

Darstellung, Reaktionen und Strukturen spirobicyclischer Phosphorane

Herbert W. Roesky^{a)*}, Klaus Ambrosius^{a)}, Manfred Banek^{a)} und William S. Sheldrick^{b)}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt am Main^{a)},
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^{b)},
Mascheroder Weg 1, D-3000 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 4. September 1979

Durch Reaktion von trimethylsilyl-substituierten Harnstoffen mit Dichlorphenylphosphan erhielten wir die spirobicyclischen Phosphorane **1b** und **1c** mit einer $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung. Mit Chlor oder PCl_5 reagieren **1a**–**c** unter Eliminierung von Dichlorphenylphosphan zu den spirobicyclischen Verbindungen **2a**–**c** mit zwei gespannten Vierringen. Die Struktur von **2a** wurde durch eine Röntgenanalyse belegt. Das Phosphoratom in **2a** nimmt nicht die erwartete rechteckigpyramidale Konfiguration ein, sondern hat eine annähernd trigonal-bipyramidale Geometrie. Die Reaktion des Harnstoffderivats $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{PCl}_2$ führt zum viergliedrigen Heterocyclus **3**, während die entsprechende Umsetzung mit PCl_3 unter Abspaltung von Carbodiimid den Bicyclus **4** ergibt.

Preparation, Reactions and Structures of Spirobicyclic Phosphoranes

By the reaction of trimethylsilyl-substituted ureas with dichlorophenylphosphane we obtained the spirobicyclic phosphoranes **1b** and **1c** with a $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -bond. With chlorine or PCl_5 **1a**–**c** react under elimination of dichlorophenylphosphane to yield the spirobicyclic compounds **2a**–**c** with two strained four-membered rings. It is shown by *X*-ray analysis that the phosphorus atom in **2a** does not adopt the expected rectangular pyramidal configuration, but has an approximate trigonal bipyramidal geometry. The reaction of the urea derivative $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ with $\text{C}_2\text{F}_5\text{PCl}_2$ leads to the four-membered heterocycle **3**, while the corresponding reaction with PCl_3 under elimination of carbodiimide yields the bicyclic compound **4**.

Die Umsetzung des disilylierten Harnstoffderivats $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ¹⁾ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ ²⁾ führt, wie wir gezeigt haben, zum interessanten Bicyclus **1a**³⁾. **1a** ist weitgehend stabil gegen Hydrolyse, Luftsauerstoff und thermische Belastung und bildet sich in hoher Ausbeute.

Folgende Fragen waren für uns von besonderem Interesse:

1. Welche Rolle spielen die Substituenten an den Phosphor- und Stickstoffatomen?
2. Wie reaktiv ist die $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung?
3. Lassen sich spirobicyclische Verbindungen mit zwei gespannten Vierringen herstellen? In derartigen Verbindungen sollten zur Verminderung der Spannung im Vierring keine unterscheidbaren P–N-Bindungen auftreten, und damit könnte das Phosphoratom im spirobicyclischen Zentrum eine tetragonal-pyramidale Geometrie einnehmen.

4. Unter welchen Bedingungen bilden sich viergliedrige Ringe mit Phosphor der Koordinationszahl 3?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir zunächst unterschiedlich substituierte Harnstoffe eingesetzt und mit $C_6H_5PCl_2$ und CH_3PCl_2 umgesetzt. Mit $C_6H_5PCl_2$ und $OC[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_2$ ⁴⁾ bzw. $[Si(CH_3)_3](C_6H_5)NC(O)N(CH_3)[Si(CH_3)_3]$ ⁴⁾ entstehen analog **1a** die Verbindungen **1b** und **1c**. Aufgrund der NMR- und IR-Daten können wir ihnen die entsprechenden Konstitutionen zuzuordnen.

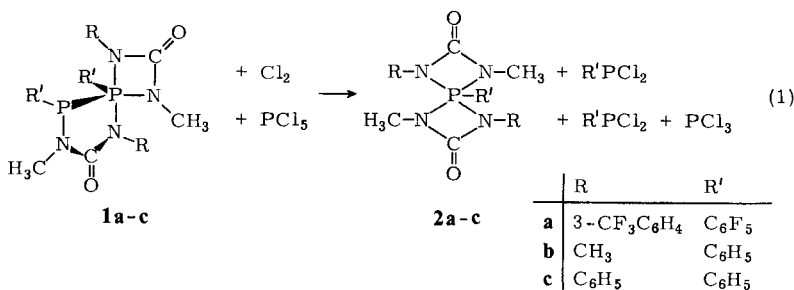
Besonders charakteristisch sind die unterschiedlichen Lagen der CO-Valenzschwingungen. Infolge der Ringspannung treten die νCO -Banden der viergliedrigen Ringe stets bei höheren Wellenzahlen auf³⁾ (Tab. 1).

