

Kristall- und Molekülstruktur des 4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxids

Eine P—H···O-Wasserstoffbrückenbindung

Wolfram Saenger* und Marian Mikolajczyk

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin*, Abteilung Chemie,
D-3400 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3, und

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences
Department of Organic Sulphur Compounds, Lodz 40, Poland

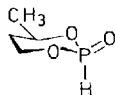
Eingegangen am 20. Juli 1973

4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid kristallisierte in Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 10.442$ (3) Å, $b = 9.293$ (3) Å, $c = 6.633$ (3) Å. Die Struktur wurde aus 459 Diffraktometerdaten bestimmt und zu einem konventionellen R -Faktor von 5.5% verfeinert. Die exocyclischen Substituenten sind in äquatorialer Position. Die Winkel zwischen den Ester-O—P-Bindungen (105.7°), sind kleiner als die Winkel zwischen Ester-O—P-Bindung und P=O-Doppelbindung (112.6° und 113.1°). Das am Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom bildet eine P—H···O-Wasserstoffbrückenbindung, mit den Abständen P—H, 1.39 Å, P···O, 3.56 Å, H···O, 2.26 Å, und einem H—P···O-Winkel von 16° .

Crystal and Molecular Structure of 4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-Oxide A P—H···O Hydrogen Bond

4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide crystallized in space group $P2_12_12_1$ with $a = 10.442$ (3) Å, $b = 9.293$ (3) Å, $c = 6.633$ (3) Å. The structure was elucidated from 459 X-ray diffractometer data and refined to a conventional R -factor $R = 5.5\%$. The exocyclic substituents are in equatorial position. The angles between the ester O—P bonds (105.7°) are smaller than the angles between ester O—P bonds and the P=O double bond (112.6° and 113.1°). The hydrogen atom attached to the phosphorus atom is involved in a P—H···O hydrogen bond with distances P—H, 1.39 Å, P···O, 3.56 Å, H···O, 2.26 Å, and an H—P···O angle of 16° .

Bei der Darstellung des 4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxids (1) durch alkalische Hydrolyse des entsprechenden Chlorphosphits entstanden zwei Isomere, von denen eines kristallisiert werden konnte (Schmp. $55-58^\circ\text{C}$, $\delta^{31}\text{P} = -3.1$ ppm),



während das andere nur als Öl erhalten wurde ($\delta^{31}\text{P} = +1.0 \text{ ppm}$)¹⁾, NMR- und Dipolmessungen legten nahe, daß das kristalline Isomere eine Sesselkonformation einnimmt und Methylgruppe und exocyclisches Sauerstoffatom äquatorial angeordnet sind²⁾. Um diese Zuordnung zu sichern und um Details über die molekulare Geometrie von **1** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Isomeren durchgeführt.

Diskussion

Die Molekularstruktur von **1** zeigt die aus NMR-Daten und Dipolmessungen abgeleiteten Merkmale, d. h. alle Substituenten sind äquatorial angeordnet. Die in Abb. 1 angegebenen geometrischen Daten für Bindungsabstände und Bindungswinkel sind nicht außergewöhnlich. Ähnliche Werte wie 1.565 Å bzw. 1.562 Å für die P—O-Esterbindungen und 1.462 Å für die P=O-Doppelbindung wurden in analogen Strukturen beobachtet^{3,4)}. Bemerkenswert ist, wie auch schon für die phosphorige Säure gefunden wurde³⁾, daß der Winkel zwischen den Ester-P—O-Bindungen, O(1)—P—O(2), 105.7°, kleiner ist als die Winkel zwischen Ester-P—O- und P=O-Doppelbindung, 112.6° und 113.1°, was auf die verschiedenen P—O-Bindungstypen zurückzuführen ist. Infolge der Substitution an Atom C(3) sind die C(1)—O(1)- bzw. C(1)—C(2)-Bindungen gegenüber den C(3)—O(2)- bzw. C(3)—C(2)-Bindungen leicht verkürzt.

Die Dieder-Winkel für **1** sind in Tab. 2 angegeben. Aus der Verteilung der Winkel im Sechsring (Abb. 2) ist zu erkennen, daß der Heterocyclus eine angenäherte Spiegelsymmetrie aufweist mit einer durch die Atome P und C(2) gelegten Symmetrieebene.

In Abb. 3 ist die Packungsanordnung der Moleküle angegeben in der Projektion entlang der kristallographischen *a*-Achse. Es ist bemerkenswert, daß sich eine P—H...O-Wasserstoffbrückenbindung ausbilden konnte mit den Charakteristiken: Abstände P—H = 1.39 Å, P...O = 3.563 Å, H...O = 2.26 Å und Winkel H—P...O = 16°, P—H...O = 154°, H...O...P = 10°. Der P—H-Abstand ist ähnlich lang, wie er für PH₃ (1.437 (4) Å) angegeben wurde⁵⁾. Aus dem H...O-Abstand, der signifikant kleiner ist als sich aus der Summe der van der Waals-Radien (1.2 Å für H und 1.4 Å für O) ergeben würde⁶⁾, kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß hier eine P—H...O-Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

Wir danken Prof. F. Cramer für sein Interesse und die wohlwollende Unterstützung während dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1 kristallisierte aus Petroläther in derben Platten, die — weil stark hygroskopisch — zur Datensammlung in Quarzkapillaren eingeschmolzen wurden. Die Raumgruppe der Kristalle

¹⁾ M. Mikolajczyk und J. Luczak, *Tetrahedron* **28**, 5411 (1972).

