

Chemie des 4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza- 4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dions; Kristall- und Molekülstruktur eines Chlortetraaza- und zweier Pentaazaphosphorane

Dietmar Schomburg^{*a}, Ulrich Wermuth^b und Reinhart Schmutzler^{*b}

GBF, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^a,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 10. April 1987

Durch Umsetzung des Chlorphosphorans 4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (1) mit Methanol bzw. Phenol/Triethylamin, Trimethylsilylthioether, (Dimethylamino)trimethylsilan und Natriumazid wurde eine Reihe von *N,N'*-Dimethylharnstoff-substituierten Phosphoransen, 2–7, mit dem oben genannten Ringsystem dargestellt. Die Azidgruppe in 7 reagierte mit Trimethylphosphan im Sinne einer Staudinger-Reaktion unter Bildung der neuartigen gemischtvalezenten Diphosphorverbindung 8 mit dem λ³P—N=P(λ⁴)-Strukturelement. Die neuen Verbindungen wurden analytisch, NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch ihre Massenspektren charakterisiert. — Für die Verbindungen 1, 6 und 7 wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. In allen Fällen liegt ein stark verzerrtes, trigonal-bipyramidales Gerüst vor. Signifikant unterschiedliche äquatoriale P—N-Bindungslängen wurden für 6 (164.4 pm) und 7 (169.8 pm) beobachtet. Für die äquatorialen P—N(Harnstoff)-Bindungen wurden Werte von 166.8 bis 169.1 pm, für alle drei Verbindungen, 1, 6 und 7, axiale P—N-Bindungslängen um 176 pm gefunden.

Chemistry of 4-Chloro-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptane-2,6-dione; Crystal and Molecular Structure of a Chlorotetraaza- and of Two Pentaazaphosphoranes

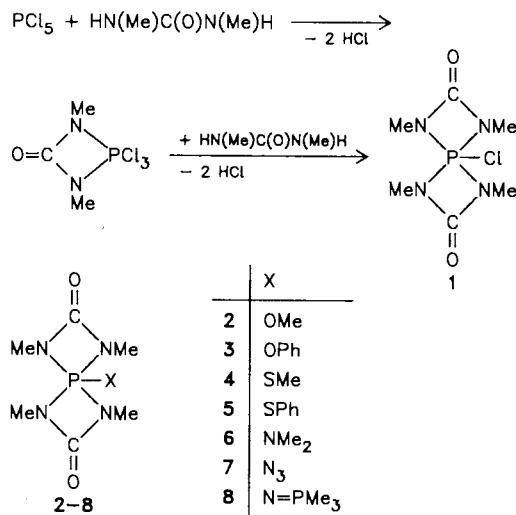
The reaction of the chlorophosphorane, 4-chloro-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptane-2,6-dione (1) with methanol or phenol/triethylamine, trimethylsilyl thioethers, (dimethylamino)trimethylsilane, and sodium azide has furnished a series of *N,N'*-dimethylurea-substituted phosphoranes, 2–7, involving the above ring system. The azide group of 7 was found to react with trimethylphosphane in a Staudinger-type reaction to give the novel, mixed-valence diphosphorus compound 8 with the λ³P—N=P(λ⁴) grouping. The new compounds were characterized by analysis, NMR and IR spectra as well as by their mass spectra. — X-ray crystal structural analyses have been performed for the compounds 1, 6, and 7. In all cases a strongly distorted, trigonal-bipyramidal framework was found. Significantly different equatorial P—N bond lengths have been observed for 6 (164.4 pm) and 7 (169.8 pm), and for P—N(urea) (166.8–169.1 pm). For all three compounds, 1, 6, and 7, the axial P—N bond lengths are near 176 pm.

Es ist bekannt, daß die statische und dynamische Stereochemie von Phosphoranen, d. h. Systemen mit einem pentakoordinierten λ⁵-Phosphoratom als Zentralatom, in charakteristischer Weise von der Elektronegativität der an Phosphor gebundenen Atome bzw. Gruppen beeinflußt wird. Ebenso bekannt ist der Einfluß der Einbeziehung von λ⁵-Phosphor in cyclische Systeme, wobei charakteristische Effekte der Ringgröße evident sind¹⁾.

Ein System, in dem die obengenannten Effekte vorliegen und das einfach zugänglich ist und leicht untersucht werden kann, ist das im Titel genannte Spirosystem. Durch Einführung von Substituenten in die 4-Position des Spirosystems (unter Beibehaltung des N₄-Spirogerüstes) läßt sich eine Serie von Verbindungen, 2–8, darstellen, von denen die mit stickstoffhaltigen Gruppen [NMe₂ (6), N₃ (7) und N=PMe₃ (8)] als Pentaazaphosphorane, aber auch die Verbindungen mit Substituenten X, enthaltend Atome aus der ersten und zweiten Achtergruppe des Periodensystems, zu nennen sind. Pentaazaphosphorane, in denen ein λ⁵-Phosphoratom fünf Stickstoffatome als unmittelbare Nachbarn hat, sind bisher erst in einigen Fällen beschrieben worden²⁾; über eine erste Röntgenstrukturbestimmung einer solchen Verbindung haben Holmes et al.³⁾ berichtet.

Darstellung der Verbindungen 1–8

Die Ausgangsverbindung 1 wurde aus dem aus Phosphorpentachlorid und *N,N'*-Dimethylharnstoff einfach zugänglichen Trichlorphosphoran O=C(NMe)₂PCl₃⁴⁾ durch weitere Umsetzung mit *N,N'*-Dimethylharnstoff dargestellt⁵⁾.