Tab. 1. νCO -Banden von **1a–c** und **2a–c** (cm^{-1})

	1a	1b	1c	2a	2b	2c
4-Ring	1760	1740	1740	1780	1748	1756
5-Ring	1705	1660	1685	1804	1764	1765

Bei Umsetzungen mit CH_3PCl_2 bilden sich entsprechende Verbindungen von **1**, die jedoch bis jetzt nicht analysenrein erhalten werden konnten.

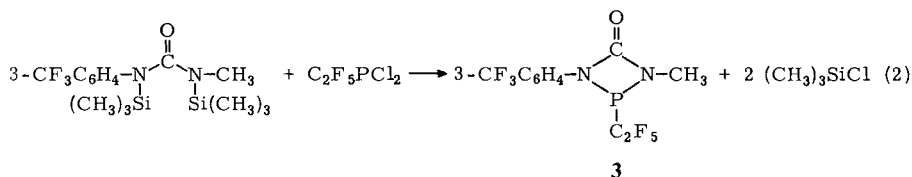
Die Größe der Substituenten am Phosphor hat demnach lediglich einen Einfluß auf die thermische und chemische Stabilität, nicht aber auf die Konstitution des Moleküls. Beispielsweise ist **1a** völlig luftstabil, während die am Phosphoratom methylsubstituierten Produkte äußerst empfindlich sind.



Versuche, den dreifach koordinierten Phosphor in **1a–c** zur Reaktion zu bringen, führten nur im Falle der Umsetzungen mit Cl_2 , oder schonender mit PCl_5 , zu einheitlichen Produkten **2a–c** [Gl. (1)].

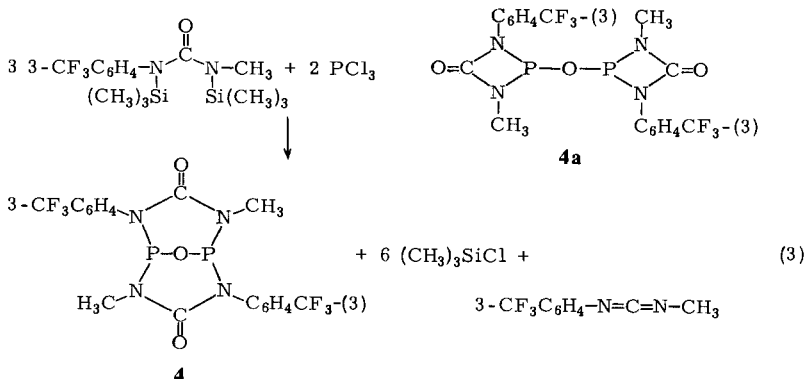
Das Überraschende bei dieser Reaktion ist die glatte Bildung der Spiroverbindungen **2a–c** mit zwei gespannten viergliedrigen Ringen unter Eliminierung des dreifach koordinierten Phosphoratoms aus dem fünfgliedrigen Ring. Im IR-Spektrum zeigt sich deutlich die Verschiebung der zweiten CO-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen (Tab. 1). Die Banden erscheinen nahezu deckungsgleich. Lediglich für **2a** ergibt sich noch eine deutliche Aufspaltung. Im Falle **2b** und **2c** sind die Frequenzen nur noch als Schultern einer starken Bande zu erkennen.

Um den induktiven Einfluß von R' auf die Eigenschaften von **1a** – **c** zu studieren, haben wir C₂F₅PCl₂ eingesetzt. Diese Verbindung stellten wir aus C₂F₅PI₂ und AgCl analog dem C₃F₇PCl₂⁶⁾ her. Die C₂F₅-Gruppe ist im Gegensatz zu den oben beschriebenen Substituenten am Phosphoratom stark elektronenziehend, während CH₃ einen +I-Effekt besitzt und C₆H₅ und C₆F₅ nur schwache elektronenziehende Wirkungen haben. Die Umsetzung von C₂F₅PCl₂ mit [Si(CH₃)₃](3-CF₃C₆H₄)NC(O)N(CH₃)[Si(CH₃)₃] führt in guter Ausbeute zum Monocyclus **3**, einer leicht destillierbaren Flüssigkeit [Gl. (2)]. Die viergliedrige Ringstruktur wird durch das Massenspektrum (M⁺:m/e = 366) sowie die Lage der CO-Valenzschwingung (1790 cm⁻¹) bestätigt.



