

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### CHEMIE DES 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL- 1,3,5, 7-TETRAAZA-4 $\Delta$ -PHOSPHASPIRO[3. 3]HEPTAN- 2,6-DIONS; KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON HALOGEN(F, Br)- UND PSEUDOHALOGEN(CN)- PHOSPHORANEN

Johannes Breker<sup>a</sup>; Peter G. Jones<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>; Dietmar Schomburg<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring, Braunschweig <sup>b</sup> GBF, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig

**To cite this Article** Breker, Johannes , Jones, Peter G. , Schmutzler, Reinhard and Schomburg, Dietmar(1991) 'CHEMIE DES 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL- 1,3,5, 7-TETRAAZA-4 $\Delta$ -PHOSPHASPIRO[3. 3]HEPTAN- 2,6-DIONS; KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON HALOGEN(F, Br)- UND PSEUDOHALOGEN(CN)- PHOSPHORANEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 62: 1, 139 — 153

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108034469

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034469>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# CHEMIE DES 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ -PHOSPHASPIRO[3.3]HEPTAN-2,6-DIONS; KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON HALOGEN(F, Br)- UND PSEUDOHALOGEN(CN)-PHOSPHORANEN

JOHANNES BREKER, PETER G. JONES und  
 REINHARD SCHMUTZLER\*†

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

und

DIETMAR SCHOMBURG

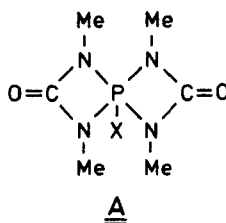
*GBF, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Mascheroder Weg 1,  
 D-3300 Braunschweig*

(Received March 25, 1991; in final form April 16, 1991)

The synthesis of 4-X-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptane-2,6-diones (X = Br; **3**, **1**; **4**) was achieved by the reaction of the corresponding chlorophosphorane (X = Cl; **1**) with the trimethylsilyl halides, Me<sub>3</sub>SiX. The cyanophosphorane **5** (X = CN) was obtained by metathesis of **1** with sodium cyanide. The fluorophosphorane **2** (X = F) was formed by the reaction of 1,3-dimethyl-2,2,2-trifluoro-1,3,2 $\lambda^5$ -diazaphosphetidinone with N,N'-bis(trimethylsilyl)urea. Mixed-valence  $\lambda^5$ P- $\lambda^3$ P diphosphorus compounds of type A were also obtained by the reaction of **1** with trimethylsilylphosphine derivatives (X = P(Me)SiMe<sub>3</sub>, **6**; X = PMe<sub>2</sub>, **7**). The characterisation of the new compounds by n.m.r., i.r., and mass spectroscopy is described. X-ray structure analyses have been conducted on compounds **2**–**5**. The molecular structure of the phosphoranes, **2**–**5**, is strongly distorted about the central phosphorus atom. A detailed structural analysis of related compounds shows a dependence of the bonding parameters upon the nature of the fifth substituent at phosphorus.

**Key words:** 4-halo-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptane-2,6-diones; X-ray structures.

In einigen kürzlichen Veröffentlichungen haben wir über die Synthese und, in einigen Fällen, strukturelle Untersuchung von Phosphoranen des Typs A mit dem 1,3,5,7 - Tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion-Spiro-system berichtet.<sup>1</sup>



\* Author to whom correspondence should be addressed.

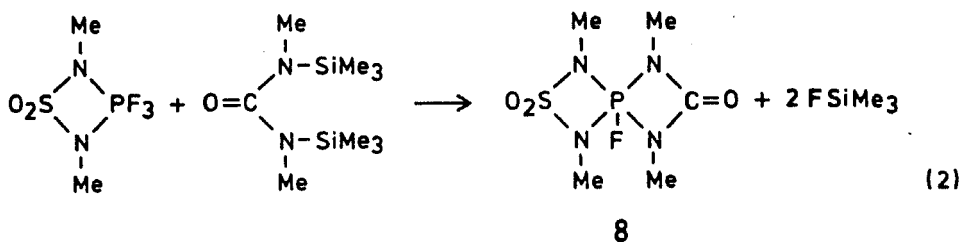
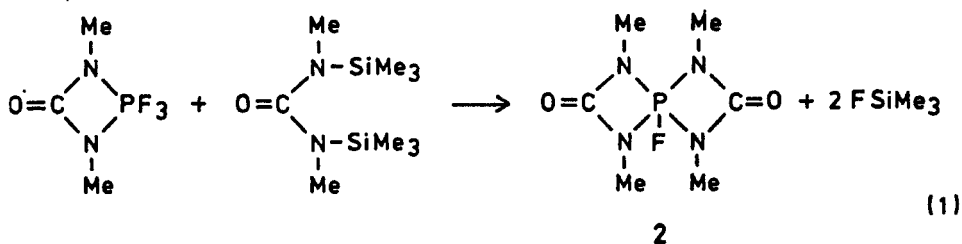
† Dedicated to Professor Eckehard Fluck on the occasion of his 60th birthday.

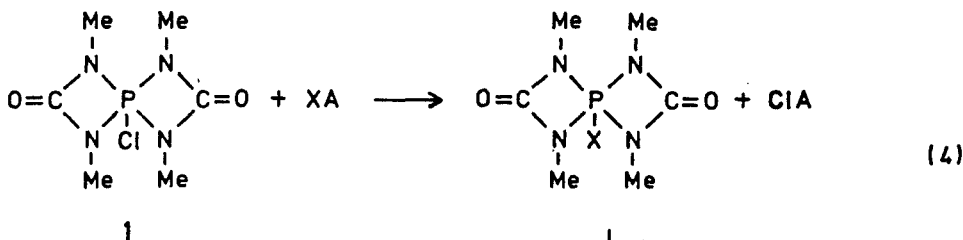
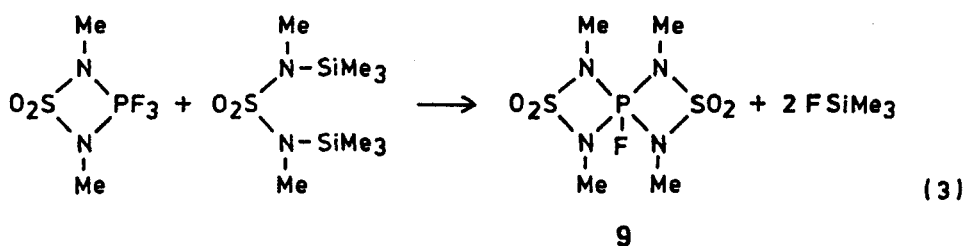
In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese einer Serie von Verbindungen des Typs A, 2–7, mit insgesamt sechs verschiedenen Gruppen X berichtet. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und in einigen Fällen auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Ein wesentliches Anliegen unserer Beschäftigung mit dem Spirophosphoran-System A war das Studium der beiden Effekte, Elektronegativität des Substituenten X und Einbeziehung des  $\lambda^5$ -Phosphoratoms in ein Spirosystem. Mit der vorliegenden Arbeit wurden diese Untersuchungen vertieft und die Reihe der Verbindungen des Typs A konnte erheblich erweitert werden. Insbesondere ist durch die Synthese der Verbindungen 2 bis 4 die Reihe der Halogenphosphorane mit dem Grundgerüst A (1: X = Cl; 2: X = F; 3: X = Br; 4: X = I) jetzt vollständig, so daß ein Vergleich innerhalb einer Reihe strukturell einander ähnlicher Phosphorane möglich ist. Die Iodverbindung 4 stellt unseres Wissens das erste Iodphosphoran<sup>1d</sup> mit einer  $\lambda^5\text{P—I}$ -Bindung dar.

## DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN 2–7

Die Umsetzung des Spiro-Chlor-Phosphorans 1<sup>c</sup> mit NaF in Acetonitril führte nicht zu dem erwarteten Chlor/Fluor-Austausch unter Bildung des Spiro-Fluorphosphorans 2. Dieses konnte aber durch Umsetzung des Trifluorphosphorans  $\text{O}=\text{C}(\text{NMe})_2\text{PF}_3$  mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)-N,N'-dimethylharnstoff<sup>3</sup> unter Abspaltung von Fluortrimethylsilan erhalten werden (Gleichung 1). Analoge Spiro-Fluor-Phosphorane (8, 9) mit viergliedrigen N,N'-Dimethylsulfamid-Ringen sind in der Literatur<sup>4,5</sup> beschrieben worden (Gleichungen 2, 3). Die Halogenverbindungen 3 (X = Br) und 4 (X = I) wurden durch Umsetzung von 1 mit  $\text{XSiMe}_3$  dargestellt (Gleichung 4). Das dabei gebildete  $\text{ClSiMe}_3$  war im Vakuum leicht abzutrennen. Es wurde außerdem versucht, analog zur Synthese des schon beschriebenen Spiro- $\text{N}_3$ -Phosphorans,<sup>1c</sup> weitere Pseudohalogen-Phosphorane darzu-





|   | X                       | A                 |
|---|-------------------------|-------------------|
| 3 | Br                      | SiMe <sub>3</sub> |
| 4 | I                       | SiMe <sub>3</sub> |
| 5 | CN                      | Na                |
| 6 | MeP(SiMe <sub>3</sub> ) | SiMe <sub>3</sub> |
| 7 | Me <sub>2</sub> P       | SiMe <sub>3</sub> |

stellen. Die Umsetzung von **1** mit NaCN, NaOCN und KSCN führte jedoch nur im Falle des Cyanids zur erwarteten Spiro-CN-Verbindung **5**. Cyanat- und Thiocyanat-Ionen reagieren mit dem Harnstoffgerüst von **1** unter Spaltung der Vierringe.

Durch Umsetzung von **1** mit Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen des Stickstoffs ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe)<sup>6</sup> und des Phosphors ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>PR; R = Me, <sup>t</sup>Bu, Ph)<sup>7</sup> wurde versucht, über ein Element der 5. Hauptgruppe verbrückte Dispirophosphorane zu synthetisieren. Heptamethyldisilazan sowie die *tert.*-Butyl- und Phenyl-Phosphin-Verbindungen reagierten jedoch nicht mit **1**. Im Falle von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>PMe blieb die Reaktion auf der Stufe des Spirophosphorans **6** stehen (Gleichung 4). Der Grund dafür ist wahrscheinlich die starke sterische Abschirmung des Stickstoffatoms durch die beiden raumerfüllenden Trimethylsilylgruppen. Beim größeren Phosphoratom ist der Raumbedarf des dritten Substituenten entscheidend für die Reaktion mit **1**. Die Umsetzung mit einfach Me<sub>3</sub>Si-substituierten Phosphinen gelang, wie bereits anhand des Me<sub>3</sub>SiPPh<sub>2</sub> gezeigt,<sup>1a</sup> ohne Schwierigkeiten. Mit Me<sub>3</sub>SiPMe<sub>2</sub><sup>8</sup> konnte auf ähnliche Weise das Spiro-Me<sub>2</sub>P-Phosphoran **7** synthetisiert werden (Gleichung 4).

Mit den Halogen-Phosphoranen **1**–**4** konnte der elektronische Einfluß aller vier verschiedenen Halogene auf die spektroskopischen Eigenschaften des zentralen Phosphoratoms verglichen werden. Die Geometrie der Verbindungen **1**,<sup>1c</sup> **2**, **3**, **4**<sup>1d</sup> und **5** wurde durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt.

Die Synthese von Cyanophosphoranen ist in der Literatur bisher kaum be-

schrieben worden. Die dabei eingesetzten Methoden waren oxidative Additions-Reaktionen an Cyanophosphine<sup>9</sup> sowie ein Cl/CN-Austausch an einer  $\lambda^5\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung mittels  $\text{AgCN}$ .<sup>9c</sup> Der hier beschrittene Weg zur Synthese von **5** unter Verwendung von  $\text{NaCN}$  stellt eine einfache Möglichkeit zur Herstellung eines Cyanophosphorans dar.

Die beiden reaktiven phosphinsubstituierten Phosphorane **6** und **7** stellen zwei interessante Vertreter von gemischtvalenten Diphosphorverbindungen dar, deren weitere Reaktionen Aufschluß über die Eigenschaften der  $\text{P}-\text{P}$ -Bindung geben können.

## CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN 2–7

Es wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen aufgenommen (Tabelle I). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2–7** zeigen nur eine Resonanz im Bereich von 2.70 ppm bis 2.96 ppm für die MeN-Protonen. Die Resonanzen der Methylgruppen erscheinen auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2–5** nur als Dublett mit relativ kleiner Kopplungskonstante  $^2\text{J}(\text{CP})$  (2.76–3.56 Hz). Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren legen einen schnellen Austausch der axial und äquatorial angeordneten MeN-Gruppen durch Pseudorotation<sup>10</sup> nahe. Bei einer Tieftemperaturmessung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (bis  $-75^\circ\text{C}$ ) am Beispiel der Bromverbindung **3** konnte keine Veränderung der Signalform beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der MeN-Gruppe ist, ebenso wie auch die  $^1\text{H}$ -Resonanz, weitgehend unabhängig von der Natur des fünften Substituenten X am Phosphor. Auch den  $^2\text{J}(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten zwischen  $\lambda^5\text{P}$  und den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen kann keine Abhängigkeit von der Natur von X entnommen werden. Die Kopplungskonstanten  $^3\text{J}(\text{HP})$  von **1–5** liegen mit 14.66 bis 16.75 Hz in einem für die mit der N,N'-Dimethylharnstoff-Gruppierung (dmh) substituierten Phosphorane typischen Bereich.<sup>1,2</sup> Bei den phosphinsubstituierten Verbindungen **6** und **7** wird eine kleinere Kopplungskonstante

TABELLE I  
 $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1** bis **7**

| Verb.    | $\delta^1\text{H}(\text{MeN})$<br>$^3\text{J}(\text{HP})$ | $\delta^{13}\text{C}(\text{MeN})$<br>$^2\text{J}(\text{CP})$ | $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$<br>$^2\text{J}(\text{CP})$ | $\delta^{31}\text{P}(\lambda^5)$ |
|----------|---|--|---|----------------------------------|
| <b>1</b> | 2.82  | 27.14  | 155.36  | –55.1                            |
|          | 16.31   | 3.56   | 11.33   |                                  |
| <b>2</b> | 2.80  | 26.97  | 156.42  | –51.4                            |
|          | 14.66   | 3.20   | 8.68  |                                  |
| <b>3</b> | 2.80  | 27.30  | 155.02  | –73.3                            |
|          | 16.75   | 3.33   | 12.20   |                                  |
| <b>4</b> | 2.70  | 27.46  | 154.52  | –119.1                           |
|          | 16.75   | 3.08   | 12.37   |                                  |
| <b>5</b> | 2.86  | 26.61  | 155.21  | –89.4                            |
|          | 15.63   | 2.76   | 9.19  |                                  |
| <b>6</b> | 2.80  |  |   | –56.1                            |
|          | 10.84   |  |   |                                  |
| <b>7</b> | 2.96  |  |   | –60.5                            |
|          | 9.8   |  |   |                                  |