Die Verbindungen **2** bis **7** wurden durch Substitution des Chloratoms in der 4-Position von **1** entweder mittels ROH/Triethylamin (R = Me, **2**; Ph, **3**), Me₃SiSR (R = Me, **4**; Ph, **5**), Me₃SiNMe₂ (**6**) oder Azid-Ion (als NaN₃, → **7**) erhalten. Dabei fielen Triethylammoniumchlorid (**2**, **3**) bzw. Chlortrimethylsilan (**4**–**6**) oder Natriumchlorid (**7**) als weitere Produkte an.

Die Umsetzung von **1** mit Natriumazid in Acetonitril verlief glatt im Sinne eines Chlor/Azid-Austausches unter Bildung des bemerkenswerten Pentaazaphosphorans **7**, das als eine der ersten derartigen Verbindungen von besonderem Interesse ist⁶⁾ und das durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden ist (siehe unten).

Alle untersuchten Substitutionsreaktionen lieferten die erwarteten Tetraazaspirophosphorane. Die kristalline Verbindung **8** entstammt der Staudinger-analogen Reaktion des Azidophosphorans **7** mit Trimethylphosphan⁷⁾. Das als Lösungsmittel verwendete Toluol wurde, anders als bei dem aus **7** und Triphenylphosphan erhaltenen Produkt, nicht in den Kristallverband einbezogen⁸⁾.

Die Produkte **1**–**8** repräsentieren den relativ neuartigen Typ von Phosphoranen, in denen durchweg das Tetraazaspirosystem mit $\lambda^5\text{P}$ als Zentralatom vorliegt, während der fünfte Substituent (mit den direkt gebundenen Atomen Stickstoff, Sauerstoff, Chlor oder Schwefel) variiert wird. Der beschriebene Syntheseweg eröffnet also einen leichten Zugang zu Phosphoranen mit dem beschriebenen Substituentenmuster.

Azidophosphorane sind in der Literatur bisher nur selten beschrieben worden^{6,9)}. Ihre Darstellung erfolgte entweder durch Austausch von $\lambda^5\text{P}$ -ständigem Chlor gegen Azid (unter Verwendung von Trimethylsilylazid^{9a)} oder Natriumazid^{9b)} oder durch Umsetzung einer wenig beständigen Phosphor(III)-Azido-Verbindung mit Phenylazid^{9c)}. Über photolytische Umwandlungen von Azidophosphorananen (einschließlich **7**) ist berichtet worden^{6,9d,e)}.

Für das Umsetzungsprodukt von **7** mit Trimethylphosphan, **8**, ist dessen Stabilität als $\lambda^5\text{P}$ -Phosphoranylid-amino-substituiertes Phosphoran bemerkenswert. Frühere Versuche zur Darstellung Phosphoranylid-amino-substituierter Fluorphosphorane durch Umsetzung von Fluorphosphoranen mit *N*-(Trimethylsilyl)phosphaniminen führen zu den ionischen Isomeren dieser Verbindungen¹⁰⁾.

Charakterisierung der Verbindungen **1**–**8**

Alle Verbindungen zeichnen sich durch eine charakteristische C=O-Absorption im Infrarot-Spektrum zwischen 1770 (**1**) und 1727 cm^{−1} (**8**) aus (Tab. 1).

Die Massenspektren der Verbindungen **2**–**8** sind bezüglich deren Identität ebenfalls aussagekräftig.

Mit einer Ausnahme (**5**) wurden für die Verbindungen Molekülionen variabler Intensität beobachtet. Als charakteristisches Fragment erhält man in allen Fällen Dimethylcarbodiimid (*m/z* = 70). Auf die Bildung eines Fragmentes *m/z* = 203 (entspr. M – N₃) aus dem Azidophosphoran **7** sei besonders hingewiesen. Dieses Fragment tritt, mit Ausnahme von **2**, auch bei allen anderen Verbindungen der Reihe auf; es geht auf die Species **A** zurück.

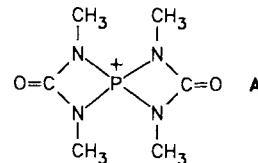
Tab. 1. vC=O-IR-Valenzschwingungen im Phosphadiazetidinon-Ring der Verbindungen **1** bis **8**^{a)}

X	v _{C=O} [cm ^{−1}]	X	v _{C=O} [cm ^{−1}]
Cl (1)	1770	SC ₆ H ₅ (5)	1760
OCH ₃ (2)	1765	N(CH ₃) ₂ (6)	1743
OC ₆ H ₅ (3)	1760	N ₃ (7)	1769
SCH ₃ (4)	1773	N=P(CH ₃) ₃ (8)	1727

^{a)} Gemessen in Lösung in CH₂Cl₂ (0.1-mm-Küvette; kompensiert).

Tab. 2. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1** bis **8**

Verb.	X	δP	δH	³ J(HP)
1	Cl	−56.0	2.68 (d)	17 (NCH ₃)
2	OCH ₃	−57.0	2.60 (d) 3.58 (d)	15.5 (NCH ₃) 19.6 (OCH ₃)
3	OC ₆ H ₅	−61.1	2.64 (d) 7.21 (m)	15.5 (NCH ₃) (OC ₆ H ₅)
4	SCH ₃	−56.0	2.70 (d) 2.15 (d)	13.5 (NCH ₃) 19.9 (SCH ₃)
5	SC ₆ H ₅	−59.4	2.56 (d)	12.4 (NCH ₃) 7.29 (m)
6	N(CH ₃) ₂	−57.5	2.53 (d) 2.48 (d)	12.8 (NCH ₃) 13.0 (N(CH ₃) ₂)
7	N ₃	−66.2	2.73 (d)	15.0 (NCH ₃)
8	N=P(CH ₃) ₃	−71 (d) +15 (d)	2.61 (d) 1.55 (d)	14.8 (NCH ₃) 14.8 (P(CH ₃) ₃)
² J(PP) = 15 Hz				



Für die Verbindungen **1**–**8** wurden ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 2).