Setzt man anstelle von C₂F₅PCl₂ PCl₃ ein, so sollten sich entweder Verbindungen des Typs **1** oder **3** bilden. Das nach 1 Stunde aufgenommene IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine einzige CO-Schwingung bei 1785 cm⁻¹. Daraus nehmen wir an, daß die Reaktion mit PCl₃ zunächst einen ähnlichen Verlauf nimmt wie mit C₂F₅PCl₂. Im Laufe mehrerer Tage fällt jedoch eine farblose, feinkristalline Substanz aus, unabhängig vom Verhältnis der eingesetzten Reaktionspartner.

Nach der Elementaranalyse und den kernmagnetischen Resonanzuntersuchungen wäre Verbindung **4a** denkbar.



Unvereinbar mit diesem Strukturvorschlag ist jedoch die gefundene CO-Valenzschwingung bei 1698 cm⁻¹. Sie weist eindeutig darauf hin, daß ein großer Ring entstanden sein muß. Wir nehmen deshalb an, daß die Reaktion nach der summarischen Gleichung (3) zum Bicyclus **4** unter Eliminierung von 3-CF₃C₆H₄-N=C=N-CH₃ verläuft.

In Übereinstimmung mit diesem Konstitutionsvorschlag ist auch die Lage der P-O-P-Schwingung bei 1028 cm⁻¹. Eine weitere Bestätigung erfährt die Konstitu-

tion durch die NMR-Spektren. Das ^{19}F - und das ^{31}P -NMR Signal ergeben bei Raumtemperatur in Methylenchlorid jeweils scharfe Singulets, was auf ein symmetrisches Molekül hinweist. Außerdem findet man im Massenspektrum das Molekülion mit einer relativen Intensität von 100% bei $m/e = 510$. **4** zeigt damit im Massenspektrum eine wesentlich höhere Stabilität als die oben beschriebenen vergleichbaren Verbindungen mit viergliedrigem Aufbau.

Erstaunlich an dieser Reaktion ist, daß eine Harnstoffgruppe unter Eliminierung von Carboämid und Ausbildung einer P–O–P-Gruppe bereits bei Raumtemperatur reagiert. Der energieliefernde Schritt ist offenbar die Bildung zweier P–O-Einfachbindungen anstelle von zwei P–N-Bindungen. Hierdurch wird die Spaltung der starken C=O-Bindung ermöglicht.

Da Harnstoffderivate leicht zugänglich sind, sollte diese Reaktion das breite Interesse des präparativen Chemikers finden.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

2a kristallisiert aus CCl_4 in farblosen Blättchen der Raumgruppe $C2/c$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 2104.4(6)$, $b = 1381.5(3)$, $c = 974.4(2)$ pm, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Abmessungen des untersuchten Kristalls betragen $0.09 \times 23 \times 0.41 \text{ mm}^3$. Die Intensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer (Typ P2₁) in $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm). Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 17.5 \text{ cm}^{-1}$] angebracht.

Nach der Datenreduktion resultierten 1871 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\Theta \leq 135.0^\circ$) mit $I \geq 2.0\sigma(I)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.062$, $R_w = 0.058$ verfeinert. Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0001F_o^2)^{-1}$ gegeben; k wurde auf 4.3278 verfeinert. Die CF_3 -Gruppen unterliegen einer einfachen Fehlordnung (Verdrillung um *circa* 60° um die C(13)–C(131)-Achse), die mit Besetzungsfaktoren von 0.75 [F(131)–F(133)] und 0.25 [F(134)–F(136)] für die beteiligten Fluoratome gut beschrieben werden konnte. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten in Differenz-Synthesen lokalisiert werden und wurden mit einzelnen isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Verfeinerungszyklen einbezogen. Mit Ausnahme der fehlgeordneten Atome F(134)–F(136) erhielten alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren. Eine abschließende Differenz-Synthese ergab kein Elektronendichtemaximum größer als $0.23 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für die Nichtwasserstoffatome verwendet^{7,8}). Kristallographische Berechnungen wurden mit SHELX-76 (G. M. Sheldrick) und mit eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Strukturfaktorliste sowie die Lageparameter der Wasserstoffatome können angefordert werden (W. S. S.).

