

o-PHENYLEN-ORTHOPHOSPHAT -

CHEMISCHE UND STRUKTURELLE SICHERUNG  
EINER UMSTRITTENEN VERBINDUNG [1]

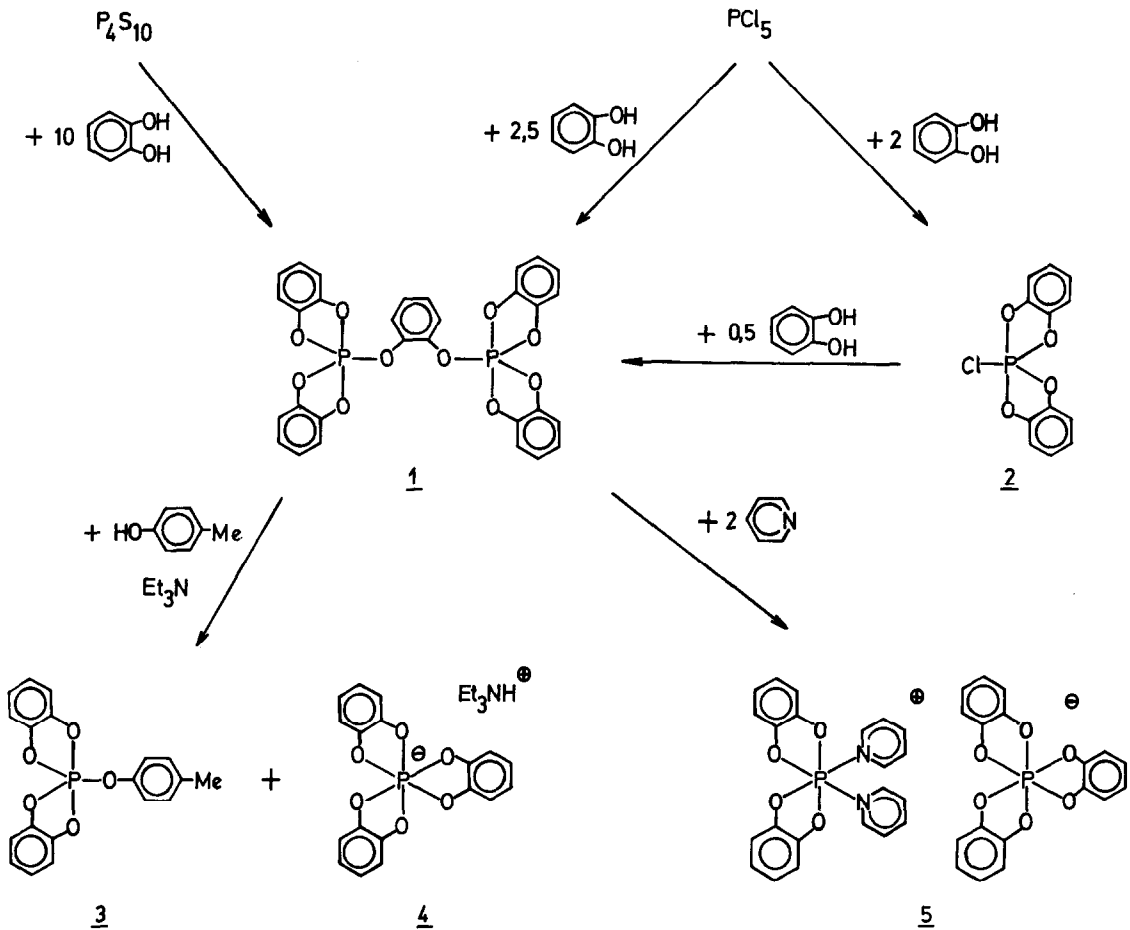
Alfred Schmidpeter <sup>+</sup> und Thomas von Criegern  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

William S. Sheldrick und Dietmar Schomburg  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim  
(Received in Germany 24 April 1978; received in UK for publication 6 June 1978)

