

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 24¹⁾

1,2,3 σ^2 -Diazaphospholium-chloride, Struktur des 2,5-Dimethyl-Derivats

Peter Friedrich^{*)}, Gottfried Huttner^{*)}, Jörg Lubner^{**)} und
Alfred Schmidpeter^{**)*)}

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Universitätsstr. 10, D-7750 Konstanz^{*)}, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2^{**)*)}

Eingegangen am 25. Juli 1977

Die aus *Methyl*hydrazonen von Methyl- und prim. Alkylketonen und PCl_3 entstehenden Verbindungen sind ionische 1,2,3 σ^2 -Diazaphospholium-chloride **8** und keine dazu isomeren 3-Chlor- Δ^5 -1,2,3 σ^3 -diazaphospholine **9**. Planarität und Bindungslängen des Fünfrings (**8a**) entsprechen einer cyclischen 6π -Delokalisierung. Sie ist offensichtlich für das Zustandekommen der ionischen Form verantwortlich.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 24¹⁾

1,2,3 σ^2 -Diazaphospholium Chlorides, Structure of the 2,5-Dimethyl Derivative

Compounds obtained from the reaction of *methyl*hydrazones of methyl or primary alkyl ketones and PCl_3 are ionic 1,2,3 σ^2 -diazaphospholium chlorides **8**, not the isomeric 3-chloro- Δ^5 -1,2,3 σ^3 -diazaphospholines **9**. Planarity and bond length of the five-membered ring (**8a**) agree to a cyclic 6π -delocalisation, which obviously decides for the ionic form.

Wie die CH-Einheit steuert auch der λ^3 -Phosphor drei Elektronen zum Bindungsgefüge einer Molekel bei. Die beiden Einheiten können sich in diesem Sinn wechselseitig vertreten und ihr formaler Austausch führt zu entsprechenden Systemen gleicher Ladung, z. B. zum Paar Benzol (1)/ σ^2 -Phosphorin (2). Ebenso sollte sich von der Isosterie-Reihe Cyclopentadienyl-Anion (3), Pyrrol (5), Pyrazolium-Kation (7) die Reihe der σ^2 -phosphoranalogen Fünfringaromaten **4**, **6** und **8** herleiten, die freilich erst unvollkommen verwirklicht ist.

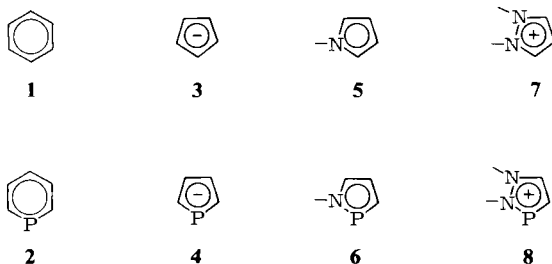
Das Phospholyl-Anion **4**²⁾ hat sich erst kürzlich durch Bildung der *pentahapto*- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - und $-\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Komplexe und Eingehen einer elektrophilen Substitution als **3**-Analogon und „wahrer“ Aromat³⁾ ausgewiesen und sich so vom kaum aromatischen σ^3 -Phosphol

¹⁾ 23. Mittel.: A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier und E. Glaser, *Angew. Chem.* **89**, 558 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 549 (1977).

²⁾ E. H. Braye, J. Caplier und R. Saussez, *Tetrahedron* **27**, 5523 (1971).

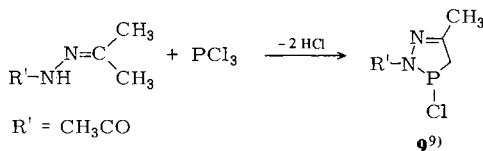
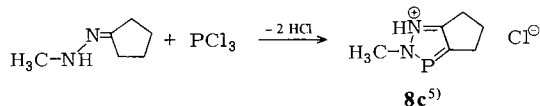
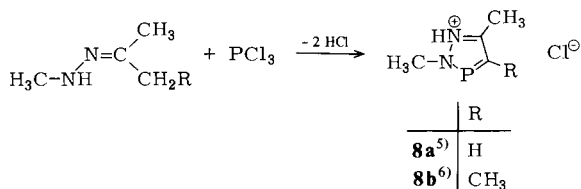
³⁾ F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4155; F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3537 (1977).

abgesetzt. Das 1*H*-1,2,3- σ^2 -Azaphosphol 6 selbst ist zwar noch nicht bekannt, wohl aber seit kurzem 2*H*-1,2,3- σ^2 -Diaza-⁴⁻⁶ sowie 1*H*- und 2*H*-1,2,4,3- σ^2 -Triazaphosphole^{7,8}. Sie überraschen durch ihre geringe Neigung zu Additionen am σ^2 -Phosphor⁷ und eine leicht eintretende C-Substitution⁶. Schließlich konnten wir unlängst auch über die unermutete Bildung der im Titel genannten 1,2,3- σ^2 -Diazaphospholium-Kationen 8 berichten⁵.



