

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse eines Adamantyl-spirophosphorans, $C_{10}H_{15}P(O_2C_6H_4)_2$

Jörn-Volker Weiß^{*)}, Reinhard Schmutzler^{*)}*, Dietmar Schomburg^{*)} und William S. Sheldrick^{**)}

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig^{*)}, und

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim^{**)}

Eingegangen am 6. Juli 1978

Durch Umsetzung von (1-Adamantyl)tetrafluorphosphoran mit Brenzcatechin-bis(trimethylsilyl-ether) wurde das Spirophosphoran $C_{10}H_{15}P(O_2C_6H_4)_2$ (4) erhalten. 4 kristallisiert orthorhombisch, $P2_12_12_1$, mit $a = 668.5(1)$, $b = 1575.8(2)$, $c = 1755.1(2)$ pm, $Z = 4$, $R = 0.058$. Es wird C_{2v} -verzerrte rechteckig-pyramidale Koordination am Phosphor gefunden.

Preparation and X-Ray Structural Analysis of an Adamantyl-spirophosphorane, $C_{10}H_{15}P(O_2C_6H_4)_2$

Reaction of (1-adamantyl)tetrafluorophosphorane with catechol bis(trimethylsilyl ether) yielded the spirophosphorane $C_{10}H_{15}P(O_2C_6H_4)_2$ (4). Crystals of 4 are orthorhombic, $P2_12_12_1$, with $a = 668.5(1)$, $b = 1575.8(2)$, $c = 1755.1(2)$ pm, $Z = 4$, $R = 0.058$. C_{2v} -distorted rectangular pyramidal coordination is observed at phosphorus.

Auf der Basis von halbempirischen MO-Berechnungen¹⁾ wurde vorausgesagt, daß die im allgemeinen beobachtete energetische Bevorzugung der trigonal-bipyramidalen, relativ zur quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung am pentakoordinierten Phosphor unter bestimmten Umständen abnehmen sollte. Eine C_{2v} -Verzerrung der trigonalen Bipyramide (TBP) in Richtung einer quadratisch-pyramidalen (SP) bzw. rechteckig-

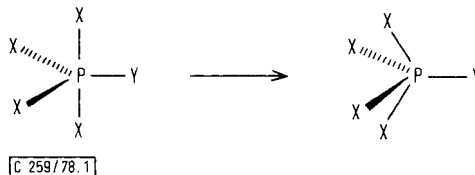
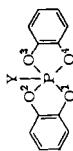


Abb. 1. Verzerrung eines trigonal-bipyramidalen Phosphorans PX_4Y in Richtung einer quadratischen Pyramide unter dem Einfluß elektronegativer Substituenten X

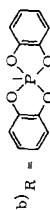
pyramidalen (RP) Ligandenanordnung ist in spirobicyclischen Verbindungen des Typ PX_4Y (X sehr elektronegativ) mit zwei gespannten kleinen Ringen besonders wahrscheinlich²⁾. In der trigonalen Bipyramide müssen zwei der X-Substituenten äquatoriale Posi-

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in Spirophosphoranen. Vergleich mit idealisierten trigonal-bipyramidalen (TBP) oder rechteckig-pyramidalen (RP) Geometrien^{a)}



