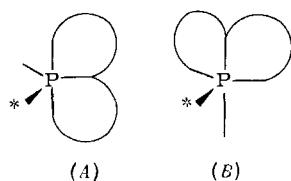


Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung in Bicyclophosphoranen – Struktur von 2,3,8,8-Tetraphenyl-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholino[2,3-*b*]benzo[*d*][1,3,2λ⁵]oxazaphospholin^[1]

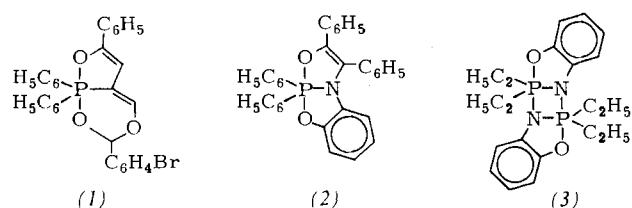
Von William S. Sheldrick, Alfred Schmidpeter und Josef Helmut Weinmaier^[*]

In den letzten Jahren ist die Zahl bekannter Phosphorane (Verbindungen mit pentakovalentem Phosphor) stark angewachsen. Ihre Stabilität ist zumeist auf den Einbau des Phosphors in einen oder zwei kleine Ringe zurückzuführen, womit jedoch auch immer eine mehr oder weniger starke Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden am Phosphor einhergeht. Zwar bleibt die Coplanarität des Phosphors und der drei äquatorialen Liganden stets gewahrt, nicht aber deren regelmäßige trigonale Anordnung und nicht die Linearität der Achse.

In solchen Phosphoranen sind die kleinen Ringe stets axial-äquatorial angeordnet; bei den Bicyclophosphoranen gibt es dafür zwei Möglichkeiten^[2, 3], (*A*) und (*B*), die durch Pseudorotation um die mit * gekennzeichnete Bindung als Angel ineinander übergehen können:



An den Beispielen (*1*)^[3] und (*3*)^[4, 5] ist die Struktur eines Phosphoran-Brückenkopfes von kondensiertem Fünf- und Sechs- bzw. Fünf- und Vierring bestimmt worden. Wir berichten nun für das Beispiel der Titelverbindung (*2*) über die Struktur eines Phosphoran-Brückenkopfes zweier kondensierter Fünfringe.



(*2*) kristallisiert monoklin, $C2/c$, mit $a = 24.556(5)$, $b = 8.816(5)$, $c = 23.220(4)\text{ Å}$; $\beta = 97.22(2)^\circ$; $Z = 8$; $d_{\text{ber}} = 1.29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu $R = 0.065$, $R_G = 0.075$ verfeinert für 2402 unabhängige Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, $F \geq 2.5\sigma(F)$). Die Lagen der Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und waren danach zusammen mit je einem gemeinsamen Temperaturfaktor pro Benzolring in den letzten Zyklen der Verfeinerung einbezogen. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

Wie für (*1*) und (*3*) ist auch für (*2*) angenähert die Strukturalternative (*A*) mit äquatorialer Ringanellierung verwirklicht. Die Planarität des Äquators ist erwartungsgemäß erhalten (Abweichungen von der Ebene $< 0.001 \text{ Å}$), auffallend und unerwartet ist jedoch der große Unterschied in den beiden

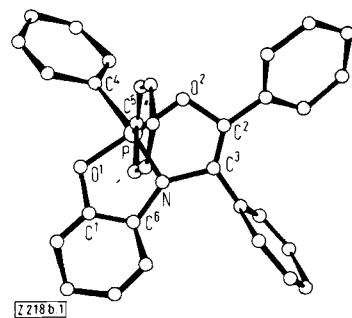


Abb. 1. Molekülstruktur von (*2*). Einige Bindungslängen [\AA] mit Standardabweichungen:
 $P-O^1 = 1.763(5)$ $P-O^2 = 1.700(5)$
 $P-C^4 = 1.818(5)$ $P-C^5 = 1.811(6)$
 $P-N = 1.703(6)$

äquatorialen NPC-Winkeln (Tabelle 1). Die OPO-Achse ist als Folge der kleinen Ringinnenswinkel am Phosphor deutlich geknickt. Mit seiner Abweichung von der Achsenlinearität ordnet sich (*2*) zwischen das Fünf/Sechs- und das Fünf/Vierring-Phosphoran ein: (*1*) $3.1^\circ < (2) 8.4^\circ < (3) 15.6^\circ$. Für (*1*) bleibt die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung damit auch insgesamt verhältnismäßig gering, für (*2*) und (*3*) wird sie erheblich; ihre beiden Strukturen unterscheiden sich jedoch voneinander grundsätzlich bezüglich der Richtung des Achsenknicks.

In (*3*) ist die Achse in Richtung auf die äquatoriale Brücke eingeknickt, d. h. das äquatoriale N-Atom liegt in der durch die Knickung aus der Achse entstandenen OPN-Ebene senkrecht zur Äquatorebene. Die vom Molekülgerüst her mögliche C_{2h} -Symmetrie bleibt mit dieser „ekliptischen“ Anordnung für (*3*) erhalten.

