

Iminophosphan-Benzoxazaphospholin-Valenztautomerie

Hartmut B. Stegmann*, Richard Haller und Klaus Scheffler

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 4. Februar 1977

Für das früher angenommene Gleichgewicht zwischen den beiden valenztautomeren Formen **A** und **B** von (2-Hydroxyphenylimino)phosphanen in Lösung werden durch quantitative Untersuchung der temperaturabhängigen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **1**–**10** die Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Parameter ΔH , ΔG und ΔS bestimmt. Die Lage des Gleichgewichts kann sowohl durch Substituenten als auch durch Variation des Lösungsmittels stark beeinflußt werden. Somit können gezielt Iminophosphorane oder Benzoxazaphospholine dargestellt werden.

Iminophosphorane-Benzoxazaphospholine Valence Tautomerism

The equilibrium constants and the thermodynamic parameters ΔH , ΔG , and ΔS for the earlier supposed equilibrium in solution of the two valence tautomeric forms **A** and **B** of (2-hydroxyphenylimino)phosphoranes **1**–**10** are obtained by quantitative NMR measurements. The position of the equilibrium depends strongly on the substituents as well as on the solvents used. Therefore it is possible to prepare either iminophosphoranes or benzoxazaphospholines.

Einführung

Bei der Reaktion von *o*-Aminophenolen bzw. *o*-Aminophenoxylen mit Dibromphosphanen bzw. tert. Phosphinen entstehen in guten Ausbeuten (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane^{1,2)}. Wie wir bereits berichtet haben³⁾, sind die ^1H -NMR- und die ^{31}P -NMR-Spektren temperatur- und lösungsmittelabhängig, so daß wir zur Interpretation dieser Befunde ein Gleichgewicht zwischen den valenztautomeren Formen (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran (**A**) und 1,3,2-Benzoxazaphospholin (**B**)^{*)} vorgeschlagen haben.

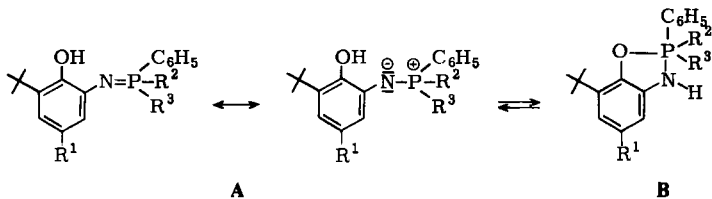
Um diese Auffassung zu überprüfen, haben wir nun quantitative Kernresonanzuntersuchungen an den Iminophosphanen **1**–**10** durchgeführt. Damit ist es möglich, die das Gleichgewicht bestimmenden thermodynamischen Größen zu ermitteln. Die Verbindungen **1**, **2** und **7** sind bereits beschrieben^{1,2)}, während **3**–**6** und **8**–**10** neu synthetisiert wurden.

¹⁾ H. B. Stegmann, F. Stöcker und G. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **755**, 17 (1972).

²⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus **4**, 165 (1974).

³⁾ H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, Phosphorus **5**, 207 (1975).

^{*)} Systematische Bezeichnung: 2,3-Dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphol oder 2,2,2,3-Tetrahydro-1,3,2-benzoxazaphosphol.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	7	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	8	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃
4	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	9	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
5	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	10	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇

NMR-Untersuchungen

Im allgemeinen werden bei unseren Verbindungen in den protonenrauschentkoppelten ³¹P-NMR-Spektren zwei Signale gefunden. Einheitlich wird beim Übergang zu tiefen Meßtemperaturen eine stetige Intensitätszunahme der für den pentakoordinierten Phosphor verantwortlichen Resonanzlinie I₂ (δ ≈ +45 entsprechend B, vgl. Abb. 1) beobachtet. Das bei tiefem Feld gelegene Signal I₁ (δ ≈ -5), das der tetrakoordinierten Struktur A zugeordnet wird, verliert in gleichem Maße an Intensität.