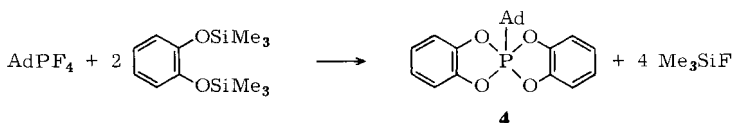
| Y | 1 ⁴⁾ OPh | 2a Me | 2b ⁵⁾ Me | 3 ⁶⁾ tBu | 4 Ad | 5 ⁷⁾ Ph | 6 ⁸⁾ Cl | 7 ⁹⁾ F | 8a p-OC ₆ H ₄ OR ^{b)} | 8b ¹⁰⁾ p-OC ₆ H ₄ OR ^{b)} | 9 ¹¹⁾ (C ₆ H ₅) ₃ P |
|---|------------------------|-----------|------------------------|------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---|--|---|
| P-O ² | 165.0 (10) | 167.4 (3) | 167.4 (3) | 168.7 (5) | 170.0 (3) | 169.1 (4) | 165.7 (3) | 165.8 (2) | 168.6 (9) | 166.9 (8) | 166.4 (5) |
| P-O ⁴ | 166.6 (10) | 167.2 (3) | 166.1 (3) | 167.8 (5) | 170.1 (2) | 168.2 (4) | 166.2 (3) | 165.9 (2) | 167.0 (9) | 168.1 (8) | 166.1 (5) |
| P-O ¹ | 166.6 (10) | 165.4 (3) | 165.8 (3) | 166.3 (5) | 166.7 (2) | 165.5 (4) | 164.3 (3) | 162.5 (2) | 164.2 (8) | 163.9 (8) | 160.1 (5) |
| P-O ³ | 166.6 (10) | 164.9 (3) | 165.0 (3) | 166.7 (5) | 166.3 (2) | 165.0 (4) | 164.0 (3) | 162.9 (2) | 164.4 (10) | 164.8 (8) | 157.2 (5) |
| P-Y | 159.7 (10) | 177.7 (6) | 177.5 (6) | 184.1 (8) | 183.6 (3) | 177.5 (6) | 203.1 (1) | 154.6 (2) | 158.8 (7) | 175.7 (8) | 157.2 (5) |
| O ² -P-O ⁴ | 160.0 (23) | 156.9 (1) | 156.2 (1) | 154.9 (3) | 157.2 (1) | 160.0 (2) | 162.9 (1) | 168.2 (1) | 165.3 (4) | 169.9 (5) | 176.5 (12) |
| O ¹ -P-O ³ | 151.4 (21) | 148.1 (1) | 147.7 (1) | 147.0 (3) | 144.0 (1) | 145.4 (2) | 149.8 (1) | 146.1 (1) | 143.5 (4) | 137.0 (5) | 126.2 (7) |
| Y-P-O | 102.2 | 103.7 | 104.0 | 104.5 | 104.7 | 103.6 | 101.8 | 101.4 | 102.8 | 103.3 | 104.2 |
| $\Sigma_i[\delta_i - \delta_j(\text{TBP})]$ | 191.8 | 179.6 | 179.5 | 179.3 | 159.0 | 157.1 | 156.1 | 141.1 | 138.8 | 97.5 | 32.7 |
| % Verzerrung ^{a)} | 88.1 | 82.5 | 82.5 | 82.4 | 73.0 | 72.2 | 71.7 | 64.8 | 63.8 | 44.8 | 15.0 |

^{a)} % Berry-Verzerrung = $\Sigma_i[\delta_i - \delta_j(\text{TBP})] / \Sigma_i[\delta_i(\text{RP}) - \delta_j(\text{TBP})]$, $\Sigma_i[\delta_i(\text{RP}) - \delta_j(\text{TBP})] = 217.7^{\circ}$; $[\delta_i - \delta_j(\text{TBP})]$ ist positiv für Verzerrungen in Richtung einer rechteckig-pyramidalen Anordnung. Für **9** ist $\Sigma_i[\delta_i(\text{SP}) - \delta_j(\text{TBP})] = 217.9^{\circ}$.



tionen besetzen; eine rechteckig-pyramidale Konfiguration dagegen gestattet, daß die P–X-Bindungen jedes Ringes mehr oder weniger gleichen Charakter haben. Damit wird die Ringspannung im Vergleich zu der für eine trigonale Bipyramide minimalisiert; denn in letzterem Falle sind die axialen und äquatorialen Bindungen von grundsätzlich verschiedener Natur. Tatsächlich haben die Röntgenstrukturanalysen von acht verschiedenen Brenzcatechyl-Derivaten $(C_6H_4O_2)_2PY$ C_{2v} -Verzerrungen zwischen 45 und 88% belegt (Tab. 1). Der Maßstab für den Grad der Verzerrung ist hier durch die Abweichungen der Flächen-Diederwinkel von denen einer idealisierten trigonalen Bipyramide gegeben (% Verzerrung = $\sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{TBP})| / \sum_i |\delta_i(\text{RP}) - \delta_i(\text{TBP})|$)³⁾.

Zur experimentellen Ergänzung dieser Überlegungen wurde das Spirophosphoran **4** synthetisiert, in dem als fünfter Substituent die sehr raumerfüllende 1-Adamantylgruppe vorliegt. Die Minimalisierung von sterischen Kontakten zwischen dieser Gruppe und den restlichen Substituenten sollte eine relative Stabilisierung der rechteckig-pyramidalen Geometrie begünstigen. Die Synthese erfolgte nach einem von uns bereits beschriebenen Prinzip durch Umsetzung des Tetrafluorphosphorans AdPF_4 (Ad = 1-Adamantyl) mit Brenzcatechin-bis(trimethylsilylether); **4** wurde dabei als hochschmelzendes, kristallines Produkt erhalten.



