

## Struktur permutationsisomerer 2,3-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphole

Richard Haller, Klaus Scheffler, Hartmut B. Stegmann\* und Werner Winter

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

Eingegangen am 21. Mai 1980

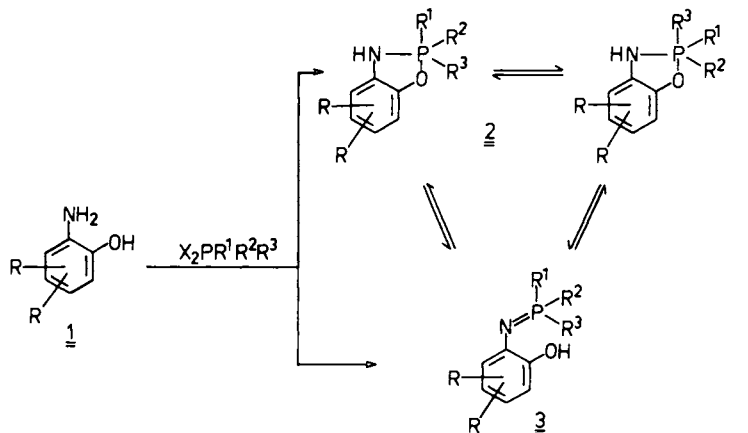
*o*-Aminophenole **1** reagieren mit Dihalogenphosphoranen zu (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen **3** bzw. zu den tautomeren 2,3-Dihydrobenzoxazaphospholen **2**. Die Struktur der heterocyclischen Verbindung wurde am Beispiel des 5,7-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-2,2-diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphols (**2a**) bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Der Oxazaphosphol-Fünfring ist äquatorial-axial an den praktisch trigonal-bipyramidalen Phosphor gebunden. Die Methylgruppe besetzt eine äquatoriale Position. Nach den temperaturabhängigen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren in Lösung der in der Methylgruppe mit <sup>13</sup>C angereicherten Verbindung liegt ein Gleichgewicht zweier Permutationsisomere vor, die durch Wechsel der Methylgruppe von axialer zu äquatorialer Position entstehen. Die Lage des Gleichgewichts wird von der Reaktionsentropie bestimmt.

### Structure of Permutation Isomeric 2,3-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphospholes

*o*-Aminophenols **1** react with dihalogenphosphoranes to give (2-hydroxyphenylimino)phosphoranes **3** or 2,3-dihydrobenzoxazaphospholes **2**, respectively. As an example, the structure of the heterocyclic compound 5,7-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-2,2-diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphole (**2a**) was determined by X-ray crystallography. The compound crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with  $Z = 4$ . The oxazaphosphole five-membered ring is attached to the trigonal-bipyramidal phosphorus in an equatorial-axial manner. The methyl group occupies an equatorial position. According to the <sup>31</sup>P NMR spectra of the methyl-<sup>13</sup>C-enriched compound in solution an equilibrium exists between two permutation isomers, explained by the change of the methyl group from axial to equatorial position. The equilibrium is mainly determined by the reaction entropy.

Die Umsetzung von *o*-Aminophenolen **1** mit Dihalogenphosphoranen führt im allgemeinen zu zwei verschiedenen Verbindungstypen, den (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen **3** und den 2,3-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphospholen **2**<sup>1–4)</sup>.

Durch sterische und elektronische Beeinflussung sowohl der Phenolkomponente als auch des Phosphorans<sup>5)</sup> läßt sich die Produktverteilung steuern. In vielen Fällen lassen sich beide Tautomeren, die in einem Gleichgewicht vorliegen, experimentell nebeneinander nachweisen, so daß die thermodynamischen<sup>3)</sup> und kinetischen Parameter<sup>6)</sup> bestimmt werden konnten. Sorgfältige <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen der neu dargestellten 2,3-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphole ergaben, daß diese Verbindungen in einem zweiten Gleichgewicht, an dem mindestens zwei Spezies mit pentakoordiniertem Phosphor beteiligt sind, vorliegen. Durch quantitative Untersuchungen dieser dynamischen Prozesse konnte nachgewiesen werden, daß beide Gleichgewichte mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beschrieben werden müssen, so daß offenbar die Benzoxazaphosphole als verschiedene Permutationsisomere auftreten können, die im Sinne eines regulären Prozesses ineinander übergehen<sup>7)</sup>.



