

Synthese und Struktur von pentakoordinierten spirocyclischen Derivaten des Phosphors und Arsens

Herbert W. Roesky*^a, Habib Djarrah^a, Djammerschid Amirzadeh-Asl^a und William S. Sheldrick^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen^a,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen, und

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^b
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stockheim

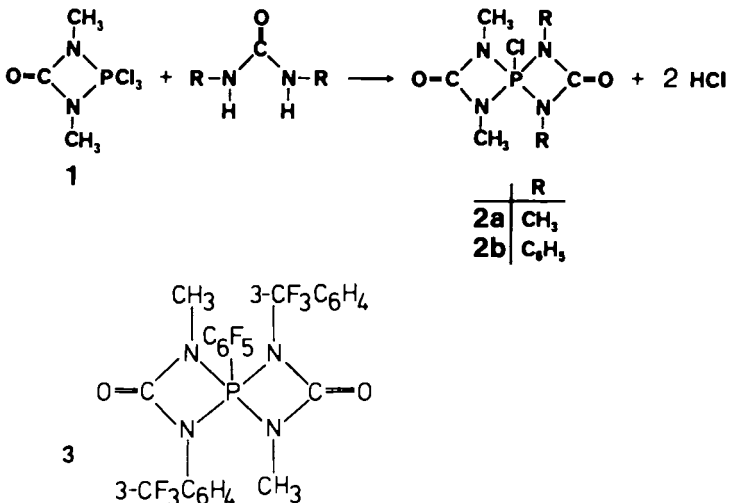
Eingegangen am 6. November 1980

Synthesis and Structure of Pentacoordinated Spirocyclic Derivatives of Phosphorus and Arsenic

Phosphorus (**2a, b**) and arsenic (**4**) containing spirocyclic compounds have been synthesised from substituted ureas and halides of phosphorus and arsenic. On the basis of an X-ray analysis of **2b** it is demonstrated that $\lambda^5\text{P}$ compounds and not phosphonium salts were obtained.

Vor einiger Zeit zeigten wir, daß die Darstellung von Verbindungen, die eine $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung enthalten, dann gelingt, wenn die Phosphoratome zu einem cyclischen bzw. bicyclischen System gehören^{1,2}. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten *Richman* et al.³ mit der $\lambda^5\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung; dabei wurden die Phosphoratome in azaanaloge Kronenether eingebaut.

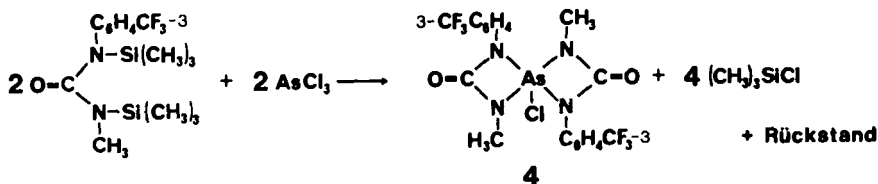
Um die Chemie dieser Verbindungen auf eine breitere Basis zu stellen, haben wir nach neuen Synthesemöglichkeiten gesucht. Wir waren daran interessiert, spirocyclische Phosphorverbindungen herzustellen, die ein reaktives Halogenatom am Phosphor gebunden enthalten. Als Ausgangsverbindung diente **1**, eine von *Ulrich* et al.⁴ beschriebene Verbindung.



1 reagiert mit *N,N'*-Dimethyl- und *N,N'*-Diphenylharnstoff zu **2a** und **b**. **2a** entsteht auch bei der Chlorierung von $[\text{CH}_3\text{NC}(\text{O})\text{NCH}_2\text{P}]_2$ mit SO_2Cl_2 , wie wir kürzlich zeigten⁵⁾.

Bei Verbindungen des Typs **2** ergibt sich die grundsätzliche Frage, ob das Chloratom kovalent am Phosphor gebunden ist oder eine Ladungstrennung vorliegt, so daß ein Phosphonium-Salz entsteht. Letztere sind für die Knüpfung von P–P-Bindungen nicht geeignet. Einen ersten Hinweis für ein pentakoordiniertes Phosphoratom erhält man aus dem ³¹P-NMR-Spektrum. Die Hochfeldverschiebungen von $\delta = -56.6$ für **2a** und -62.4 für **2b** liegen im Bereich des pentakoordinierten Phosphors⁶⁾. Auch in den Massenspektren werden die Molekül-Ionen und keine Fragment-Ionen, die man Phosphonium-Kationen zuordnen kann, beobachtet. Um die Bindungsverhältnisse genauer aufzuklären, wurde von **2b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Überraschend verläuft die Reaktion von $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ mit AsCl_3 . Wir wollten zunächst einen viergliedrigen arsenhaltigen Ring herstellen, um dann durch Umsetzen mit elementarem Chlor zu der λ^5 -As-Verbindung zu gelangen, die in ihrem Aufbau **1** entsprechen sollte. Es stellte sich jedoch heraus, daß durch eine Disproportionierung direkt in geringer Ausbeute **4** entsteht.



