

Über Reaktionen an Heterocyclen, die eine P – P-Bindung enthalten

William S. Sheldrick^b, Siegfried Pohl^c, Hamid Zamankhan^a,
Manfred Banek^a, Djammschid Amirzadeh-Asl^a und Herbert W. Roesky^{*a}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen^a,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen,

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

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld^c,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 24. Oktober 1980

Die Pyrolyse der Spiroverbindung **1a** mit einer $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung ergibt unter Carbodiimid-Abspaltung 1,4-Dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,2,3-diazadiphospholidin-5-on-2-oxid (**4**). Der molekulare Aufbau wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die bicyclischen Verbindungen **2a** und **3a** reagieren mit Schwefel zum *P*-Oxid-*P'*-sulfid **5** bzw. *P,P'*-Disulfid **7** ohne Spaltung der P – P-Bindung. Im Gegensatz dazu wird mit KMnO_4 in **3a** die P – P-Bindung unter Bildung des Oxabicyclo-*P,P'*-dioxids **6** geöffnet, dessen Molekülstruktur ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.

Reactions of Heterocycles Containing a P – P Bond

The pyrolysis of the spiro compound **1a** with a $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ bond leads to elimination of carbodiimide and formation of 1,4-dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,2,3-diazadiphospholidin-5-one 2-oxide (**4**). The molecular structure of **4** was established by X-ray analysis. The bicyclic compounds **2a** and **3a** react with sulfur to yield the *P*-oxide *P'*-sulfide **5** and the *P,P'*-disulfide **7**, respectively, without cleavage of the P – P bond. In contrast, **3a** and KMnO_4 react with opening of the P – P bond to give the oxabicyclo *P,P'*-dioxide **6**, the molecular structure of which was investigated by means of an X-ray analysis.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß Reaktionen von Phosphanen mit disilylierten Harnstoffen Bicyclen ergeben, die eine P – P-Bindung enthalten. In Abhängigkeit von den Substituenten an den Phosphor- und Stickstoffatomen konnten wir die Verbindungstypen **1** – **3** isolieren^{1–3}). Der wesentliche Unterschied zwischen **1**, **2** und **3** besteht darin, daß die Phosphoratome unterschiedlich koordiniert sind. So findet man in **1** die Koordinationszahlen 3 und 5, in **2** 3 und 4 und in **3** 3 und 3.

Für uns war von Interesse, das reaktive Verhalten dieser Verbindungen zu untersuchen. Dazu haben wir **1a** pyrolysiert und erhielten unter Carbodiimid-Abspaltung¹⁾ **4**. Den Mechanismus für die Bildung von **4** kann man leicht aus den Strukturdaten¹⁾ von **1a** ableiten. Beim Erwärmen erfolgt zunächst die Spaltung der längeren axialen P – N-Bindung im Vierring. Eine schnelle Rotation um die C – N-Bindung führt zum nichtisolisierbaren Zwischenprodukt **1b** mit einer P – O-Bindung.