R = Alkyl, Aryl

X = Cl, Br

	R, R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<u>2a</u>	5,7-tBu	Ph	Ph	CH <sub>3</sub> bzw. <sup>13</sup> CH <sub>3</sub>

Um Informationen über die Struktur des thermodynamisch stabilsten Permutationsisomeren zu erhalten, haben wir von einer Verbindung dieser Substanzklasse, und zwar von 5,7-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-2,2-diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphol (**2a**), eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Um diese am Festkörper gewonnenen Ergebnisse auf die Verhältnisse in flüssiger Phase übertragen zu können, wurde diese Verbindung mit <sup>13</sup>C-markierter Methylgruppe dargestellt, so daß die <sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C-Kopplung der <sup>31</sup>P-NMR-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und die <sup>13</sup>C-Kopplung in den ESR-Spektren in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden konnten.

### Kristallstruktur des Dihydro-benzoxaza-λ<sup>5</sup>-phosphols **2a**

#### Strukturbestimmung

Farblose Kristalle von **2a** erhielten wir durch Umkristallisieren aus n-Hexan. Ein prismatisches Spaltstück der ungefähren Dimensionen 0.44 × 0.53 × 0.68 mm<sup>3</sup> zeigte anhand von Buerger-Präzisionsaufnahmen monokline Kristallsymmetrie und hervorragende Kristallqualität. Die systematischen Auslöschungen sprachen für die Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, die durch die erfolgreiche Strukturauflösung bestätigt werden konnte. Exakte Zellkonstanten bestimmten wir auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer NONIUS CAD4 (Mo-K<sub>α</sub>, Graphitmonochromator) mittels eines Ausgleichsverfahrens an 25 genau zentrierten Reflexen (Glanzwinkel zwischen 10 und 14°):

$$\begin{array}{ll}
 a = 12.489(3) \text{ \AA} & V = 2506.7 \text{ \AA}^3 \\
 b = 12.839(1) \text{ \AA} & \text{Raumgruppe: } P2_1/c; Z = 4 \\
 c = 17.756(15) \text{ \AA} & \mu = 0.92 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}_\alpha) \\
 \beta = 118.31(31)^\circ &
 \end{array}$$

Im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3$  bis  $27^\circ$  wurden 5642 Reflexe im  $\omega/\Theta$ -scan gemessen. Nach einer Lorentz- und Polarisationskorrektur stufen wir 3195 symmetrieabhängige relative Strukturamplituden als beobachtet ein ( $F \geq 3\sigma(F)$ ). Aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Eine  $E \times F$ -Patterson-Synthese lieferte die Lageparameter des Phosphoratoms. Mit den üblichen Verfeinerungs- und Fourier-Techniken konnte das Strukturmodell schrittweise vervollständigt werden. Sämtliche Wasserstoffatome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Zur Verfeinerung dieser H-Atomlagen haben wir von den "rigid-group"-Einrichtungen des SHELX-Programmpakets<sup>8)</sup> Gebrauch gemacht: Sämtliche CH<sub>3</sub>-Gruppen und C-H-Fragmente der Phenylringe wurden als starre Gruppe idealer Kernabstandsgeometrie ( $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$ ) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und einem einzigen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert<sup>9)</sup>. Die Koordinaten des Wasserstoffatoms am Stickstoff wurden dagegen ohne Beschränkungen verfeinert.

Bei der abschließenden Verfeinerung (alle Nicht-H-Atome anisotrop), die bei  $R = 0.055$  und  $R = 0.058$  ( $R_G = [\Sigma \omega \Delta^2 / \Sigma \omega F_o^2]^{1/2}$ ; Einheitsgewichte) konvergierte, haben wir die Reflexe 0 2 0, 1 2 0, 0 1 2, 1 1 2 und 0 0 4 ausgeschlossen ( $F_o < F_c$ ; Extinktionsfehler wegen des relativ großen Kristalls). Eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte keine signifikanten Peaks oberhalb des Untergrunds (höchster Peak  $0.18 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ). Die komplexen Neutral-Atom-Formfaktorkurven haben wir der Literatur<sup>10,11)</sup> entnommen.