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur von **2a** wird in der Abbildung perspektivisch dargestellt. Das Molekül liegt auf einer kristallographischen C_2 -Achse, die durch den Phosphor und den C_6F_5 -Ring geht. Wie aus Tab. 4 zu entnehmen ist, wird eine annähernd trigonalbipyramidale Geometrie am Phosphor beobachtet. Die axialen P–N-Bindungen sind mit $178.2(3)$ pm um 13 pm länger als die äquatorialen P–N-Bindungen, die eine Länge von $165.2(2)$ pm aufweisen. Der axiale N–P–N'-Winkel beträgt $169.1(2)^\circ$, der äquatoriale N–P–N'-Winkel $125.9(2)^\circ$. Als Folge der kristallographischen C_2 -Symmetrie wird die Planarität des Äquators streng bewahrt. Wenn man den Grad der C_2 -Verzerrung in Richtung einer rechteckig-pyramidalen Geometrie durch die Summe der

Tab. 2. Lageparameter der Atome von **2a** und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **2a** in der Form: $\exp[-2\pi^2 U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{23} k l b^* c^* + 2U_{13} h l c^* a^* + 2U_{12} h k a^* b^*]$

	x/a	y/b	z/c	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P	0.0000	0.1680 (1)	0.2500	69 (1)	45 (1)	37 (1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
N(1)	0.0361 (1)	0.1557 (2)	0.1080 (2)	74 (2)	56 (1)	37 (1)	-9 (1)	7 (1)	1 (1)
C(2)	-0.0220 (2)	0.1131 (2)	0.0191 (3)	78 (2)	49 (2)	44 (2)	-4 (1)	-3 (2)	5 (1)
N(3)	-0.0579 (1)	0.1136 (2)	0.1180 (3)	66 (1)	55 (1)	44 (1)	-4 (1)	-2 (1)	-5 (1)
C(11)	0.0844 (2)	0.2077 (2)	0.0662 (3)	68 (2)	60 (2)	46 (2)	-7 (1)	13 (2)	14 (1)
C(12)	0.1328 (2)	0.2591 (2)	0.1701 (3)	74 (2)	82 (2)	51 (2)	-14 (2)	15 (2)	5 (2)
C(13)	0.1790 (2)	0.3154 (3)	0.1334 (4)	75 (2)	92 (3)	85 (3)	-13 (2)	32 (2)	-4 (2)
C(14)	0.1787 (2)	0.3196 (3)	-0.0085 (5)	83 (2)	123 (3)	99 (3)	4 (3)	41 (2)	3 (2)
C(15)	0.1326 (2)	0.2665 (3)	-0.1095 (5)	93 (3)	135 (4)	75 (3)	10 (3)	36 (2)	21 (3)
C(16)	0.0850 (2)	0.2108 (3)	-0.0760 (4)	77 (2)	92 (2)	53 (2)	-5 (2)	16 (2)	17 (2)
C(131)	0.2280 (2)	0.3703 (3)	0.2510 (5)	103 (3)	136 (4)	143 (5)	-30 (4)	52 (4)	-43 (3)
F(131)	0.2010 (2)	0.4214 (3)	0.3278 (5)	129 (3)	197 (4)	198 (4)	-144 (3)	86 (3)	-70 (3)
F(132)	0.2663 (2)	0.4275 (3)	0.2023 (5)	148 (3)	199 (4)	221 (5)	-54 (4)	84 (3)	-102 (3)
F(133)	0.2728 (2)	0.3094 (3)	0.3375 (5)	115 (3)	188 (4)	138 (3)	-35 (3)	-24 (3)	-21 (3)
O(2)	-0.0383 (1)	0.0851 (1)	-0.1038 (2)	103 (2)	73 (1)	43 (1)	-18 (1)	-3 (1)	1 (1)
C(3)	0.1178 (2)	0.0566 (2)	0.3935 (3)	78 (2)	73 (2)	65 (2)	-4 (2)	-7 (2)	19 (2)
C(4)	0.0000	0.2998 (3)	0.2500	69 (3)	48 (2)	44 (2)	0 (0)	20 (2)	0 (0)
C(5)	0.0347 (2)	0.3531 (2)	0.3703 (3)	80 (2)	54 (2)	57 (2)	-5 (1)	25 (2)	-7 (2)
C(6)	0.0358 (2)	0.4524 (2)	0.3704 (4)	98 (3)	57 (2)	90 (3)	-26 (2)	35 (2)	-14 (2)
C(7)	0.0000	0.5020 (3)	0.2500	115 (4)	45 (2)	127 (5)	0 (0)	56 (4)	0 (0)
F(5)	0.0698 (1)	0.3086 (1)	0.4920 (2)	117 (1)	76 (1)	52 (1)	-11 (1)	1 (1)	-16 (1)
F(6)	0.0708 (1)	0.5000 (2)	0.4890 (2)	151 (2)	80 (1)	128 (2)	-53 (1)	38 (2)	-31 (1)
F(7)	0.0000	0.5980 (2)	0.2500	198 (4)	42 (2)	215 (4)	0 (0)	56 (3)	0 (0)
F(134)	0.2266 (6)	0.3551 (9)	0.3818 (10)						
F(135)	0.2138 (6)	0.4645 (6)	0.2245 (13)						
F(136)	0.2861 (4)	0.3828 (8)	0.2372 (13)						