Aufgrund von ¹⁹F- und ¹H-NMR-Untersuchungen liegt nur ein Isomeres in Lösung vor, so daß wir mit großer Wahrscheinlichkeit einen Aufbau entsprechend **4** annehmen können. Offensichtlich stabilisieren, wie in den P-Verbindungen, die Substituenten an den N-Atomen die höhere Koordinationszahl am Arsen^{1,2)}.

Röntgenstrukturanalyse von **2b**

2b, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P}$, kristallisiert monoklin $P2_1/n$ mit $a = 1544.3(6)$, $b = 897.7(3)$, $c = 1259.3(5)$ pm, $\beta = 102.10(3)^\circ$, $Z = 4$, $D_c = 1.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer (Typ P2) in Θ – 2Θ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 28.1 \text{ cm}^{-1}$) angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1733 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\Theta \leq 135^\circ$) mit $F^2 \geq 1.5\sigma(F^2)$. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R = 0.055$, $R_w = 0.051$ verfeinert. Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002F_o^2)^{-1}$ gegeben. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und zusammen mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit SHELX (G. M. Sheldrick) sowie mit eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind aus Tab. 1 zu entnehmen, die U_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren aus Tab. 2. Tab. 3 gibt die Bindungsabstände und -winkel wieder. Die Lageparameter der Wasserstoffatome sowie eine Strukturfaktorliste sind auf Wunsch bei den Autoren (W. S. S.) abrufbar.

Die Molekülstruktur von **2b** wird in einer ORTEP-Zeichnung (Abb. 1) dargestellt. Es wird eine annähernd trigonal-bipyramidale Geometrie am Phosphor beobachtet. Berechnet man den Grad der C_2 -Verzerrung in Richtung einer rechteckig-pyramidalen Geometrie durch die Summe der

Abweichungen der Flächen-Interplanarwinkel von denen einer idealisierten trigonalen Bipyramide [% Verzerrung = $\frac{1}{3} \sum_i \{1 - |\delta_i(\text{SP}) - \delta_i| / |\delta_i(\text{SP}) - \delta_i(\text{TBP})|\} \times 100$], dann beträgt diese Verzerrung für **2b** 24%. Eine ähnliche Verzerrung von 21% wurde für das analoge Derivat **3** berechnet²⁾.

Tab. 1. Lageparameter der Atome in **2b**

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
P	-0.0145(1)	1.0014(1)	0.2642(1)	C(15)	-0.2790(3)	0.0275(6)	0.4626(4)
Cl	0.0500(1)	0.1121(1)	0.4027(1)	C(16)	-0.2330(3)	0.0300(5)	0.4002(3)
N(1)	-0.1150(2)	1.0006(3)	0.3075(2)	O(1)	-0.1577(2)	1.2300(5)	0.3000(2)
C(1)	-0.1130(3)	1.1500(3)	0.3224(3)	C(01)	0.0067(3)	1.3101(4)	0.2700(3)
N(0)	-0.0302(2)	1.1704(3)	0.2781(2)	C(02)	0.0197(3)	1.3000(5)	0.3001(3)
N(2)	0.0747(2)	1.0193(4)	0.1997(2)	C(03)	0.0031(3)	1.5200(5)	0.3502(4)
C(2)	0.0391(3)	0.0101(3)	0.1223(3)	C(04)	0.0760(3)	1.5770(5)	0.2577(3)
N(5)	-0.0010(2)	0.0906(3)	0.1502(2)	C(05)	0.0000(3)	1.0035(6)	0.1033(4)
C(11)	-0.1045(3)	0.0933(3)	0.3517(3)	C(06)	0.0195(3)	1.3002(5)	0.1710(3)
C(12)	-0.1046(3)	0.1400(3)	0.3060(3)	C(2)	0.1097(2)	1.0567(4)	0.2311(4)
C(13)	-0.1925(3)	0.0307(3)	0.3072(3)	O(2)	0.0050(2)	0.0620(3)	0.0076(2)
C(14)	-0.2544(4)	0.0794(4)	0.0350(4)	C(5)	0.1172(3)	1.1065(5)	-0.0095(3)