Sämtliche Rechnungen haben wir auf der Anlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen und mit den Programmen CAD4LP (U. Müller), SHELX (G. M. Sheldrick), XANADU (G. M. Sheldrick und P. Roberts) und ORTEP (C. K. Johnson) durchgeführt.

Tab. 1 enthält die Ortsparameter (mit Standardabweichungen) sämtlicher Nichtwasserstoffatome von **2a** gemäß der Atombezeichnung in Abb. 1. Eine Liste der Wasserstoff-Ortskoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-H-Atome sowie eine Liste der berechneten und beobachteten Strukturparameter ist auf Anfrage erhältlich (W. W.).

Tab. 1. Lageparameter aller Nicht-H-Atome (sowie des H(N)-Atoms) von **2a**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
P	0.1455 (1)	0.1820 (1)	0.1090 (1)	C 14	-0.0519 (3)	0.1526 (2)	0.1279 (2)
O	0.0338 (2)	0.2850 (2)	0.0896 (2)	C 15	-0.0623 (3)	0.2552 (2)	0.1004 (2)
N	0.0561 (3)	0.1095 (2)	0.1355 (2)	C 16	-0.1617 (3)	0.3154 (2)	0.0886 (2)
C 1	0.3362 (4)	0.0463 (3)	0.2223 (3)	C 17	-0.2470 (3)	0.2656 (2)	0.1066 (2)
C 2	0.2525 (3)	0.0665 (3)	0.1364 (2)	C 18	-0.2379 (3)	0.1627 (2)	0.1337 (2)
C 3	0.2452 (3)	-0.0056 (3)	0.0763 (2)	C 19	-0.1362 (3)	0.1047 (2)	0.1452 (2)
C 4	0.3172 (3)	-0.0942 (3)	0.0987 (3)	C 20	-0.1744 (4)	0.4289 (3)	0.0592 (3)
C 5	0.3980 (4)	-0.1129 (3)	0.1820 (3)	C 21	-0.2917 (5)	0.4787 (4)	0.0452 (4)
C 6	0.4091 (4)	-0.1826 (3)	0.1994 (3)	C 22	-0.0647 (4)	0.4916 (3)	0.1250 (4)
C 7	0.3362 (4)	0.0463 (3)	0.2223 (3)	C 23	-0.1776 (6)	0.4323 (4)	-0.0288 (3)
C 8	0.1147 (3)	0.1947 (2)	-0.0013 (2)	C 24	-0.3349 (3)	0.1133 (3)	0.1526 (2)
C 9	-0.0015 (3)	0.1789 (3)	-0.0679 (2)	C 25	-0.4550 (5)	0.1623 (6)	0.1068 (5)
C 10	-0.0228 (5)	0.1848 (4)	-0.1531 (3)	C 26	-0.2944 (7)	0.1206 (8)	0.2455 (4)
C 11	0.0713 (6)	0.2069 (4)	-0.1702 (3)	C 27	-0.3471 (6)	-0.0014 (4)	0.1344 (6)
C 12	0.1848 (5)	0.2241 (3)	-0.1050 (3)				
C 13	0.2087 (3)	0.2174 (3)	-0.0200 (2)	H (N)	0.074 (4)	0.047 (3)	0.150 (3)

Tab. 2. Die wichtigsten Bindungsabstände von **2a** in Å  
(mit Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
P - C1	1.826 (4)	C18 - C19	1.401 (5)
P - O	1.833 (3)	C19 - C14	1.374 (5)
P - N	1.684 (4)	C16 - C20	1.531 (5)
P - C8	1.815 (4)	C18 - C24	1.539 (6)
P - C2	1.898 (4)	Phenylring C8 - C18	mittlerer C-C-Abstand 1.386 (7)
N - C14	1.405 (5)	Phenylring C2 - C7	1.386 (6)
O - C15	1.357 (5)	tert -Butylgruppe C20 - C23	1.538 (7)
C14 - C15	1.390 (4)	tert -Butylgruppe C24 - C27	1.483 (7)
C15 - C16	1.391 (5)		
C16 - C17	1.403 (5)		
C17 - C18	1.393 (4)		