gefunden. Die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms des Vierrings erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gegenüber offenkettigen Harnstoffderivaten zu höherem Feld verschoben. Der Einfluß des Substituenten in der 4-Position des Spirosystems kann bei den Halogenderivaten **1–4** an der kontinuierlichen Hochfeldverschiebung der Resonanz des Carbonyl-C-Atoms beim Übergang zu den schwereren Elementen X beobachtet werden. Die Kopplungskonstante  $^2J(\text{CP})$  wächst in gleicher Richtung an, und scheint damit der Elektronendichte am Phosphoratom direkt proportional zu sein. Die  $\delta\text{P}$ -Werte für das  $\lambda^5$ -Phosphoratom entsprechen den Erwartungen für pentakoordinierten Phosphor.<sup>11,12</sup> Die Hochfeldverschiebung des Phosphors innerhalb der Halogengruppe, von F zu I ist vermutlich auf die geringere Elektronegativität<sup>13</sup> der schwereren Halogene zurückzuführen. Dadurch ist z.B. die Elektronendichte der P—I-Bindung stärker am Phosphor lokalisiert und bewirkt so eine größere Abschirmung. Die Hochfeldverschiebung für die Brom-, Iod- und Cyano-Derivate steht im Einklang mit den Werten für die bei tiefen Temperaturen beobachteten reaktiven Zwischenstufen der oxidativen Bromierung von Phosphiten.<sup>14</sup> Für die Gruppierung  $(\text{NC})_5\text{P}^-$  wurde ein  $\delta\text{P}$ -Wert von  $-297.7\text{ ppm}^{9c}$  gefunden.

Durch den Vergleich der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte der Verbindungen **2**, **8** und **9** (Tabelle II) kann der unterschiedliche Einfluß der beiden ansonsten ähnlichen Vierringe verdeutlicht werden. Die chemische Verschiebung der Phosphoratome liegt bei allen drei Verbindungen in dem für pentakoordinierten Phosphor üblichen Bereich.<sup>11</sup> Da die  $^1J(\text{PF})$ -Kopplungskonstante, die von der Stellung des Fluoratoms zum zentralen Phosphor abhängt, bei allen drei Verbindungen annähernd gleich groß ist, werden sich die Strukturen nicht wesentlich unterscheiden. Durch einen Vergleich mit  $^1J(\text{FP})$ -Kopplungskonstanten anderer Fluorophosphorane<sup>12</sup> kann die äquatoriale Anordnung des Fluoratoms am trigonal-bi-pyramidalen Phosphor in **2**, **8** und **9** postuliert werden.

Der sukzessive Austausch der beiden Carbonylgruppen gegen Sulfonylgruppen führt zu einer Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz, während die chemische Verschiebung des Fluoratoms zu tieferem Feld wandert. Wenn die Verschiebung der Phosphorresonanz allein auf einen elektronischen Effekt zurückzuführen wäre, sollte beim Fluoratom nicht ein gegenläufiger Effekt zu beobachten sein. Der Übergang von einer Carbonyl- zu einer Sulfonylgruppe führt wegen der verringerten Ringspannung zu einer Aufweitung des N—P—N-Winkels im Vierring. Durch diese Winkeländerung könnte die Hybridisierung des Phosphors beeinflusst und damit eine Begründung für die Verlagerung der Elektronendichte vom Fluor zum Phosphor gegeben werden.

Da die Struktur der Verbindungen **8** und **9** unbekannt ist, ist ein Vergleich der Bindungswinkel nicht möglich.

In den IR-Spektren der Verbindungen **2–7** beobachtet man die für kleine Ringe

TABELLE II  
Vergleich der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **2**, **8** und **9**

| Verbindung           | $^{19}\text{F}$ -NMR         |                             | $^{31}\text{P}$ -NMR         |                             |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                      | $\delta\text{F}[\text{ppm}]$ | $^1J(\text{FP})[\text{Hz}]$ | $\delta\text{P}[\text{ppm}]$ | $^1J(\text{PF})[\text{Hz}]$ |
| <b>2</b>             | $-106.3$                     | 1020                        | $-51.4$                      | 993                         |
| <b>8<sup>a</sup></b> | $-102.8$                     | 1038                        | $-67.0$                      | 1035                        |
| <b>9<sup>a</sup></b> | $-88.8$                      | 1035                        | $-85.0$                      | 1030                        |

TABELLE III  
 $\nu(\text{C}=\text{O})$  IR-Valenzschwingung des Diazaphosphetidinon-  
 Ringes der Verbindungen 2 bis 7

| X           | $\nu\text{C}=\text{O}[\text{cm}^{-1}]$ | X                                  | $\nu\text{C}=\text{O}[\text{cm}^{-1}]$ |
|-------------|--|------------------------------------|--|
| F <b>2</b>  | 1778 <sup>a</sup>                      | CN <b>5</b>                        | 1775 <sup>a</sup>                      |
| Br <b>3</b> | 1775 <sup>a</sup>                      | P(Me)(SiMe <sub>3</sub> ) <b>6</b> | 1760 <sup>b</sup>                      |
| I <b>4</b>  | 1770 <sup>a</sup>                      | PMe <sub>2</sub> <b>7</b>          | 1740 <sup>a</sup>                      |

Gemessen in Lösung (0.1 mm-Küvette).

<sup>a</sup>In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>b</sup>In Toluol.

typische Verschiebung der Carbonyl-Absorptionsbande (Tabelle III) zu größeren Wellenzahlen.<sup>15</sup> Die Beobachtung von  $\nu(\text{CO})$  im Bereich von 1740–1778 cm<sup>-1</sup> stimmt mit früheren Berichten über Diazaphosphetidinone<sup>2</sup> gut überein.

In den Massenspektren der Spiro-Phosphorane **2–5** und **7** wurde, mit Ausnahme des Spiro-Iod-Phosphorans, jeweils das Molekülion M<sup>+</sup> beobachtet. Dies kann als ein Indiz für eine sehr schwache P—I-Bindung gewertet werden. Das typische Fragment mit der Massenzahl 203, welches bei den Verbindungen **3–7** auftrat, stammt von dem Spiro-Phosphoran-Grundgerüst, bei dessen Fragmentierung auch immer Dimethylcarbodiimid ( $m/z = 70$ ) entstand. Im Massenspektrum des Spiro-Fluor-Phosphorans **2** mit seiner starken P—F-Bindung wurde das Fragment  $m/z = 203$  nicht beobachtet.

#### RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNG VON **2–5**; ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER STRUKTUREN VON **1–5**

Die Spiro[3.3]heptanderivate **1–5** mit pentakoordiniertem Phosphor weisen neben ihrer bemerkenswerten Stabilität auch strukturelle Besonderheiten auf, so daß sie auch vom Standpunkt des Strukturchemikers eine interessante Verbindungsklasse darstellen. Im Gegensatz zu anderen Phosphoranen stehen bei ihnen die Ebenen der axialen Liganden und die Äquatorebene nicht mehr senkrecht zueinander. Die im allgemeinen auch bei starken Verzerrungen der trigonal-bipyramidalen Geometrie beobachtete lokale C<sub>2v</sub>-Symmetrie am Phosphoratom wird zur C<sub>2</sub>-Symmetrie erniedrigt. Die Ebene der axialen Liganden schließt mit der Äquatorebene einen Winkel von ca. 75° ein.