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P	40(1)	45(1)	30(1)	-3(0)	15(0)	1(1)
Cl	61(1)	67(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
N(1)	45(2)	50(2)	45(2)	1(2)	21(2)	0(2)
C(1)	53(3)	52(3)	41(2)	6(2)	12(2)	5(2)
N(0)	51(2)	41(2)	53(2)	-5(2)	23(2)	-6(2)
N(2)	41(2)	56(2)	45(2)	-8(2)	14(2)	-2(2)
C(2)	52(3)	49(3)	30(2)	8(2)	11(2)	7(2)
N(5)	45(2)	49(2)	37(2)	-6(2)	17(2)	-3(2)
C(11)	49(3)	52(3)	31(2)	-2(2)	11(2)	-1(2)
C(12)	50(3)	53(3)	47(2)	4(2)	25(2)	-3(2)
C(13)	62(3)	60(3)	40(3)	5(2)	19(3)	-5(3)
C(14)	79(4)	71(4)	59(3)	-1(3)	22(3)	-24(3)
C(15)	55(3)	48(3)	78(3)	-15(3)	30(3)	-15(3)
C(16)	50(3)	50(3)	41(3)	-11(2)	29(3)	-6(3)
O(1)	60(2)	53(2)	59(2)	-6(1)	26(2)	10(2)
C(01)	49(3)	46(2)	49(2)	2(2)	17(2)	1(2)
C(02)	62(4)	52(3)	40(2)	-5(2)	10(2)	-7(3)
C(03)	67(4)	50(3)	66(3)	-7(2)	0(3)	-10(3)
C(04)	55(3)	49(3)	102(4)	6(3)	19(3)	1(3)
C(05)	62(4)	60(3)	66(3)	12(3)	31(3)	-2(3)
C(06)	66(3)	50(3)	50(3)	2(2)	21(2)	-11(3)
C(2)	50(3)	41(4)	71(4)	-13(3)	22(3)	-9(3)
O(2)	75(2)	69(2)	47(2)	-7(1)	32(2)	0(2)
C(5)	64(3)	65(3)	45(2)	-8(2)	12(2)	-14(3)

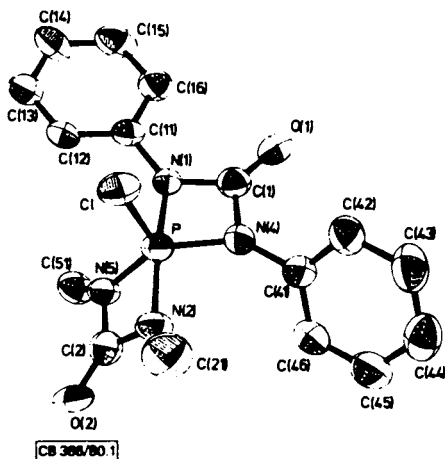


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **2b**

Tab. 3. Molekülgeometrie von **2b**

(a) Bindungslängen (pm)					
CL	=P	203,7(1)	N(1)	=P	175,0(4)
C(11)	=P	220,3(5)	N(4)	=P	165,0(3)
N(2)	=P	174,7(4)	C(2)	=P	224,9(5)
N(5)	=P	194,5(3)	C(11)	=N(1)	138,0(5)
C(11)	=N(1)	181,0(3)	N(4)	=C(1)	181,0(4)
O(1)	=C(1)	119,4(5)	C(41)	=N(4)	142,2(5)
C(2)	=N(2)	136,1(5)	C(21)	=N(2)	144,0(6)
N(5)	=C(2)	181,2(6)	O(2)	=C(2)	121,1(5)
C(12)	=C(11)	137,1(4)	C(14)	=C(11)	138,0(7)
C(13)	=C(12)	137,2(7)	C(14)	=C(13)	135,0(6)
C(15)	=C(14)	137,2(6)	C(16)	=C(15)	138,0(7)
C(42)	=C(41)	137,0(5)	C(46)	=C(41)	137,2(6)
C(43)	=C(42)	137,4(7)	C(44)	=C(43)	136,2(6)
C(45)	=C(44)	138,9(7)	C(46)	=C(45)	136,5(7)