Tabelle 1. Bindungswinkel [$^\circ$] am Phosphor in (*2*) nach den Modellen (*A*) und (*B*), für einen 15proz. Übergang (*A*) → (*B*) und die gemessenen Werte mit Standardabweichungen.

	(<i>A</i>)	(<i>B</i>)	Übergang	gefunden
O^1-P-O^2	180	120	171	171.6(3)
O^1-P-C^4	90	90	90	89.7(4)
O^2-P-C^4	90	90	90	89.4(4)
O^1-P-C^5	90	120	94.5	93.3(4)
O^2-P-C^5	90	120	94.5	94.7(4)
O^1-P-N	90	90	90	87.6(3)
O^2-P-N	90	90	90	86.6(3)
$N-P-C^4$	120	180	129	130.6(4)
$N-P-C^5$	120	90	115.5	116.5(4)
C^4-P-C^5	120	90	115.5	112.8(5)

In (*2*) stehen die beiden axialen O-Atome hingegen „auf Lücke“, d. h. die Achse ist in einen der beiden äquatorialen NPC-Winkel hinein geknickt. Dieser ($N-P-C^4$) wird somit größer, der andere ($N-P-C^5$) kleiner als 120° . Außerdem verlieren die beiden äquatorialen Phenylgruppen ihre Äquivalenz und (*2*) jede Symmetrie. Die Nichtäquivalenz der beiden exocyclischen Phosphoranbindungen ist kennzeichnend für die Strukturalternative (*B*), und tatsächlich lassen sich die für (*2*) gefundenen Winkel in guter Näherung als beginnender Übergang (*A*) → (*B*) deuten (Tabelle 1). Als Angel dieses Pseudorotationsübergangs fungiert C^5 , das ziemlich genau in der durch die Achsenknickung entstandenen, zur Äquatorebene senkrechten OPO-Ebene liegt. Am schwächsten ist die Übereinstimmung zwischen Modell- und gefundenem Wert für die beiden OPN- und den CPC-Winkel. Das hat seinen Grund in einer gewissen Annäherung an die „ekliptische“ Anordnung: Wegen der ringbedingt kleinen OPN-Winkel schneidet die OPO-Ebene den Winkel $N-P-C^4$ nicht exakt als Halbierenende, sondern näher an der PN-Bindung. So wird der Winkel C^4-P-C^5 „entlastet“ und geht weiter zurück. Auch bezüglich

[*] Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Molekulärbiologische Forschung mbH
33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1
Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

dieses Winkels ordnet sich (2) zwischen (1) und (3) ein: (1) 116.8° > (2) 112.8° > (3) 111.3° .

Während P als der eine Brückenkopf des Bicyclus sich weit außerhalb der Ebene der umgebenden Ringglieder befindet, ist N als der andere planar umgeben. Das wird dadurch möglich, daß zwar der Benzoazaphospholin-Ring P—O¹—C¹—C⁶—N eine gute Ebene bildet, in der angenähert auch noch C³ liegt, der andere Fünfring aber in der Briefumschlag-Konformation vorliegt, mit dem Phosphor um 0.19 Å außerhalb der Ebene O²—C²—C³—N.

Bei den Bindungslängen ist der deutliche Unterschied zwischen der phenolischen PO¹- und der enolischen PO²-Bindung bemerkenswert. Für die Strukturdiskussion wesentlich ist der verhältnismäßig große PN-Abstand. Er liegt zwischen dem für eine äquatoriale und dem für eine axiale PN-Bindung eines Phosphorans üblichen Bereich (1.62–1.68 Å bzw. 1.73–1.78 Å) und entspricht damit wiederum einem Übergang von (A) mit äquatorialer nach (B) mit axialer PN-Bindung.

Der hier vorgestellte Strukturtyp eröffnet bei abgewandelter und insbesondere bei unterschiedlicher Besetzung seiner beiden exocyclischen Phosphoranpositionen eine neue Möglichkeit, anhand des (A)→(B)-Übergangs die Apicophilie der Liganden differenziert zu bestimmen.

Eingegangen am 11. März,
in veränderter Form am 18. März 1975 [Z 218b]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 55590-37-9.

- [1] 11. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. – 10. Mitteilung: [2].
- [2] A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 7 (1975).
- [3] D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez u. J. F. Pilot, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5236 (1971).
- [4] A. Schmidpeter u. J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974).
- [5] M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov u. G. I. Timofeeta, Phosphorus 5, 65 (1974).