²⁾ E. E. Nifant'ev, A. A. Borisenko, I. S. Nasonovskii und E. I. Matrosov, *Dokl. Akad. Nauk* **196**, 121 (1971) [*C. A.* **74**, 99353 e (1971)]; J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 204 (1973); C. L. Bodkin und P. Simpson, *J. C. S. Perkin II* **1973**, 676.

³⁾ S. Furberg und P. Landmark, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1505 (1957).

⁴⁾ G. Samuel und R. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2803 und 3529.

⁵⁾ L. E. Sutton, *Interatomic Distances and Molecular Configuration in Molecules and Ions*, Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.

⁶⁾ *Handbook of Chemistry and Physics*, 45. ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1965.

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren in der Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11}^2 + k^2\beta_{22}^2 + l^2\beta_{33}^2 + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.
Aus der Korrelationsmatrix bestimmte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	.5259 (2)	.4480 (2)	-.1217 (3)	.0102 (2)	.0102 (2)	.0253 (5)	-.0002 (2)	.0000 (3)	.0012 (3)
O(1)	.6609 (4)	.4293 (5)	-.0220 (7)	.0087 (2)	.0152 (7)	.0374 (14)	-.0001 (5)	.0015 (7)	.0025 (10)
O(2)	.4275 (3)	.4400 (5)	.0552 (6)	.0089 (4)	.0141 (6)	.0287 (12)	.0018 (5)	.0001 (6)	.0050 (8)
O(3)	.5156 (5)	.5806 (4)	-.2392 (8)	.0171 (6)	.0131 (6)	.0382 (14)	.0011 (5)	.0002 (9)	.0068 (9)
C(1)	.6739 (6)	.3128 (7)	.1277 (14)	.0099 (7)	.0151 (10)	.0371 (22)	.0041 (7)	.0005 (14)	.0044 (15)
C(2)	.5757 (6)	.3305 (8)	.2915 (11)	.0079 (7)	.0184 (10)	.0275 (19)	.0022 (7)	-.0035 (12)	.0013 (13)
C(3)	.4411 (6)	.3220 (7)	.2066 (11)	.0098 (7)	.0133 (9)	.0276 (18)	-.0012 (6)	.0009 (12)	-.0001 (12)
C(4)	.3369 (7)	.3468 (9)	.3581 (13)	.0108 (8)	.0238 (13)	.0301 (22)	.0001 (8)	.0024 (13)	.0019 (17)
H(1)	.663 (7)	.209 (6)	.084 (12)	4.46					
H(2)	.771 (6)	.339 (7)	.191 (11)	4.46					
H(3)	.585 (6)	.414 (7)	.354 (11)	5.42					
H(4)	.574 (7)	.249 (8)	.396 (11)	5.42					
H(5)	.424 (7)	.231 (7)	.098 (11)	5.42					
H(6)	.365 (6)	.448 (7)	.439 (11)	5.58					
H(7)	.335 (7)	.285 (7)	.484 (12)	5.58					
H(8)	.251 (7)	.345 (7)	.302 (12)	5.58					
H(9)	.492 (6)	.322 (6)	-.221 (10)	3.85					

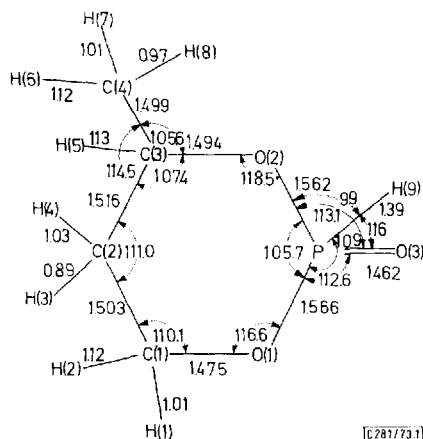


Abb. 1. Bindungslängen und -winkel für 4-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid. Standardabweichungen für Bindungslängen sind 0.003 Å für P—O, 0.006 Å für O—C und C—C, 0.05 Å für C—H und P—H. Bindungswinkel sind mit 0.3° um P, mit 0.6° um C und O ungenau, wenn keine Wasserstoffatome betroffen sind, und mit 2° ungenau für Winkel H—C—C, H—C—O, H—C—H, H—P—O. Die zuletzt genannten Winkel sind in der Zeichnung nicht aufgeführt. Sie sind im Bereich $107 \pm 10^\circ$