(b) Bindungswinkel (°)							
N(1)	=P	=CL	95,9(1)	C(1)	=P	=CL	100,6(1)
C(11)	=P	=N(1)	37,1(2)	N(4)	=P	=CL	112,9(1)
N(4)	=P	=N(1)	75,0(2)	N(4)	=P	=C(1)	36,1(2)
N(2)	=P	=CL	94,0(1)	N(2)	=P	=N(1)	109,2(1)
N(2)	=P	=C(1)	136,0(2)	N(2)	=P	=N(4)	100,0(2)
C(2)	=P	=CL	100,5(1)	C(2)	=P	=N(1)	138,0(2)
C(2)	=P	=C(1)	106,0(1)	C(2)	=P	=N(4)	131,1(2)
C(2)	=P	=N(2)	37,2(1)	N(4)	=P	=CL	117,3(1)
N(5)	=P	=N(1)	99,7(2)	N(5)	=P	=C(1)	123,5(2)
N(5)	=P	=N(4)	129,0(2)	N(5)	=P	=N(2)	76,0(2)
N(5)	=P	=C(2)	36,0(2)	C(11)	=N(1)	=P	92,6(3)
C(11)	=N(1)	=P	135,2(2)	C(11)	=N(1)	=C(1)	126,4(2)
N(1)	=C(1)	=P	59,3(2)	N(4)	=C(1)	=P	46,3(2)
N(4)	=C(1)	=N(1)	96,2(3)	O(1)	=C(1)	=P	172,6(3)
O(1)	=C(1)	=N(1)	134,3(3)	O(1)	=C(1)	=N(4)	129,0(4)
C(1)	=N(4)	=P	95,6(3)	C(41)	=N(4)	=P	134,7(3)
C(41)	=N(4)	=C(1)	126,0(3)	C(2)	=N(2)	=P	91,0(3)
C(21)	=N(2)	=P	136,2(3)	C(21)	=N(2)	=C(2)	125,0(4)
N(2)	=C(2)	=P	50,9(2)	N(5)	=C(2)	=P	67,6(2)
N(5)	=C(2)	=N(2)	98,5(3)	O(2)	=C(2)	=P	174,7(3)
O(2)	=C(2)	=N(2)	133,1(4)	O(2)	=C(2)	=N(5)	120,0(4)
C(2)	=N(5)	=P	93,5(2)	C(12)	=C(11)	=N(1)	119,9(4)
C(16)	=C(11)	=N(1)	120,0(4)	C(16)	=C(11)	=C(12)	126,1(4)
C(13)	=C(12)	=C(11)	120,0(4)	C(14)	=C(13)	=C(12)	126,2(4)
C(15)	=C(14)	=C(13)	119,6(5)	C(16)	=C(15)	=C(14)	121,0(5)
C(15)	=C(16)	=C(11)	117,5(4)	C(42)	=C(41)	=N(4)	119,9(4)
C(46)	=C(41)	=N(4)	119,9(5)	C(46)	=C(41)	=C(42)	126,2(4)
C(43)	=C(42)	=C(41)	120,1(4)	C(44)	=C(43)	=C(42)	120,5(4)
C(45)	=C(44)	=C(43)	118,9(5)	C(46)	=C(45)	=C(44)	120,0(5)
C(45)	=C(46)	=C(41)	119,4(4)				

Wie wegen der größeren Elektronegativität des Chlors zu erwarten war, sind die P–N_{ax}-Bindungen in **2b** signifikant kürzer (um durchschnittlich 3,8 pm) als in **3**. Dagegen ist der durchschnittliche P–N_{eq}-Abstand in **2b** 1,0 pm länger als in **3**. Die Vierringe in **2b** zeigen leichte Abweichungen von der Planarität. Die Abstände von den rechnerisch ermittelten Ausgleichsebenen sind: Ring 1, P 3,2, N(1) – 3,9, C(1) 4,7, N(4) – 4,0 pm; Ring 2, P – 1,4, N(2) 1,7, C(2) – 2,0, N(5) 1,7 pm. Wie bei **3** zu beobachten, unterscheiden sich die axialen Stickstoffatome N(1) und N(2) von den äquatorialen Stickstoffatomen N(4) und N(5). Bei N(1) und N(2) beträgt die Summe der Bindungswinkel nur 356,2 bzw. 353,8°, bei N(4) und N(5) dagegen ist die Annäherung an eine trigonale Koordination weiter fortgeschritten (Summe der Winkel = 359,1 bzw. 358,9°).

Die sonstigen Bindungslängen und -winkel liegen in normalen Bereichen. Der Benzolring C(11)–C(16) ist um 10,8° zum ersten Vierring geneigt, der Benzolring C(41)–C(46) um 62,8°.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Hoechst AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Diese Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren scharf getrocknet. – ³¹P-, ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer Varian XL 100.