Tab. 3. Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome

	x/a	y/b	z/c	U
H(31)	1546 (18)	950 (29)	3981 (39)	130 (13)
H(32)	1272 (20)	154 (34)	4873 (44)	169 (16)
H(33)	1101 (17)	186 (29)	3111 (41)	135 (13)
H(12)	1311 (11)	2526 (17)	2631 (25)	58 (7)
H(14)	2186 (20)	3646 (28)	-197 (42)	158 (15)
H(15)	1282 (18)	2632 (26)	-2133 (42)	112 (14)
H(16)	515 (16)	1679 (22)	-1402 (34)	84 (10)

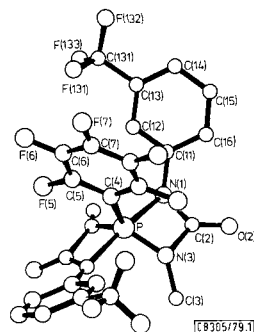


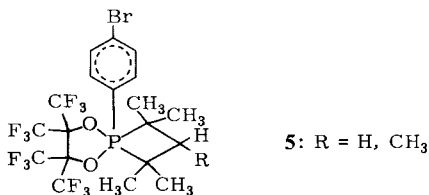
Abb.: Molekülstruktur von **2a**

Abweichungen der Flächen-Interplanarwinkel von denen einer idealisierten trigonalen Bipyramide berechnet [% Verzerrung = $\Sigma_i |\delta_i - \delta_i(\text{TBP})| / \Sigma_i |\delta_i(\text{RP}) - \delta_i(\text{TBP})|$]⁹, dann beträgt diese Verzerrung für **2a** 21 %, ähnlich wie für Derivat **1a**³).

Diese Beobachtung ist zunächst etwas überraschend. Eine ausgeprägte Verzerrung in Richtung einer rechteckig-pyramidalen Geometrie ist in Verbindungen des Typs PX_4Y (X elektronegativer als Y) mit zwei gespannten kleinen Ringen besonders wahrscheinlich^{10,11}). Tatsächlich haben die Röntgenstrukturanalysen an verschiedenen Brenzcatechyl-Derivaten $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{PY}$ C_{2v} -Verzerrungen bis zu 88 % (Y = OPh) belegt¹¹). Für die Strukturen **5** (R = H, CH_3), die einen gespannten Vierring enthalten, wird ebenfalls eine annähernd rechteckig-pyramidale Geometrie am Phosphor beobachtet¹²).

Tab. 4. Molekülgeometrie von **2a**. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)

N(1)-P	178.2(3)	N(3)-P	165.2(2)	N(1)-P-N(1)'	169.1(2)	N(3)-P-N(3)'	125.9(2)
C(4)-P	182.1(4)	C(2)-N(1)	139.1(3)	N(3)-P-N(1)	75.1(1)	C(4)-P-N(1)	95.5(1)
C(11)-N(1)	140.5(4)	N(3)-C(2)	139.7(5)	C(4)-P-N(3)	117.0(1)	C(2)-N(1)-P	91.1(2)
O(2)-C(2)	120.3(3)	C(12)-C(11)	138.7(4)	C(11)-N(1)-P	134.3(2)	C(11)-N(1)-C(2)	127.7(2)
C(16)-C(11)	139.2(5)	C(13)-C(12)	137.6(5)	N(3)-C(2)-N(1)	97.4(2)	O(2)-C(2)-N(1)	132.7(3)
C(14)-C(13)	138.3(6)	C(131)-C(13)	148.9(5)	O(2)-C(2)-N(3)	130.0(3)	C(2)-N(3)-P	96.5(2)
C(15)-C(14)	136.1(6)	C(16)-C(15)	138.0(7)	C(12)-C(11)-N(1)	118.9(3)	C(16)-C(11)-N(1)	122.5(3)
F(131)-C(131)	128.3(7)	F(132)-C(131)	131.9(7)	C(16)-C(11)-C(12)	118.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.2(3)
F(133)-C(131)	134.6(6)	F(134)-C(131)	130.1(12)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(3)	C(131)-C(13)-C(12)	117.6(4)
F(135)-C(131)	134.2(10)	F(136)-C(131)	128.4(12)	C(131)-C(13)-C(14)	122.3(4)	C(15)-C(14)-C(13)	118.7(12)
C(5)-C(4)	138.4(3)	C(6)-C(5)	137.2(4)	C(16)-C(15)-C(14)	122.4(4)	C(15)-C(16)-C(11)	119.1(3)
F(5)-C(5)	133.5(3)	C(7)-C(6)	136.5(4)	F(131)-C(131)-C(13)	113.7(4)	F(132)-C(131)-C(13)	112.5(4)
F(6)-C(6)	133.4(4)	F(7)-C(7)	132.7(5)	F(132)-C(131)-F(131)	108.2(4)	F(133)-C(131)-C(13)	119.2(4)
				F(133)-C(131)-F(132)	102.3(4)	F(133)-C(131)-F(131)	109.3(4)
				C(5)-C(4)-P	122.1(2)	C(6)-C(5)-C(4)	122.5(3)
				F(5)-C(5)-C(4)	120.4(3)	F(5)-C(5)-C(6)	117.1(3)
				C(5)-C(4)-C(5)	115.7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119.8(3)
				F(6)-C(6)-C(5)	119.9(3)	F(6)-C(6)-C(7)	120.3(3)
				C(6)-C(7)-C(6)	119.8(4)	F(7)-C(7)-C(6)	120.1(2)