Die δP-Werte für das $\lambda^5\text{P}$ -Phosphoratom bewegen sich zwischen −56 (**1**) und −71 ppm (**8**) und sind damit charakteristisch für Phosphor der Koordinationszahl fünf; dem $\lambda^4\text{P}$ -Phosphoratom in **8** entspricht eine Resonanz bei +15 ppm. P–P-Kopplung über zwei Bindungen, mit 15 Hz, wird beobachtet.

Die ¹H-NMR-Spektren aller Verbindungen weisen nur eine NCH₃-Resonanz mit einer Verschiebung zwischen 2.53 (**6**) und 2.73 ppm (**7**) auf. Die vier NCH₃-Gruppen der Verbindungen sind also jeweils strukturell gleichwertig. Dies steht im Einklang mit früheren Beobachtungen an $\lambda^5\text{P}$ -Phosphadiazetidinonen¹¹⁾. Die Kopplungskonstanten ³J(HP) sind mit 12.4–17 Hz charakteristisch. Für die Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** und **6**, mit protonenhaltigen Substituentengruppen X, wird jeweils eine dafür charakteristische Resonanz beobachtet.

Ergebnisse und Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **1**, **6** und **7**

Die Bindungsparameter der Verbindungen **1**, **6** und **7** sind in den Tabellen 3–5, entsprechend dem den Abbildungen zugrunde gelegten Numerierungsschema wiedergegeben.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 1

C(1) - P	205.8(2)	N(1) - P	175.5(4)
N(3) - P	175.5(4)	N(2) - P	167.7(4)
N(4) - P	166.0(4)	C(1) - N(1)	146.7(7)
C(2) - N(1)	138.6(6)	N(2) - C(2)	140.8(6)
C(3) - N(2)	143.8(7)	C(4) - N(3)	146.2(9)
C(5) - N(3)	138.0(6)	N(4) - C(5)	140.0(6)
C(6) - N(4)	146.2(6)		
N(1)-P - Cl	96.0(1)	N(2)-P - Cl	107.0(1)
N(2)-P - N(1)	75.5(2)	N(3)-P - N(1)	167.6(2)
N(3)-P - Cl	96.4(1)	N(3)-P - N(2)	99.3(2)
N(4)-P - N(1)	99.9(2)	C(5)-P - N(1)	137.2(2)
N(4)-P - N(2)	133.0(2)	N(4)-P - Cl	113.7(1)
C(2)-N(1)-P	92.1(3)	N(4)-P - N(3)	75.2(2)
C(1)-N(1)-P	136.9(4)	C(2)-N(1)-C(1)	125.2(4)
C(2)-N(2)-P	94.7(3)	C(3)-N(2)-C(2)	127.2(4)
C(3)-N(2)-P	136.7(4)	C(5)-N(3)-P	92.1(3)
C(4)-N(3)-P	135.2(4)	C(5)-N(3)-C(4)	124.7(5)
C(5)-N(4)-P	95.4(3)	C(6)-N(4)-P	137.4(3)
C(6)-N(4)-C(5)	127.1(4)		

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 6

N(1)-P	177.1(2)	N(2)-P	169.0(2)
N(3)-P	177.3(2)	N(4)-P	169.2(2)
N(5)-P	164.4(3)	C(1)-N(1)	145.0(4)
C(2)-N(1)	135.9(3)	N(2)-C(2)	139.4(3)
C(3)-N(2)	145.3(4)	C(4)-N(3)	144.4(4)
C(5)-N(3)	135.7(4)	N(4)-C(5)	140.2(3)
C(6)-N(4)	144.5(4)	C(7)-N(5)	146.2(5)
C(8)-N(5)	145.3(5)		
N(2)-P - N(1)	73.8(1)	N(3)-P - N(1)	161.5(1)
N(3)-P - N(2)	96.8(1)	N(4)-P - N(1)	98.0(1)
N(4)-P - N(2)	124.3(1)	N(4)-P - N(3)	73.7(1)
N(5)-P - N(1)	99.7(1)	N(5)-P - N(2)	118.4(1)
N(5)-P - N(3)	98.8(1)	N(5)-P - N(4)	117.3(1)
C(1)-N(1)-P	140.5(2)	C(2)-N(1)-P	92.9(2)
C(2)-N(1)-C(1)	125.4(3)	C(2)-N(2)-P	95.2(1)
C(3)-N(2)-P	133.3(2)	C(3)-N(2)-C(2)	124.4(3)
C(4)-N(3)-P	139.3(2)	C(5)-N(3)-P	93.2(2)
C(5)-N(3)-C(4)	126.7(3)	C(5)-N(4)-P	95.1(2)
C(6)-N(4)-P	134.9(2)	C(6)-N(4)-C(5)	124.8(2)
C(7)-N(5)-P	122.3(2)	C(8)-N(5)-P	123.7(2)
C(8)-N(5)-C(7)	114.0(3)		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 7