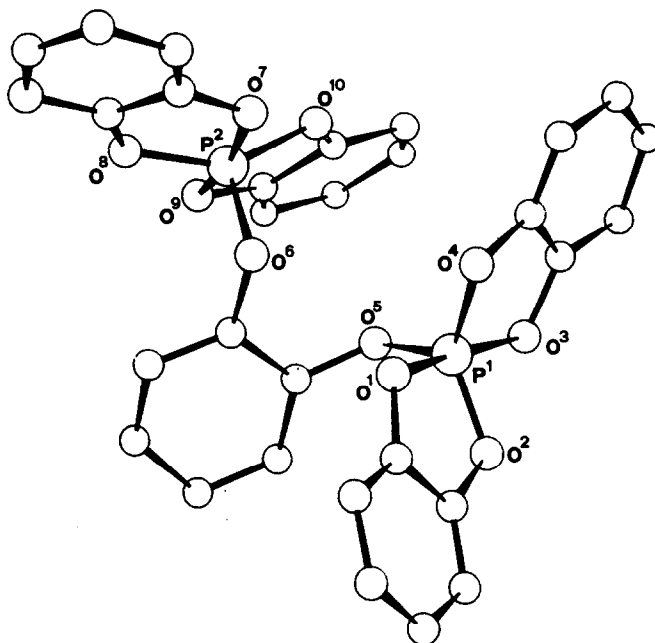
$P_4S_{10}$  und Brenzkatechin reagieren in siedendem Anisol unter langsamer  $H_2S$ -Entwicklung. Aus einem 1:10-Ansatz erhielten wir in 90% Ausbeute eine kristalline Verbindung (Fp 264-266°C) der Zusammensetzung  $(C_6H_4O_2)_5P_2$ . Eine gleiche wurde bereits vor 50 Jahren von Anschütz beschrieben (Fp 200-240°C, Zers.) und als 'o-Phenyleneester der hypothetischen Ortho-phosphorsäure  $P(OH)_5$ ' 1 formuliert [2]. Bei zwei Nacharbeitungen aus jüngerer Zeit wurde ihre Identität jedoch bestritten und die Verbindung (Fp 250-255°C) als vermutlich acyclisch polymer [3] bzw. (Fp 235-255°C) als 'hexakoordinierte Säure'  $(C_6H_4O_2)_2POC_6H_4OH \rightleftharpoons H(C_6H_4O_2)_3P$  beschrieben [4,5]. Unsere Wiederholung zeigte aber, daß auch nach der ursprünglichen Vorschrift aus  $PCl_5$  und Brenzkatechin 2:5 in siedendem Benzol tatsächlich das Pentakis(brenzkatechyl)diphosphoran 1 entsteht, wenn man auf die Vollständigkeit der Reaktion achtet. Ebenso entsteht 1 fast quantitativ aus 2 [2] und Brenzkatechin 2:1.

1 ist überraschend schwerlöslich [2,3]. Sein IR-Spektrum weist keine OH-Bande auf. Seine Phosphorverschiebung in Anisol,  $\delta^{31}P = -30.5$ , entspricht der Erwartung für 1 [3]. In basischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMF oder HMPT tritt dagegen Reaktion ein, wobei der Phosphor Hexakoordination erreicht,  $\delta^{31}P = -83...-85$ , vgl. [3,4].

Außer durch Synthese, Analyse und Spektren wird 1 auch durch seine Reaktionen belegt. Mit p-Kresol und Triethylamin setzt es sich zu einem Gemisch des Bis(brenzkatechyl)phosphorans 3,  $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -30.0$ , und des Tris(brenzkatechyl)phosphats 4,  $\delta^{31}\text{P}(\text{DMSO}) = -83.3$ , um. Mit Pyridin entsteht daraus das Dipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-tris(brenzkatechyl)phosphat 5,  $\delta^{31}\text{P}(\text{Pyridin}) = -100.2$ ,  $-83.3$  (zum Vergleich: Kation als Chlorid  $\delta^{31}\text{P}(\text{CHCl}_3) = -100.0$  [6]; Anion  $\delta^{31}\text{P}(\text{DMF}) = -82$  [7]).



Den letzten Beleg für 1 liefert schließlich die Röntgenstrukturanalyse (Abb.1) 1 kristallisiert monoklin  $\underline{C}2/\underline{c}$  mit  $\underline{a} = 16.005$  (7),  $\underline{b} = 11.145$  (4),  $\underline{c} = 30.380$  (8) Å,  $\beta = 97.84$  (5)°,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.49$ . Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und zu  $R = 0.080$ ,  $R_w = 0.062$  verfeinert für 1410 unabhängige Reflexe [ $I > 2.0\sigma(I)$ ].