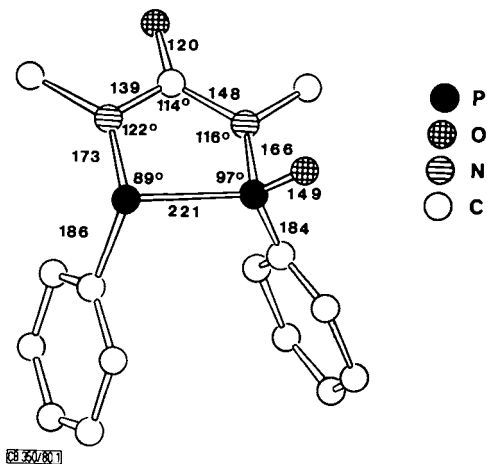
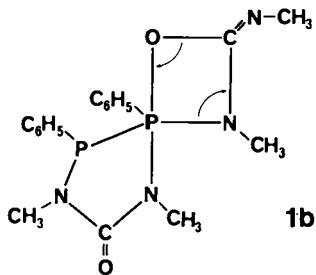
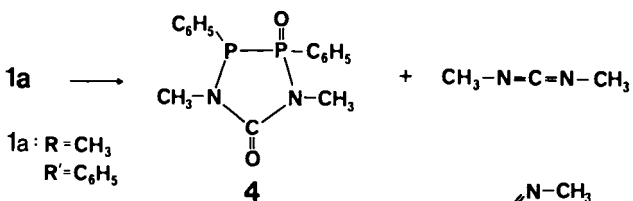
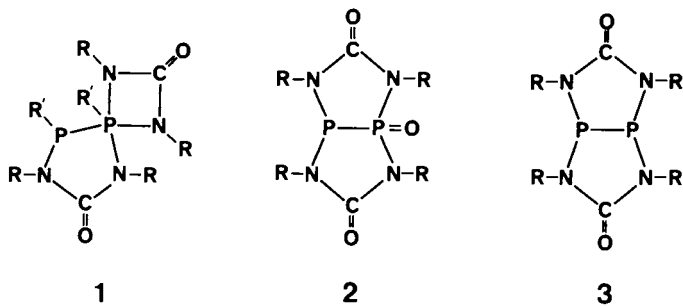
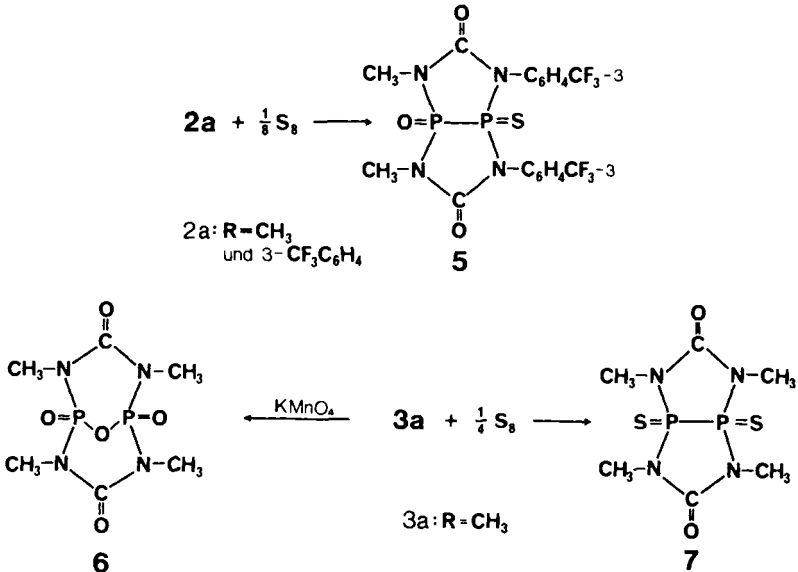


Abb. 1. Eines der beiden Moleküle von 4 in der asymmetrischen Einheit im Kristall. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus beiden Molekülen (pm bzw. °)

Eine Elektronenverschiebung in Richtung der eingezeichneten Pfeile ergibt dann **4** und Carbodiimid. Der Aufbau von **4** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse erhärtet werden. Die Qualität der Kristalle war allerdings nicht ausreichend für eine Verfeinerung der Struktur. Man findet zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Abb. 1 zeigt die Konformation eines dieser beiden Moleküle.

Die Daten in Abb. 1 sind Mittelwerte aus beiden Molekülen. Die Konformation des zweiten Moleküls ist ähnlich. Als wesentliches Detail kann man entnehmen, daß das freie Elektronenpaar des Phosphors mit der Koordinationszahl 3 und das Sauerstoffatom des Phosphors mit der Koordinationszahl 4 sich ungefähr gegenüberliegen.

2a²⁾ reagiert mit elementarem Schwefel beim Erwärmen zu **5**. Auch mit überschüssigem Schwefel wird die P-P-Bindung nicht gespalten. Im Gegensatz dazu reagiert **3a**³⁾ mit KMnO_4 als Oxidationsmittel in Aceton unter Öffnung der P-P-Bindung zu **6**. Die Reaktion von **3a** mit elementarem Schwefel führt zu **7**, das weitgehend hydrolysestabil ist und an der Luft ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann.