Die Vierringe in **2a** sind planar (Abstände von der besten Ebene: P 0,8, N(1) – 1,0, C(2) 1,2, N(3) – 1,1 pm). Die Koordination am axialen Stickstoff N(1) unterscheidet sich von der am äquatorialen Stickstoff N(3). Bei N(1) beträgt die Summe der Bindungswinkel nur 353,1°, bei N(3) dagegen ist die Annäherung an eine trigonale Koordination wesentlich weiter fortgeschritten (Summe der Winkel = 359,1°). Ähnliche Koordinationen der N-Atome werden im Vierring von **1a** beobachtet (Summe der Winkel 352,3 bzw. 358,9°). Der axiale P – N-Abstand von 178,2(3) pm in **2a** ist um 8,5 pm kürzer als der entsprechende Abstand in **1a**. Bei den äquatorialen Bindungen ist der Unterschied wesentlich geringer [165,2(3) pm in **2a** bzw. 166,8(3) pm in **1a**]. Die größten Unterschiede bei den Winkeln sind bei N(1) – P – N(3) und P – N(3) – C(2) zu beobachten, nämlich 75,1(1) und 96,5(2) in **2a** bzw. 72,6(1) und 98,5(2) in **1a**.

Diese Flexibilität des Vierrings sowie die geringere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zu Sauerstoff (in den Brenzcatechyl-Derivaten) geben eine Erklärung für die relativ kleine beobachtete Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Geometrie in **2a**. Unerklärt dagegen bleibt die Verkürzung des axialen P – N-Abstandes in **2a** um 8,5 pm im Vergleich zu **1a**.

Die sonstigen Bindungslängen und -winkel liegen in normalen Bereichen. Der Benzolring C(11) – C(16) ist um 22,5° zu dem Vierring geneigt, der C₆F₅-Ring um 15,2° zu der äquatorialen Ebene am Phosphor.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Hoechst AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden nur absolut wasserfreie Lösungsmittel verwendet.

– NMR-Spektren: XL 100 Kernresonanzspektrometer der Firma Varian. Als interne bzw. externe Standards dienten CFCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und 85proz. H_3PO_4 , als Lösungsmittel Methylenchlorid.

– Massenspektren: Gerät CH7 der Firma Varian. Falls nicht ausdrücklich anders vermerkt, werden nur Bruchstücke angegeben, die den häufigsten Isotopen entsprechen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 157. Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten vermessen, Feststoffe als Nujol-Verreibung.

Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Darstellung von 1b und 1c: 0.05 mol des Harnstoffderivats werden in 150 ml CCl_4 vorgelegt und 0.05 mol des entsprechenden Dichlorphosphans in 50 ml CCl_4 langsam zuge tropft. Ohne merkliche Erwärmung entsteht eine blaßgelbe Lösung, aus der im Laufe von 1–2 d die Verbindungen **1b** bzw. **1c** als farblose feinkristalline Niederschläge ausfallen. Nach Filtrieren und Waschen mit CCl_4 sind die Substanzen rein.