Tab. 3. Die wichtigsten Bindungswinkel von **2a** in Grad  
(mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Ziffer)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N - P - O	84.5 (1)	C15 - C1E - C17	115.6 (3)
N - P - C1	126.8 (2)	C15 - C15 - C20	121.4 (4)
N - P - C2	58.6 (2)	C17 - C16 - C20	123.0 (3)
N - P - C8	121.5 (1)	C16 - C17 - C18	124.4 (3)
O - P - C1	86.4 (2)	C17 - C18 - C19	118.3 (3)
O - P - C2	172.9 (2)	C17 - C18 - C24	121.5 (3)
O - P - C8	88.8 (1)	C19 - C18 - C24	120.2 (3)
C1 - P - C8	110.6 (2)	C18 - C19 - C14	117.9 (3)
C1 - P - C2	96.2 (2)	C21 - C20 - C22	109.1 (4)
C2 - P - C8	96.4 (2)	C21 - C20 - C23	107.9 (4)
C14 - N - P	119.4 (2)	C22 - C20 - C23	109.9 (5)
C15 - C14 - N	109.4 (3)	C25 - C24 - C26	108.0 (6)
C19 - C14 - N	127.3 (3)	C25 - C24 - C27	109.2 (4)
C19 - C14 - C15	123.3 (3)	C26 - C24 - C27	104.4 (6)
C14 - C15 - O	112.1 (3)	mittlerer C-C-C-Winkel in den Phenylringen	
C14 - C15 - C16	120.5 (3)	C2 - C7 und C8 - C13	120.0 (5)
C16 - C15 - O	127.4 (3)		

### Diskussion der Molekülstruktur

Wie Abb. 1 zeigt, liegt die Verbindung **2a** im Kristall in der Dihydrophosphol-Form vor, wobei die Koordination um das Phosphoratom als nahezu trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann.

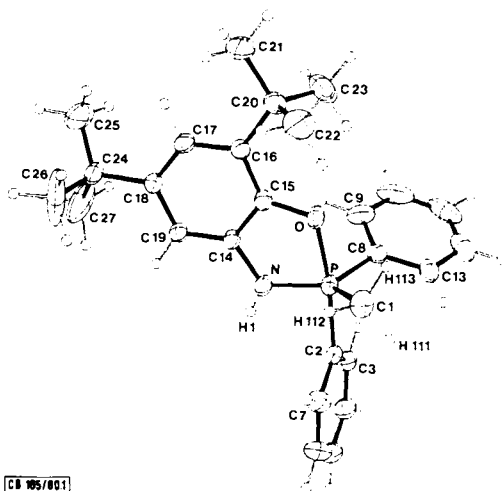


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **2a** (ORTEP, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%)

Der Oxazaphosphol-Fünfring besetzt die äquatorial-axiale Position, wie man es aus Gründen der Ringspannung erwarten würde. Die Anordnung des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms in der axialen bzw. äquatorialen Position entspricht ebenfalls den relativen Apicophilien von Phenoxy- und Amin-Liganden (und den damit zusammenhängenden Elektronegativitäten von Sauerstoff und Stickstoff)<sup>12</sup>. Sämtliche zur Ringebene des Benzoxazaphosphols gehörenden Atome liegen innerhalb  $\pm 0.02$  Å auf einer Ausgleichsebene, einschließlich des Wasserstoffatoms H1 am Stickstoff. Dies zeigt, daß das Stickstoffatom  $sp^2$ -hybridisiert vorliegt und sein  $p_z$ -Elektronenpaar in der äquatorialen Ebene eine optimale Geometrie zur Wechselwirkung mit den Phosphor-d-Orbitalen einnehmen kann<sup>13</sup>. Die P–N-Bindungslänge von nur 1.68 Å (s. Tab. 1) stünde mit einer solchen Interpretation in Einklang, da eine P–N-Einfachbindung ca. 1.80 Å lang ist<sup>14</sup>. Allerdings ist die Diskussion der Phosphor-d-Orbital-Beteiligung zur Zeit immer noch kontrovers<sup>15</sup>, so daß diese Erklärung möglicherweise eine zu grobe Vereinfachung darstellt.