Diskussion

Für **4** beträgt die C_{2v} -Verzerrung in Richtung einer rechteckig-pyramidalen Geometrie 73,0% (Tab. 1). Ein Vergleich mit den Prozentwerten von 82,5 und 82,4 für $(C_6H_4O_2)_2PMe$ bzw. $(C_6H_4O_2)_2P-tBu$ zeigt, daß die größere Raumerfüllung des Adamantylrestes nicht zu einer relativen Stabilisierung der rechteckig-pyramidalen Geometrie führt. Der P–C-

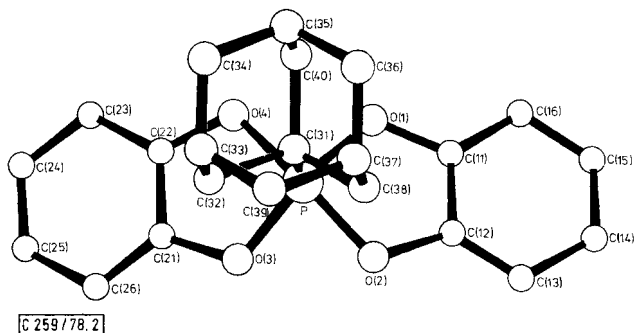
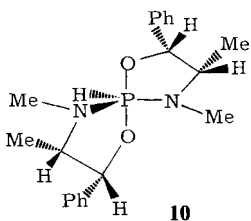
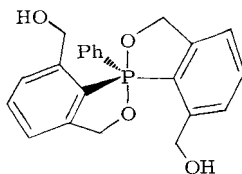


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Struktur von **4**

Abstand von 183,6(3) pm ist signifikant länger als der in der analogen Methylverbindung (177,6 pm), aber ähnlich der in der *tert*-Butylverbindung (184,1 pm). Dies ist wahrscheinlich auf die größere Raumerfüllung des Adamantyl- bzw. *tert*-Butylrestes und die da-

durch bedingte sterische Abstoßung zurückzuführen. Evidenz für einen gewissen trigonal-bipyramidalen Charakter ist aus der Differenz der endocyclischen P–O-Bindungslängen (3.8 bzw. 3.3 pm) und aus den O(1)–P–O(3)- und O(2)–P–O(4)-Winkeln von 144.0 bzw. 157.2° abzuleiten. Aufgrund dieser Winkel liegen O(1) und O(3) 8.9 bzw. 9.0 pm unterhalb und O(2) und O(4) 9.0 bzw. 8.9 pm oberhalb der Pyramidengrundfläche; das Phosphoratom befindet sich 42.5 pm oberhalb dieser Ebene. Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die durch den durchschnittlichen Wert des Y–P–O-Winkels gegebene Steilheit der Pyramide mit zunehmender Elektronegativität des Liganden Y (d. h. mit abnehmender Elektronenpaarabstoßung der apicalen P–Y-Bindung auf den basalen P–O-Bindungen) abnimmt. Der idealisierte Wert für diesen Winkel beträgt 105°³⁾ (vgl. 104.7° für Y = Ad und 101.4° für Y = F). Obwohl die Berry-Verzerrung für Y = OPh schon 88.1% beträgt, ist die Steilheit wesentlich geringer als für Y = Me, tBu oder Ad.

Die Maximalabweichungen von Atompositionen in den fünfgliedrigen P–O–C–C–O-Ringen von der besten Ebene der Atome treten bei O(2) und O(3) auf (6.7 bzw. 7.6 pm); dies spricht für beträchtliche π -Delokalisierung, was auch aus einem Vergleich der recht kurzen C–O-Abstände (135.8–138.4 pm) mit dem Einfachbindungswert von 143 pm gefolgert werden kann. Die Stabilisierung durch die π -Delokalisierung ist offensichtlich größer als diejenige, die durch Ringfaltung an den Sauerstoffatomen erreicht werden könnte. Ringfaltung wird bei den trigonal-bipyramidalen Verbindungen **10** und **11** beobachtet, wo eine stärkere π -Delokalisierung in den fünfgliedrigen Ringen nicht möglich ist^{12,13)}.

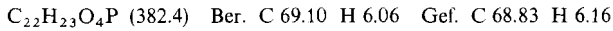
**10****11**

Diese Untersuchung wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX-76 (G. M. Sheldrick) und eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Wir danken Frau *A. Borkenstein* für ihre experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

2-(1-Adamantyl)-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] (**4**) (vgl. Lit.¹⁴⁾: Unter Beachtung der für die Handhabung feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen üblichen Vorsichtsmaßnahmen wurde ein Gemisch von 3.7 g (0.015 mol) (1-Adamantyl)tetrafluorphosphoran¹⁵⁾ und 7.8 g (0.03 mol) Brenzcatechin-bis(trimethylsilylether)¹⁶⁾ in ein dickwandiges Glasrohr eingefüllt und nach dem Abschmelzen 5 d auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wurde Fluor-trimethylsilan (5.0 g; 88%) abgezogen. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (94%) **4**; Schmp. 290°C.