Auch die hier beschriebenen Strukturen der Halogen-Derivate der Bisharnstoff-Spirophosphorane (Abbildungen 1–3) weisen für die Bindungsgeometrie am Phosphor die üblichen, durch den Einbau des  $\lambda^5$ -Phosphoratoms in das spirocyclische System verursachten Abweichungen von der idealen trigonalen Bipyramide auf (wie z.B. N<sub>ax</sub>-P-N<sub>eq</sub> ca. 76° im Vergleich zu 90° bei der idealen TBP). Die Verzerrung verläuft nicht in Richtung auf eine quadratische, sondern deutlich in Richtung auf eine rechtwinklige Pyramide. Dementsprechend liegen die Winkel zwischen den axialen Phosphor-Stickstoff-Bindungen zwischen 166 und 170°, die zwischen den äquatorialen zwischen 130 und 133°. Die axialen Bindungen sind 8 bis 9 pm länger als die äquatorialen.

Die Bindungsparameter, die die Strukturverhältnisse innerhalb der Harnstoff-

ringe beschreiben, sind relativ konstant. Allerdings führt die Bildung des Spirocyclus zu einer starken Verzerrung der Struktur im Vergleich zum freien Harnstoff. So wird der N—C—N Winkel von 116.9 auf 96–98° verkleinert. Gleichzeitig wird eine deutliche Verlängerung des Abstandes zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem äquatorialen Stickstoff um ca. 6 pm beobachtet (139–141 pm, im Vergleich

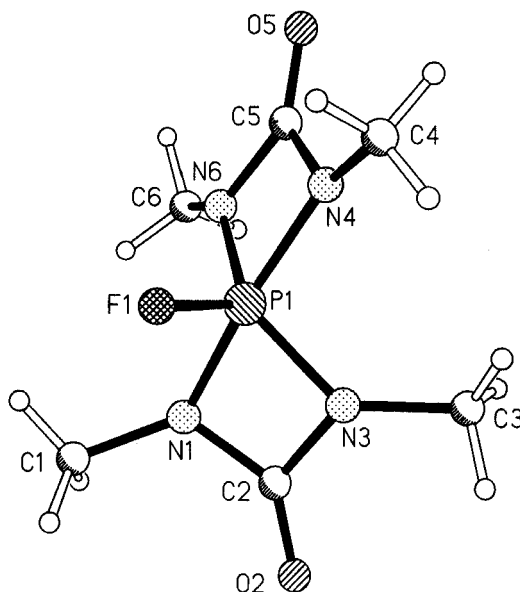


ABBILDUNG 1 Das Molekül von 2 im Kristall. Atomradien sind willkürlich.

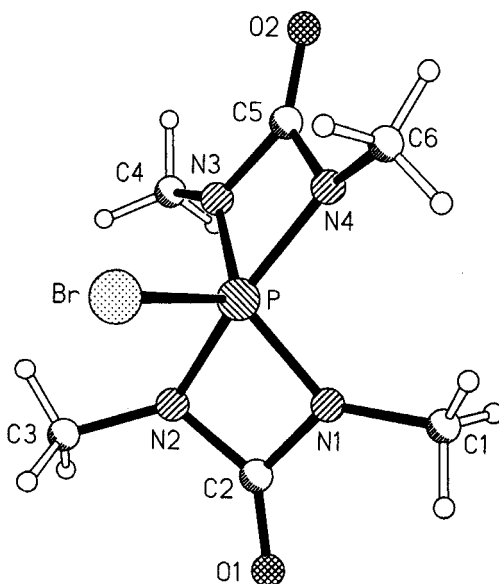


ABBILDUNG 1 Das Molekül von 2 im Kristall. Atomradien sind willkürlich.



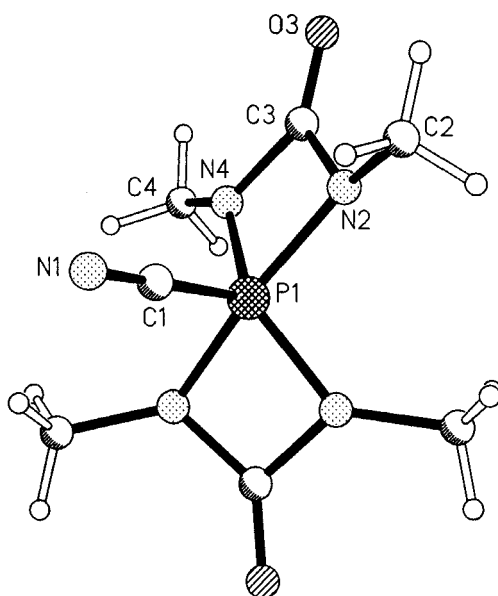


ABBILDUNG 3 Das Molekül von **5** im Kristall. Atomradien sind willkürlich.

zu 134.2 pm im Harnstoff). Die Bindungen zum axialen Stickstoff (136–140 pm) werden im Vergleich weniger verlängert.

Auch die Bindungslängen der Phosphoratome zu den Stickstoffatomen der Harnstoff-Stickstoffatome sind trotz der verschiedenen Elektronegativität des fünften Liganden außergewöhnlich konstant. Ihre Mittelwerte haben einen Streubereich von weniger als einem pm, die Winkel zwischen den P—N Bindungen streuen um weniger als 4° (vgl. Tabelle IV).

Während beim freien Harnstoff die Umgebung der Stickstoffatome planar ist, zeigt sich in den Spirophosphoranen oft eine deutliche Abweichung von der Planarität. Dabei ist die Abweichung von der Planarität an den äquatorialen Stickstoff-Atomen im allgemeinen geringer als bei den axialen.

TABELLE IV  
Vergleich der Bindungsparameter in Halogen-Bisharnstoff-Phosphoranen

| X                                  | F           | Cl          | Br          | I           | CN    |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| P-N <sub>ax</sub>                  | 174.8 (av.) | 175.5 (av.) | 175.5 (av.) | 175.7 (av.) | 175.0 |
| P-N <sub>eq</sub>                  | 166.5 (av.) | 166.9 (av.) | 166.2 (av.) | 167.3 (av.) | 166.5 |
| P-X                                | 156.9       | 205.8       | 222.2       | 245.8       | 180.0 |
| N <sub>ax</sub> -P-N <sub>ax</sub> | 169.5       | 167.5       | 167.5       | 166.3       | 169.8 |
| N <sub>eq</sub> -P-N <sub>eq</sub> | 130.5       | 133.0       | 133.0       | 133.0       | 133.4 |
| Substituent                        | CN          | Cl          | Br          | F           | I     |
| X—P—N(°)                           | 104.2       | 104.9       | 104.8       | 105.0       | 105.2 |
| Ref.                               | x           | 1c          | x           | x           | 1d    |

x = Diese Arbeit.

Die Tatsache, daß hier ein in der Zusammensetzung konstanter Phosphoranrest mit einer ganzen Reihe verschiedener fünfter Liganden kombiniert ist, erlaubt es, Aussagen über die effektive Elektronegativität dieser Liganden zu gewinnen. Nach dem VSEPR-Modell sollte der mittlere X—P—N Winkel mit abnehmender Elektronegativität von X, d.h. mit Verschiebung des bindenden Elektronenpaares in Richtung P oder mit zunehmendem X—P Bindungsgrad zunehmen. Die Skala ist insbesondere im Hinblick auf die oft diskutierte Erhöhung des Bindungsgrades in Verbindungen hypervalenter Elemente durch  $\pi$ -Bindungseffekte interessant.<sup>17</sup> Für die Harnstoffderivate ergibt sich die in Tabelle IV angegebene Reihenfolge für die effektive Elektronegativität (Superposition von I und M Effekten) am pentakoordinierten Phosphor.