Die Anordnung des Methylsubstituenten C1 in der äquatorialen Position und die Besetzung der übrigen äquatorialen und axialen Positionen mit den beiden Phenylsubstituenten entspricht ebenfalls der bereits erwähnten Elektronegativitätsregel. Die größte Abweichung von einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationssymmetrie um das Phosphoratom betrifft den auf  $110.6^\circ$  gestauchten Winkel C1–P–C8 und die damit verbundene Aufweitung der N–P–C1- bzw. N–P–C8-Winkel auf  $126.8^\circ$  bzw.  $121.5^\circ$ . Eine einfache Erklärung dieses Effekts liefert das VSEPR-Modell von Gillespie<sup>16</sup>, wonach der Raumbedarf des freien Elektronenpaars am Stickstoff zu einer Aufweitung der beteiligten äquatorialen Bindungswinkel führen sollte.

Die Phosphoran-Geometrie entspricht im wesentlichen den Daten, die bei anderen monocyclischen Oxaza-Phosphoranen gefunden wurden<sup>13,17</sup>, insbesondere hinsichtlich der langen axialen Bindungen P–O [1.833(3) Å] und P–C2 [1.898(4) Å]. Über eine ähnlich lange P–O-Bindung [1.816(3) Å] wurde kürzlich berichtet<sup>18</sup>.

Wie *Sheldrick*<sup>19)</sup> in einer Zusammenfassung gezeigt hat, wird die Dehnung der P–O<sub>ax</sub>-Bindung stark von der Ringspannung beeinflusst. Generell fallen die Bindungsabstände zum Phosphor in Bereiche, die nach der genannten Übersicht anhand der in zwischen zahlreich vorliegenden Strukturdaten als typisch zu betrachten sind.

Die kürzesten intermolekularen Kontaktabstände entsprechen der Summe der Van-der-Waals-Radien, und mögliche N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen treten nicht auf. Wahrscheinlich verhindert die Nachbarschaft der *tert*-Butylgruppe C20 bis C23 zum potentiellen Akzeptor-O-Atom eine solche packungsbestimmende Molekülanordnung.

### <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen

Den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse im kristallinen Zustand entsprechen die Befunde der <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen der Iminophosphoran-Dihydrophosphol-Tautomerie in Lösung, die bei Temperaturniedrigung eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des cyclischen Dihydrophosphol-Tautomeren erkennen lassen<sup>3,6)</sup>. Während im festen Zustand jedoch nur das energetisch günstigste Phosphor-Permutationsisomere des Dihydrophosphols **2a** populiert ist (CH<sub>3</sub> in äquatorialer Position), lassen sich in Lösung zwei Signale, die pentakoordiniertem Phosphor zuzuordnen sind, nachweisen<sup>7)</sup>. Aus statistischen und energetischen<sup>20)</sup> Gründen ordneten wir dem intensiveren <sup>31</sup>P-NMR-Signal C das Permutationsisomere „CH<sub>3</sub>-äquatorial“, dem schwächeren Signal D das Isomere „CH<sub>3</sub>-axial“ zu.

Ein entscheidendes Zuordnungskriterium ist durch eine Untersuchung der <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>-P-Kopplung des Phosphols zu erwarten. In der Tat zeigen die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der *methyl*-<sup>13</sup>C-angereicherten Verbindung **2a** im Bereich langsamer Permutationskinetik bei Temperaturen unterhalb 248 K (–25 °C) eine Aufspaltung der beiden <sup>31</sup>P-Signale in je ein Dublett, die aufgrund der entsprechend durchgeführten <sup>13</sup>C-NMR-Messungen eindeutig als P-<sup>13</sup>C-Kopplung zu interpretieren sind. Das intensivere Signal zeigt dabei eine Kopplung von <sup>1</sup>J<sub>P-<sup>13</sup>C</sub> = 116 Hz, während das intensitätsschwächere Signal eine wesentlich geringere Aufspaltung von <sup>1</sup>J<sub>P-<sup>13</sup>C</sub> = 43 Hz aufweist. Bei höherer Temperatur zeigen die NMR-Signale ein früheres Beobachtungen entsprechendes Koaleszenzverhalten, das zu einer gemittelten Kopplung von <sup>1</sup>J<sub>P-<sup>13</sup>C</sub> = 101 Hz führt. Diese Aufspaltung entspricht etwa den unter Berücksichtigung der Populationen *p*<sub>C</sub> und *p*<sub>D</sub> (vgl. Abb. 2) gemittelten Tieftemperaturkopplungen. Abgesehen vom Koaleszenzverhalten sind alle Kopplungsparameter praktisch temperaturunabhängig. Eine absolute Zuordnung der sehr unterschiedlichen Aufspaltungen zu den beiden Permutationsisomeren ist allein anhand der vorliegenden Kopplungsparameter nicht möglich, so daß man auf Vergleichswerte angewiesen ist. Während unseres Wissens bisher keine <sup>1</sup>J<sub>P-CH<sub>3</sub></sub>-Kopplungen axialer Positionen an pentakoordiniertem Phosphor bekannt sind, variieren die Meßwerte für äquatoriale Anordnung der Methylgruppe von ca. 88 – 135 Hz<sup>21)</sup>. Ebenfalls können die zahlreich vorliegenden <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub>-Daten<sup>22)</sup> herangezogen werden. Hier zeigt sich übereinstimmend, daß die größere Kopplung jeweils dem äquatorial gebundenen Fluoratom, die kleinere Aufspaltung dem axialen Fluor zugeordnet werden muß. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf unsere Verbindung bestätigt wiederum die Resultate früherer Untersuchungen, wonach das intensivere <sup>31</sup>P-NMR-Signal C mit der größeren <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>-Kopplung von 116 Hz dem thermodynamisch begünstigten Isomeren „CH<sub>3</sub>-