³¹P-NMR (in Toluol): δ_p = -1.7 (gegen ext. H₃PO₄). – MS (70 eV): m/e = 382 (98%, M⁺), 325 (1%, M - C₄H₉), 274 (1%, M - C₆H₄O₂), 247 (30%, M - C₁₀H₁₅), 135 (100%, M - C₁₂H₈O₄P).



Röntgenstrukturanalyse

4 kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten a = 668.5 (1), b = 1575.8 (2), c = 1755.1 (2) pm, Z = 4, D_x = 1.37 g cm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntexdiffraktometer (Typ P2₁) in Θ - 2Θ-Betrieb gemessen (Mo-K_α, λ = 71.069 pm). Die Daten wurden nicht für Absorptionseffekte (μ = 1.3 cm⁻¹) korrigiert.

Tab. 2. Atomparameter

| Atom | x/a | y/b | z/c |
|-------|------------|-----------|-----------|
| P | 0.1272(1) | 1.0350(1) | 0.5022(1) |
| O(1) | -0.1082(3) | 1.0379(1) | 0.5317(1) |
| O(2) | 0.1950(3) | 0.9931(1) | 0.5877(1) |
| O(3) | 0.3407(3) | 1.0829(1) | 0.5090(1) |
| O(4) | 0.0503(3) | 1.1105(1) | 0.4397(1) |
| O(11) | -0.1403(5) | 0.9963(2) | 0.6001(1) |
| O(12) | 0.0369(5) | 0.9706(2) | 0.6319(1) |
| O(13) | 0.0399(7) | 0.9283(2) | 0.7005(2) |
| O(14) | -0.1405(7) | 0.9140(2) | 0.7367(2) |
| O(15) | -0.3174(7) | 0.9411(3) | 0.7044(2) |
| O(16) | -0.3215(6) | 0.9827(2) | 0.6347(2) |
| O(21) | 0.3748(6) | 1.1473(2) | 0.4572(1) |
| O(22) | 0.2017(5) | 1.1637(2) | 0.4178(2) |
| O(23) | 0.1942(8) | 1.2277(3) | 0.3640(2) |
| O(24) | 0.3663(9) | 1.2745(2) | 0.3522(2) |
| O(25) | 0.5383(8) | 1.2578(2) | 0.3914(2) |
| O(26) | 0.5479(6) | 1.1924(2) | 0.4458(2) |
| O(31) | 0.1546(5) | 0.9434(2) | 0.4383(1) |
| O(32) | 0.3389(7) | 0.9583(3) | 0.3046(3) |
| O(33) | 0.3574(8) | 0.8772(3) | 0.3277(3) |
| O(34) | 0.1730(8) | 0.8773(4) | 0.2830(3) |
| O(35) | -0.0060(7) | 0.8956(4) | 0.3277(3) |
| O(36) | 0.0173(9) | 0.7812(3) | 0.3792(4) |
| O(37) | 0.2046(9) | 0.7813(3) | 0.4231(3) |
| O(38) | 0.1813(11) | 0.8587(3) | 0.4813(2) |
| O(39) | 0.3852(10) | 0.8028(4) | 0.3753(5) |
| O(40) | -0.0350(7) | 0.9359(3) | 0.3868(3) |

C 259/78 Tab. 2

Tab. 3. Bindungslängen (pm)

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|----------|
| O(1) - P | 166.3(2) | O(2) - P | 170.1(2) |
| O(3) - P | 166.7(2) | O(4) - P | 170.0(3) |
| O(31) - P | 183.6(3) | O(11) - O(1) | 138.4(4) |
| O(12) - O(2) | 135.8(4) | O(21) - O(3) | 137.3(4) |
| O(22) - O(4) | 136.6(5) | O(12) - O(11) | 137.1(5) |
| O(16) - O(11) | 137.3(6) | O(13) - O(12) | 137.6(5) |
| O(14) - O(13) | 138.1(7) | O(15) - O(14) | 137.9(7) |
| O(16) - O(15) | 138.8(6) | O(22) - O(21) | 137.2(5) |
| O(26) - O(21) | 137.3(6) | O(23) - O(22) | 138.4(6) |
| O(24) - O(23) | 138.2(8) | O(25) - O(24) | 136.6(8) |
| O(26) - O(25) | 140.5(6) | O(32) - O(31) | 156.9(6) |
| O(38) - O(31) | 154.3(6) | O(40) - O(31) | 156.2(6) |
| O(33) - O(32) | 162.6(8) | O(34) - O(33) | 146.1(8) |
| O(39) - O(33) | 145.6(10) | O(35) - O(34) | 147.1(8) |
| O(36) - O(35) | 148.9(9) | O(40) - O(35) | 164.7(8) |
| O(37) - O(36) | 147.1(9) | O(38) - O(37) | 160.0(8) |
| O(39) - O(37) | 150.8(10) | | |