Während die Reihenfolge im Rahmen der Genauigkeit mit der allgemein akzeptierten Elektronegativitätsskala übereinstimmt, fallen die vergleichsweise hohen Werte für das Amino-, das Imino- und in geringerem Ausmaß auch für das Fluorderivat auf. In diesen Fällen findet anscheinend eine Rückbindung (Rückgabe von Elektronendichte) vermutlich über leere d-Orbitale am Phosphor statt (+ M-Effekt). Für diese Interpretation spricht auch die Verkürzung der P-N-Abstände in diesen Verbindungen sowie die Planarität der Dimethylamino-Gruppierung. Der niedrigere Wert im Falle der linearen CN-Gruppe weist demgegenüber auf einen – M Effekt bei der Bindung zum pentakoordinierten Phosphor hin.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>18,19</sup> getrocknet.

Die Kernresonanzspektren wurden auf den folgenden Geräten aufgenommen: Hitachi-Perkin Elmer R 24B (<sup>1</sup>H: 60 MHz), JNM 60 HL der Firma JEOL (<sup>31</sup>P: 24.3 MHz; <sup>19</sup>F 56.4 MHz), AC 200 der Firma Bruker (<sup>31</sup>P: 81 MHz; <sup>19</sup>F: 188 MHz; <sup>1</sup>H: 200 MHz), AM 400 der Firma Bruker (<sup>13</sup>C: 100.6 MHz; <sup>1</sup>H: 400.1 MHz). Die chemische Verschiebung erhielt ein positives Vorzeichen, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgte. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden Lösungen der Substanzen in CDCl<sub>3</sub> (FT-Geräte) sowie Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol oder reine Flüssigkeiten (CW-Geräte) verwendet. —Infrarotspektren: Beckman IR 4260 A Spektrometer. —Massenspektren wurden auf den Geräten Varian MAT CH-7 und Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben.

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

*Darstellung von 4-Fluor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (2):* Zu einer Lösung von 5.82 g (33.4 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2,2-trifluor-1,3,2 $\lambda^5$ -diazaphosphetidin-4-on<sup>2</sup> in 10 ml Toluol wurde innerhalb von 1 h bei 35°C eine Lösung von 7.77 g (33.4 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-N,N'-dimethylharnstoff<sup>3</sup> in 10 ml Toluol getropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 50°C wurde im Vakuum bei Raumtemperatur soweit eingeeengt, bis sich die Reaktionslösung trübte. Nach kurzem Erwärmen wurde filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten das Produkt aus. Zur Reinigung wurde aus Dichlormethan/Petrolether (30/40) umkristallisiert.

Ausbeute: 4.42 g (59%) Schmp.: 103°C

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 2.80 (d, H<sub>3</sub>CN, <sup>3</sup>J(HP) = 14.66 Hz). —<sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 26.97 (d, H<sub>3</sub>CN, <sup>2</sup>J(CP) = 3.20 Hz); 156.42 (d, C=O, <sup>2</sup>J(CP) = 8.68 Hz). —<sup>19</sup>F-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. CFCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –106.3 (d, J(PF) = 1020.2 Hz). —<sup>31</sup>P-NMR in Toluol (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = –51.4 (d, J(PF) = 993 Hz). —IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.):  $\nu$ (C=O) = 1778 cm<sup>–1</sup>. —MS: m/z (%) = 222 (19, M<sup>+</sup>); 193 (3, M – NMe); 164 (36, (dmh)PFNMe – H); 136 (3, (dmh)PF); 121 (4, (dmh)PF – Me); 70 (100, (MeN)<sub>2</sub>C); 60 (8, MeNP). (dmh = Abkürzung für N,N'-Dimethyl-harnstoff)

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (222.16) Ber. C 32.44 H 5.44 N 25.22  
Gef. C 32.26 H 5.62 N 25.18

**Darstellung von 4-Brom-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (3):** Zu einer Lösung von 4.3 g (18.0 mmol) 4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion **1** wurden bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 9.71 g (63.4 mmol) Bromtrimethylsilan<sup>20</sup> getropft. Nach 40 h Reaktionszeit bei 25°C hatte sich alles **1** umgesetzt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum abkondensiert. Der nahezu farblose Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einkondensieren von Petrolether in eine mit dem Produkt gesättigte Toluollösung bei Raumtemperatur erhalten. Sie verwitterten oberflächlich sehr rasch.

Ausbeute: 1.26 g (25%) Schmp.: 95°C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.80 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>3</sup>J(HP) = 16.75 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 27.30 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>2</sup>J(CP) = 3.33 Hz); 155.02 (d, C=O, <sup>2</sup>J(CP) = 12.20 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = -73.3 (s). — IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.):  $\nu$ (C=O) = 1778 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z (%) = 283 (7, M<sup>+</sup>); 224 (1, M - MeNCO - H); 203 (51, (dmh)<sub>3</sub>P); 146 (48, (dmh)PNMe); 140 (8, MeN(H)PBr); 117 (3, (dmh)P); 105 (9, OCN(Me)PHO); 89 (8, OCN(Me)PH); 70 (100, (MeN)<sub>2</sub>C); 60 (88, MeNP).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (283.07) Ber. C 25.46 H 4.27 Br 28.23

Gef. C 25.89 H 4.34 Br 27.73

**Darstellung von 4-Iod-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (4):** In einem abgedunkeltem Schlenkrohr wurden 6.22 g (26 mmol) **1** in 60 ml Benzol gelöst. Dazu tropfte man bei 0°C unter magnetischem Rühren 15.4 g (78.2 mmol) Iodtrimethylsilan.<sup>21</sup> Nach 4 Tagen Rühren war alles **1** umgesetzt. Die überstehende braune Benzollösung wurde vom tiefbraunen Bodensatz abpipettiert und das Benzol im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde in 30 ml Toluol aufgeschlämmt, vom unlöslichen Feststoff abfiltriert und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Es fiel anfangs etwas rotes Öl aus, von dem die Lösung abpipettiert wurde. Nach Zugabe von 30 ml Methylcyclohexan kristallisierten im Kühlschrank braune Kristalle, die durch Waschen mit Methylcyclohexan von anhaftendem roten Öl befreit wurden. Das Rohprodukt wurde mit Cu-Pulver in 20 ml Toluol zu einer Suspension aufgerührt, nach 15 min. abfiltriert und bei -30°C kristallisiert.

Ausbeute: 2.0 g (23%) Schmp.: 50°C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 2.70 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>3</sup>J(HP) = 16.75 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 27.46 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>2</sup>J(CP) = 3.08 Hz); 154.52 (d, C=O, <sup>2</sup>J(CP) = 12.37 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = -119.1 (s). — IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.):  $\nu$ (C=O) = 1770 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z (%) = 203 (100, (dmh)<sub>3</sub>P); 146 (64, (dmh)PNMe); 127 (3, I); 117 (2, (dmh)P); 105 (18, OCN(Me)PHO); 89 (6, OCN(Me)PH); 70 (7, (MeN)<sub>2</sub>C); 69 (7, (MeN)<sub>2</sub>C-H); 60 (58, MeNP).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>IN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (330.07) Ber. C 21.83 H 3.66 I 38.45

