

Zur Konformation von Tribenzo[*b,d,f*]phosphepinen: Struktur eines Tribenzo[*b,d,f*]phosphepinoxids mit quasiäquatorialem *P*-Phenylsubstituenten

Werner Winter

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

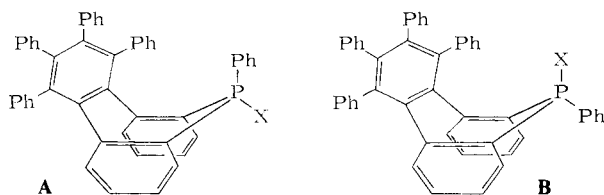
Eingegangen am 6. Dezember 1977

Durch Röntgenstrukturanalyse des Tribenzo[*b,d,f*]phosphinoxids **2** wird bestätigt, daß die Verbindung – wie schon früher abgeleitet¹⁾ – in der Konformation **B** vorliegt. Die gefundene Beziehung zwischen Molekülstruktur und chromatographischem Verhalten erlaubt eine rasche Entscheidung über die Konformation von benzokondensierten Phosphinoxid-Heterocyclen.

Concerning the Conformation of Tribenzo[*b,d,f*]phosphepins: Structure of a Tribenzo[*b,d,f*]phosphepin Oxide with a Quasi-equatorial *P*-Phenyl Substituent

By X-ray structure analysis of the tribenzo[*b,d,f*]phosphine oxide **2** it is confirmed that the compound has the conformation **B** in agreement with earlier conclusions¹⁾. With the correlation found between the molecular structure and the chromatographic behavior it is possible to reach a quick decision about the conformations of benzo-condensed phosphine oxide heterocycles.

Durch Pd^{II}-katalysierte Acetyltrimerisierung gelang kürzlich die Darstellung der konformationsisomeren Tribenzo[*b,d,f*]phosphepine **2A** und **2B**¹⁾, aus denen durch Reduktion und anschließende Alkylierung die Verbindungen **1A** und **1B** bzw. **3A** und **3B** hervorgingen.



- 1:** X = freies Elektronenpaar
2: X = Sauerstoff
3: X = CH₃

Die Zuordnung zum Konformeren-Typ **A** oder **B** basierte im wesentlichen auf folgenden Gesichtspunkten: Unter kinetischer Kontrolle entsteht mit Pd^{II} ausschließlich **2B** (bei Temperaturen < 80°C), das bei höheren Temperaturen in das thermodynamisch stabilere Konformere **2A** umklappt. Wahrscheinlich wird beim Pd-katalysierten Aufbau des tetraphenylsubstituierten Benzolrings die quasixiale P=O-Gruppierung in **2B** durch eine Pd–O=P-Koordination

¹⁾ W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976).

fixiert. Gestützt wird diese Vermutung durch die Isolierung eines Pd^{II}-Komplexes mit IR-spektroskopisch nachweisbarer Pd–O=P-Koordination¹⁾.

Weitere Hinweise zur Konformationszuordnung liefert das DC-Laufverhalten von **2A** und **2B**: Wie ein Vergleich von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid zeigt, wird die Laufgeschwindigkeit des Oxids sehr stark von der polaren P=O-Gruppe beeinflusst. Die räumliche Umgebung der P=O-Gruppe spielt ebenfalls eine wichtige Rolle hinsichtlich des *R_F*-Werts: So liefern die Phosphinoxide **2** auf Kieselgel (Hexan/Aceton 2:1) *R_F*-Werte von 0.24 und 0.42. Die Zuordnung zum Konformeren-Typ geht nun von der Überlegung aus, daß im Typ **A** eine „ungeschützte“ P=O-Gruppe vorliegt, die mit dem Sorbens intensiver in Wechselwirkung treten kann als dies bei **B** der Fall ist (hier ist die P=O-Gruppierung mehr ins „Molekülinnere“ gerichtet). Somit müßte es sich bei dem schneller laufenden Konformeren um **2B** handeln.