C 259/78 Tab. 3

Tab. 4. Bindungswinkel (°)

| | | | |
|------------------|----------|------------------|----------|
| O(2)-P-O(1) | 89.4(1) | O(2)-P-O(3) | 144.0(1) |
| O(3)-P-O(2) | 82.9(1) | O(4)-P-O(1) | 83.9(1) |
| O(4)-P-O(2) | 157.2(1) | O(4)-P-O(3) | 89.6(1) |
| O(31)-P-O(1) | 107.9(1) | O(31)-P-O(2) | 101.9(1) |
| O(31)-P-O(3) | 108.1(1) | O(31)-P-O(4) | 100.9(1) |
| O(11)-O(1)-P | 113.5(2) | O(12)-O(2)-P | 113.5(2) |
| O(21)-O(3)-P | 113.6(2) | O(22)-O(4)-P | 112.7(2) |
| O(12)-O(11)-O(1) | 111.3(3) | O(16)-O(15)-O(1) | 125.2(3) |
| O(11)-O(12)-O(2) | 111.2(3) | O(13)-O(12)-O(2) | 128.0(3) |
| O(22)-O(21)-O(3) | 111.4(3) | O(26)-O(25)-O(3) | 125.9(4) |
| O(21)-O(22)-O(4) | 111.5(3) | O(23)-O(22)-O(4) | 127.6(4) |
| O(32)-O(31)-P | 109.2(3) | O(38)-O(31)-P | 113.1(3) |
| O(40)-O(31)-P | 109.4(3) | | |

C 259/78 Tab. 4

Von 3668 gemessenen Reflexen ($2\Theta < 50^\circ$) wurden 2757 mit $F \geq 2.5 \sigma(F)$ verwendet. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.058$, $R_w = 0.057$ verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome sowie ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. In einer letzten Differenz-Synthese wurden drei Peaks gefunden (ca. $0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), die Abstände zwischen 151 und 164 pm von C (31) zeigten und auf eine Fehlordnung des Adamantylrestes (um 60° rotiert) schließen ließen. Da aber die restlichen dazugehörenden Atome nicht erschienen, wurde diese Fehlordnung in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; k und g wurden auf 1.1039 bzw. 0.001665 verfeinert. Tabellen der Lageparameter der Wasserstoffatome und der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der gemessenen und berechneten Strukturfaktoren sind von W. S. S. erhältlich.

Literatur

- ¹⁾ R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3047 (1972).
- ²⁾ R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5379 (1975); J. A. Deiters, J. C. Gallucci, T. E. Clark und R. R. Holmes, ebenda **99**, 5461 (1977); W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73**, 1 (1978).
- ³⁾ R. R. Holmes und J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3318 (1977).
- ⁴⁾ R. Sarma, F. Ramirez und J. F. Marecek, *J. Org. Chem.* **41**, 473 (1976).
- ⁵⁾ H. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 939 (1974).
- ⁶⁾ H. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 2015 (1978).
- ⁷⁾ R. K. Brown und R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3326 (1977).
- ⁸⁾ R. K. Brown und R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **16**, 2294 (1977).
- ⁹⁾ H. Wunderlich und D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 935 (1974).
- ¹⁰⁾ A. Schmidpeter, T. von Criegern, W. S. Sheldrick und D. Schomburg, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2857.
- ¹¹⁾ R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, J. F. Marecek und S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 581 (1976); Erratum, ebenda **98**, 4691 (1976).
- ¹²⁾ M. G. Newton, J. E. Collier und R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6888 (1974).
- ¹³⁾ D. Hellwinkel, W. Krapp, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 948 (1976).
- ¹⁴⁾ G. O. Doak und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 476; *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1295.
- ¹⁵⁾ J.-V. Weiß und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 643.
- ¹⁶⁾ M. Jacovic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 324 (1956).

[259/78]