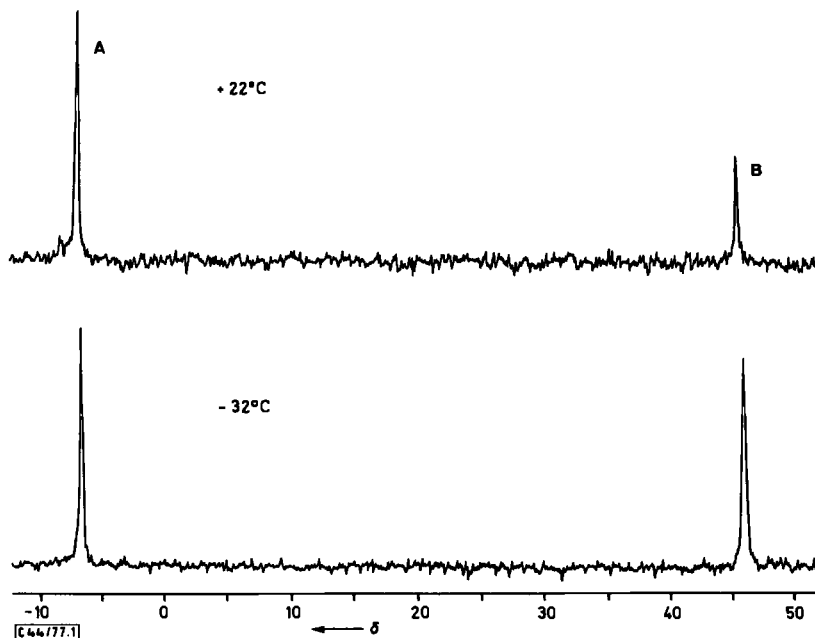


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der ³¹P-NMR-Spektren von 1 bei 36.43 MHz unter ¹H-Breitbandentkopplung; Lösungsmittel [D₆]Aceton

Analog zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** vier Signale (vgl. Abb. 2) zwischen $\delta = 0.96$ und 1.39 , also im Absorptionbereich aromatisch gebundener *tert*-Butylgruppen. Aufgrund der Ergebnisse aus den $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen ist bekannt, daß tiefe Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten der cyclischen 1,3,2-Benzoxazaphospholine **B** verschieben. Somit können aus der Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch Verfolgung der Signalintensitäten die verschiedenen *tert*-Butylresonanzen den beiden Formen eindeutig zugeordnet werden. So entsprechen z. B. bei **7** (vgl. Abb. 2) die beiden äußeren Signale dem acyclischen Tautomeren **A**, während die beiden inneren Absorptionen dem Cyclus **B** zugeordnet werden müssen.

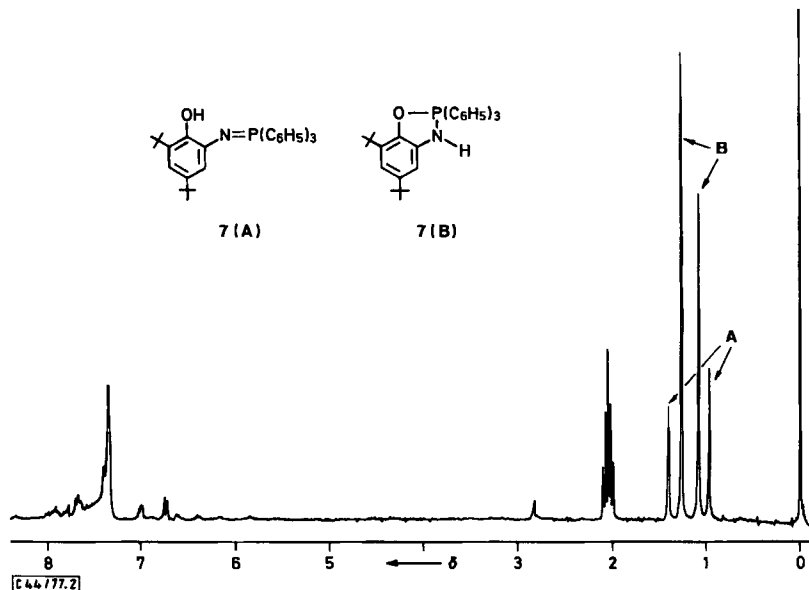


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** bei Raumtemperatur; Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Aceton}$

Damit können als experimentelle Methoden für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten quantitativen Untersuchungen der Iminophosphoran-Benzoxazaphospholin-Tautomerie sowohl die ^1H -entkoppelte $^{31}\text{P-NMR}$ - als auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit *tert*-Butylgruppen als Meßsonde verwendet werden.

Wie Tab. 1 zeigt, stimmen die Gleichgewichtskonstanten K für die Verbindung **1**, die durch Intensitätsvergleich der Phosphorsignale einerseits und der entsprechenden *tert*-Butylsignale andererseits gewonnen werden, gut überein, so daß damit sichergestellt ist, daß die beiden unabhängigen Methoden das gleiche Phänomen erfassen.