N(1)-P	176.3(2)	N(2)-P	165.9(2)
N(3)-P	174.5(2)	N(4)-P	167.6(2)
N(5)-P	169.8(2)	C(1)-N(1)	143.8(3)
C(2)-N(1)	136.9(3)	N(2)-C(2)	140.3(3)
C(3)-N(2)	144.3(3)	C(4)-N(3)	145.4(3)
C(5)-N(3)	136.9(3)	N(4)-C(5)	140.9(3)
C(6)-N(4)	144.9(3)	N(6)-N(5)	122.9(3)
N(7)-N(6)	111.8(3)		
N(2)-P - N(1)	74.7(1)	N(3)-P - N(1)	169.8(1)
N(3)-P - N(2)	100.4(1)	N(4)-P - N(1)	99.8(1)
N(4)-P - N(2)	124.6(1)	N(4)-P - N(3)	75.3(1)
N(5)-P - N(1)	99.3(1)	N(5)-P - N(2)	118.0(1)
N(5)-P - N(3)	91.0(1)	N(5)-P - N(4)	117.3(1)
C(1)-N(1)-P	139.5(2)	C(2)-N(1)-P	92.4(1)
C(2)-N(1)-C(1)	128.0(2)	C(2)-N(2)-P	95.7(1)
C(3)-N(2)-P	136.8(2)	C(3)-N(2)-C(2)	127.4(2)
C(4)-N(3)-P	135.0(2)	C(5)-N(3)-P	92.8(1)
C(5)-N(3)-C(4)	124.1(2)	C(6)-N(4)-P	135.4(2)
C(6)-N(4)-C(5)	125.9(2)	N(6)-N(5)-P	121.4(2)
N(7)-N(6)-N(5)	171.9(3)		

Die Geometrie an den Phosphoratomen ist in den drei Verbindungen jeweils stark verzerrt trigonal-bipyramidal. Die beobachtete C_2 -Verzerrung geht in die Richtung einer rechtwinkligen Pyramide, wobei die N,N' -Dimethylharn-

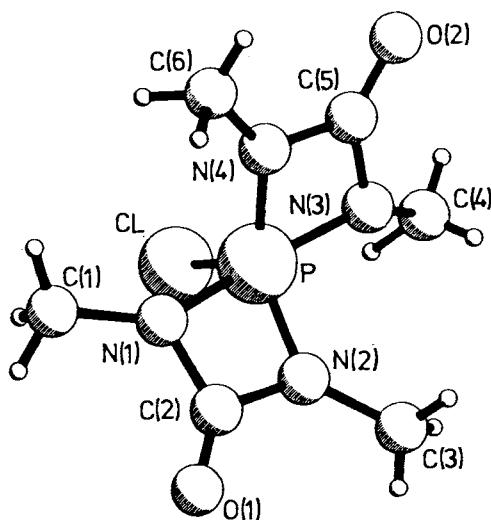
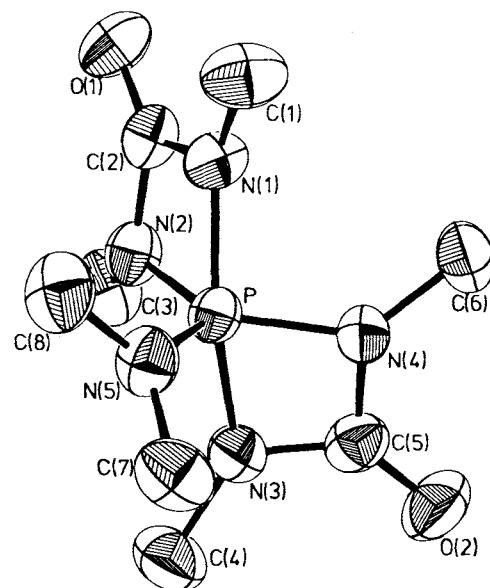
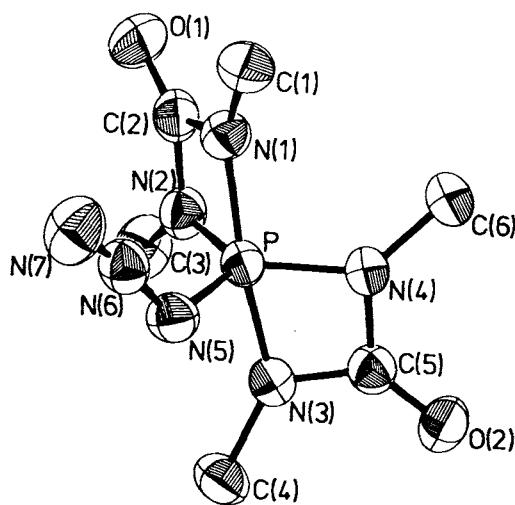


Abb. 1. Molekülstruktur von 1

Abb. 2. Molekülstruktur von 6 (ORTEP²⁴)Abb. 3. Molekülstruktur von 7 (ORTEP²⁴)

stoff-Ringe jeweils dibasale Positionen besetzen. Das Ausmaß der Verzerrung ist für die Verbindungen **1**, **6** und **7** allerdings sehr unterschiedlich. Eine genaue Berechnung des Verzerrungsgrades über die Interplanarwinkel¹²⁾ ergibt für Verbindung **1** 36%, für **6** 29% und für **7** 18% Abweichung von der trigonalen Bipyramide.

Die Berry-Verzerrung¹³⁾ fällt insbesondere durch die Aufweitung des Winkels zwischen den äquatorialen P—N-Bindungen auf 124.3 bzw. 124.6° (bei den Pentaazaphosphoranen **6** und **7**) bzw. 133.0° (beim Chlorderivat **1**) sowie die Verkleinerung des Winkels zwischen den axialen P—N-Bindungen (180° für ideal trigonal-bipyramidal Struktur) auf. Die Abweichung dieses Winkels von 180° ist allerdings unterschiedlich: **1**, 167.6°, **6**, 161.5°, **7**, 169.8°. Die bedeutend stärkere Veränderung dieses Winkels in **6** kann durch den größeren Raumbedarf der Dimethylamino-Gruppe erklärt werden, was zu stärkerer Abstoßung der axialen Gruppen führt.