äquatorial“ zuzuordnen ist. In bezug auf die Kopplungen kann dieser Befund ebenfalls mit der größeren s-Dichte der kürzeren äquatorialen Bindungen ( $\approx sp^2$ ) verglichen mit den längeren axialen Bindungen ( $\approx p_2d_{z^2}$ ) korreliert werden.

Durch intensitätsbezogene Auswertung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale C und D konnten die Populationen  $p_C$  und  $p_D$  und damit die Gleichgewichtskonstante  $K = p_C/p_D$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Die in Abb. 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen eine eindeutige Abnahme der Population des Isomeren C ( $\text{CH}_3$ -äquatorial) bei Temperaturerniedrigung. Diese Tatsache steht scheinbar im Widerspruch zu den oben skizzierten Vorstellungen, die Form C als das thermodynamisch stabilste Permutationsisomere anzunehmen.

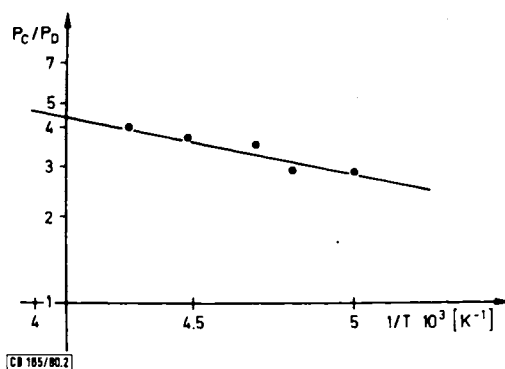


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K = p_C/p_D$  im logarithmischen Maßstab für die Isomerisierung  $D \rightleftharpoons C$

Eine quantitative Auswertung der van't Hoff'schen Gleichung  $RT \ln K = -\Delta G$  führt jedoch zu den thermodynamischen Parametern von  $\Delta H_{D \rightarrow C} = +1.1 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S_{D \rightarrow C} = +7.6 \text{ Clausius}$ , so daß in dem untersuchten Temperaturbereich in Lösung im wesentlichen die Entropieänderung für die Populationsverhältnisse ausschlaggebend ist. Die äquatoriale Position der Methylgruppe bleibt offensichtlich auch im Kristall bevorzugt, obwohl hier auch andere Einflüsse, wie z. B. van der Waals-Kräfte oder sterische Hinderung, für die Ausbildung dieses Permutationsisomeren verantwortlich sein können.

Neben der Röntgenstrukturbestimmung und den NMR-Untersuchungen wurde das mit  $\text{PbO}_2$  in Lösung erhaltene Oxidationsprodukt unserer  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindung mit Hilfe der ESR-Methode studiert. Bei der entstehenden paramagnetischen Oxyilverbindung konnte zusätzlich zu den schon früher vermessenen Kopplungen<sup>23)</sup> die Aufspaltung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns zu  $a_{^{13}\text{C}}^{(1)} = 6 \text{ Gauß}$  ermittelt werden. Im Gegensatz zur starken Temperaturabhängigkeit der Phosphorkopplung von  $d|a_p|/dT = 6.1 \text{ mG}/^\circ\text{C}$  blieb die  $^{13}\text{C}$ -Kopplung über den vermessenen Temperaturbereich praktisch konstant.

