

Röntgenstrukturanalyse eines Diphosphaadamantans – ein erster Vertreter einer neuen Heterocyclenklasse

X-Ray Structural Analysis of a Diphosphaadamantane –
First Derivative of a Novel Class of Heterocycles

Richard Neidlein* und Angelika S. Funhoff

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Claus Krieger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

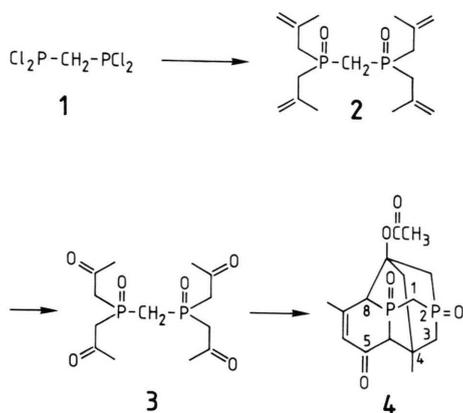
Z. Naturforsch. **44b**, 1599–1601 (1989); eingegangen am 7. August 1989

Diphosphaadamantane, X-Ray

X-ray analysis of the intramolecular condensation product of methylene-bis-[bis-(2-oxopropyl)-phosphane oxide] (**3**) shows a heteroadamantane structure. One of the C–P–C-angles seems to be very unusual. A value of only 95.5° was measured.

Heteroadamantane, die neben Kohlenstoff- noch Phosphor- und Sauerstoffatome im Ringgerüst enthalten, sind zwar bereits bekannt [1], das nur Phosphor im Ring enthaltende Diphosphaadamantan **4** wurde hingegen von uns erst vor kurzem synthetisiert [1a].

Ausgehend von Methylenbis(dichlorphosphan) [3] (**1**) wurde in drei Syntheseschritten das 11-Acetoxy-4,4a-dihydro-4,7-dimethyl-3H-2,8,4-[1,2,3]-propantriy-1H-phosphinino[1,2-c][1,3]diphosphinin-5(8H)-on-2,9-dioxid (**4**) erhalten [1a].



Thermodynamische Kontrolle des letzten Reaktionsschrittes – einer im sauren Milieu durchgeführten mehrfachen Aldolreaktion, kombiniert mit einer Michael-Reaktion – führt offensichtlich dazu, daß nur **4** entsteht. Kristallisation aus 2-Propanol/Petrol-ether ergab geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Hierbei bestätigte sich die Heteroadamantanstruktur (Abb. 1) mit einer Propenon-Brücke zwischen C-4A und C-8.

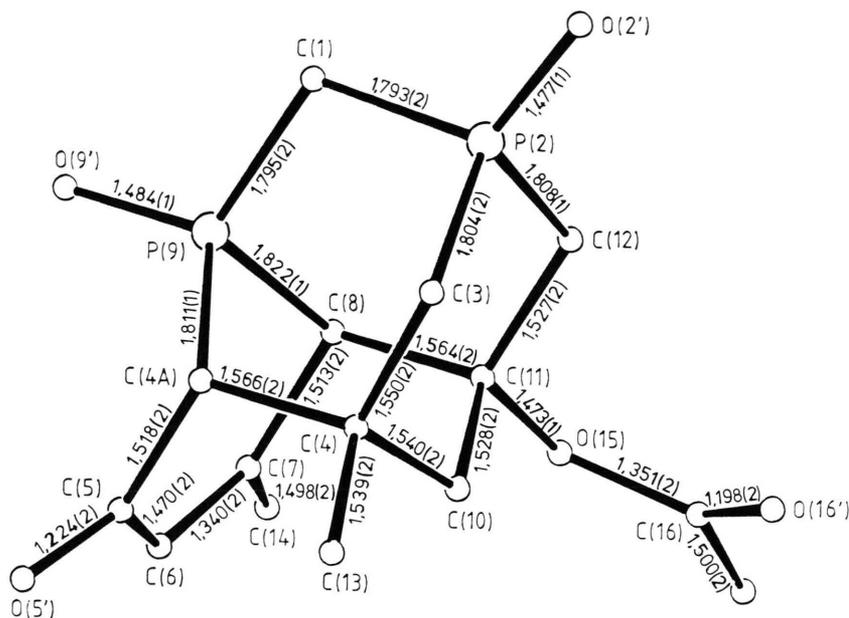
Die konformative Anordnung des Phosphacyclohexenonrings entspricht der Briefumschlag-Form, wobei die fünf Atome C-4A, C-5, C-6, C-7, C-8 sowie der Carbonylsauerstoff O-5' und der Methylsubstituent C-14 nahezu in einer Ebene liegen. Die übrigen Ringsysteme (Phosphorinane) des Heteroadamantangerüsts liegen in Sesselkonformation vor.