Gef. C 22.11 H 3.76 I 37.67

**Darstellung von 4-Cyano-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (5):** Zu einer Suspension von 0.85 g (17.3 mmol) trockenem NaCN in 30 ml Acetonitril gab man 4.1 g (17.2 mmol) festes **1** und einen Tropfen des Kronenethers 15-Krone-5. Die Aufschlammung wurde in einem verschlossenen Schlenkrohr 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zentrifugieren wurde die Acetonitril-Lösung vom feinverteilten Feststoff (NaCl) getrennt. Sie wurde auf etwa 5 ml eingeeengt und zur Kristallisation in einen Tiefkühlschrank gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.5 g (38%) Schmp.: 103°C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 2.86 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>3</sup>J(HP) = 15.63 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS):  $\delta$  = 26.61 (d,  $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$ , <sup>2</sup>J(CP) = 2.76 Hz); 114.06 (d, C $\equiv$ N, <sup>1</sup>J(CP) = 178.84 Hz); 155.21 ppm (d, C=O, <sup>2</sup>J(CP) = 9.19 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = -89.4 (s). — IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.):  $\nu$ (C=O) = 1775 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C $\equiv$ N) = 2195 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z (%) = 229 (24, M<sup>+</sup>); 203 (2, M - CN); 201 (11, M - MeN + H); 172 (3, M - MeNCO); 146 (3, (dmh)PNMe); 115 (21, M - 2 MeNCO); 87 (16, MeNP(H)CN); 70 (100, (MeN)<sub>2</sub>C); 60 (68, MeNP).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P (229.19) Ber. C 36.69 H 5.28 N 30.56

Gef. C 36.54 H 5.29 N 30.60

**Darstellung von 4-(Methyltrimethylsilylphosphino)-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion (6):** Einer Lösung von 4.09 g (17.1 mmol) **1** in 40 ml Toluol wurden unter Eiskühlung 3.30 g (17.1 mmol) Bis(trimethylsilyl)methylphosphin<sup>7</sup> tropfenweise zugesetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde im Vakuum soweit eingeeengt (etwa auf die Hälfte des Volumens), bis sich die Reaktionslösung trübte. Durch Zugabe von 30 ml Pentan wurde ein weißer Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und mit Pentan nachgewaschen wurde. Das Produkt ist unterhalb -20°C stabil und verläuft beim Auftauen zu einem zähen Öl.

Ausbeute: 2.94 g (53%)

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta = 0.33$  (dd,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ,  $^3J(\text{HP}) = 4.98$  Hz,  $^4J(\text{HP}) = 0.61$  Hz), 1.17 (dd,  $\text{H}_3\text{CP}$ ,  $^2J(\text{HP}) = 3.48$  Hz;  $^3J(\text{HP}) = 23.26$  Hz); 2.80 (d,  $\text{H}_3\text{CN}$ ,  $^3J(\text{HP}) = 10.84$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -56.13$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ,  $J(\text{PP}) = 309$  Hz);  $-109.99$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ,  $J(\text{PP}) = 309$  Hz). — IR in Toluol (komp.):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1760\text{ cm}^{-1}$ ; — MS: konnte wegen der Empfindlichkeit der Substanz nicht erhalten werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}$  (322.36) Ber. C 37.26 H 7.50 P 19.22

Gef. C 37.22 H 7.96 P 18.75

*Darstellung von 4-(Dimethylphosphino)-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]-heptan-2,6-dion (7):* Zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlten Suspension von 4.56 g (19.1 mmol) grobkristallinem **1** in Petrolether (60/70) wurden innerhalb von 1 h 2.88 g Dimethyltrimethylsilylphosphin<sup>9</sup> getropft. Dabei bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Danach wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die groben Kristalle von **1** waren nach dem Zutropfen noch teilweise, nach 3stündigem Rühren nicht mehr zu sehen. Der abfiltrierte Feststoff wurde mit Petrolether (60/70) nachgewaschen und im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) getrocknet. Das Produkt konnte bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert werden, bei Raumtemperatur erfolgte Zersetzung.

Ausbeute: 4.62 g (91%)

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.46$  (dd,  $\text{H}_3\text{CP}$ ,  $^2J(\text{HP}) = 5.6$  Hz,  $^3J(\text{HP}) = 23.0$  Hz); 2.96 (d,  $\text{H}_3\text{C-N}$ ,  $^3J(\text{HP}) = 9.8$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -39.8$  (d,  $\lambda^3\text{-P}$ ,  $J(\text{PP}) = 269$  Hz);  $-60.5$  (d,  $\lambda^5\text{-P}$ ,  $J(\text{PP}) = 268$  Hz). — IR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (komp.):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1740\text{ cm}^{-1}$ . — MS:  $m/z$  (%) = 264 (1.1,  $\text{M}^+$ ); 249 (6,  $\text{M} - \text{Me}$ ); 203 (97,  $\text{M} - \text{PMe}_2$ ); 194 (47,  $\text{M} - (\text{MeN})_2\text{C}$ ); 178 (18,  $\text{M} - (\text{dmh})$ ); 163 (29,  $\text{M} - (\text{dmh}) - \text{Me}$ ); 146 (100,  $(\text{dmh})\text{PNMe}$ ); 137 (27,  $\text{MeNP}(\text{O})\text{PMe}_2$ ); 122 (47,  $\text{Me}_2\text{PPMe}_2$ ); 70 (42,  $(\text{MeN})_2\text{C}$ ); 57 (40,  $\text{MeNCO}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$  (264.21) Ber. C 36.37 H 6.87 P 23.45

Gef. C 36.09 H 6.74 P 23.32

TABELLE V

Zusammenfassung der röntgenographischen Daten der Verbindungen **2**, **3** und **5**

| Verbindung                              | <b>2</b> (X = F)                                       | <b>3</b> (X = Br)                                       | <b>5</b> (X = CN)                                     |
|---|--|---|---|
| Summenformel                            | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{FP}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{P}$ | $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ |
| $M_r$                                   | 222.16   | 283.06  | 229.18  |
| Raumgruppe                              | P1   | Pbca  | Pbcn  |
| Gitterkonstanten:                       |  |   |   |
| $a$ (pm)                                | 700.8 (2)  | 1923.8 (5)  | 1306.4 (2)  |
| $b$ (pm)                                | 890.8 (2)  | 1296.2 (5)  | 709.4 (1)   |
| $c$ (pm)                                | 923.6 (2)  | 906.4 (3)   | 1144.1 (2)  |
| $\alpha$ ( $^\circ$ )                   | 70.67 (2)  |   |   |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                    | 71.13 (2)  |   |   |
| $\gamma$ ( $^\circ$ )                   | 87.42 (2)  |   |   |
| $V$ (nm <sup>3</sup> )                  | 0.5135   | 2.2602  | 1.0603  |
| $Z$                                     | 2  | 8   | 4   |
| $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )             | 1.44   | 1.66  | 1.44  |
| $F(000)$                                | 232  | 1136  | 480   |
| Diffraktometer                          | Nicolet  | Stoe  | Nicolet   |
| Strahlung                               | Cu $K\alpha$   | Mo $K\alpha$  | Cu $K\alpha$  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )               | 2.4  | 3.7   | 2.3   |
| $2\theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )     | 135  | 50  | 135   |
| Anzahl der Reflexe:                     |  |   |   |
| gemessen                                | 1835   | 8159  | 934   |
| unabhängig                              | 1835   | 1988  | 934   |
| $R_{\text{int}}$                        |  | 0.031   |   |
| beobachtet [ $>4\sigma(F)$ ]            | 1573   | 1623  | 877   |
| Strukturlösungsmethode                  | Schweratom   | Direkt  | Schweratom  |
| $R$                                     | 0.055  | 0.071   | 0.054   |
| $R_w$                                   | 0.058  | 0.060   | 0.060   |
| $g$                                     | 0.00075  | 0.00017   | 0.00075   |
| Anzahl der Parameter                    | 139  | 139   | 76  |
| $S$                                     | 2.06   | 2.00  | 2.59  |
| Max. $\Delta/\sigma$                    | 0.1  | 0.7   | <0.01   |
| Max. $\Delta\rho$ (e pm <sup>-3</sup> ) | $0.43 \times 10^{-6}$                                  | $0.54 \times 10^{-6}$                                   | $0.38 \times 10^{-6}$                                 |

**Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen 2, 3, 5:** Allgemeine Beschreibung: Die Verbindungen bildeten farblose Prismen, die in Glaskapillaren montiert wurden. Intensitäten wurden bei 20°C auf Vierkreisdiffraktometern im  $\theta$ -2 $\theta$ -Scanmodus gemessen; bei **3** wurden die Intensitäten durch Profile-Fitting ermittelt. Gitterkonstanten wurden verfeinert anhand von Diffraktometerwinkeln von 15 Reflexen (**2, 5**) bzw. von 2 $\theta$ -Werten von 41 Reflexen (**3**). Empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode (**2, 5**) bzw. mit direkten Methoden (**3**) gelöst und anisotrop verfeinert (volle Matrix auf F; Methylgruppen als starre Gruppen mit C—H 96 pm, H—C—H 109.5°). Gewichtsschemen der Form  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$  wurden angewendet. Eine unvollständige Konvergenz einiger Methylparameter (**2, 3**) deutet wahrscheinlich auf Rotationsunordnung hin (die sonstigen Parameterverschiebungen waren alle  $<0.1\sigma$ ). Das Programmsystem SHELXTL-Plus wurde verwendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristalldaten, Meßparametern und Strukturverfeinerungen

TABELLE VI  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  
Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **2**

|      | x        | y       | z        | U (eq) |
|------|----------|---------|----------|--------|
| P(1) | 1910(1)  | 2768(1) | 2408(1)  | 45(1)  |
| F(1) | 3812(2)  | 1796(2) | 2524(2)  | 59(1)  |
| N(1) | 1913(4)  | 2511(3) | 610(3)   | 51(1)  |
| C(1) | 2426(6)  | 1251(4) | −90(4)   | 68(1)  |
| C(2) | 2404(4)  | 4109(3) | −251(3)  | 51(1)  |
| O(2) | 2695(3)  | 4881(3) | −1658(2) | 65(1)  |
| N(3) | 2424(3)  | 4598(3) | 1043(3)  | 49(1)  |
| C(3) | 2304(5)  | 6203(3) | 1101(4)  | 58(1)  |
| N(4) | 1522(4)  | 3222(3) | 4177(3)  | 56(1)  |
| C(4) | 2796(6)  | 3704(5) | 4930(4)  | 71(2)  |
| C(5) | −256(5)  | 2289(3) | 4954(4)  | 57(1)  |
| O(5) | −1439(4) | 1945(3) | 6313(3)  | 74(1)  |
| N(6) | −290(3)  | 1797(3) | 3657(3)  | 50(1)  |
| C(6) | −2045(5) | 1155(4) | 3492(4)  | 63(1)  |

TABELLE VII  
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **2**

|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| P(1)–F(1)      | 156.9(2) | P(1)–N(1)      | 174.9(3) |
| P(1)–N(3)      | 166.6(2) | P(1)–N(4)      | 174.6(3) |
| P(1)–N(6)      | 166.3(2) | N(1)–C(1)      | 144.9(5) |
| N(1)–C(2)      | 137.6(3) | C(2)–O(2)      | 120.6(3) |
| C(2)–N(3)      | 140.5(5) | N(3)–C(3)      | 144.5(4) |
| N(4)–C(4)      | 144.9(6) | N(4)–C(5)      | 137.0(4) |
| C(5)–O(5)      | 120.5(3) | C(5)–N(6)      | 141.2(5) |
| N(6)–C(6)      | 145.1(5) |                |          |
| F(1)–P(1)–N(1) | 95.0(1)  | F(1)–P(1)–N(3) | 114.7(1) |
| N(1)–P(1)–N(3) | 75.6(1)  | F(1)–P(1)–N(4) | 95.5(1)  |
| N(3)–P(1)–N(4) | 169.5(1) | N(3)–P(1)–N(6) | 99.8(1)  |
| F(1)–P(1)–N(6) | 114.7(1) | N(1)–P(1)–N(6) | 99.7(1)  |
| N(3)–P(1)–N(6) | 130.5(1) | N(4)–P(1)–N(6) | 75.9(1)  |
| P(1)–N(1)–C(1) | 135.2(2) | P(1)–N(1)–C(2) | 92.0(2)  |
| C(1)–N(1)–C(2) | 124.4(2) | N(1)–C(2)–O(2) | 132.3(3) |
| N(1)–C(2)–N(3) | 97.8(2)  | O(2)–C(2)–N(3) | 130.0(3) |
| P(1)–N(3)–C(2) | 94.5(2)  | P(1)–N(3)–C(3) | 135.7(2) |
| C(2)–N(3)–C(3) | 127.1(2) | P(1)–N(4)–C(4) | 135.8(2) |
| P(1)–N(4)–C(5) | 92.1(2)  | C(4)–N(4)–C(5) | 126.9(3) |
| N(4)–C(5)–O(5) | 132.7(4) | N(4)–C(5)–N(6) | 97.8(2)  |
| O(5)–C(5)–N(6) | 129.5(3) | P(1)–N(6)–C(5) | 94.2(2)  |
| P(1)–N(6)–C(6) | 136.3(2) | C(5)–N(6)–C(6) | 126.3(2) |

sind der Tabelle V, Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel den Tabellen VI–XI zu entnehmen.

Das deponierte Material umfaßt H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren, und kann beim Fachinformations-Zentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Germany unter Angabe eines vollständigen Literatur-zitats und der Deponiernummer CSD 55105 angefordert werden.

Über die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **1** und **4** haben wir bereits berichtet.<sup>1c,1d</sup>

TABELLE VIII  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  
Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **3**

|      | x         | y         | z         | U (eq) |
|------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Br   | 6987.5(4) | 1672.0(5) | 2403.5(8) | 87(1)  |
| P    | 6137(1)   | 545(1)    | 2015(2)   | 46(1)  |
| N(1) | 5422(2)   | 1079(3)   | 1341(5)   | 46(1)  |
| N(2) | 6236(2)   | 481(3)    | 96(5)     | 58(2)  |
| N(3) | 6347(2)   | −666(3)   | 2451(5)   | 53(2)  |
| N(4) | 5893(2)   | 410(3)    | 3874(5)   | 56(2)  |
| O(1) | 5348(2)   | 1305(3)   | −1242(5)  | 74(2)  |
| O(2) | 6202(2)   | −1188(3)  | 4922(5)   | 85(2)  |
| C(1) | 4775(3)   | 1483(4)   | 1905(7)   | 62(2)  |
| C(2) | 5627(3)   | 1000(4)   | −124(7)   | 55(2)  |
| C(3) | 6821(4)   | 459(6)    | −918(8)   | 95(3)  |
| C(4) | 6535(3)   | −1590(4)  | 1667(8)   | 71(2)  |
| C(5) | 6149(3)   | −571(4)   | 3922(7)   | 59(2)  |
| C(6) | 5796(5)   | 1097(5)   | 5123(7)   | 92(3)  |