1,3,5,7-Tetramethyl-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4 λ^5 ,8 λ^3 -diphosphaspiro[3.4]octan-2,6-dion (1b): Ausb. 6.9 g (71 %), Schmp. 127–128°C (Zers.). – IR: 3050ss, 2950s, 1740sst, 1660sst, 1460st, 1445st, 1365sst, 1338sst, 1308m, 1200ss, 1182s, 1109s, 970m, 915st, 773m, 756sst, 735s, 720s, 704 cm^{-1} m. – MS: m/e = 388 (M^+ , 11 %), 60 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$, 100 %). – $^1\text{H-NMR}$: CH_3 δ = 2.27, 2.37, 3.11, C_6H_5 7.47, 7.51. – $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 1.85, –69.01, $J_{\text{P-P}}$ = 156 Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ (388.4) Ber. C 55.67 H 5.71 N 14.42 P 15.95

Gef. C 55.1 H 5.6 N 14.2 P 15.2

1,7-Dimethyl-3,4,5,8-tetraphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4 λ^5 ,8 λ^3 -diphosphaspiro[3.4]octan-2,6-dion (1c): Ausb. 6.4 g (50 %), Schmp. 140–141°C (Zers.). – IR: 3100ss, 2980s, 1740sst, 1685sst, 1600m, 1503m, 1495m, 1465st, 1425m, 1380sst, 1331sst, 1300sst, 1265s, 1210s, 1190ss, 1118s, 1100ss, 1082s, 1040m, 1007s, 969st, 930s, 830s, 807s, 770sst, 748sst, 722st, 697 cm^{-1} sst. – MS: m/e : = 512 (M^+ , 1 %), 122 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}$, 100 %), 132 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCNCH}_3$, 100 %). – $^1\text{H-NMR}$: CH_3 δ = 2.48, 2.58, C_6H_5 7.0–7.8, $J_{\text{H-P}}$ = 3.8 und 6.0 Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 6.29, –64.32, $J_{\text{P-P}}$ = 190 Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ (512.5) Ber. C 65.62 H 5.11 N 10.93 P 12.09

Gef. C 65.4 H 5.2 N 10.9 P 11.9

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 2a–c: a) 0.01 mol **1a–c** werden in 50 ml CCl_4 suspendiert und unter kräftigem Rühren solange Cl_2 eingeleitet, bis die Lösung die Farbe des Cl_2 behält. Unter Erwärmung entsteht eine fast klare Lösung, die sofort filtriert wird. Die Produkte fallen nach einigen min kristallin aus.

b) 0.01 mol **1a–c** werden mit 0.01 mol PCl_5 in CCl_4 kurz erhitzt, bis sich die gesamte Substanz klar gelöst hat. Beim Abkühlen oder Einengen fallen die Produkte kristallin aus.

1,5-Dimethyl-4-pentafluorphenyl-3,7-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,5,7-tetraaza-4 λ^5 -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2a): Ausb. 5.0 g (80 %), Schmp. 178°C. – IR: 2900s, 1804sst, 1780sst, 1658s, 1622s, 1600s, 1535m, 1504st, 1496sst, 1465st, 1436s, 1398s, 1380m, 1353sst, 1335sst, 1313st, 1215s, 1191s, 1179sst, 1136sst, 1116sst, 1082st, 994sst, 984st, 892s, 854m, 816st, 802s, 765m, 728m, 717m, 693ss, 670 cm^{-1} m. – MS: m/e = 630 (M^+ , 7 %), 200 ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCNCH}_3$, 100 %). – $^1\text{H-NMR}$: CH_3 δ = 3.05, C_6H_4 7.1–7.6, $J_{\text{H-P}}$ = 17 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: C_6F_5 δ = 138.6, 157.3 144.8, CF_3 63.45. – $^{31}\text{P-NMR}$: δ = –79.9.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (630.4) Ber. C 45.71 H 2.22 F 33.17 N 8.89 P 4.92

Gef. C 45.8 H 2.3 F 33.5 N 8.8 P 4.8

1,3,5,7-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5,7-tetraaza-4 λ^5 -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2b): Ausb. 2.1 g (75 %), Schmp. 156–157°C (Zers.). – IR: 3100ss, 2910s, 1764sst, 1748sst, 1463st,

1445st, 1380m, 1350sst, 1313m, 1209s, 1121m, 924sst, 794s, 775st, 756m, 722s, 700 cm⁻¹ st. – MS: *m/e* = 280 (M⁺, 23%), 60 (CH₃NP, 100%). – ¹H-NMR: CH₃ δ = 2.95, 2.97, C₆H₅ 7.86. – ³¹P-NMR: δ = -67.77.

C₁₂H₁₇N₄O₂P (280.3) Ber. C 51.42 H 6.11 N 19.99 P 11.05
Gef. C 50.6 H 6.2 N 19.5 P 10.6

1,5-Dimethyl-3,4,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2c): Ausb. 2.8 g (69%), Schmp. 181–182°C (Zers.). – IR: 3040ss, 2900s, 1765sst, 1756sst, 1598m, 1493st, 1425s, 1376st, 1348sst, 1330sst, 1300st, 1200s, 1122s, 1084s, 972sst, 900s, 820m, 760sst, 730s, 712st, 693 cm⁻¹ st. – MS: *m/e* = 404 (M⁺, 6%), 132 (C₆H₅NCNCH₃, 100%). – ¹H-NMR: CH₃ δ = 3.26, 3.28, NC₆H₅ 7.34, PC₆H₅ 7.84. – ³¹P-NMR: δ = -68.52.