Chlor-diazaphospholin/Diazaphospholium-chlorid-Isomerie

Die 8-Chloride entstehen bei der Umsetzung von *Methyl*hydrazonen von Methyl- oder prim. Alkylketonen mit PCl_3 , während aus *Acyl*- oder *Aryl*hydrazonen die dazu isomeren 3-Chlor- Δ^5 -1,2,3- σ^3 -diazaphospholine 9 entstehen (sofern diese Stufe hier überhaupt faßbar ist).



⁴⁾ A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii und L. S. Khaikin, *J. Prakt. Chem.* **314**, 806 (1972).

⁵⁾ J. Lubert und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **91**, 88 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 111 (1976).

⁶⁾ J. Lubert und A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 887.

⁷⁾ Y. Charbonnel und J. Barrans, *Tetrahedron* **32**, 2039 (1976).

⁸⁾ A. Schmidpeter, J. Lubert und H. Tautz, *Angew. Chem.* **89**, 554 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 546 (1977).

⁹⁾ N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova und N. N. Melnikov, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 1501 (1970) [*Chem. Abstr.* **75**, 6021c (1971)].

8a, b, c (Tab. 1) sind kristalline (im Gegensatz zu **9**), über 100°C schmelzende, schon unter Normaldruck bei Raumtemperatur langsam sublimierende Substanzen. Triethylamin setzt daraus die Diazaphosphole frei. Auch im Massenspektrum (vgl. Abb. 1) beobachtet man nur deren Molekül- und Fragment-Ionen und kein Cl-haltiges Fragment.

Tab. 1. Daten von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphospholium-chlorid (**8a**), 2,4,5-Trimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphospholium-chlorid (**8b**) und 2-Methyl-2,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*d*]-1,2,3-diazaphospholium-chlorid (**8c**). Positive $\delta^{31}\text{P}$ - und $\delta^1\text{H}$ -Werte bedeuten Verschiebungen zu tiefem Feld gegenüber H_3PO_4 bzw. TMS

| | 8a | 8b | 8c |
|--|---|--|--|
| Schmp. [°C] | 133–134 | 140–142 | 114–115 |
| $\delta^{31}\text{P}$ | 230.7 | 237.7 | 209.3 |
| $\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)\text{K}^3J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$ | 4.40 (8.2) | 4.20 (8.3) | 4.34 (8.7) |
| $\delta^1\text{H}(5\text{-CH}_3)\text{K}^4J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$ | 2.68 (1.5) | 2.53 (1.9) | |
| $\delta^1\text{H}(4\text{-H/-CH}_3)\text{K}^{2,3}J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$ | 7.92 (39.1) | 2.37 (13.9) | |
| Summenformel | $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ | $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ | $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ |
| (Molmasse) | (150.6) | (164.6) | (176.6) |
| | C H N | C H N | C H N |
| Ber. | 31.91 5.36 18.61 | 36.48 6.12 17.02 | 40.80 5.71 15.86 |
| Gef. | 31.2 5.5 18.3 | 36.2 6.0 16.7 | 39.6 6.0 15.6 |

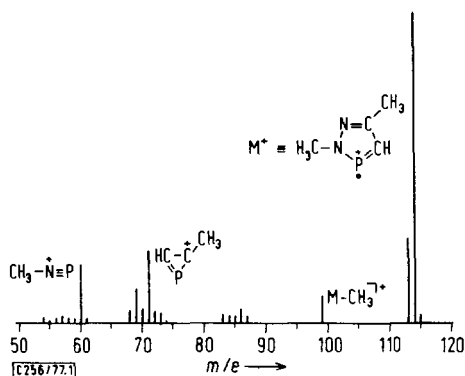
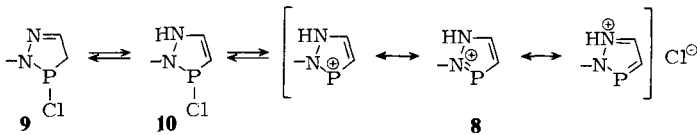


Abb. 1. Massenspektrum von **8a** (70 eV, 20°C) mit versuchsweiser Deutung der intensivsten Peaks

Diese Eigenschaften, vor allem aber die spektroskopischen Daten, das Fehlen eines Protons an der 4-Stellung und insbesondere die starke Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals (Tab. 1) sprechen alle für die ionische Phospheniumchlorid-Struktur **8** dieser Verbindungen und gegen eine kovalente Chlorphosphin-Formulierung wie **9**. Andererseits kennt man bislang keinen einzigen anderen Fall einer spontanen Chlorphosphin-Ionisierung. Der zweifache Energieaufwand für die Imin/Enamin-Prototropie zu **10** und die Chlorphosphin/Phospheniumchlorid-Dissoziation, der die beiden Alternativen trennt, wird hier aber offenbar aufgewogen durch die cyclische Delokalisierung, die mit dem Übergang des pyramidalen (ψ -tetraedrischen) zum (ψ -trigonalen) σ^2 -Phosphor möglich wird.