Die Differenzen – hauptsächlich verursacht durch die Temperaturmessung (s. exp. Teil) – sind gering ($<5\%$), so daß die mit den unterschiedlichen Methoden erzielten Meßergebnisse vorbehaltlos miteinander verglichen bzw. untereinander ersetzt werden können. Durch vorangegangene Untersuchungen ist sichergestellt, daß das Verhältnis der Signalintensitäten unabhängig von der absoluten Konzentration ist³⁾, so daß verfälschende intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstanten für 1 in [D₆]Aceton bei verschiedenen Temperaturen

<i>T</i> (K)	³¹ P-NMR $K = \frac{I_2}{I_1}$ ^{a)}	¹ H-NMR $K = \frac{I_2}{I_1}$ ^{a)}
292	0.43	0.44
276	0.59	0.57
259	0.73	0.69
239	1.10	1.05
223	1.52	1.48

^{a)} $I_2(I_1)$ ist die Intensität des ³¹P-Hochfeld-(Tiefeld)-Signals bzw. des in den ¹H-NMR-Spektren der Benzoxazaphospholin-Struktur (Iminophosphoran-Struktur) zugeordneten *tert*-Butyl-Signals. Methoden zur Bestimmung der Signalintensitäten werden im exp. Teil beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die Gleichgewichtskonstante wurde durch

$$K = \frac{I_2}{I_1} = \frac{[\text{Benzoxazaphospholin B}]}{[\text{Iminophosphoran A}]}$$

definiert. Sie ist über die Gleichung

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

mit der Änderung der freien Enthalpie ΔG , welche die Lage des Tautomeriegleichgewichtes bestimmt, korreliert.

Die Enthalpie ΔH konnte nach der van't Hoff'schen Beziehung durch Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ ermittelt werden (s. Abb. 3). Die guten Korrelationskoeffizienten (s. Tab. 2) sowie die geringen Standardabweichungen zeigen, daß ΔH im betrachteten Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann. ΔS wurde nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung berechnet (Tab. 2).

Die thermodynamischen Größen lassen sich mit hinreichender Genauigkeit bei vertretbarem Zeitaufwand nur dann experimentell ermitteln, wenn einerseits die Löslichkeit gut ist und andererseits der Betrag von K in dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich in der Größenordnung von 1 liegt. Da diese Voraussetzungen nicht bei allen von uns dargestellten Verbindungen erfüllt sind, wurde in Tab. 2 der durch das relative Intensitätsverhältnis $I_2/(I_1 + I_2)$ definierte Cyclisierungsgrad, der bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, mit aufgenommen. Dieser gestattet auch, allerdings unter Berücksichtigung von Lösungsmiteleinflüssen, vgl. S. 3824, die hier ausführlich untersuchten Verbindungen mit den früheren Ergebnissen³⁾ zu vergleichen.

Für alle Verbindungen ist die Tautomerisierung $A \rightarrow B$ exotherm (negatives ΔH). Die Lage des Gleichgewichtes hängt wesentlich von der Art der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 ab.

Diese Substituentenabhängigkeit läßt sich einfach mit Hilfe der Abb. 4 verstehen.

Hier ist ΔG linear gegen die Temperatur aufgetragen. Somit ist für kleine Temperaturen $\Delta G \approx \Delta H$. Die Steigung der Geraden entspricht der Reaktionsentropie. Sie ist für alle

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Parameter^{a)}, ³¹P-NMR-chemische Verschiebungen^{b)} sowie Cyclisierungsgrade für die Verbindungen 1–10 in [D₆]Aceton (I_1, I_2 = Intensitäten von NMR-Signalen, s. Fußnote in Tab. 1)

Verb. Nr.	T [°C]	K	ln K	ΔG [kcal/mol]	ΔS [Clausius]	ΔH [kcal/mol]	r	δ_A	δ_B	$\frac{I_2}{I_1 + I_2}$	bei °C
1	25	0.41	-0.891	0.53	-9.7	-2.36	0.9978	-7.91	+46.36	0.31	24
	0	0.60	-0.510	0.28	-9.7					0.37	3
	-50	1.57	0.451	-0.20	-9.7					0.63	-55
2	25	2.49	0.912	-0.54	-6.3	-2.41	0.9964	-8.96	+51.15	0.70	33
	0	3.62	1.286	-0.70	-6.3					0.80	-10
	-50	9.82	2.284	-1.02	-6.2					0.91	-50
3	25	0.42	-0.867	0.51	-8.4	-2.01	0.9977	-11.57	+48.70	0.28	30
	0	0.58	-0.544	0.30	-8.4					0.41	-10
	-50	1.42	0.354	-0.16	-8.3					0.58	-50
4	25	0.31	-1.171	0.69	-9.5	-2.15	0.9993	-12.88	+45.73	0.24	30
	0	0.45	-0.798	0.44	-9.5					0.33	-10
	-50	1.08	0.076	-0.04	-9.5					0.52	-50
5	25	—	—	—	—	—	—	-15.66	—	0	25
6	25	0.25	-1.386	0.83	-9.7	-2.06	0.9983	-23.38	+39.10	0.24	10
	0	0.34	-1.078	0.58	-9.7					0.29	-10
	-50	0.76	-0.274	0.12	-9.8					0.43	-50
7	25	2.75	1.011	-0.60	-9.8	-3.51	0.9994	-7.97	+47.43	0.68	39
	0	4.74	1.556	-0.85	-9.7					0.87	-13
	-50	19.72	2.982	-1.32	-9.8					0.95	-50
8	25	—	—	—	—	—	—	-8.88	+51.11	0.95	25
9	25	2.21	0.795	-0.47	-8.9	-3.13	0.9975	-10.56	+50.36	0.69	25
	0	3.50	1.252	-0.68	-9.0					0.75	5
	-50	12.78	2.547	-1.14	-8.9					0.91	-45
10	—	—	—	—	—	—	—	-14.63	+43.82	0.18	25
	25	—	—	—	—	—	—	—	—	0.69	-75