Da spektroskopische Methoden bei der Unterscheidung **2A/2B** wenig zuverlässig sind, und darüber hinaus nur wenige Vergleichsdaten verwandter Verbindungen vorliegen, konnte die endgültige Beweisführung nur eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

Wie im folgenden geschildert, handelt es sich bei der Verbindung, die unter kinetischer Kontrolle mit Pd^{II} entsteht (und die den größeren *R_F*-Wert zeigt), tatsächlich um das 9-Oxo-1,2,3,4,9e-pentaphenyl-9*H*-λ⁵-tribenzo[*b,d,f*]phosphepin **2B** mit quasi-äquatorialem *P*-Phenylsubstituenten. Damit sind auch die übrigen Konformationen **1A** und **1B** bzw. **3A** und **3B** bewiesen, und die DC-Prüfung kann künftig als einfache und schnelle Methode herangezogen werden, um bei Siebenring-Phosphinoxiden zwischen den Konformeren-Typen **A** und **B** zu unterscheiden²⁾.

Molekülstruktur von **2B**

In Abb. 1 ist das Ergebnis der Strukturanalyse (s. exp. Teil) abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Atombezeichnungen der Benzolringe so gewählt, daß jeweils nur mit zwei Bezeichnungen alle Benzolatome eindeutig definiert sind. Die zugehörigen Lage- und Temperatur-Parameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

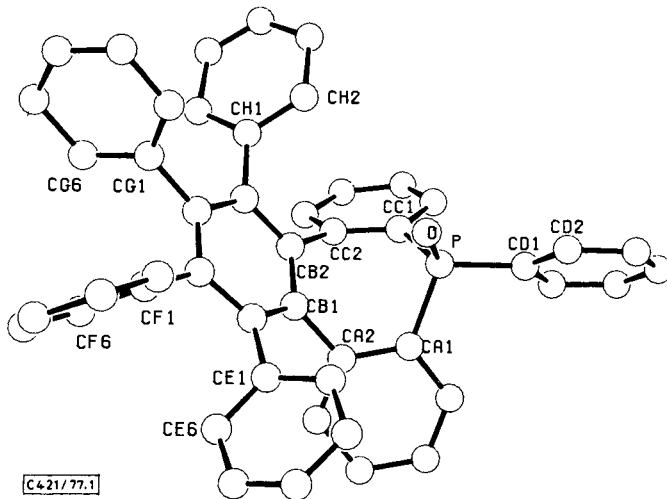


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines **2B**-Moleküls

²⁾ Analoge Verhältnisse gelten für die Achtring-Phosphinoxide: W. Winter, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1116 (1976); **32**, 1335 (1977).

Tab. 1. Lage- und isotrope Temperatur-Parameter der Nicht-Wasserstoffatome von **2B**