Den Ausschlag gibt schließlich der N^2 -Substituent: die Methylgruppe entscheidet zugunsten des Diazaphospholium-chlorids **8**, basizitätsmindernde Gruppen zugunsten des Chlor-diazaphospholins **9**.

Am Beispiel von **8a** werden die Annahmen jetzt durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Röntgenstrukturanalyse von **8a**

Strukturbestimmung

Kristalldaten und Reflexintensitäten wurden auf einem Syntex-P 2_1 -Diffraktometer an einem unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm) bestimmt.

Tab. 2. Kristall- und Strukturparameter von **8a**. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Anisotrope Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck: $T = \exp(-\frac{1}{4}(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots))$

| Atom | x/a | y/b | z/c |
|------|--------------|-------------|--------------|
| Cl1 | 0.28455 (9) | 0.09477 (4) | 0.13550 (10) |
| P1 | 0.99682 (10) | 0.24693 (5) | 0.38989 (11) |
| C1 | 0.8407 (4) | 0.3384 (2) | 0.3342 (4) |
| C2 | 0.6514 (3) | 0.3058 (2) | 0.2537 (3) |
| C21 | 0.4721 (4) | 0.3612 (2) | 0.1871 (4) |
| C41 | 0.8274 (4) | 0.0694 (2) | 0.3043 (4) |
| N3 | 0.6442 (3) | 0.2128 (1) | 0.2417 (3) |
| N4 | 0.8170 (3) | 0.1713 (1) | 0.3085 (3) |
| H1 | 0.865 (5) | 0.379 (2) | 0.352 (5) |
| H31 | 0.533 (4) | 0.182 (2) | 0.203 (4) |
| H411 | 0.762 | 0.048 | 0.189 |
| H412 | 0.970 | 0.056 | 0.306 |
| H413 | 0.772 | 0.041 | 0.395 |
| H211 | 0.431 | 0.352 | 0.081 |
| H212 | 0.388 | 0.352 | 0.266 |
| H213 | 0.487 | 0.419 | 0.195 |

Kristalldaten:

$[C_4H_8N_2P]Cl$, Molmasse 150.6

Monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$,

$D_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$,

$\alpha = 699.6$, $b = 1425.9$, $c = 724.8 \text{ pm}$,

$\beta = 101.3^\circ$, $V = 708.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

889 unabhängige Reflexdaten, $R_1 = 0.031$

| Atom | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Cl1 | 2.74 (3) | 3.54 (3) | 5.64 (3) | -0.20 (2) | 0.18 (2) | -0.38 (3) |
| P1 | 2.88 (3) | 4.20 (4) | 3.96 (3) | -0.29 (2) | 0.06 (2) | -0.41 (2) |
| C1 | 3.6 (1) | 3.0 (1) | 3.0 (1) | -0.1 (1) | 0.6 (1) | -0.4 (1) |
| C2 | 3.1 (1) | 3.4 (1) | 2.9 (1) | 0.0 (1) | 0.5 (1) | -0.3 (1) |
| C21 | 3.8 (1) | 4.4 (1) | 5.1 (1) | 0.8 (1) | -0.0 (1) | -0.6 (1) |
| C41 | 4.1 (1) | 3.3 (1) | 5.6 (1) | -0.2 (1) | 0.8 (1) | 0.1 (1) |
| N3 | 2.6 (1) | 3.5 (1) | 3.3 (1) | -0.4 (1) | 0.3 (1) | -0.3 (1) |
| N4 | 3.0 (1) | 3.4 (1) | 3.3 (1) | -0.1 (1) | 0.3 (1) | -0.0 (1) |

Die Lösung der Struktur erfolgte mit dem Strukturlösungs-System Syntex-XTL auf konventionellem Weg. Sämtliche Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden werden; ihre Parameter wurden zum Teil verfeinert. Tab. 2 enthält die endgültigen Kristalldaten und Atomparameter ($R_1 = 0.031$). Abb. 2 zeigt eine Ansicht des Ionenpaars zusammen mit den wichtigsten Abständen und Winkeln.

