)	-3(18)
C(7)'	2066(6)	8466 (9)	2486(12)	48 (5)	101(10)	228(18)	-33(11)	54(15)	14(22)
C(8)'	1606(6)	9018 (8)	1320(11)	65 (5)	71 (9)	207(17)	-4(11)	104(15)	-20(19)
C(9)'	853(6)	8724 (8)	948(11)	67 (5)	81 (9)	166(16)	4(11)	40(15)	38(19)
C(10)'	534(5)	7918 (7)	1698(10)	45 (4)	74 (9)	162(15)	3(10)	-12(13)	9(18)
C(11)'	2539(4)	4306 (8)	5761 (9)	28 (3)	77 (8)	126(13)	1 (8)	-6(10)	-16(16)
C(12)'	2997(5)	4021 (9)	4724(10)	35 (4)	116(10)	145(14)	10(10)	-3(12)	-43(19)
C(13)'	3687(6)	3306 (9)	5048(11)	39 (4)	152(12)	163(16)	14(11)	31(13)	-63(22)
C(14)'	3908(5)	2865 (9)	6442(11)	36 (4)	115(11)	215(18)	22(11)	-9(13)	-46(21)
C(15)'	3476(6)	3177 (9)	7450(11)	42 (4)	129(11)	206(18)	-4(11)	-32(14)	104(22)
C(16)'	2789(5)	3893 (8)	7129(10)	37 (4)	99 (9)	154(14)	13(10)	-16(12)	31(18)
C(17)'	1285(4)	4205 (7)	3044 (9)	27 (3)	69 (8)	124(12)	-13 (8)	10(10)	-11(15)
C(18)'	1376(5)	3030 (7)	3437 (9)	46 (4)	71 (8)	120(13)	3 (9)	-15(11)	-30(16)
C(19)'	1375(6)	2160 (7)	2434(10)	60 (5)	69 (9)	142(14)	-3(10)	9(13)	-24(17)
C(20)'	262(5)	2441 (8)	1029(10)	48 (4)	94(10)	162(15)	-1(10)	7(13)	-79(19)
C(21)'	1135(6)	3589 (8)	601(10)	56 (4)	115(10)	126(14)	-24(11)	26(13)	-13(19)
C(22)'	1145(5)	4484 (8)	1644 (9)	43 (4)	86 (9)	97(12)	-16 (9)	20(11)	-11(16)

C 152/77, Tab. 1

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht des Moleküls mit der Benennung der Atome. Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 2.



C 152/77, 1

Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

Tab. 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°). Die Werte für das zweite unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit stehen in Klammern

Bindungslängen ($\pm 0.006 - 0.017$ Å)					
P - O(1)	1.602	(1.585)	C(8) - C(9)	1.370	(1.367)
P - O(3)	1.460	(1.458)	C(9) - C(10)	1.415	(1.410)
P - C(3)	1.779	(1.784)	C(11) - C(12)	1.424	(1.413)
P - C(5)	1.770	(1.785)	C(11) - C(16)	1.367	(1.397)
O(1) - C(1)	1.426	(1.453)	C(12) - C(13)	1.393	(1.388)
O(2) - C(1)	1.437	(1.447)	C(13) - C(14)	1.372	(1.425)
O(2) - C(2)	1.339	(1.347)	C(14) - C(15)	1.384	(1.364)
C(1) - C(4)	1.470	(1.457)	C(15) - C(16)	1.397	(1.394)
C(2) - C(3)	1.356	(1.380)	C(17) - C(18)	1.400	(1.406)
C(2) - C(11)	1.489	(1.482)	C(17) - C(22)	1.412	(1.372)
C(3) - C(17)	1.462	(1.479)	C(18) - C(19)	1.379	(1.377)
C(5) - C(6)	1.396	(1.392)	C(19) - C(20)	1.373	(1.379)
C(5) - C(10)	1.386	(1.383)	C(20) - C(21)	1.364	(1.386)
C(6) - C(7)	1.384	(1.379)	C(21) - C(22)	1.379	(1.423)
C(7) - C(8)	1.352	(1.389)			

Bindungswinkel ($\pm 0.3 - 1.2^\circ$)					
O(3) - P - O(1)	115.3	(116.7)	C(3) - P - O(1)	102.1	(102.6)
C(5) - P - O(1)	102.2	(100.7)	C(1) - P - O(1)	115.6	(115.9)
C(3) - P - O(3)	115.1	(115.3)	C(5) - P - O(3)	112.9	(112.2)
C(5) - P - C(3)	108.1	(107.9)	C(2) - C(3) - P	119.4	(117.4)
C(17) - C(3) - P	117.4	(118.9)	C(6) - C(5) - P	121.5	(121.8)
C(10) - C(5) - P	119.8	(119.6)	O(2) - C(1) - O(1)	107.1	(105.0)
C(4) - C(1) - O(1)	112.6	(110.0)	C(2) - O(2) - C(1)	117.2	(114.8)
C(4) - C(1) - O(2)	108.5	(109.4)	C(3) - C(2) - O(2)	122.8	(123.3)
C(11) - C(2) - O(2)	110.6	(110.8)	C(11) - C(2) - C(3)	126.6	(125.9)
C(17) - C(3) - C(2)	121.2	(123.6)	C(12) - C(11) - C(2)	117.2	(120.6)
C(16) - C(11) - C(2)	122.7	(119.3)	C(18) - C(17) - C(3)	122.6	(119.5)
C(22) - C(17) - C(3)	120.2	(120.8)	C(10) - C(5) - C(6)	118.6	(119.5)
C(7) - C(6) - C(5)	121.1	(120.1)	C(9) - C(10) - C(5)	119.2	(118.3)
C(8) - C(7) - C(6)	119.8	(122.1)	C(9) - C(6) - C(7)	120.8	(116.7)
C(10) - C(5) - C(6)	120.5	(123.2)	C(16) - C(11) - C(12)	119.8	(120.0)
C(13) - C(12) - C(11)	118.8	(120.4)	C(15) - C(16) - C(11)	120.6	(119.5)
C(14) - C(13) - C(12)	120.6	(118.0)	C(15) - C(14) - C(13)	120.7	(121.3)
C(16) - C(15) - C(14)	119.6	(120.7)	C(22) - C(17) - C(18)	117.2	(119.7)
C(19) - C(18) - C(17)	122.1	(120.5)	C(21) - C(22) - C(17)	119.8	(120.0)
C(20) - C(19) - C(18)	118.9	(119.8)	C(21) - C(20) - C(19)	120.7	(121.2)
C(22) - C(21) - C(20)	121.7	(118.7)			