Röntgenstrukturanalyse von **6**

6 kristallisiert orthorhombisch, $Pnma$, mit den Gitterkonstanten $a = 983.9(1)$, $b = 1355.7(2)$, $c = 843.8(1)$ pm, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$. Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer (Typ $P2_1$) in Θ - 2Θ -Betrieb ($3.5 \leq 2\Theta \leq 135^\circ$) mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) gemessen. 713 unabhängige Reflexe mit $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$ wurden für die Strukturanalyse verwendet. Eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 35.6 \text{ cm}^{-1}$) wurde angebracht; hierbei waren die Kristalldimensionen $0.32 \times 0.05 \times 0.04 \text{ mm}^3$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R_w = 0.051$, $R = 0.054$, verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter der Bedingung $d(\text{C-H}) = 108 \pm 2$ pm zusammen mit zwei gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren

ren. Kristallographische Berechnungen wurden mit SHELX (*G. M. Sheldrick*) sowie mit eigenen Programmen (W.S.S.) durchgeführt. Eine Strukturfaktorliste kann angefordert werden (W.S.S.).

Tab. 1. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome und der Wasserstoffatome von **6** mit isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	
P(1)	0,4942(2)	0,2500(0)	-0,1166(2)	
P(2)	0,5900(2)	0,2500(0)	0,1001(2)	
O(1)	0,6205(4)	0,2500(0)	0,0031(5)	
O(11)	0,5281(5)	0,2500(0)	-0,2043(5)	
O(21)	0,7077(5)	0,2500(0)	0,2917(6)	
N(4)	0,4954(4)	0,3504(3)	0,2058(4)	
N(2)	0,4137(4)	0,3499(3)	-0,3589(4)	
C(2)	0,3196(7)	0,3975(5)	-0,1762(7)	
C(3)	0,4153(5)	0,3933(4)	0,3091(5)	
O(3)	0,3512(4)	0,4671(3)	0,1175(5)	
C(4)	0,4797(6)	0,3900(6)	0,3657(7)	

	x/a	y/b	z/c	U
H(21)	0,3466(70)	0,3720(55)	-0,2932(41)	126(17)
H(22)	0,2225(41)	0,3641(49)	-0,1671(81)	126(17)
H(23)	0,3389(79)	0,4752(17)	-0,1629(81)	126(17)
H(41)	0,5270(68)	0,3529(47)	0,4624(55)	119(18)
H(42)	0,4073(87)	0,4608(17)	0,3500(82)	119(18)
H(43)	0,3910(46)	0,4299(50)	0,4043(82)	119(18)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6** in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}k/lb^*c^* + 2U_{13}l/hc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	U		U		U	
	11	22	33	23	13	12
P(1)	30(1)	40(1)	26(1)	0(0)	5(1)	0(0)
P(2)	24(1)	45(1)	35(1)	0(0)	-5(1)	0(0)
O(1)	10(3)	54(3)	34(2)	0(0)	1(2)	0(0)
O(11)	49(4)	67(3)	28(3)	0(0)	16(3)	0(0)
O(21)	34(3)	82(4)	54(3)	0(0)	-23(3)	0(0)
N(4)	37(2)	30(2)	35(2)	-6(2)	-4(2)	5(2)
N(2)	29(2)	33(2)	31(2)	2(2)	-3(2)	4(2)
C(2)	62(4)	50(4)	50(3)	0(3)	-24(3)	11(4)
C(3)	36(3)	26(2)	40(3)	-3(2)	6(3)	-5(3)
O(3)	62(3)	45(2)	60(2)	-9(2)	5(2)	17(2)
C(4)	94(6)	70(5)	32(3)	-9(3)	3(4)	23(5)

Tab. 3. Molekülgeometrie von **6**

(a) Bindungslängen (pm)			
O(1) = P(1)	160,1(5)	O(11) = P(1)	145,4(5)
N(2) = P(1)	164,3(4)	O(1) = P(2)	150,9(5)
O(21) = P(2)	145,1(6)	N(4) = P(2)	165,6(4)
C(3) = N(4)	130,9(6)	C(4) = N(4)	146,0(7)
C(2) = N(2)	150,1(7)	C(3) = N(2)	130,0(6)
O(3) = C(3)	120,7(6)		