Ebenso wie bei anderen Harnstoff-substituierten Spirophosphoranen¹⁴⁾ führt auch bei den hier beschriebenen Verbindungen die starke Ringspannung innerhalb der viergliedrigen Ringe (Winkel N—C—N am sp²-Kohlenstoff 97–98°) dazu, daß die Äquatorebene der trigonalen Bipyramide und die Ebene der axialen Gruppen (Ebene durch N(1), N(3), P und N(5) bzw. Cl) nicht mehr senkrecht zueinander stehen. Die Diederwinkel betragen für **1** 76.8°, für **6** 76.4° und für **7** 73.7°. Dadurch wird die bei der Berry-Verzerrung der Brenzcatechin-Spirophosphorane relativ gut erhaltene lokale C_{2v}-Symmetrie zur C₂-Symmetrie erniedrigt.

Die Parameter, die die Struktur der an Phosphor gebundenen N,N'-Dimethylharnstoff-Ringe beschreiben, unterscheiden sich für die drei Verbindungen nur wenig und liegen in dem auch für andere Harnstoff-substituierte Spirophosphorane gefundenen Bereich¹⁴⁾. So zeigen die viergliedrigen Ringe nur geringe Abweichungen von der Planarität; die größten Abweichungen betragen in **1** 2.5, in **6** 1.7 und in **7** 1.2 pm.

Neben dem Aminodiazadiphosphhetobis(triazaphosphol)-Derivat, dessen Struktur veröffentlicht worden ist²³⁾, während die hier beschriebenen Arbeiten im Gange waren, stellen die Verbindungen **6** und **7** die ersten strukturell untersuchten Pentaazaphosphorane dar. Für beide Verbindungen werden drei verschiedene P—N-Bindungslängen beobachtet. Die exocyclische äquatoriale P—N-Bindung unterscheidet sich für **6** und **7** signifikant von der äquatorialen Bindung des zentralen Phosphors zu den Stickstoffatomen der N,N'-Dimethylharnstoff-Gruppen. Die Länge der Bindung zwischen Phosphor und dem planaren Stickstoffatom (Winkelsumme 360.0°) in **6** ist signifikant (4.4 pm) geringer als die der endocyclischen P—N-Bindungen (164.4 pm im Vergleich zu 169.2 bzw. 169.0 pm). Dies kann durch Ringspannungseffekte oder durch die höhere π-Donor-Fähigkeit des Stickstoffatoms der Dimethylamino-Gruppe erklärt werden. Die für einen π-Donor bindungstheoretisch günstigste Anordnung ist durch die Konformation gegeben, in der die Knotenebene des π-Orbitals senkrecht zur Äquatorebene steht ($\tau = 90^\circ$)¹⁵⁾. Diese Anordnung wurde z. B. im Aminophosphoran H₂NP[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O]₂ beobachtet¹⁶⁾.

Die sterisch günstigste Anordnung ist dagegen diejenige, bei der die an das π-Donoratom gebundenen Atome in der Äquatorebene des zentralen Phosphoratoms stehen ($\tau = 0^\circ$). Meist wird experimentell ein Wert zwischen den Werten für die beiden Konformeren gefunden, wie z. B. in **6** ($\tau = 44.8^\circ$).

Auffällig ist dagegen der Winkel in **7** (Torsionswinkel N(1)—P—N(5)—N(6) = 4.7°). Diese Konformation wird trotz der dadurch verursachten, sehr kurzen nichtbindenden Abstände angenommen. N(1)···N(6) 271.3 pm (Summe der van der Waals-Radien 310 pm¹⁷⁾; H(11)···N(6) 268 pm (Summe der van der Waals-Radien 275 pm¹⁷⁾.

Die Abstoßung zwischen N(1) und N(6) in **7** führt zu einer Vergrößerung des Winkels N(5)—P—N(1) auf 99.3° und damit zu einer Verkleinerung des Winkels N(5)—P—N(3) auf 91.0°; dies ruft Wechselwirkungen zwischen N(5) und C(4) (296.5 pm; Summe der van der Waals-Radien 325 pm¹⁷⁾) hervor.

Der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom der Azidgruppe in **7** ist signifikant länger (im Mittel 3.0 pm) als die Bindungen zwischen Phosphor und den Stickstoffatomen der N,N'-Dimethylharnstoff-Gruppen. Der gefundene Wert von 169.8 pm ist dem für Me₂P(S)N₃¹⁸⁾ beobachteten Wert (171.1 pm) sehr gut vergleichbar. Auch die Abstände zwischen α-N und β-N (122.3 pm im Vergleich zu 122.9 pm in **7**) und β-N—γ-N (111.9 pm im Vergleich zu 111.8 pm in **7**) unterscheiden sich kaum.

Der Winkel an N(5) in **7** ist mit 121.4° größer als bei an sp³-Kohlenstoff gebundenen Azidgruppen (vgl. z. B. in 5α-Azidopregnan C—N—N 116.3°¹⁹⁾), aber deutlich kleiner als bei an Übergangsmetalle gebundenen Azidgruppen (z. B. Ti—N—N in (C₅H₅)₂Ti(N₃)₂ 137.4°²⁰⁾).

Die P—N-Bindungen in Harnstoff-substituierten Spirophosphoranen sind etwas länger (P—N_{ax} 177.2 in **6**, 175.5 in **7**; P—N_{eq} 169.1 in **6**, 166.8 pm in **7**). Die Verkürzung der Bindungsabstände in **7**, im Vergleich zu **6**, kann auf die, im Vergleich zur Dimethylamino-Gruppe, höhere Elektronegativität der Azidgruppe zurückgeführt werden.

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG, der Bayer AG und der Hoechst AG unterstützt. Ebenso wird für die Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, gedankt. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Herrn Dr. H. M. Schiebel verbunden.