^{a)} Damit die Werte bei einheitlichen Temperaturen verglichen werden können, wurden K bzw. in K gegebenenfalls durch Interpolation mit Hilfe der Regressionsgeraden in Abb. 3 bestimmt.

^{b)} Bezogen auf 0.1 M H₃PO₄ als externen Standard; positives Vorzeichen bedeutet, daß das Signal gegenüber dem Standard bei höherem Feld auftritt.

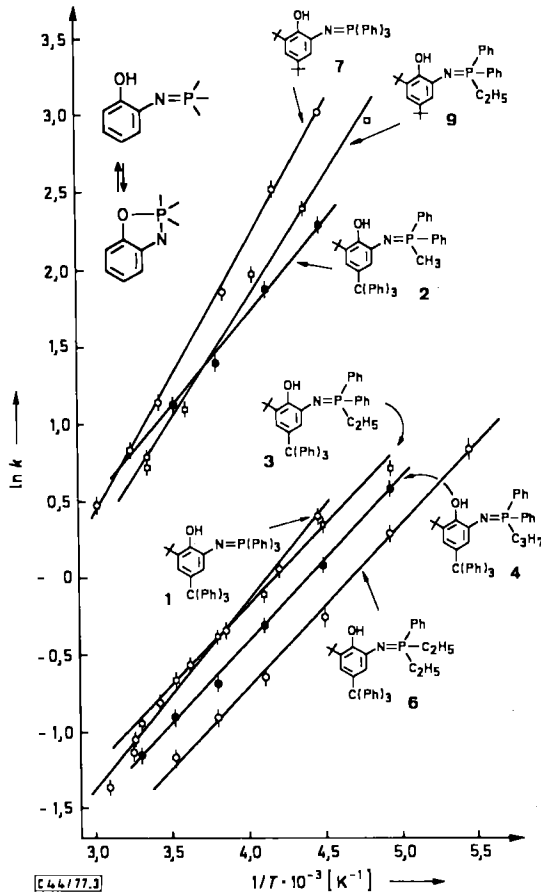


Abb. 3. Ermittlung von ΔH aus der Abhängigkeit von $\ln K$ von der reziproken Temperatur für die Verbindungen 1–4 sowie 6, 7, 9. Alle Messungen wurden in Aceton durchgeführt

untersuchten Verbindungen mit Ausnahme von 2 in erster Näherung gleich. Hinsichtlich der Reaktionsenthalpie lassen sich die untersuchten Verbindungen deutlich in zwei Gruppen unterscheiden.

1. Solche mit Triphenylmethyl-Substituenten in *para*-Stellung zum Sauerstoffatom, die kleinere Beträge aufweisen und bei denen das Gleichgewicht bei Raumtemperatur auf der Iminophosphoran-Seite liegt.

2. Verbindungen mit einer *tert*-Butylgruppe in *para*-Stellung zum Sauerstoff, die einen größeren Betrag für ΔH zeigen und bei denen das Gleichgewicht bei Raumtemperatur mehr auf der Benzoxazaphospholin-Seite liegt.

Als Mechanismus für die Cyclisierungsreaktion nehmen wir an, daß der Sauerstoff mit einem freien Elektronenpaar zunächst den in Iminophosphoranen positivierten Phosphor angreift und daß schließlich durch Wanderung des Protons vom Sauerstoff zum Stickstoff der Heterocyclus gebildet wird.