	x/a	y/b	z/c	U	x/a	y/b	z/c	U
P	0,1080(2)	0,2036(1)	0,3166(2)	0,0488(8)	CE5	0,2703(8)	0,0082(5)	0,4907(8)
O	0,1290(4)	0,2122(3)	0,4079(5)	0,0540(22)	CE6	0,1951(7)	0,0195(4)	0,4858(0)
CA1	0,1373(6)	0,1479(4)	0,2739(7)	0,0472(33)	CF1	0,0808(6)	0,0487(4)	0,6191(6)
CA2	0,1142(6)	0,1064(3)	0,2157(6)	0,0387(27)	CF2	0,1326(6)	0,0644(4)	0,6762(6)
CA3	0,1374(6)	0,0632(4)	0,2810(7)	0,0495(33)	CF3	0,1574(8)	0,0341(5)	0,8006(43)
CA4	0,1759(7)	0,0606(4)	0,2067(8)	0,0579(36)	CF4	0,1253(8)	-0,0082(5)	0,7534(9)
CA5	0,2011(6)	0,1012(4)	0,1677(7)	0,0550(34)	CF5	0,0751(8)	-0,0242(5)	0,6982(9)
CA6	0,1811(6)	0,1437(4)	0,2003(7)	0,0505(33)	CF6	0,0519(7)	0,0043(4)	0,6288(8)
CB1	0,0712(6)	0,1078(4)	0,3985(6)	0,0356(28)	CG1	-0,0470(6)	0,1060(4)	0,6372(7)
CB2	0,0052(6)	0,1324(4)	0,4051(7)	0,0402(29)	CG2	-0,0316(7)	0,1409(4)	0,6940(8)
CB3	-0,0331(6)	0,1338(4)	0,4837(7)	0,0383(29)	CG3	-0,0651(9)	0,1434(5)	0,7768(10)
CB4	-0,0079(6)	0,1038(4)	0,5538(7)	0,0413(30)	CG4	-0,1106(8)	0,1102(5)	0,7986(9)
CB5	0,0560(6)	0,0786(4)	0,5445(7)	0,0378(29)	CG5	-0,1294(8)	0,0747(5)	0,7491(11)
CB6	0,0979(6)	0,0859(3)	0,4692(6)	0,0370(28)	CG6	-0,0942(8)	0,0721(5)	0,6630(9)
CC1	0,0117(6)	0,1985(4)	0,2565(7)	0,0429(29)	CH1	-0,0970(6)	0,1639(4)	0,4964(7)
CC2	-0,0259(6)	0,1611(4)	0,3330(6)	0,0381(29)	CH2	-0,0834(7)	0,2119(4)	0,4909(8)
CC3	-0,0976(7)	0,1522(4)	0,3078(7)	0,0537(32)	CH3	-0,1440(8)	0,2435(5)	0,4976(10)
CC4	-0,1320(7)	0,1834(4)	0,2498(9)	0,0722(39)	CH4	-0,2105(8)	0,2249(5)	0,5084(9)
CC5	-0,0967(8)	0,2218(5)	0,2205(8)	0,0722(41)	CH5	-0,2253(8)	0,1812(5)	0,5148(10)
CC6	-0,0256(7)	0,2302(4)	0,2428(9)	0,0624(37)	CH6	-0,1668(7)	0,1474(4)	0,5104(8)
CD1	0,1447(6)	0,2651(4)	0,2476(8)	0,0458(29)	Solvens-Benzol:			
CD2	0,1943(7)	0,2777(4)	0,2052(8)	0,0583(37)	CL1	0,0160(10)	0,1531(7)	1,0478(13)
CD3	0,2291(7)	0,3127(5)	0,2376(9)	0,0734(42)	CL2	0,0518(11)	0,1618(7)	0,1298(68)
CD4	0,2117(7)	0,3183(5)	0,1513(8)	0,0660(39)	CL3	0,0756(10)	0,1809(8)	0,9261(12)
CD5	0,1627(7)	0,2900(4)	0,1135(7)	0,0590(34)	CL4	0,0622(11)	0,0793(7)	0,1326(72)
CD6	0,1282(6)	0,2546(4)	0,1583(8)	0,0580(36)	CL5	0,0298(11)	0,0724(7)	1,0396(13)
CE1	0,1762(6)	0,0661(4)	0,4702(7)	0,0425(30)	CL6	0,0047(10)	0,1144(8)	1,0816(12)
CE2	0,2312(6)	0,0987(6)	0,4596(7)	0,0522(33)				
CE3	0,2049(8)	0,0858(5)	0,4665(9)	0,0770(43)				
CE4	0,3218(8)	0,0405(5)	0,4830(9)	0,0786(44)				

[C45177] tab. 1

Das aus insgesamt acht (!) Benzolringen und einer P=O-Gruppierung bestehende Molekül **2B** ist so aufgebaut, daß die Benzolringe A bis C und das Phosphoratom das Tribenzo[*b,d,f*]phosphepin-Grundgerüst bilden und die übrigen fünf Phenyrringe am P-Atom und am Benzolring B gebunden sind. Der zentrale Siebenring zeigt die erwartete Bootkonformation. Die wichtigsten Winkel und Bindungslängen des Phosphepin-Rings sind in der schematischen Abb. 2 zusammengestellt.