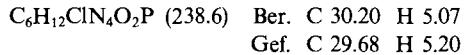
Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.

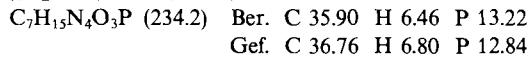
¹H- und ³¹P-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer Jeol JNMC 60 HL bei 60 bzw. 24.3 MHz; Lösungsmittel: Dichlormethan; Referenzen: int. SiMe₄ bzw. ext. 85proz. H₃PO₄ (Resonanzen zu höherem Feld haben negatives, solche zu tieferem Feld positives Vorzeichen). — IR-Spektren: Beckman Spektrometer IR 4260 A. — Massenspektren: AEI Instrument MS 9, 70 eV E. I.

4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro-[3.3]heptan-2,6-dion (1): Darstellung in Anlehnung an Lit.^{4,5)} wie folgt: Zu 28.6 g (0.126 mol) O=C(NMe)₂PCl₃⁴⁾, gelöst in 1 l CH₂Cl₂, wurde im Verlauf von 2–3 h die Lösung von 11.0 g (0.125 mol)

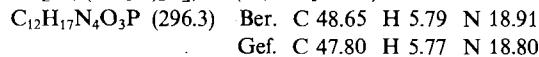
N,N'-Dimethylharnstoff in 200 ml CH₂Cl₂ unter magnetischem Röhren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluß gekocht (HCl-Entwicklung) und danach über Nacht bei Raumtemp. belassen. Der nach Entfernung des Lösungsmittels unter leichtem Unterdruck verbleibende Rückstand wurde schließlich i. Vak. (< 1 Torr) von Lösungsmittelresten befreit. Beim Auflösen dieses Produktes in 100 ml Toluol unter Erwärmung auf ca. 90°C verblieb ein schleimiger Rückstand, von dem die überstehende Lösung warm dekantiert wurde (Umfüllstutzen). Beim Abkühlen der Lösung fiel 1 in Form nadelförmiger Kristalle an, deren Menge sich bei der Aufbewahrung der Lösung im Kühlschrank über Nacht vermehrte. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. ca. 18 g (60%), Schmp. 110°C. — ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 2.68 (rel. zu TMS); ³J(HP) = 17 Hz. — ³¹P-NMR: δ = -56.0 (rel. zu H₃PO₄). — IR: ν(C=O) = 1770 cm⁻¹ (0.1-mm-Zelle; CH₂Cl₂ korr.).



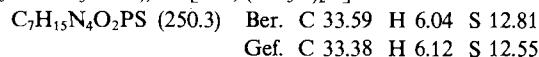
4-Methoxy-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2): Einer Suspension von 5.49 g (23.0 mmol) 1 in 50 ml Toluol wurde ein Gemisch von 0.73 g (23.0 mmol) Methanol und 2.28 g (23.0 mmol) Triethylamin unter magnetischem Röhren zugesetzt. Durch Wasserkühlung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches während der Zugabe auf Raumtemp. gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wurde das gebildete Triethylammoniumchlorid abfiltriert und aus dem Filtrat ca. 1/5 des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Im Tiefkühlschrank (ca. -20°C) bildeten sich über einen Zeitraum von 20 h große Kristalle von 2 (1.3 g, ≈ 24%) vom Schmp. 95°C. — MS: m/z (%) = 234 (17, M⁺), 178 (14, M - 57 + 1; Protonierung), 165 (63, M - 70 + 1), 70 [100, (CH₃N)₂C], 57 (27, CH₃NCO).



1,3,5,7-Tetramethyl-4-phenoxy-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (3): Wie vorstehend beschrieben, wurde eine Suspension von 3.0 g (13.0 mmol) 1 mit einem Gemisch von 1.18 g (13.0 mmol) Phenol und 1.31 g (13.0 mmol) Triethylamin umgesetzt. Das wie im Fall von 2 erhaltene kristalline Produkt wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 132°C, Ausb. 2.8 g (75%). — MS: m/z (%) = 296 (17, M⁺), 239 (10, M - 58 + 1), 227 (62, M - 70 + 1, Protonierung), 203 [95, M - 93 (OPh)], 146 (100), 70 [68, (CH₃N)₂C], 57 (31, CH₃NCO).

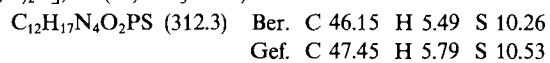


1,3,5,7-Tetramethyl-4-(methylthio)-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (4): Ein Gemisch von 2.0 g (8.4 mmol) 1 und 2.8 g (23.0 mmol) Trimethyl(methylthio)silan wurde unter magnetischem Röhren 1 h auf 100°C erhitzt. Dabei ging 1 in Lösung, und es wurde der Rückfluß von Chlortrimethylsilan beobachtet. Nach Entfernung der flüchtigen Produkte i. Vak. (ca. 15 Torr) wurde das verbleibende Rohprodukt bei ca. 80°C in Toluol aufgenommen. Das Produkt, 4, kristallisierte beim Stehenlassen der Lösung im Tiefkühlschrank (20 h), wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Schmp. 88°C. — MS: m/z (%) = 250 (48, M⁺), 203 [92, M - 47 (SMe)], 194 (7, M - 57 + 1), 181 (54, M - 70 + 1; Protonierung), 164 (40, M - 86), 146 (92, M - 47 - 57; M - SCH₃ - CH₃NCO), 70 [100, (CH₃N)₂C].