Die Positionen der beiden Phosphanoxydsauerstoffatome O-2' und O-9' schließen eine gegenseitige sterische Beeinflussung aus und halten Wechselwirkungen mit anderen Substituenten minimal. Dagegen ist von einer starken sterischen Wechselwirkung zwischen dem Methylsubstituenten C-13, C-10 und O-15 der Estergruppierung auf der einen Seite mit dem Enonring auf der anderen Seite (Abb. 1) auszugehen. Dies belegen die entsprechenden Atomabstände (Tab. I).

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. R. Neidlein.

C-6 ... C-10	3,145(2)
C-14 ... O-15	3,074(2)
C-13 ... O-5'	3,269(2)

Tab. I. Kurze nichtbindende intramolekulare Abstände Å.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4**.

Aus diesem Grunde sind vermutlich die Abstände C-4/C-4A und C-8/C-11 mit 1,566 bzw. 1,564 Å (Abb. 1) deutlich aufgeweitet gegenüber den übrigen gesättigten Kohlenstoffbindungen. Letztere entsprechen den C–C-Bindungsabständen in Adamantanderivaten [5]. Auffällig ist beim Enonsystem die Bindungslänge C-5/C-6 mit 1,47 Å, was auf einen erheblichen Doppelbindungscharakter hinweist, ohne daß C-6/C-7 mit 1,34 Å – einem für Doppelbindungen typischen Wert – die bei einer Resonanzstruktur eigentlich erwartete Verlängerung zeigt. Die Bindungen C-4A/C-5 und C-7/C-8 liegen in dem für C-sp³,C-sp²-Bindungen erwarteten Bereich.

Interessant sind ebenfalls die Umgebungen der P-Atome. Untersuchungen von alicyclischen Phosphanoxiden haben gezeigt, daß sich die normalen Bindungslängen in den Bereichen von 1,446 bis 1,498 Å für die P=O-Bindung bewegen, während die Werte für P–C-Bindungen bei 1,770 bis 1,84 Å liegen [6].

Auch in **4** liegen die P=O-Bindungen in den normalen Bereichen (Abb. 1). Das gleiche gilt für die P–C-Bindungsabstände, allerdings sind die Bindungsabstände P-9/C-4A und P-9/C-8 im Einflußbereich des Enons mit 1,811 bzw. 1,822 Å geringfügig gegenüber den übrigen verlängert. Der Grund dürfte die bereits oben erwähnte Wechselwirkung zwischen dem Enonsystem einerseits und C-13, C-10 und O-15 andererseits sein.

Die in alicyclischen Phosphanoxiden beobachteten Bindungswinkel liegen für C–P–C-Bindungen im Bereich von 103,9 bis 108,5°, für O–P–C-Bindungen im Bereich von 108,4 bis 114,6° [6]. Die O–P–C-Bindungswinkel im Tetracyclus **4** sind demgegenüber geringfügig aufgeweitet (Tab. III).

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [pm²] der Nichtwasserstoffatome von **4**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	0,2230(3)	0,1803(3)	0,1185(2)	342(7)
P(2)	0,15297(8)	0,21060(7)	0,26001(5)	341(2)
C(3)	–0,0216(3)	0,1203(3)	0,2851(2)	357(7)
C(4)	0,0441(3)	–0,0750(3)	0,2615(2)	308(7)
C(4A)	0,0975(2)	–0,1076(3)	0,1379(2)	296(7)
C(5)	0,1589(3)	–0,2971(3)	0,1106(2)	348(7)
C(6)	0,3481(3)	–0,4099(3)	0,1224(2)	357(7)
C(7)	0,4803(3)	–0,3603(3)	0,1459(2)	299(7)
C(8)	0,4448(2)	–0,1750(2)	0,1712(2)	251(6)
P(9)	0,28195(7)	–0,04023(7)	0,08210(4)	275(2)
C(10)	0,2037(3)	–0,1758(3)	0,3266(2)	297(7)
C(11)	0,3740(2)	–0,1343(2)	0,2926(2)	265(6)
C(12)	0,3435(3)	0,0513(3)	0,3189(2)	325(7)
C(13)	–0,1142(3)	–0,1360(3)	0,2981(2)	450(8)
C(14)	0,6729(3)	–0,4854(3)	0,1455(2)	465(9)
O(15)	0,5286(2)	–0,2564(2)	0,3449(1)	316(5)
C(16)	0,5267(3)	–0,2700(3)	0,4530(2)	361(7)
C(17)	0,6969(3)	–0,4127(3)	0,4818(2)	484(9)
O(2')	0,1017(2)	0,3880(2)	0,2986(1)	486(6)
O(5')	0,0550(2)	–0,3523(2)	0,0759(1)	499(6)
O(9')	0,3393(2)	–0,0738(2)	–0,0343(1)	361(5)
O(16')	0,4063(2)	–0,1818(2)	0,5161(1)	514(6)