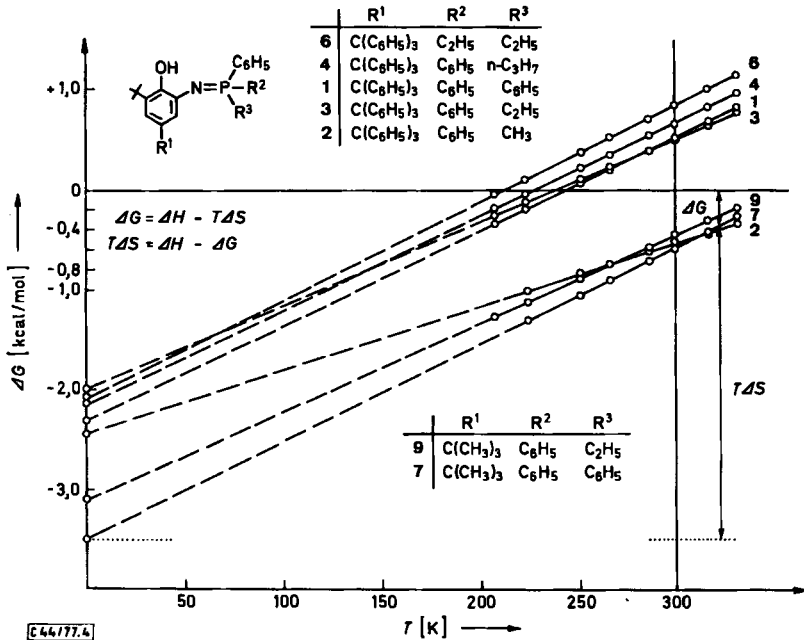
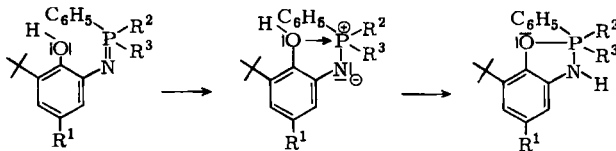


Abb. 4. Darstellung der freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur



Wenn diese Vorstellungen richtig sind, so sollten einerseits Substituenten, die die Elektronendichte am Sauerstoff erhöhen und andererseits solche, die die Elektronendichte am Phosphor herabsetzen, den Betrag der Reaktionsenthalpie vergrößern und damit das Gleichgewicht zugunsten der Benzoxazaphospholin-Struktur verlagern, vorausgesetzt, daß die Reaktionsentropien vergleichbar sind. Diese Interpretation erklärt die oben aufgefundenen Gruppen durch die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Substituenten R¹ und befindet sich auch mit den früher publizierten Ergebnissen^{3, 4)} in guter Übereinstimmung.

Einen Sonderfall stellt offenbar die Verbindung 2 dar, weil sie hinsichtlich der Enthalpie aufgrund des Triphenylmethyl-Substituenten zu der erstgenannten Gruppe gehört, während sie bezüglich der freien Reaktionsenthalpie bei Raumtemperatur sich so verhält, als würde sie eine *tert*-Butylgruppe in *para*-Stellung tragen. Der Grund dafür ist offensichtlich die kleinere Steigung, also die im Vergleich zu allen anderen untersuchten Verbindungen geringere Entropie-Änderung,

⁴⁾ H. B. Stegmann, H. J. Dumm und K. B. Ulmschneider, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2007.

die mit dem Übergang von der Iminophosphoran-Struktur zum Benzoxazaphospholin-System verbunden ist. Der Verlust der Rotationsmöglichkeit um die C–N-Bindung beim Übergang von der offenen Form zum Cyclus tritt bei unserem Modell in allen untersuchten Fällen auf und kann somit nicht für die geringere Steigung verantwortlich sein. Wir vermuten, daß die Ursache dafür in den sterischen Verhältnissen beim Übergang vom tetra- zum pentakoordinierten Phosphor zu suchen ist. Eine Stütze hierfür läßt sich bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms finden. So zeigen die *P*-Methyl-*P,P*-diphenyl-Verbindungen **2** und **8** eindeutig die größten δ_B -Werte, die beim Übergang zu den sterisch anspruchsvolleren *P*-Ethyl-*P,P*-diphenyl-Verbindungen **3** und **9** abnehmen.