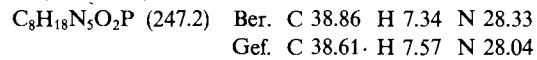


1,3,5,7-Tetramethyl-4-(phenylthio)-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (5): Ein Gemisch von 10.8 g (45 mmol) 1, 8.25 g (45 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)thioether und 5 ml Toluol wurde ca. 5 min bei 100°C (Ölbadtemp.) magnetisch gerührt. Dabei

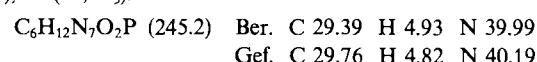
löste sich 1 auf, und es wurde der Rückfluß des gebildeten Chlortrimethylsilans beobachtet. Anschließend wurden die flüchtigen Produkte i. Vak. abgezogen. Das dabei verbliebene Rohprodukt wurde in 25 ml Toluol durch Erwärmung auf 90°C gelöst. Beim Erkalten kristallisierte 5, wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Schmp. 60°C, Ausb. 8.1 g (57%). — MS: m/z (%) = 312 (nicht beobachtet, M⁺), 219 (100), 203 [80, C₆H₁₂N₄O₂P (M - SC₆H₅)], 146 (78, M - C₆H₅ - S - CH₃NCO), 109 (80, C₆H₅S), 70 [39, (CH₃N)₂C], 57 (33, CH₃NCO).



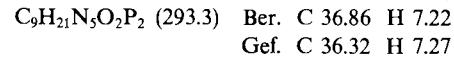
4-(Dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (6): Ähnlich wie im vorstehenden Experiment wurde ein Gemisch von 1 (1.7 g; 7.0 mmol) und (Dimethylamino)trimethylsilan (3.0 g; 26.0 mmol) unter magnetischem Röhren 1 h auf 80°C erhitzt. Dabei ging 1 in Lösung, während Rückfluß von Chlortrimethylsilan beobachtet wurde. Das nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile i. Vak. verbleibende Rohprodukt wurde bei 80°C in Toluol aufgenommen. Beim Stehenlassen im Tiefkühlschrank (20 h) bildeten sich Kristalle von 6, die abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurden. Schmp. 99°C, Ausb. 1.7 g (95%). — MS: m/z (%) = 247 (39, M⁺), 203 [47, M - 44 (N(CH₃)₂)], 190 (35, M - 57), 178 (100, M - 70 + 1), 70 [78, (CH₃N)₂C], 57 (27, CH₃NCO), 44 [70, (CH₃)₂N].



4-Azido-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (7): Ein Gemisch von 33.0 g (0.14 mol) 1 und 9.1 g (0.14 mol) Natriumazid in 100 ml Acetonitril wurde bei 70°C 1 h gerührt. Nach Abkühlung und Einstellen des Röhrens setzte sich das Salzgemisch ab. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und filtriert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Feststoff wurde in der minimalen Menge Toluol bei 90°C gelöst, die Lösung wurde unter Luftausschluß heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf -20°C fiel das Azid 7 aus und wurde i. Vak. getrocknet. Schmp. 100°C (ohne Zers.), Ausb. 28 g (81%). — MS: m/z (%) = 245 (57, M⁺), 217 (10, M - N₂), 203 (22, M - N₃), 146 (64, M - N₃ - CH₃NCO), 70 [100, (CH₃N)₂C], 57 (39, CH₃NCO), 42 (61, N₃).



1,3,5,7-Tetramethyl-4-(trimethylphosphoranylidenamino)-1,3,5,7-tetraaza-4λ⁵-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (8): Einer Lösung von 4.3 g (18.0 mmol) 7 in 20 ml Toluol wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz (-10°C) und magnetischem Röhren 1.3 g (18 mmol) Trimethylphosphan tropfenweise zugesetzt. Dabei lief unter heftiger Entwicklung von Stickstoff eine exotherme Reaktion ab. Nach Beendigung der Zugabe begann in dem noch kalten Reaktionsgemisch die Bildung von 8 als feinkristallinem Feststoff. Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt aus 10 ml Toluol umkristallisiert (Tiefkühlschrank). Schmp. 144°C, Ausb. 2.9 g (56%). — MS: m/z (%) = 293 (93, M⁺), 236 (44, M - CH₃NCO), 223 [57, M - (CH₃N)₂C], 167 (100), 146 [17.5, M - P(CH₃)₃ - CH₃NCO], 76 [76, (CH₃)₃P], 70 [57, (CH₃N)₂C], 57 (30, CH₃NCO).



Röntgenstrukturanalyse von 1²⁵

Die Verbindung 1 (C₆H₁₂ClN₄O₂P) kristallisierte aus Toluol orthorhombisch; Raumgruppe Pbca, mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten *a* = 1901.5(3), *b* = 1286.1(2), *c* = 913.4(1) pm; *Z* = 8; *M* = 238.61; *D*_x = 1.419 g cm⁻³. Die Intensitäten eines Kristalls mit den Dimensionen 0.7 × 0.5 × 0.3 mm

wurden auf einem Syntex-P2₁-Vierkreis-Diffraktometer im Θ -2 Θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator; $\lambda = 71.069$ pm) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 3–30°/min.

Von den gemessenen 1977 Reflexen wurden 1290 ($I \geq 2.0\sigma(I)$) zur Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-Effekte, aber nicht für Absorptionseffekte ($\mu = 0.412$ mm⁻¹) korrigiert. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatomlagen wurden gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Den anderen Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung von 164 Parametern führte zu einem Zuverlässigkeitssfaktor $R = 0.056$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für das höchste Maximum der Elektronendichte $0.64 \cdot 10^{-6}$ e/pm³ auf einer axialen P–N-Bindung.