C 152/77, Tab. 2

Sie können durchweg als normal angesehen werden. Eine Ausnahme macht hier lediglich die C/C-Doppelbindung des heterocyclischen Ringes. Offenbar sind hier die beiden Phenylgruppen dafür verantwortlich, daß der Bindungsabstand um ca. 0.04 Å gegenüber der isolierten C=C-Doppelbindung vergrößert ist und die Bindungswinkel beachtlich vom 120°-Idealwert abweichen. Insbesondere die Winkel zwischen den Phenylringen und der Doppelbindung [C(17)–C(3)–C(2) und C(11)–C(2)–C(3)], die auf 124–127° aufgeweitet sind, deuten das Bestreben der Phenylringe an, einander auszuweichen. Schließlich sind auch die Torsionswinkel an dieser Doppelbindung – 13.7° (bzw. 18.1° für das zweite Molekül) für C(11)–C(2)–C(3)–C(17) und 15.8° (13.6°) für O(2)–C(2)–C(3)–P außerordentlich groß. Die Geometrie der Koordination am Phosphor entspricht der, wie sie auch in 1,3,2-Dioxaphosphorinanen⁷⁾ und Phosphonaten^{8,9)} anzutreffen ist.

Der heterocyclische Sechsring nimmt eine abgeflachte Halbsesselform ein (Abb. 2), die jedoch dadurch etwas verzerrt wird, daß die Atome P, C(3), C(2), O(2) nicht in einer gemeinsamen Ebene liegen, die die Doppelbindung enthält. Die Phosphorylgruppe nimmt am Ring eine äquatoriale Lage ein, wie es auch für die meisten der bisher untersuchten, sesselförmig angeordneten 1,3,2⁵-Dioxaphosphorinan-2-one zutrifft¹⁰⁾. Auch

⁷⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 404, Elsevier, Amsterdam 1974.

⁸⁾ D. E. C. Corbridge, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 271 (1971).

⁹⁾ G. Maas, K. Fischer und M. Regitz, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 1140 (1974).

¹⁰⁾ T. S. Cameron, Z. Galdecki und J. Karolak-Wojciechowska, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **32**, 492 (1976), sowie dort zitierte Literatur.

die Methylgruppe an C(1) steht äquatorial, so daß sie zum Phosphorylsauerstoff eine *E*-Anordnung bezüglich der Ebene P–O(1)–C(1) einnimmt.

Bindungslängen und -winkel der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit stimmen i. allg. innerhalb der Standardabweichungen überein. Die Torsionswinkel werden jedoch im Rahmen der konformativen Beweglichkeit durch die Kristallpackung diktiert. Sie unterscheiden sich z. B. im phosphorhaltigen Sechsring um bis zu 7° für die beiden Moleküle. Die Winkel zwischen den Least-squares-Ebenen der Phenylringe sind davon ebenfalls betroffen, wenn auch sehr unterschiedlich. Sie betragen 76° (73° für das zweite Molekül) zwischen den Ebenen der Ringe an P und C(3) sowie 71° (55°) zwischen den Ringen an C(2) und C(3).

Die eingangs gestellten Konstitutions- und Strukturfragen sind somit eindeutig zugunsten von **4** beantwortet. Auf die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse wird in Lit.¹⁾ eingegangen.

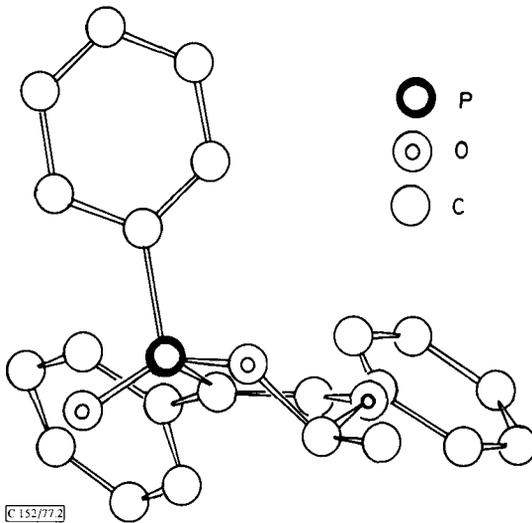


Abb. 2. Die Konformation des heterocyclischen Sechsrings im Kristall

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für G. M.) danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. K. Fischer, Fachrichtung 17.3 Kristallographie der Universität Saarbrücken, danken wir sehr herzlich für die Benutzung des Diffraktometers.

[152/77]