4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2a): Zu 12,69 g (56 mmol) **1**⁴) in 100 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 5,0 g (56 mmol) (CH₃NH)₂CO in 100 ml CH₂Cl₂ getropft. Es entwickelt sich HCl. Zur Vervollständigung der Reaktion wird mehre-

re d bei Raumtemp. gerührt oder 2 d gekocht. Das entstandene Hydrochlorid wird durch Filtrieren entfernt. 2a erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels. Aus Acetonitril große, farblose Kristalle, Ausb. 4.46 g (33%), Schmp. 115–117°C. – IR (Nujol): 1835 s, 1770 sst, 1715 s, 1535 s, 1430 st, 1410 st, 1340 sst, 1305 st, 1260 s, 1250 ss, 1210 st, 1130 s, 1110 ss, 1015 s, 980 s, 930 sst, 920 ss, 890 ss, 795 sst, 770 sst, 750 ss, 715 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR (Acetonitril): δ = 2.72 (NCH₃), J_{H-P} = 17 Hz. – ³¹P-NMR (Acetonitril): δ = –56.6. – MS: m/e = 238 (22%, M), 60 (100%, PNCH₃).

C₆H₁₂ClN₄O₂P (238.6) Ber. C 30.2 H 5.06 Cl 14.88 N 23.48 P 12.98
Gef. C 29.5 H 5.1 Cl 15.4 N 23.5 P 13.6

4-Chlor-1,3-dimethyl-5,7-diphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2b): Zu 10.54 g (47 mmol) 1⁴) in 80 ml CH₂Cl₂ wird eine Suspension von 10 g (47 mmol) (C₆H₅NH)₂CO in 150 ml CH₂Cl₂ getropft (starke HCl-Entwicklung). Nach Beendigung der Zugabe wird 2 d gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und aus Acetonitril umkristallisiert. Große, farblose Kristalle, Ausb. 3.41 g (20%), Schmp. 140–142°C. – IR (Nujol): 3010 s, 1780 sst, 1745 ss, 1610 m, 1505 st, 1475 ss, 1440 s, 1435 ss, 1365 sst, 1325 m, 1220 s, 1200 ss, 1170 ss, 1160 m, 1100 m, 1095 ss, 1040 st, 1035 ss, 980 ss, 935 st, 915 ss, 860 ss, 850 ss, 805 s, 790 m, 775 st, 765 sst, 735 m, 710 m, 680 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.02 (NCH₃), 7.55–7.86 (NC₆H₅), J_{H-P} = 17 Hz. – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = –62.4. – MS: m/e = 362 (10%, M), 193 [100%, C(O)N₂PClN₂CH₃C(O)].

C₁₆H₁₆ClN₄O₂P (362.75) Ber. C 52.96 H 4.44 Cl 9.79 N 15.44 P 8.54
Gef. C 53.4 H 4.4 Cl 9.6 N 15.4 P 8.4

4-Chlor-1,5-dimethyl-3,7-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-arsaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (4): Zu 7.2 g (20 mmol) [Si(CH₃)₃](3-CF₃C₆H₄)NC(O)N(CH₃)[Si(CH₃)₃] in 80 ml CH₂Cl₂ werden langsam 3.6 g (20 mmol) AsCl₃ in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 2 d Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es bleibt ein weißer Feststoff zurück, der mit 50 ml n-Hexan gewaschen wird. Nach Filtrieren und Kühlen des Filtrates auf –20°C fällt ein weißes Pulver aus, das aus CH₂Cl₂ umkristallisiert wird. Ausb. 2.2 g (60%), Schmp. 144–146°C. – IR (Nujol): 3005 s, 1700 m, 1635 st, 1505 ss, 1490 s, 1465 ss, 1435 s, 1380 sst, 1320 s, 1300 s, 1265 s, 1240 s, 1190 ss, 1170 ss, 1150 ss, 1130 sst, 1100 s, 1075 m, 1065 ss, 1025 s, 1010 ss, 960 m, 930 s, 910 m, 890 s, 850 ss, 810 st, 760 s, 750 st, 700 st, 660 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.8 (SiNCH₃), 8.03 (m; NC₆H₄CF₃). – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = 62.9 (s).

C₁₈H₁₄AsClF₆N₄O₂ (542.7) Ber. C 39.8 H 2.6 As 13.8 Cl 6.5
Gef. C 38.4 H 2.6 As 13.6 Cl 7.0

- 1) H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112**, 1365 (1979).
- 2) H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **113**, 1847 (1980).
- 3) J. E. Richman, R. O. Day und R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3955 (1980).
- 4) H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **76**, 647 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 585 (1964).
- 5) H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick, A. H. Cowley und S. K. Mehrotra, Inorg. Chem., im Druck.
- 6) J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, S. 83, Harper u. Row Publishers, London 1976.

[366/80]