Für die Bedeutung von sterischen Einflüssen spricht auch der Vergleich der verschiedenen mono- und dialkylierten Iminophosphorane. Die Ethylverbindung **3** zeigt deutlich kleinere Entropiewerte als **1**, während die *P,P*-Diphenyl-*P*-*n*-propyl-Verbindung **4** sich hinsichtlich der Reaktionsentropie praktisch wie **1** verhält. Schließlich wird bei Anwesenheit eines sekundären Alkylrestes in **5** nur noch das Tieffeldsignal beobachtet, so daß hier der Ringschluß nicht mehr stattfinden kann. Bei der Diethylverbindung **6** sind offenbar die sterischen Verhältnisse recht ähnlich wie bei **1**. Auch das Verhalten der Monomethylverbindung **8** der *tert*-Butylreihe läßt sich ohne weiteres verstehen. Aufgrund der oben ermittelten Daten wird diese Verbindung eine relativ große Reaktionsenthalpie besitzen, während die Entropie-Änderung sehr klein ist. Demzufolge ist ΔG bei Raumtemperatur stark negativ zu erwarten, und tatsächlich wird experimentell mit Hilfe der Phosphorresonanz ein Cyclisierungsgrad von nahezu 1 bei Raumtemperatur aufgefunden (vgl. Tab. 2).

Die Lage des vorliegenden Tautomeriegleichgewichtes ist stark Lösungsmittelabhängig. So kann der Cyclisierungsgrad z. B. für die Verbindung **1** bei Variation des Lösungsmittels Werte zwischen 0.09 und 1 annehmen (vgl. Tab. 3). Obwohl eine strenge Korrelation von

Tab. 3. Lösungsmittelabhängigkeit des Cyclisierungsgrades für Verbindung **1** bei Raumtemperatur^{a)}

Lösungsmittel	$\frac{I_2}{I_1 + I_2}$	δ_A	δ_B
Nitrobenzol	0.09	–8.68	+45.90
Dichlormethan	0.13	–9.33	+45.69
Chlormethan	0.15	–9.4	+46.4
Aceton	0.31	–7.91	+46.36
Benzol	0.35	–7.96	+46.62
Toluol	0.37	–7.75	+46.79
Essigsäure-ethylester	0.43	–8.16	+46.38
Pyridin	0.55	–8.54	+45.4
Tetrahydrofuran	0.60	–8.00	+46.10
Diethylether	0.63	–7.55	+47.27
Dimethylformamid	0.65	–8.84	+45.49
Dimethylsulfoxid	0.68	–9.01	+45.13
Tri- <i>n</i> -propylamin	1	–	+47.03

^{a)} ³¹P-Daten bezogen auf 0.1 M H₃PO₄ extern; positives Vorzeichen bedeutet, daß das Signal gegenüber dem Standard bei höherem Feld auftritt.

Lösungsmittelparametern weder mit dem Cyclisierungsgrad noch mit den δ_A -Werten möglich ist, läßt sich erkennen, daß basische Lösungsmittel wie Pyridin oder Tri-*n*-propylamin im Vergleich zu inerten Solventien wie Benzol und Toluol die Benzoxazaphospholin-Struktur begünstigen. In Essigester und Aceton werden Werte gefunden, die nicht wesentlich von den in Kohlenwasserstoffen ermittelten Beträgen abweichen.

Demgegenüber sinkt in Chlormethan, Dichlormethan und Nitrobenzol der Cyclisierungsgrad deutlich ab, wobei gleichzeitig eine merkliche Verschiebung von δ_A zu kleinerem Feld beobachtet wird. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse haben wir für Verbindung 1 die thermodynamischen Parameter zusätzlich in Pyridin und Chloroform ermittelt. In Pyridin wird eine Vergrößerung der Reaktionsenthalpie bei praktisch gleicher Reaktionsentropie gefunden. Das bedeutet offenbar, daß lediglich der Energieunterschied der beiden Tautomeren vergrößert wird, wobei nicht entschieden werden kann, ob das auf eine Stabilisierung von B, auf eine Destabilisierung von A oder beides zurückzuführen ist. Demgegenüber ergeben die Untersuchungen in Chloroform eine sehr starke Abnahme der Beträge für die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Thermodynamische Parameter für die Verbindung 1 in verschiedenen Lösungsmitteln

Temperatur [°C]	K	ln K	ΔG [kcal/mol]	ΔS [Clausius]	ΔH [kcal/mol]
[D ₆]Aceton					
25	0.41	-0.891	0.53	-9.7	-2.36
0	0.60	-0.510	0.28	-9.7	
-50	1.57	0.451	-0.20	-9.7	
[D ₅]Pyridin					
25	1.23	0.207	-0.13	-9.6	-3.00
0	1.96	0.673	-0.37	-9.6	
-50	6.61	1.888	-0.84	-9.7	
CDCl ₃					
25	0.17	-1.771	1.06	-6.3	-0.81
0	0.20	-1.609	0.88	-6.2	
-50	0.27	-1.309	0.59	-6.3	