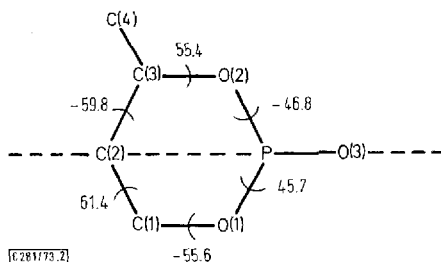


Abb. 2. Verteilung der Dieder-Winkel im Heterocyclus. Die angenäherte Symmetricebene ist gestrichelt eingezeichnet

Tab. 2. Dieder-Winkel in 1. Diese vier-Atom-Winkel A—B—C—D sind als Null definiert, wenn Bindungen A—B und C—D cis-planar liegen und werden positiv gezählt, wenn bei Blickrichtung entlang B → C die Bindung C—D relativ zur Bindung A—B im Uhrzeigersinn gedreht wird

P—O(1)—C(1)—C(2)	—55.6°
O(1)—C(1)—C(2)—C(3)	61.4°
C(1)—C(2)—C(3)—O(2)	—59.8°
C(2)—C(3)—O(2)—P	55.4°
C(3)—O(2)—P—O(1)	—46.8°
O(2)—P—O(1)—C(1)	45.7°
O(3)—P—O(2)—C(3)	—170.4°
O(3)—P—O(1)—C(1)	169.6°
C(4)—C(3)—C(2)—C(1)	—176.8°
C(4)—C(3)—O(2)—P	178.0°

ist orthorhombisch, $P2_12_12_1$, mit den Zellkonstanten $a = 10.442(3) \text{ \AA}$, $b = 9.293(3) \text{ \AA}$, $c = 6.633(3) \text{ \AA}$ (Standardabweichungen in Klammern). 459 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen STOE-Vierkreisdiffraktometer gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu-Strahlung ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$). Die Daten wurden für geometrische Faktoren, nicht aber für Absorptionseffekte korrigiert.

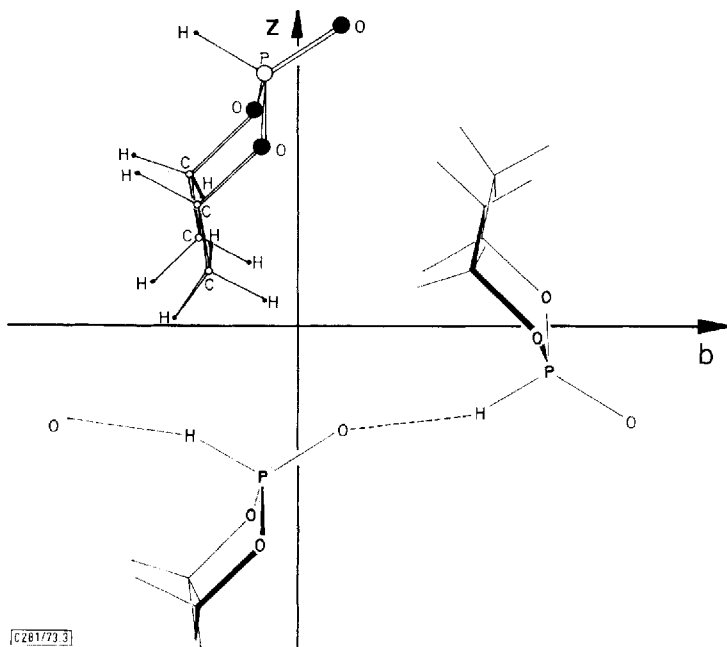


Abb. 3. Projektion der Struktur auf die b,c -Ebene, die P—H...O-Wasserstoffbrückenbindung ist gestrichelt eingezeichnet

Die Lage des Phosphoratoms wurde aus einer zugespitzten Patterson-Synthese bestimmt und die Lagen der C- und O-Atome aus einer darauf basierenden Fourier-Synthese entnommen. Die Atomparameter, Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren wurden durch Vollmatrix-Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate variiert, bis die Veränderungen im Bereich der aus der Korrelationsmatrix bestimmten Fehler lagen; aus einer daraufhin berechneten Differenz-Fourier-Synthese wurden die Lagen der Wasserstoffatome ermittelt. Den Wasserstoffatomen wurden die isotropen Temperaturfaktoren der Atome, an die sie gebunden waren, zugeordnet und anschließend in mehreren Zyklen die Atomkoordinaten aller Atome und die anisotropen Temperaturparameter der C-, O-, P-Atome verfeinert. Der kristallographische Diskrepanzindex $R = \Sigma ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}|| / \Sigma |F_{\text{obs}}|$ für gemessene (F_{obs}) und aus den Atomkoordinaten berechnete (F_{cal}) Strukturfaktoren ist 5,5%. Eine Liste der Strukturfaktoren kann auf Anfrage vom Autor erhalten werden. Die Atomparameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

[281/73]