C₂₂H₂₁N₄O₂P (404.4) Ber. C 65.34 H 5.23 N 13.85 P 7.65
Gef. C 64.9 H 5.3 N 13.7 P 7.7

1-Methyl-2-pentafluorethyl-3-[3-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,2λ³-diazaphosphetidin-4-on (3): Zu 18.1 g (0.05 mol) [Si(CH₃)₃](3-CF₃C₆H₄)NC(O)N(CH₃)[Si(CH₃)₃] in 100 ml CCl₄ werden langsam 11.05 g (0.05 mol) C₂F₅PCl₂ in 30 ml CCl₄ getropft. Nach 2d Rühren wird destilliert. Ausb. 13 g (72%), Sdp. 106–107°C/12 Torr. – IR: 3090ss, 2910s, 1790sst, 1622s, 1600s, 1502m, 1465st, 1380s, 1340st, 1330sst, 1300sst, 1222sst, 1190m, 1181m, 1149sst, 1111st, 1080m, 936m, 750m, 706 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 366 (M⁺, 11%), 190 (CF₃C₆H₄NP, 100%). – ¹H-NMR: CH₃ δ = 3.18, C₆H₄ 7.4–7.8, J_{H-P} = 8 Hz. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = 81.1, CF₂ 126.3, 126.9, CF₃C₆H₄ 63.4, J_{F-P} = 9 Hz, 69 und 74 Hz. – ³¹P-NMR: δ = 84.6, J_{P-F} = 69 Hz und 74 Hz.

C₁₁H₇F₈N₂OP (366.1) Ber. C 36.07 H 1.91 F 41.53 N 7.65 P 8.47
Gef. C 36.2 H 2.1 F 41.8 N 7.8 P 8.3

2,6-Dimethyl-4,8-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-9-oxa-2,4,6,8-tetraaza-1λ³,5λ³-diphosphabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion (4): Zu 21.7 g (0.06 mol) [Si(CH₃)₃](3-CF₃C₆H₄)NC(O)N(CH₃)-[Si(CH₃)₃] in 150 ml CCl₄ werden langsam 5.5 g (0.04 mol) PCl₃ in 50 ml CCl₄ getropft. Unter Erwärmen entsteht eine klare, blaßgelbe Lösung. Im Laufe mehrerer Tage fällt 4 feinkristallin aus. Nach Abfiltrieren und Waschen mit CCl₄ ist die Substanz rein. Ausb. 4.2 g (41%), Schmp. 223°C (Zers.). – IR: 3100ss, 2900ss, 1708sst, 1698sst, 1500s, 1456m, 1428s, 1365s, 1340sst, 1322s, 1300s, 1248sst, 1230m, 1195s, 1178st, 1140sst, 1105s, 1083st, 1028sst, 993sst, 960sst, 925s, 895ss, 880s, 815m, 805m, 776s, 760m, 753m, 710m, 693s, 688 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 510 (M⁺, 100%). – ¹H-NMR: CH₃ δ = 3.17, 3.24, C₆H₄ 7.4–7.6. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = 63.1. – ³¹P-NMR: δ = 17.8.

C₁₈H₁₄F₆N₄O₃P₂ (510.3) Ber. C 42.35 H 2.75 F 22.35 N 10.98 P 12.16
Gef. C 41.7 H 2.7 F 21.8 N 10.9 P 11.8

Literatur

- 1) H. W. Roesky und K. Ambrosius, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 759 (1978).
- 2) M. Fild, O. Glemser und I. Hollenberg, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 920 (1966).
- 3) H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112**, 1365 (1979).
- 4) J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4400 (1964).
- 5) L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, S. 132, Methuen, London 1968.
- 6) H. J. Emeléus und J. D. Smith, J. Chem. Soc. **1959**, 375; Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, S. 72, Springer, Berlin–Heidelberg–New York 1975.
- 7) D. T. Croner und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 8) D. T. Croner und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).
- 9) E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1748 (1974).
- 10) W. S. Sheldrick, Top. Curr. Chem. **73**, 1 (1978).
- 11) R. R. Holmes und J. A. Deiters, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3318 (1977).
- 12) J. A. Howard, D. R. Russell und S. Trippett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 856.