TABELLE IX  
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **3**

|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| Br-P           | 222.2(2) | P-N(1)         | 165.5(4) |
| P-N(2)         | 175.2(5) | P-N(3)         | 166.9(4) |
| P-N(4)         | 175.7(4) | N(1)-C(1)      | 144.4(7) |
| N(1)-C(2)      | 138.9(7) | N(2)-C(2)      | 136.6(7) |
| N(2)-C(3)      | 145.2(9) | N(3)-C(4)      | 143.9(7) |
| N(3)-C(5)      | 139.2(7) | N(4)-C(5)      | 136.4(7) |
| N(4)-C(6)      | 145.3(8) | O(1)-C(2)      | 121.2(7) |
| O(2)-C(5)      | 121.3(7) |                |          |
| Br-P-N(1)      | 113.3(1) | Br-P-N(2)      | 96.2(2)  |
| N(1)-P-N(2)    | 75.2(2)  | Br-P-N(3)      | 113.7(2) |
| N(1)-P-N(3)    | 133.0(2) | N(2)-P-N(3)    | 99.4(2)  |
| Br-P-N(4)      | 96.3(2)  | N(1)-P-N(4)    | 100.0(2) |
| N(2)-P-N(4)    | 167.5(2) | N(3)-P-N(4)    | 75.1(2)  |
| P-N(1)-C(1)    | 137.5(4) | P-N(1)-C(2)    | 95.0(3)  |
| C(1)-N(1)-C(2) | 127.5(4) | P-N(2)-C(2)    | 91.6(3)  |
| P-N(2)-C(3)    | 135.5(4) | C(2)-N(2)-C(3) | 125.6(5) |
| P-N(3)-C(4)    | 136.7(4) | P-N(3)-C(5)    | 94.4(3)  |
| C(4)-N(3)-C(5) | 128.0(4) | P-N(4)-C(5)    | 91.6(3)  |
| P-N(4)-C(6)    | 136.1(4) | C(5)-N(4)-C(6) | 126.3(5) |
| N(1)-C(2)-N(2) | 98.0(4)  | N(1)-C(2)-O(1) | 130.5(5) |
| N(2)-C(2)-O(1) | 131.5(5) | N(3)-C(5)-N(4) | 98.7(4)  |
| N(3)-C(5)-O(2) | 129.4(5) | N(4)-C(5)-O(2) | 131.9(5) |

TABELLE X  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  
Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **5**

|      | x       | y       | z       | U(eq) |
|------|---------|---------|---------|-------|
| P(1) | 5000    | 5893(1) | 2500    | 36(1) |
| C(1) | 5000    | 3355(6) | 2500    | 43(1) |
| N(1) | 5000    | 1734(6) | 2500    | 58(1) |
| N(2) | 3734(2) | 6112(3) | 2018(2) | 42(1) |
| C(2) | 2792(2) | 5090(5) | 2245(3) | 59(1) |
| C(3) | 4043(2) | 6777(3) | 942(2)  | 42(1) |
| O(3) | 3581(2) | 7193(3) | 71(2)   | 60(1) |
| N(4) | 5103(1) | 6821(3) | 1169(2) | 42(1) |
| C(4) | 5888(2) | 7815(4) | 526(2)  | 53(1) |

TABELLE XI  
Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für **5** Fußnote  
Symmetrieoperator: (i)  $-x, y, \frac{1}{2} - z$

|                 |          |                 |          |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| P(1)-C(1)       | 180.0(4) | P(1)-N(2)       | 175.0(2) |
| P(1)-N(4)       | 166.5(2) | C(1)-N(1)       | 115.0(6) |
| N(2)-C(2)       | 145.2(4) | N(2)-C(3)       | 137.8(3) |
| C(3)-O(3)       | 120.2(3) | C(3)-N(4)       | 140.9(3) |
| N(4)-C(4)       | 144.6(3) |                 |          |
| C(1)-P(1)-N(2)  | 95.1(1)  | C(1)-P(1)-N(4)  | 113.3(1) |
| N(2)-P(1)-N(4)  | 75.7(1)  | N(2)-P(1)-N(2i) | 169.8(1) |
| N(2)-P(1)-N(4i) | 100.2(1) | N(4)-P(1)-N(4i) | 133.4(2) |
| P(1)-C(1)-N(1)  | 180.0    | P(1)-N(2)-C(2)  | 134.4(2) |
| P(1)-N(2)-C(3)  | 92.0(1)  | C(2)-N(2)-C(3)  | 125.4(2) |
| N(2)-C(3)-O(3)  | 132.7(2) |                 |          |
| N(2)-C(3)-N(4)  | 97.5(2)  | O(3)-C(3)-N(4)  | 129.8(2) |
| P(1)-N(4)-C(4)  | 94.6(1)  | P(1)-N(4)-C(4)  | 135.7(2) |
| C(3)-N(4)-C(4)  | 127.9(2) |                 |          |

Symmetrieoperator: (i)  $-x, -y, \frac{1}{2} - z$ .

## DANK

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Die röntgenographische Untersuchung von **3** wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

## LITERATUR

1. a) H. M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg und U. Wermuth, *Z. Naturforsch.* **38b**, 702 (1983); b) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus & Sulfur*, **26** 193 (1986); c) D. Schomburg, U. Wermuth und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **120**, 1713 (1987); d) J. Breker, P. G. Jones, D. Stalke, R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **100**, 1620 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1562 (1988).
2. R. E. Dunmur und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, **A** **1971**, 1289.
3. H. W. Roesky und J. Lucas, *Inorg. Synth.*, **24**, 120 (1986).
4. M. Becke-Goehring und H. Weber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **365**, 185 (1969).
5. A. Schmidpeter, in "The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles," Vol. 2, p. 617, Academic Press, London, 1987.

6. R. C. Osthoff und S. W. Kantor, *Inorg. Synth.*, **5**, 55 (1957).
7. G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.*, **443**, 42 (1978).
8. G. Fritz und H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **406**, 167 (1974).
9. a) J. E. Clune und K. Cohn, *Inorg. Chem.*, **7**, 2067 (1968); b) H. G. Ang und K. F. Ho, *J. Fluorine Chem.*, **8**, 497 (1976); c) J. B. Brierley, J. I. Dickstein und S. Trippett, *Phosphorus & Sulfur*, **7**, 167 (1979); d) H. G. Ang und K. K. So, *J. Fluorine Chem.*, **21**, 221 (1982); e) A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **118**, 1078 (1985).
10. a) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960); Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsois und I. Ugi, *Angew. Chem.*, **83**, 691 (1971), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 687 (1971).
11. J. R. van Wazer und J. H. Letcher, in "Topics in Phosphorus Chemistry," Vol. 5, S. 170 ff., Herausg. M. Grayson, E. J. Griffith, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967.
12. R. R. Holmes, "Pentacoordinated Phosphorus," *Am. Chem. Soc.*, Monograph No. 175, Bd. 1, 1980, S. 101 ff, Washington.
13. a) J. F. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965); b) S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **65**, 223 (1988).
14. a) J. Michalski, J. Mikolajczak, M. Pakulski und A. Skowronska, *Phosphorus & Sulfur*, **4**, 233 (1978); b) J. Gloede, H. Gross, J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowronska, *Phosphorus & Sulfur*, **13**, 157 (1982).
15. M. Hesse, H. Meier und B. Zech, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie," Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, S. 76.
16. H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **113**, 1847 (1980).
17. J. I. Musher, *Angew. Chem.*, **81**, 68 (1969); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **8**, 54 (1969).
18. Autorenkollektiv, "Organikum," Nachdruck der 15. Auflage; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977, S. 783 ff.
19. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals"; Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
20. H. Gross, C. Böck, B. Costisella und J. Gloede, *J. prakt. Chem.*, **320**, 344 (1978).
21. L. Birkofer und E. Krämer, *Chem. Ber.*, **100**, 2776 (1967).