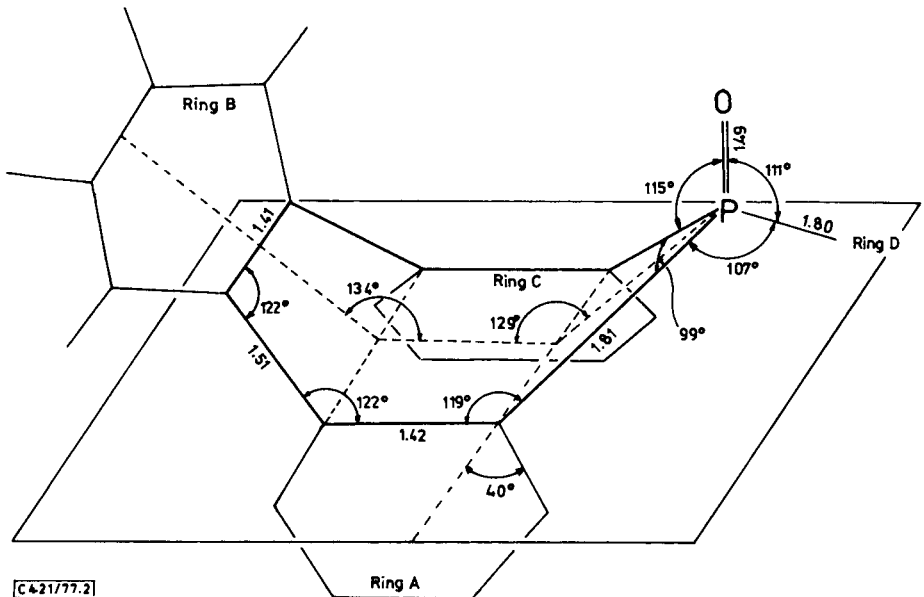


Abb. 2. Schematische Darstellung der Siebenring-Geometrie. Die Standardabweichungen betragen für die Bindungslängen 0.015 (C–C), 0.010 (P–C) und 0.008 Å (P–O), für die Bindungswinkel ca. 1° (C–C–C) und 0.5° (bei Beteiligung des P-Atoms)

Auf zwei Gesichtspunkte der **2B**-Molekülstruktur sei besonders hingewiesen: Die Verteilung der Bindungslängen bzw. -winkel im Siebenring-Gerüst (s. Abb. 2) entspricht innerhalb der Fehlergrenzen einer C_7 -Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch die P=O-Gruppe geht und das Molekül senkrecht zur Projektionsebene der Abb. 2 halbiert. Berücksichtigt man noch die restlichen fünf Phenylsubstituenten, dann sind trotz der auftretenden Kristall-Packungskräfte nur geringe Abweichungen von dieser idealen C_7 -Symmetrie zu verzeichnen. So ist beispielsweise der Phenylsubstituent D nur um ca. 10° aus dieser Spiegelebene herausgedreht, und die sonst übliche helixartige „Propeller“-Struktur bei Hexaphenylbenzolen³⁾ wird durch die Fixierung der Propellerblätter A und C im Siebenring so gestört, daß die gegenseitige Verdrillung der Propellerblätter E, F, G und H nur noch etwa 20° beträgt und die Ringe E, H und F, G über die Spiegelebene symmetrieverknüpft sind (s. Abb. 1).

Eine weitere Konsequenz der Fixierung der Ringe A und C im Siebenring ergibt sich für die Planarität des Benzolrings B: Durch die gegenseitige sterische Behinderung der Ringe A, E und C, H werden die Ringe E und H aus der Substituentenebene des Ringes B „herausgedrückt“, wie man aus Abb. 1 gut erkennen kann. Dies hat zur Folge, daß der Benzolring B nicht mehr völlig eben ist und die Atome CB3 und CB6 um 0.05–0.06 Å oberhalb der übrigen Ringatome liegen.

Daß es sich bei dem zur Strukturanalyse verwendeten Kristall tatsächlich um das Konformere **2B** gehandelt hat, wurde durch die anschließende Auflösung des Kristalls und dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit **2A** und **2B** sichergestellt.

³⁾ K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro und R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **47**, 1 (1974).

Eine Liste der berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren, aller Bindungs-Abstände und -Winkel und der berechneten Wasserstoffatomlagen ist auf Anfrage beim Autor erhältlich.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **2B** erfolgte nach der bereits beschriebenen Methode¹⁾. Einkristalle konnten erhalten werden, indem eine benzolische Lösung von **2B** einer n-Hexan-Dampfphase ausgesetzt wurde. Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.32$ mm zeigte bei Buerger-Präzessionsaufnahmen trotz der Kristallgröße zunächst sehr geringe Reflexintensitäten. Da der Kristall völlig durchsichtig war, wurde eine zu geringe Mosaikstruktur vermutet; sie konnte durch mehrmaliges Eintauchen des in eine Lindemann-Kapillare eingeschlossenen Kristalls in flüssige Luft beträchtlich verbessert werden. Die nachfolgenden Aufnahmen ergaben orthorhombische Kristallsymmetrie mit den systematischen Auslöschungen $hk0$ für $h = 2n + 1$, $h0l$ für $l = 2n + 1$ und $0kl$ für $k = 2n + 1$. Daraus folgte eindeutig die Raumgruppe *Pbca*. Genaue Zellkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer Nonius CAD-4 nach einem Ausgleichsverfahren ermittelt: $a = 18.42(1)$, $b = 28.68(1)$ und $c = 15.56(1)$ Å; $V = 8215$ Å³, $d_{\text{rönt.}} = 1.06$ g · cm⁻³ für $Z = 8$ (s. u.!), $d_{\text{exp.}} = 1.20$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71$ cm⁻¹.