Abb.1. Molekülgeometrie von **1**

Bindungswinkel am Phosphor und ihre Interpretation  
als Übergang von trigonal-bipyramidaler (TBP)  
zu rechteckig-pyramidaler (RP) Koordination:

TBP		RP				
diaxial	→	diagonal	O <sup>1</sup> P <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	169.9(5)	O <sup>7</sup> P <sup>2</sup> O <sup>9</sup>	165.3(4)
diäquatorial	→	diagonal	O <sup>2</sup> P <sup>1</sup> O <sup>4</sup>	137.0(5)	O <sup>8</sup> P <sup>2</sup> O <sup>10</sup>	143.5(4)
diäquatorial	→	apical-basal	{ O <sup>2</sup> P <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	110.8(4)	O <sup>6</sup> P <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	108.2(4)
			{ O <sup>4</sup> P <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	112.2(4)	O <sup>6</sup> P <sup>2</sup> O <sup>10</sup>	108.3(4)
axial-äquatorial	→	apical-basal	{ O <sup>1</sup> P <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	97.2(4)	O <sup>6</sup> P <sup>2</sup> O <sup>9</sup>	100.7(4)
			{ O <sup>3</sup> O <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	93.0(4)	O <sup>6</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	94.0(4)
axial-äquatorial	→	dibasal (encyclisch)	{ O <sup>1</sup> P <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	90.8(4)	O <sup>9</sup> P <sup>2</sup> O <sup>10</sup>	91.6(4)
			{ O <sup>3</sup> P <sup>1</sup> O <sup>4</sup>	90.9(4)	O <sup>7</sup> P <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	91.7(4)
axial-äquatorial	→	dibasal (exocyclisch)	{ O <sup>1</sup> P <sup>1</sup> O <sup>4</sup>	85.0(4)	O <sup>8</sup> P <sup>2</sup> O <sup>9</sup>	82.7(4)
			{ O <sup>2</sup> P <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	85.9(4)	O <sup>7</sup> P <sup>2</sup> O <sup>10</sup>	84.8(4)

Wie bei allen Spirophosphoranen [8] ist die trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors auf eine rechteckige Pyramide (mit den Ringen an den etwas längeren Rechteckseiten) hin verzerrt. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich der Verzerrungsgrad für die beiden Phosphoratome aber erheblich. Während zum Vergleich das Bis(brenzkatechyl)phenoxyphosphoran [9] sehr weitgehend (zu etwa 85%) der Rechteckspyramide angenähert ist, beträgt die Verzerrung in 1 etwa 63%(P2) und 45%(P1) - die geringste, die bislang für ein Bis(brenzkatechyl)phosphoran beobachtet wurde. Die Varianz zeigt, daß der Verzerrungsgrad nicht (wie früher angenommen [8]) durch die relative Elektronegativität des acyclischen Liganden festgelegt wird. Die insgesamt 10 PO-Bindungslängen zerfallen klar in drei Gruppen: 4 axial-endocyclische um 1.68 Å, 4 äquatorial-endocyclische um 1.64 Å und 2 äquatorial-exocyclische um 1.58 Å.

- [1] 32. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] L. Anschütz, H. Broeker, F. Wenger, Liebigs Ann.Chem. 454,71(1927).
- [3] R. Ramirez, A.J. Bigler, C.P. Smith, Tetrahedron 24,5041(1968).
- [4] J. Gloede, H. Gross, Tetrahedron Letters 1976,917; J. Gloede, H. Gross, G. Engelhardt, J.prakt.Chem. 319,188(1977).
- [5] Vgl. Auch M. Gallagher, A. Munoz, G. Gence, M. Koenig, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1976,321; dagegen bestätigt diese Arbeitsgruppe neuerdings die Identität von 1 ebenfalls, persönliche Mitteilung Max Koenig.
- [6] A. Schmidpeter, T.v. Criegern, K. Blanck, Z.Naturforsch. 31b,1058(1976).
- [7] D. Hellwinkel, H.J. Willfinger, Chem.Ber. 103,1056(1970).
- [8] W.S. Sheldrick, Topics in Current Chemistry, 73,1(1978).
- [9] R. Sarma, F. Ramirez, J.F. Marecek, J.Org.Chem.41,473(1976).