Herrn cand. chem. *T. Butters* danken wir herzlich für die Anfertigung von Abb. 1. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

## Experimenteller Teil

Die Synthese von 2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol ist beschrieben<sup>24)</sup>.

(<sup>13</sup>C]Methyl)diphenylphosphan: 0.49 g (70.6 mmol) blanke Lithiumschnitzel werden in 30 ml wasserfreiem, N<sub>2</sub>-gesättigtem THF vorgelegt. Nach Zutropfen (unter N<sub>2</sub>-Strom) von 2 ml einer Lösung von 7.76 g (35.3 mmol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphan in 25 ml THF springt die Reaktion an, wobei sich die Metalloberfläche gelb färbt. Unter Rühren und Erwärmen auf 50 °C wird das restliche Chlorphosphan langsam zugegeben, bis sich gegen Ende der Umsetzung das gesamte Lithium aufgelöst hat und die Lösung tiefrot gefärbt ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei 0 °C tropft man zum so bereiteten Reagens langsam 5.0 g (35.3 mmol) <sup>13</sup>C-markiertes Methyljodid<sup>25)</sup> in 25 ml THF. Das Ende der Reaktion wird durch einen scharfen Umschlagspunkt der roten Lithiumphosphidlösung zur hellgelben Phosphanlösung angezeigt. Es ist zweckmäßig, etwas Lithiumdiphenylphosphid in THF in einem Tropftrichter vorrätig zu haben, um ggf. einen kleinen Überrest des markierten Halogenids sofort ohne Verluste vollständig umsetzen zu können. Danach wird direkt aus dem Reaktionsgefäß zuerst das Lösungsmittel abgezogen und anschließend der Rückstand, der u. a. LiCl enthält, fraktionierend i. Vak. destilliert. Ausb. 5.8 g (82%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80–81 °C/0.05 Torr (Lit. <sup>26)</sup> unmarkierte Verbindung, Sdp. 108–110 °C/0.15 Torr).

IR (Film):  $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{sym}})$  (der PCH<sub>3</sub>-Gruppe) 1276 (m)<sup>27)</sup>; P–CH<sub>3</sub> rocking-Frequenz 872 cm<sup>-1</sup> (ss)<sup>28)</sup>. – FT-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 1.58 (CH<sub>3</sub>, dd,  $J_{\text{HP}}$  = 3.6,  $J_{\text{HC}}$  = 129.5 Hz), 7.0–7.7 (10 arom. H, m). – FT-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS intern):  $\delta$  = 12.6 (CH<sub>3</sub>, d,  $J_{\text{CP}}$  = 16.0 Hz). – FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 0.1 M TMP extern):  $\delta$  = 29.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 15.5 Hz).

5,7-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-(<sup>13</sup>C]methyl)-2,2-diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphol: Zu einer Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) des markierten Methylidiphenylphosphans in 50 ml absol. O<sub>2</sub>-freiem Benzol läßt man im N<sub>2</sub>-Strom unter Rühren bei 5 °C langsam 0.25 ml (5.0 mmol) Brom, gelöst in 10 ml Benzol, tropfen. Das Dibromphosphoran<sup>29)</sup> fällt als gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Bromaddition werden der Suspension 1.3 g (13 mmol) Triethylamin zugesetzt und sofort danach 1.1 g (5.0 mmol) 2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol in fester Form hinzugefügt. Man läßt 15 min bei Raumtemp. weiterrühren und kocht danach 60 min unter Rückfluß. Ausgefallenes Reaktionsprodukt, zum größten Teil Triethylammoniumbromid, wird nach Abkühlen abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat wird der Rückstand aus Petrolether (50–70 °C) umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 171 °C.