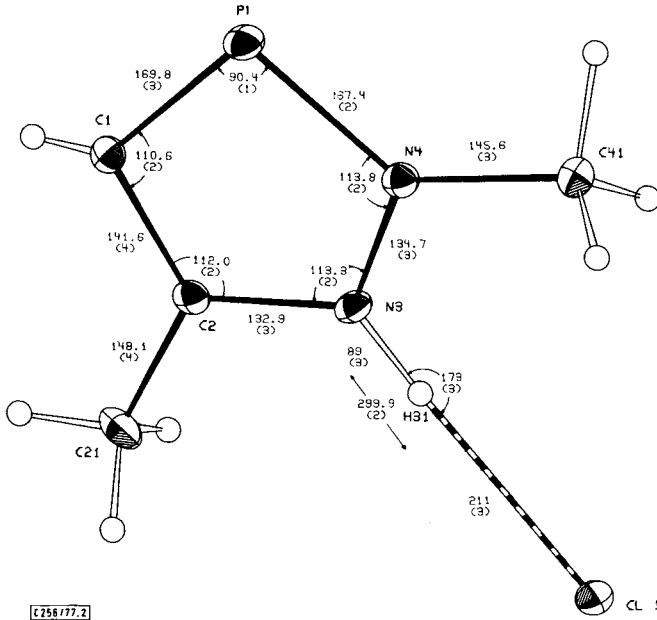


Abb. 2. Die Struktur von **8a**

Kristallbau

Im Kristall liegen planare 1,2,3 σ^2 -Diazaphospholium-Kationen vor. Sie sind sämtlich parallel zueinander ausgerichtet und so zu Säulen gestapelt, daß aufeinanderfolgende Ringe um die Achse P–(Bindungsmittelpunkt C2–N3) gedreht erscheinen. Gegenüber der Stapelachse sind die Ringebenen um 12° geneigt.

Die Chlorid-Ionen sind über lineare N \cdots H \cdots Cl-Brücken mit den Stickstoffatomen N3 der Kationen verbunden (Abb. 2). Der zu 299.9 (2) pm bestimmte N \cdots H \cdots Cl-Abstand stimmt gut mit den für Ammoniumhalogenide bekannten Werten überein¹⁰⁾.

Die Kontaktabstände innerhalb der Stapel sind in keinem Fall kleiner als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien. Stärkere Wechselwirkungen zwischen den Stapeln werden durch das Chlorid-Ion vermittelt: Die über N \cdots H \cdots Cl-Brücken mit einem Stapel assoziierten Cl $^-$ -Ionen liegen in der Nähe der Phosphoratome jeweils benachbarter Stapel: Die entsprechenden P \cdots Cl-Abstände betragen 330 pm (d_{P-Cl} in PCl_3 : 204 pm¹¹⁾; $d_{P\cdots Cl}$ van der Waals: ca. 370 pm¹²⁾). In diesem Kontakt mag eine letzte schwache Erinnerung an die Chorphosphin-Form **10** gesehen werden.

¹⁰⁾ J. Lindgren und I. Olovsson, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 554, 549 (1968).

¹¹⁾ K. Hedberg und M. Iwasaki, J. Chem. Phys. **36**, 589 (1962).

¹²⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

Struktur des Diazaphospholium-Kations

Die Planarität des Rings und noch mehr die Bindungslängen sprechen eindeutig für eine cyclische Delokalisierung mit einem leichten Übergewicht der dritten Grenzformel (s. o.). Die PC-Bindung ist noch um 5 pm kürzer als in σ^2 -Phosphorinen (175 pm¹³⁾). PN- und CC-Bindung entsprechen in ihrer Länge etwa einer $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindung (PN-Einfachbindung: 177 pm, -Doppelbindung: 157 pm bzw. CC-Abstand im Benzol: 140 pm). Insgesamt entsprechen die Bindungslängen innerhalb 1 pm den bei einem neutralen 1,2,3 σ^2 -Diazaphosphol gefundenen¹⁴⁾ Werten. Signifikant und plausibel unterscheiden sich dagegen die Winkel: Als Folge der Protonierung des in der Vergleichsverbindung freien Elektronenpaares an N3 verringert sich in **8a** seine Abstoßung auf die Ringbindungen, und der Winkel C–N–N öffnet sich um annähernd 5°. Damit gekoppelt gehen die anliegenden Ringinnenwinkel an C2 und N4 um etwa 4° zurück. Die Winkel an C1 und P bleiben innerhalb ca. 1° unverändert.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für wertvolle Sachbeihilfen. Herrn Prof. Dr. Drs. h. c. *E. O. Fischer*, Techn. Universität München, sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar.

¹³⁾ K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).

¹⁴⁾ V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova und N. N. Melnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **211**, 1101 (1973).