Das bedeutet eine wesentliche Verringerung des Energieunterschiedes zwischen den beiden Tautomeren und eine deutlich geringere Entropieabnahme beim Übergang von der offenen Form A in das cyclische Tautomere B. Beide Beobachtungen in Verbindung mit der Verschiebung von δ_A zu kleinerem Feld lassen sich einheitlich so interpretieren, daß Chloroform mit der basischen Iminophosphorgruppe eine spezifische Wechselwirkung eingeht, während das Benzoxazaphospholin praktisch vom Lösungsmittel nicht beeinflusst wird. Diese Auffassung wird durch die Untersuchung von (3,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxyphenylimino)triphenylphosphoran, also den *O*-Methylether von 7, bestätigt. In Benzol wird eine Absorption bei $\delta = -1.0$ gefunden, während in Chloroform das Signal des tetrakoordinierten Phosphors bei $\delta = -2.34$ liegt.

Außer den bisher beschriebenen Verhältnissen zeigen *P*-Monoalkyliminophosphorane noch einen weiteren Temperatureffekt. Beim weiteren Abkühlen der Meßproben der Verbindungen 2, 3, 4, 8 und 9 spaltet das Hochfeldsignal, das wir dem pentakoordinierten

Phosphor im Benzoxazaphospholin zuordnen, zunehmend in zwei Komponenten auf (vgl. Abb. 5). Das Vorliegen einer Kopplung konnte durch Messungen bei doppelter Frequenz ausgeschlossen werden.

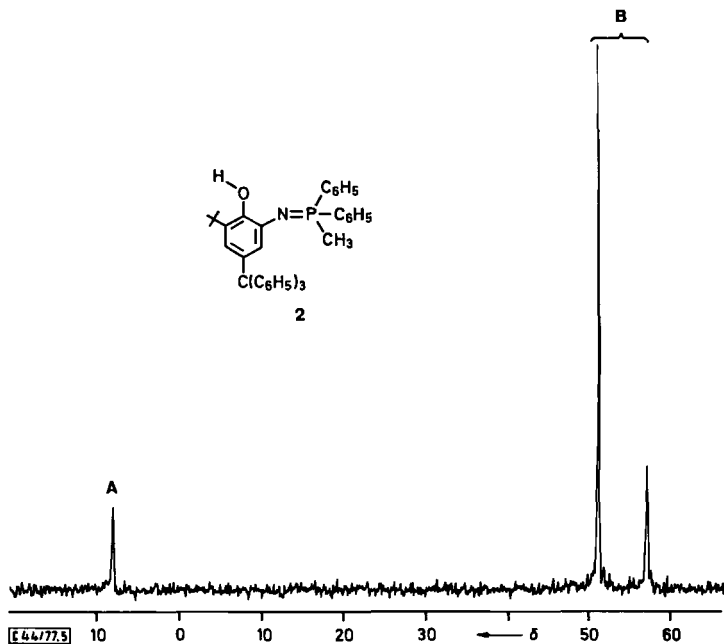


Abb. 5. Phosphorresonanz-Spektrum der Verbindung 2 in Aceton bei -30°C

Da dieser Effekt bei Verbindungen, die drei gleiche Substituenten am Phosphor tragen, nicht beobachtet wird, nehmen wir an, daß dieses Phänomen durch Permutationsisomerie verursacht wird. Aufgrund der vorliegenden experimentellen Befunde anderer Autoren ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Fünfring und damit der Sauerstoff und der Stickstoff äquatorial-apical an den Phosphor gebunden sind⁵⁾.

Für die Alkylgruppe blieben dann zwei äquatoriale und ein apicaler Koordinationsplatz. Die Benzoxazaphospholine mit apicaler Methylgruppe und äquatorialer Methylgruppe könnten eine unterschiedliche chemische Verschiebung für den Phosphor bei hohem Feld haben, die zu einer zunehmenden Aufspaltung führt, wenn mit abnehmender Temperatur die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches kleiner wird. Offen bleibt bei dieser Deutung, ob die Isomerisierung ohne das Lösen von Bindungen stattfindet oder ob das Gleichgewicht sich über die offene Iminophosphoranstruktur einstellt. Ausführliche Untersuchungen zur Klärung des Problems sind im Gange.

⁵⁾ P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971); vgl. auch R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Thieme, Stuttgart 1973.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Deutschen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre großzügige Hilfe. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir K. B. Ulmschneider und A. Burmester, Herrn Dr. W. E. Hull in der Firma Bruker Physik A. G. in Karlsruhe-Rheinstetten danken wir für die Durchführung der ^{31}P -NMR-Messungen bei 72.86 MHz.