P(2)–C(1)–P(9)	111,6(1)
C(1)–P(2)–C(3)	103,3(1)
C(1)–P(2)–C(12)	102,5(1)
C(1)–P(2)–O(2')	116,0(1)
C(3)–P(2)–C(12)	103,3(1)
C(3)–P(2)–O(2')	115,6(1)
C(12)–P(2)–O(2')	114,2(1)
P(2)–C(3)–C(4)	114,7(1)
C(4)–C(4A)–P(9)	113,2(1)
C(5)–C(4A)–P(9)	105,9(1)
C(7)–C(8)–P(9)	106,3(1)
P(9)–C(8)–C(11)	112,2(1)
C(1)–P(9)–C(4A)	108,1(1)
C(1)–P(9)–C(8)	107,1(1)
C(1)–P(9)–O(9')	114,4(1)
C(4A)–P(9)–C(8)	95,9(1)
C(4A)–P(9)–O(9')	114,5(1)
C(8)–P(9)–O(9')	115,1(1)
P(2)–C(12)–C(11)	113,3(1)

Tab. III. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **4**.

spricht mit 103,3° entsprechenden Werten der aliphatischen Phosphanoxide. Um etwa den gleichen Betrag von 7° sind auch andere Winkel in der linken Molekülhälfte (Abb. 1) gegenüber denen der rechten vermindert, z.B. C-7/C-8/P-9 (106,3°) und P-2/C-12/C-11 (113,3°). Dies könnte auf die geringere Steifheit oder auf die größere Flexibilität der rechten Molekülhälfte hinweisen. Die restlichen Bindungswinkel sind nicht besonders auffällig und werden daher nicht näher besprochen*.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse von **4** [1a]

Aus 2-Propanol/Petrolether trikline Prismen, *ca.* 0,2×0,2×0,3 mm, $P\bar{1}$, $a = 7,983(3)$, $b = 8,352(3)$, $c = 12,536(4)$, $\alpha = 86,25(2)$, $\beta = 82,51(2)$, $\gamma = 62,88(2)^\circ$, $\rho_{\text{calcd}} = 1,481 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 2$, $F_{000} = 360$, 3689 symmetrieunabhängige Reflexe, gemessen bis $\sin \theta/\lambda = 0,682 \text{ \AA}$ (Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo–K α -Strahlung, $\theta/2\theta$ -Scan), Strukturlösung nach der direkten Methode [4], Verfeinerung nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren (Nicht-Hanisotrop, Hisotrop) konvergiert, bei $R = 0,044$ für 3075 beobachtete Reflexe [$I \geq 3,0 (I)$].

Wir danken der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien, der Fa. ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, für die kostenlose Bereitstellung von Kieselgel.

Von den jeweils drei beobachteten O–P–C-Winkeln differiert nur einer deutlich im Vergleich mit seinem Pendant. Der Winkel C-1/P-9/O-9' ist gegenüber C-1/P-2/O-2' um 1,6° verkleinert, was mit der relativ starren Enonstruktur zusammenhängen dürfte.

Auch die Bindungswinkel C-5/C-4A/P-9 und C-7/C-8/P-9 differieren mit 106° deutlich von den entsprechenden P-2/C-3/C-4 und P-2/C-12/C-11 mit 114 bzw. 113° der anderen Molekülhälfte. Während letztere zu einem Phosphorinansystem in der Sesselkonformation gehören, sind die um *ca.* 8° kleineren Winkel Teil des Enonsystems in der Briefumschlagkonformation.

Die größte Besonderheit in der vorliegenden Struktur stellt der C-4A/P-9/C-8-Winkel von 95,9° dar, der an P-9 das Enonsystem einschließt. Er unterscheidet sich damit um den Wert 7,4° vom Winkel C-3/P-2/C-12. Der C-2/P-2/C-12-Bindungswinkel ent-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53937, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] a) R. Neidlein, W. G. Dauben, A. S. Funhoff und R. R. Ollmann (Jr.), *Chem. Ber.* **121**, 2121 (1988);
b) W. G. Dauben, R. R. Ollmann (Jr.), A. S. Funhoff und R. Neidlein, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 677.
[2] H. Stetter und K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* **85**, 451 (1952).
[3] a) Z. S. Novikova, A. A. Prishenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 775 (1977); *C. A.* **87**, 135606u (1978);
b) H. J. Degener, Dissertation, Univ. Heidelberg (1984);
c) K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **376**, 37 (1970);
d) M. Fild, J. Heinze und W. Krüger, *Chem.-Ztg.* **101**, 259 (1977).

- [4] G. Germain, P. Maier und M. M. Woulfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
[5] J. Leser und D. Rabinovich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 2264 (1978).
[6] a) M. Boeshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* **41**, 825 (1985);
b) L. M. Engelhardt, C. L. Raston, C. R. Whitacker und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **39**, 2151 (1986);
c) F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, M. F. Fredrich, W. H. Ilsley und J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **20**, 1869 (1981);
d) A. J. Blake, R. A. Howie und G. P. McQuillan, *Acta Crystallogr., Sect. B* **37**, 997 (1981).