Die Reflexintensitäten des zu den vorläufigen Filmaufnahmen verwendeten Kristalls wurden auf dem Diffraktometer Nonius CAD-4 mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) im ω/θ -scan gemessen (Beugungswinkelbereich $\theta = 3 - 22^\circ$, *hkl*-Oktant). Von 4669 gemessenen Reflexen wurden nach der üblichen LP-Korrektur 1842 Reflexe als „beobachtet“ eingestuft [$I \geq 3\sigma(I)$]. Die große Zahl von sehr schwachen Reflexen beruhte auf einer immer noch zu geringen Mosaikstruktur des verwendeten Kristalls. Auf eine Absorptionskorrektur konnte aufgrund des kleinen μ -Werts verzichtet werden.

Die Lösung des Phasenproblems gelang mit direkten Methoden (Programmsystem SHELX von G. M. Sheldrick, Cambridge 1975), trotz der Größe des Moleküls und der relativ geringen Zahl von Reflexen oberhalb des Untergrunds. Dazu wurden 20 E-Fourier-Synthesen gerechnet (239 E-Werte ≥ 1.40 , 2¹⁴ Vorzeichenpermutationen), von denen die 18. E-Fourier-Synthese (mit MABS = 1.204) neben der P=O-Gruppe noch Teile von Benzolringen erkennen ließ. Durch wiederholte Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen konnte das Strukturmodell schrittweise vervollständigt werden. Bei einem R-Wert von 0.33 lieferte die Differenz-Fourier-Synthese die Atomlagen eines Solvens-Benzols in der asymmetrischen Einheit (Atombezeichnungen CL1–CL6 in Tab. 1). Damit konnte auch die Diskrepanz zwischen $d_{\text{rönt.}}$ und $d_{\text{exp.}}$ (s. o.) geklärt werden, da der korrekte Wert nun $d_{\text{rönt.}} = 1.18$ g · cm⁻³ lautete. Nach der Lokalisierung aller Nichtwasserstoffatome und der isotropen Verfeinerung aller neun Benzolringe als „rigid group“ wurden die Wasserstoffatomlagen berechnet. Aufgrund der hohen Zahl an Verfeinerungsparametern würden die Wasserstoff-Parameter fixiert ($\bar{U} = 0.06$ Å²) und nur zur Strukturfaktorrechnung herangezogen. Für die Endverfeinerung wurde aus Kostengründen auf anisotrope Temperaturfaktoren der Nicht-H-Atome verzichtet (anisotrop: 504 Parameter!). Ebenso wurde auf die Ausdehnung des Datensatzes auf 2840 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ verzichtet, da ein probeweiser Verfeinerungszyklus mit diesem erweiterten Datensatz eine unvertretbar hohe Rechenzeit erforderte. Die blockweise Verfeinerung mit 1842 Reflexen und 226 Parametern (2 Blöcke) konvergierte nach Aufhebung der „rigid group“-Beschränkungen bei $R = 0.081$ und $R_G = 0.082$ ⁴⁾ (Einheitsgewichtung). Daraus ergaben sich befriedigende Standardabweichungen für die Atomlagen (für die C-Atome im Schnitt 0.01 Å). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikanten Maxima oberhalb des Untergrunds.

Alle Rechenoperationen wurden auf der Anlage Telefunken TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

⁴⁾ $R = \Sigma\Delta/\Sigma F_o$; $R_G = [\Sigma w\Delta^2/\Sigma wF_o^2]^{1/2}$.