Röntgenstrukturanalyse von 6²⁵⁾

Die Verbindung **6** ($C_8H_{18}N_3O_2P$) kristallisierte aus Toluol monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1090.6(2)$, $b = 1455.9(2)$, $c = 807.6(2)$ pm; $\beta = 100.86(2)^\circ$; $Z = 4$; $M = 247.24$; $D_x = 1.304$ g cm⁻³. Die Intensitäten eines Kristalls mit den Dimensionen $0.4 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (Typ STADI 4) im Θ -2 Θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug 3°/min.

Von den 2215 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 1710 ($I \geq 2.0\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-Effekte, aber nicht für Absorptionseffekte ($\mu = 0.172$ mm⁻¹) korrigiert. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatomlagen wurden gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Den weiteren Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung von 218 Parametern nach der Methode der Kleinsten Quadrate führte zu einem Zuverlässigkeitssfaktor $R = 0.045$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab kein Elektronendichtemaximum über $0.34 \cdot 10^{-6}$ e/pm³. Im letzten Verfeinerungszyklus war die Veränderung der Parameter kleiner als 1% ihrer geschätzten Standardabweichung.

Röntgenstrukturanalyse von 7²⁵⁾

Zur Strukturbestimmung von **7** ($C_6H_{12}N_7O_2P$) verwendbare Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Toluol erhalten. Die Verbindung kristallisierte triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 822.8(1)$, $b = 1000.3(2)$, $c = 744.2(2)$ pm; $\alpha = 99.26(2)^\circ$, $\beta = 111.93(2)^\circ$, $\gamma = 77.75(1)^\circ$; $Z = 2$, $M = 245.19$; $D_x = 1.472$ g cm⁻³. Die Intensitäten eines Kristalls mit den Dimensionen $0.7 \times 0.4 \times 0.4$ mm wurden auf einem Syntex-Vierkreis-Diffraktometer im Θ -2 Θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 135^\circ$) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator; $\lambda = 154.178$ pm) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 3–30°/min.

Von den gemessenen 1786 Reflexen wurden 1720 ($I \geq 1.25\sigma(I)$) zur Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-Effekte und für Absorptionseffekte ($\mu = 2.127$ mm⁻¹) korrigiert. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur angebracht. Transmission zwischen 0.379 und 0.949. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN)²¹⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatomlagen wurden gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Den weiteren Atomen wurden anisotrope Tem-

peraturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung von 182 Parametern nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) führte zu einem Zuverlässigkeitssfaktor $R = 0.048$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab kein Elektronendichtemaximum über $0.34 \cdot 10^{-6}$ e/pm³.

Neben einigen Rechnerprogrammen (D. Schomburg) wurde das Programm SHELL-X-76²²⁾ benutzt. Es wurden komplexe Neutralatom-Formfaktoren verwendet²³⁾.

CAS-Registry-Nummern

- 1: 77507-70-1 / 2: 109531-17-1 / 3: 109531-18-2 / 4: 109531-19-3 / 5: 109531-20-6 / 6: 109531-21-7 / 7: 89982-28-5 / 8: 109531-22-8 / O=C(NMe)₂PCl₃: 3576-20-3 / MeNHCONHMe: 96-31-1 / Me₂SiSMe: 3908-55-2 / Me₃SiPh: 4551-15-9 / Me₃SiNMe₂: 2083-91-2

- ¹⁾ Vgl. z. B. ^{1a)} R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973. — ^{1b)} W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73** (1978) 1. — ^{1c)} R. R. Holmes, *Penta-coordinated Phosphorus*, Vol. 1, *Am. Chem. Soc. Monograph*, No. 175, Washington 1980.
- ²⁾ A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Mayer, H. Tautz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1468.
- ³⁾ R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3696.
- ⁴⁾ ^{4a)} H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **76** (1964) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 585. — ^{4b)} H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2779.
- ⁵⁾ ^{5a)} P. B. Hormuth, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1968 (Priv.-Mitteilung H. P. Latscha, 1970). — ^{5b)} H. P. Latscha, P. B. Hormuth, H. Vollmer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **24** (1969) 1237. — ^{5c)} R. E. Dunmur, Ph. D. Thesis, University of Technology, Loughborough, Leics., England, 1970.
- ⁶⁾ A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, U. Wermuth, R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7065.
- ⁷⁾ Vgl. z. B. Yu. G. Golobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37** (1981) 437.
- ⁸⁾ D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 193.
- ⁹⁾ ^{9a)} M. Volkholz, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 890. — ^{9b)} J. Brierley, J. I. Dickstein, S. Trippett, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 167. — ^{9c)} I. Yu. Budilova, N. I. Gusar, Yu. G. Gololobov, *Zh. Obshch. Khim.* **53** (1983) 285. — ^{9d)} J.-P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, M. Mulliez, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 221. — ^{9e)} G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 17.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 1455. — ^{10b)} W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385** (1971) 142.
- ¹¹⁾ R. E. Dunmur, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1289.
- ¹²⁾ E. L. Muettterties, J. L. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748.
- ¹³⁾ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 933.
- ¹⁴⁾ Vgl. z. B. H.-M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg, U. Wermuth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 702.
- ¹⁵⁾ A. Strich, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5574.
- ¹⁶⁾ W. Storzer, D. Schomburg, G.-V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1071.
- ¹⁷⁾ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- ¹⁸⁾ U. Müller, *Chem. Ber.* **110** (1977) 788.
- ¹⁹⁾ A. Chiaroni, C. Riche, C. Puscard-Billy, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 285.
- ²⁰⁾ E. R. de Gil, M. de Burguera, A. V. Rikvera, P. Maxfield, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 578.
- ²¹⁾ G. Germain, P. Main, U. Woolfson, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **27** (1971) 368.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- ²³⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 104.
- ²⁴⁾ ORTEP-II, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL (1976) 5138.
- ²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52442, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[122/87]