MS:  $m/e$  = 420 (M<sup>+</sup>). – IR (KBr):  $\nu(\text{N}-\text{H})$  3450 (m);  $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{sym}})$  (der PCH<sub>3</sub>-Gruppe) 1283 cm<sup>-1</sup> (m)<sup>30)</sup>. – FT-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 1.21 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, s, 9H), 1.25 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, s, 9H), 2.24 (CH<sub>3</sub>, dd,  $J_{\text{HP}}$  = 12.3,  $J_{\text{HC}}$  = 129.4 Hz, 3H), 6.6–7.7 (12 arom. H, m). – FT-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, TMS intern):  $\delta$  = 25.73 (CH<sub>3</sub>, d,  $J_{\text{CP}}$  = 99 Hz). – FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0.1 M TMP extern):  $\delta$  = -53.27 ( $J_{\text{PC}}$  = 101 Hz).

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>NOP (420.4) Ber. C 77.35 H 8.15 N 3.33

Gef. C 77.37 H 8.43 N 3.44 Molmasse 420 (MS)

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

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

3) H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, Chem. Ber. 110, 3817 (1977).

4) H. B. Stegmann, H. Müller, K. B. Ulmschneider und K. Scheffler, Chem. Ber. 112, 2444 (1979).



- 5) Dissertation *R. Haller*, Univ. Tübingen 1980.
- 6) *H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester* und *K. Scheffler*, Chem. Ber. **114**, 14 (1981).
- 7) *K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller* und *H. B. Stegmann*, Chem. Ber. **114**, 23 (1981).
- 8) *G. M. Sheldrick*, SHELX-Strukturbestimmungsprogramm, Cambridge 1976.
- 9) Zur Diskussion über den optimalen C–H-Abstand bei der Verfeinerung von Röntgendaten s. *M. R. Churchill*, Inorg. Chem. **12**, 1213 (1973).
- 10) *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).
- 11) *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 12) *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).
- 13) *J. I. Cadogan, R. O. Could, S. E. B. Gould, P. A. Sadler, S. J. Swive* und *B. S. Tait*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 2392.
- 14) *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry, S. 105, Wiley, New York 1962.
- 15) *H. Kwart* und *K. G. King*, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- 16) *R. J. Gillespie*, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
- 17) *P. F. Meunier, R. O. Day, J. R. Devillers* und *R. R. Holmes*, Inorg. Chem. **17**, 3270 (1978).
- 18) *D. Hellwinkel, W. Blaicher, W. Krapp* und *W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. **113**, 1406 (1980).
- 19) *W. S. Sheldrick*, Stereochemistry of Penta- and Hexacoordinate Phosphorus Derivatives, in Top. Curr. Chem., Vol. 73, S. 1 ff., Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 20) *R. R. Holmes*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 433 (1978).
- 21) *H. Dreeskamp* und *C. Schumann*, J. Chem. Soc. D **1970**, 671; *K. I. The* und *R. G. Cavell*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 716; *J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler* und *V. Wrag*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1492.
- 22) *N. J. De'ath, D. Z. Denney, D. B. Denney* und *C. D. Hall*, Phosphorus **3**, 205 (1974), und die dort angegebene Literatur.
- 23) *R. Grimm*, Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1973; *R. Haller*, Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1974.
- 24) *H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker* und *H. Bürk*, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).
- 25) Nach zahlreichen Vorversuchen mit unmarkiertem Methyljodid bezogen wir 5,0 g – nach den Angaben der Lieferfirma (Amersham-Buchler, Braunschweig) – zu 90% mit <sup>13</sup>C angereichertes Methyljodid.
- 26) *E. Lindner* und *A. Thasitis*, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).
- 27) Unmarkierte Substanz bei 1283 cm<sup>-1</sup>, vgl. *N. B. Colthup, L. H. Daly* und *S. E. Wiberley*, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 302, Academic Press, New York and London 1964.
- 28) Unmarkierte Verbindung bei 878 cm<sup>-1</sup>, vgl. *K. B. Mallion, F. G. Mann, B. P. Tong* und *V. P. Wyrtrach*, J. Chem. Soc. **1963**, 1327.
- 29) *L. Horner* und *H. Oediger*, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).
- 30) Die Bande der unmarkierten Verbindung liegt bei 1290 cm<sup>-1</sup> (vgl. Lit.<sup>4)</sup>); s. a. *L. C. Thomas* und *R. A. Chittenden*, Spectrochim. Acta **21**, 1905 (1965).

[165/80]