Photo-Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracen^[**]

Von Gerd Kaupp, Rainer Dyllick-Brenzinger und
Inge Zimmermann^[†]

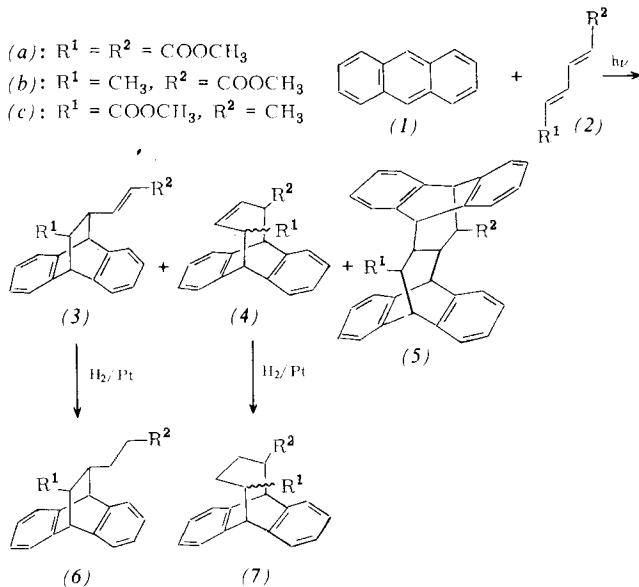
Photochemischen Diels-Alder-Reaktionen kommt präparative Bedeutung zu^[1]. Da sie nach Orbitalsymmetriebetrachtungen „verboten“ erscheinen^[2, 3], wurden antarafacial konzertierte Mechanismen postuliert^[2]. Für den geometrisch plausibleren suprafacialen Verlauf wurde vorausgesagt, daß kürzerwellige oder Charge-Transfer-Anregung (zu Exciplexen)^[3] die Reaktionen „erlaube“^[4]. Schließlich erwartete man einstufig stereospezifische Cyclohexenbildungen aus MO-Korrelationen zwischen polaren angeregten Reaktionskomplexen und Produkten im elektronischen Grundzustand^[5]. Ungeachtet dieser theoretischen Vorstellungen sind experimentelle Befunde in Einklang mit nicht-konzertierten Mechanismen via kurzlebige Zwischenprodukte^[1, 6]. Wir berichten nun über [4+2]-Photoadditionen mit Dienophilen unterschiedlicher Polarität, denen auch formal „erlaubte“ [4+4]-Prozesse oder (und) Radikalkettenpolymerisationen offenstehen.

[†] Doz. Dr. G. Kaupp und I. Zimmermann
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dipl.-Chem. R. Dyllick-Brenzinger
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Selektive Belichtung ($\lambda > 330$ nm) von Anthracen (1) ($0.75 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in Benzol und Muconsäureester (2a) ($5.8 \cdot 10^{-2}$ mol/l) führt – neben sensibilisierten Isomerisierungen von (2a), Dimerisierung von (1) (13%) und Copolymerisation von (1) und (2a) – mit 61% Ausbeute zum *trans*-[4+2]-Addukt (3a). Dieses läßt sich katalytisch zu (6a) hydrieren. Bildung von (4a) oder (5a) ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Photoreaktion verläuft unter Fluoreszenzlösung (55% Lösung mit $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l (2a)), d. h. es handelt sich um einen Singulett-Mechanismus. Daneben tritt langwellige Exciplex-Fluoreszenz auf ($\lambda_{\text{max}} = 525$ nm; $\Phi_F = 0.01$). Die überraschend langsame Anthracenabnahme ($\Phi = 0.0031$) erklärt sich zumindest teilweise aus nicht produktiver Exciplexbildung. Der spektroskopische Nachweis von Exciplexen bestätigt daher noch nicht ihren Zwischenproduktcharakter bei den photochemischen Reaktionen. Auch die folgenden Versuche können diesbezügliche Postulate nicht stützen. So reagiert Sorbinsäureester (2b) ohne erkennbare Exciplex-Fluoreszenz und deutlich schneller mit (1) ($\Phi = 0.015$), obwohl die Fluoreszenzlösung schwächer ist (13%) als bei (2a). Selbst bei verzehnfachter Konzentration von (2b) (59% Lösung; $\Phi = 0.068$) läßt sich keine Exciplex-Emission nachweisen. Neben stereoisomeren Sorbinsäureestern, dimerem Anthracen (12%) und überwiegend Copolymeren aus (1) und (2b) werden chromatographisch 19% (3b).



15% (5b) (¹³C-NMR in CDCl_3/TMS : 10 getrennte Signale im Aliphatenbereich zwischen $\delta = 20.8$ und 56.4 ppm^[7]) und 6% (4b) (*cis*- und *trans*- ca. 1:1) gefunden und (außer *trans*- (4b)) kristallin erhalten. (3c) und weitere Produkte entstehen in geringeren Ausbeuten ($\leq 2\%$). Die Spektraldaten (vgl. Tabelle 1) belegen die angegebenen Strukturen. Die vicinalen ¹H/¹H-Kopplungskonstanten der benzhydrylischen Protonen entsprechen der Erwartung.

Auch bei der selektiven Belichtung von (1) in Styrol (8), dem zur Vermeidung von Spontanpolymerisation etwas Hydrochinon zugesetzt wurde, kann die Photo-Diels-Alder-Reaktion die Copolymerisation weitgehend überspielen, jedoch verlangsamt die Bildung eines Nebenprodukts (Schulter bei $\lambda = 333$ nm), welches bei 25°C (1) zurückbildet, die Reaktion.