(b) Bindungswinkel ($^\circ$)			
O(11) = P(1) = O(1)	115,9(3)	N(2) = P(1) = O(1)	100,0(2)
N(2) = P(1) = O(11)	113,5(2)	O(21) = P(2) = O(1)	114,2(3)
N(4) = P(2) = O(1)	101,3(2)	N(4) = P(2) = O(21)	113,2(2)
P(2) = O(1) = P(1)	118,2(3)	C(3) = N(4) = P(2)	126,7(3)
C(4) = N(4) = P(2)	116,4(4)	C(4) = N(4) = C(3)	110,2(4)
N(4) = P(2) = N(4)	110,6(3)	C(2) = N(2) = P(1)	117,2(3)
C(3) = N(2) = P(1)	127,0(3)	C(3) = N(2) = C(2)	114,9(4)
N(2) = P(1) = N(2)	111,1(3)	N(2) = C(3) = N(4)	110,0(4)
O(3) = C(3) = N(4)	120,2(4)	O(3) = C(3) = N(2)	121,0(4)

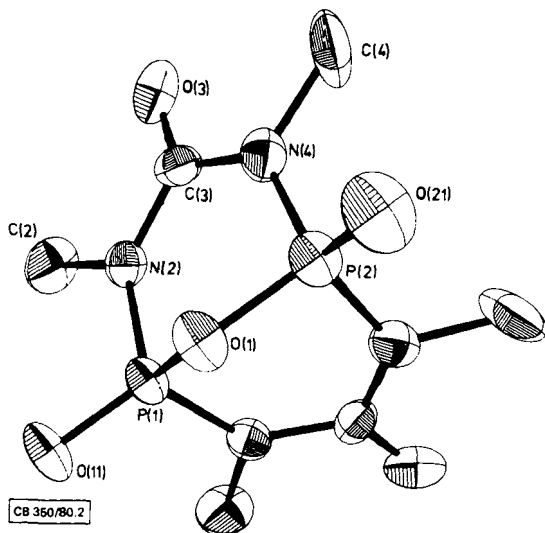


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 6

Die Atome P(1), P(2), O(1), O(11) und O(21) liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene (Abb. 2). Für den Sechsring wird eine Umschlag-Konformation beobachtet. Folgende Abstände von einer besten Ebene wurden berechnet: P(1) – 0.3, P(2) 0.1, N(2) 0.6, C(3) – 0.5, N(4) 0.1 pm. O(1) befindet sich 67.6 pm von dieser Ebene entfernt. Das Molekül von 6 zeigt ungefähr eine C_{2v} -Symmetrie. Endocyclische Bindungslängen und -winkel in den beiden Hälften des Sechsrings unterscheiden sich nicht signifikant. An den beiden Stickstoffatomen N(2) und N(4) wird trigonale Koordination beobachtet (Summe der Bindungswinkel an N(2) = 359.9°, an N(4) = 359.3°). In Molekülen des Typs 2 und 3, deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden sind³⁾, weisen die Stickstoffatome, als Folge der notwendigerweise kleineren P – N – C-Bindungswinkel in den Fünfringen, eine pyramidale Koordination auf.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und die *Hoechst AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 100 mit TMS, CFC₃ bzw. 85proz. H₃PO₄ als externer Standard. – IR-Spektren: Perkin Elmer 157. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – KZ = Koordinationszahl.

1,4-Dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,2,3-diazadiphospholidin-5-on-2-oxid (4): Die Suspension von 3.9 g (10 mmol) 1a¹⁾ in 50 ml Ethylenchlorid wird 5 d unter Rückfluß erhitzt. Im Laufe der Zeit entsteht eine klare gelbliche Lösung. Nach beendeter Thermolyse wird das Lösungsmittel fast vollständig abgezogen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether extrahiert. Man erhält ein farbloses Pulver, das in Diethylether sehr schwer löslich ist. Ausb. 0.80 g (24%),

Schmp. 118 °C. – IR: 2950 sst, 2880 st, 1715 sst, 1595 m, 1475, 1455 st, 1435 st, 1385 m, 1355 m, 1325 sst, 1265 st, 1240 sst, 1205 st, 1125 st, 1085 s, 1040 s, 1025 s, 1010 s, 985 st, 950 s, 875 s, 865 st, 780 st, 765 st, 745 s, 730 m, 715 st, 704 m, 665 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 318 (60%, M), 60 (100, PNCH₃). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 2.88, 3.28 (NCH₃), δ = 7.4–7.6 (PC₆H₅). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 5.68 (P KZ 3), 22.38 (P KZ 4).