Experimenteller Teil

2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol und 2-Amino-6-*tert*-butyl-4-(triphenylmethyl)phenol wurden nach Literaturvorschriften^{6,7)} dargestellt. Die verwendeten Phosphine wurden durch Umsetzung von Chlordiphenylphosphin bzw. Dichlorphenylphosphin mit den entsprechenden Grignard-Verbindungen in enger Anlehnung an bekannte Vorschriften^{8,9)} erhalten. Sie wurden nach sorgfältiger Reinigung sofort in die Dibromphosphorane übergeführt und nach der bekannten Arbeitsvorschrift²⁾ zu den Iminophosphoranen umgesetzt. Die analytischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Analytische Daten der neuen Iminophosphorane

Nr.	-phosphan	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel		Analyse			
			Molmasse Ber.	Molmasse Gef.	C	H	N	P
3	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]ethyl-diphenyl-	68	C ₄₃ H ₄₂ NOP		Ber. 83.36	6.78	2.26	5.00
		168–169	619.8	619	Gef. 83.10	6.87	2.50	4.63
4	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]diphenylpropyl-	72	C ₄₄ H ₄₄ NOP		Ber. 83.38	7.00	2.21	4.89
		158	633.8	633	Gef. 83.41	7.11	2.21	4.89
5	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]isopropyl-diphenyl-	84	C ₄₄ H ₄₄ NOP		Ber. 83.38	7.00	2.21	4.89
		170	633.8	633	Gef. 83.26	7.02	2.18	4.69
6	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]diethylphenyl-	60	C ₃₉ H ₄₂ NOP		Ber. 81.96	7.35	2.45	5.42
		125	571.7	571	Gef. 81.75	7.23	2.38	4.84
8	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)methyl-diphenyl-	59	C ₂₇ H ₃₄ NOP		Ber. 77.30	8.17	3.34	7.38
		169	419.5	419	Gef. 77.57	8.30	3.31	7.43
9	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)ethyl-diphenyl-	65	C ₂₈ H ₃₆ NOP		Ber. 77.57	8.37	3.23	7.14
		144–145	433.6	433	Gef. 77.81	8.46	3.24	7.22
10	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)isopropyl-diphenyl-	78	C ₂₉ H ₃₈ NOP		Ber. 77.82	8.56	3.13	6.92
		146–148	447.6	447	Gef. 77.58	8.61	2.96	6.70

Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren (^1H -Breitbandentkopplung) wurden bei Konzentrationen von 0.05–0.1 mol/Liter nach der Impuls-Fourier-Transform-Technik mit einem HX-90-NMR-Spektrometer der Firma Bruker Physik AG (36.43 MHz für ^{31}P ; 90 MHz für ^1H ; 13 MHz für

⁶⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).

⁷⁾ G. Bauer, K. Scheffler und H. B. Stegmann, Chem. Ber. **109**, 2231 (1976).

⁸⁾ J. Meisenheimer, J. Caspar, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

⁹⁾ H. Goetz und S. Domin, Liebigs Ann. Chem. **704**, 1 (1967).

^2H zur Feld/Frequenz-Stabilisierung) aufgenommen. Bei den ^1H -NMR-Messungen wurde die Temperatur mittels einer ins Probenröhrchen eingebrachten Methanol- ($T < 40^\circ\text{C}$) bzw. Ethylglycolkapillare ($T > 40^\circ\text{C}$) bestimmt. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 2^\circ\text{C}$. Zur Temperaturkontrolle in den ^{31}P -NMR-Spektren diente das Bruker Temperiergerät B-ST 100/700. Ein inneres Thermometer stand nicht zur Verfügung, so daß der Fehler mit $\pm 5^\circ\text{C}$ anzugeben ist. Außerdem ist zu beachten, daß wegen des großen Probevolumens (Meßzellen 10 mm Durchmesser) die Temperaturkonstanz über längere Zeitspannen sehr schwer aufrecht zu erhalten ist.

Der Gehalt der Tautomeren wurde durch Integration über die *tert*-Butyl- bzw. ^{31}P -NMR-Signale ermittelt, wobei im Bereich $K \gg 1$ und $K \ll 1$ die Spektren gespreizt und die Signalfächen mittels eines Kompensations-Polarplanimeters bestimmt wurden. Im Bereich $K = 1$ deckte sich das so ermittelte Intensitätsverhältnis mit den durch die maschineninterne Integration bzw. den durch die Dreiecksmethode erhaltenen Ergebnissen.

Die Linienbreiten lagen über den ganzen Temperaturbereich bei allen Verbindungen im Bereich von einigen Hertz, so daß daraus die Lebensdauer der Valenztautomeren > 0.1 s abgeschätzt werden kann.

[44/77]