C₁₅H₁₆N₂O₂P₂ (318.2) Ber. C 56.60 H 5.03 N 8.80 P 19.49
Gef. C 54.3 H 5.0 N 8.4 P 18.2

Die Verbindung kristallisiert monoklin, *P*2₁/*n* mit *a* = 1949.4(5), *b* = 875.8(2), *c* = 1975.1(4) pm, β = 112.28(2)°, *Z* = 8.

2,8-Dimethyl-4,6-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-2,4,6,8-tetraaza-1,5-diphosphabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion-1-oxid-5-sulfid (5): 2.7 g (5.3 mmol) **2a**²⁾ werden mit 0.33 g (5.0 mmol) Schwefel gut gemischt und im N₂-Strom 2 h auf 220 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. **5** wird durch Umkristallisieren aus Benzol/CH₂Cl₂ rein erhalten. Ausb. 2.1 g (75%), Schmp. 186–188 °C. – IR: 3015 ss, 1730 sst, 1610 ss, 1595 ss, 1490 s, 1430 ss, 1335 sst, 1318 st, 1290 ss, 1278 ss, 1240 st, 1180 m, 1170 m, 1130 st, 1100 m, 1078 st, 1045 m, 1005 ss, 995 ss, 960 s, 968 ss, 938 m, 910 s, 975 sst, 810 m, 790 st, 775 m, 770 ss, 762 s, 725 st, 718 ss, 705 st, 690 cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 542 (11%, M), 190 (100, CF₃C₆H₄NP). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.62 (d; NCH₃) 7.8 (m; C₆H₄CF₃). – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = 63 (s).

C₁₈H₁₄F₆N₄O₃P₂S (542.1) Ber. C 39.87 H 2.58 S 5.92 Gef. C 39.9 H 2.7 S 6.8

2,4,6,8-Tetramethyl-9-oxa-2,4,6,8-tetraaza-1,5-diphosphabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion-1,5-dioxid (6): Zu 2.0 g (7.0 mmol) **3a**³⁾ in 100 ml Aceton wird langsam eine Lösung von KMnO₄ in Aceton getropft, bis sich die Lösung leicht violett färbt. Das ausgefallene MnO₂ wird abfiltriert. Das Filtrat engt man i. Vak. ein. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus. Ausb. 1.3 g (54%), Schmp. 276–278 °C. – IR: 1730 m, 1710 sst, 1440 m, 1425 s, 1420 ss, 1350 sst, 1325 sst, 1310 ss, 1270 m, 1220 s, 1175 ss, 1145 ss, 1100 ss, 1010 sst, 925 st, 865 m, 835 sst, 760 st, 755 m, 700 sst cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 282 (M, 100%). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.24 (d; NCH₃).

C₆H₁₂N₄O₅P₂ (281.9) Ber. C 25.56 H 4.25 N 19.86 P 21.97
Gef. C 25.7 H 4.4 N 20.2 P 21.9

2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraaza-1,5-diphosphabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion-1,5-disulfid (7): 1.6 g (6.8 mmol) **3a**³⁾ werden mit 0.44 g (6.9 mmol) Schwefel vermischt und im N₂-Strom auf 180 °C 3 h erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemp. abgekühlt, und durch fraktioniertes Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ wird **7** vom überschüssigem Schwefel getrennt und analysenrein erhalten. Ausb. 1.3 g (65%), Schmp. 256–258 °C. – IR: 1730 st, 1710 sst, 1415 ss, 1360 ss, 1315 sst, 1240 m, 1180 s, 980 sst, 850 st, 790 st, 745 st, 735 m, 700 st cm⁻¹ m. – MS: *m/e* = 298 (37.5%, M), 60 (100, PNCH₃). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.04 (t; NCH₃).

C₆H₁₂N₄O₂P₂S₂ (298.1) Ber. C 24.17 H 4.02 N 18.78 P 20.77 S 21.5
Gef. C 24.2 H 4.4 N 18.8 P 20.6 S 21.5

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⁾ H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick und A. H. Cowley, Inorg. Chem., im Druck.