

Synthese und Strukturanalyse von Spiro[1,3,2λ⁵-benzoxaza(bzw. -benzodiaza)phosphol-2,5'-λ⁵-dibenzophospholen]

Gerhard Wax, Richard Haller^{*)}, Hartmut B. Stegmann*, Klaus Scheffler, Thomas Butters und Werner Winter*

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

Eingegangen am 30. September 1982

o-Aminophenole oder *o*-Phenylendiamine reagieren mit 5,5-Dibromdibenzophospholen zu Spirophosphoranen **1–6**. Die ³¹P-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren sind temperaturunabhängig, so daß keine Hinweise für eine Permutationsisomerisierung aufgefunden wurden. Die Struktur wurde am Beispiel des 4,6-Di-*tert*-butyl-1-ethyl-1,3-dihydro-2-phenylspiro[2*H*-1,3,2λ⁵-benzodiazaphosphol-2,5'-λ⁵-dibenzophosphols (**5**) bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit *Z* = 4. Die Fünfringe sind äquatorial-axial an den Phosphor gebunden. Der Phenylrest und die NH-Gruppe besetzen äquatoriale Positionen, der N–C₂H₅-Substituent ist axial gebunden. Damit können die NMR-Kopplungen zugeordnet werden. Die Spiroverbindungen **1–6** besitzen eine vergleichbare Geometrie.

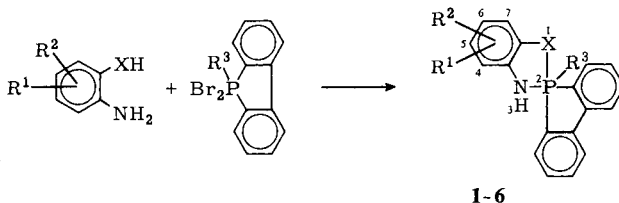
Synthesis and Structure of Spiro[1,3,2λ⁵-benzoxaza (diaz)phosphole-2,5'-λ⁵-dibenzophospholes]

o-Aminophenols or *o*-phenylenediamines react with 5,5-dibromodibenzophospholes to give spiroposphoranes **1–6**. The ³¹P, ¹³C, and ¹H NMR spectra are independent of temperature, therefore, no evidence of a permutation process was detectable. As an example the structure of the heterocyclic compound 4,6-di-*tert*-butyl-1-ethyl-1,3-dihydro-2-phenylspiro[2*H*-1,3,2λ⁵-benzodiazaphosphole-2,5'-λ⁵-dibenzophosphole] (**5**) was determined by X-ray crystallography. The compound crystallizes in the space group *P*2₁2₁2₁ with *Z* = 4. The five-membered rings are attached to the phosphorus in an equatorial-axial manner. The phenyl and the NH group occupy equatorial positions, the N–C₂H₅ substituent is axially located. According to the geometry determined an assignment of the NMR coupling constants was done. Spiro compounds **1–6** show a very similar geometry.

Nach unseren Untersuchungen^{1,2)} pentavalenter Phosphorverbindungen können Permutationsisomere grundsätzlich durch unterschiedliche chemische Verschiebungen in den ³¹P-NMR-Spektren erkannt werden. Allerdings ist die Zuordnung der beobachteten Linien zu bestimmten Spezies nicht ohne weiteres möglich. Aus diesem Grunde haben wir ¹³C-³¹P-Kopplungen an markierten und unmarkierten Verbindungen gemessen und versucht, diese Information zur Lösung des Problems auszunützen. ¹J_{13C-P}-Werte für pentavalente Phosphorverbindungen, die eindeutig axialen bzw. äquatorialen Bindungen zugeordnet werden, finden sich in der Literatur^{2–8)} nur vereinzelt und variieren erheblich. Deshalb haben wir 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole und -benzodiazaphosphole mit eindeutiger Geometrie hergestellt und spektroskopisch untersucht.

^{*)} Neue Anschrift: Fa. Heinrich Mack Nachfolger, D-7918 Illertissen.

Die Umsetzung von *o*-Aminophenolen oder *o*-Phenylendiaminen mit 5-Aryl- bzw. 5-Alkyl-5,5-dibrom-dibenzophospholen führt zu Spirophosphoranen **1–6**. Aus Ringspannungsgründen ist zu erwarten, daß die beiden Fünfringe jeweils über eine axiale und eine äquatoriale Bindung mit dem Phosphor verknüpft sind, so daß der Substituent R³ eine äquatoriale Position einnehmen muß, wenn eine trigonal-bipyramidale Geometrie am Phosphoratom vorausgesetzt wird. Dem Sauerstoff wird entsprechend seiner Elektronegativität und in Übereinstimmung mit Röntgenstrukturuntersuchungen^{2,9)} eine axiale Position zugeordnet, während im Falle der Diazaphosphole die Anordnung der Stickstoffatome zunächst offenbleiben muß.



	R ¹	R ²	X	R ³		R ¹	R ²	X	R ³
1	5- <i>t</i> Bu	7- <i>t</i> Bu	O	Ph	4	4- <i>t</i> Bu	6- <i>t</i> Bu	NCH ₃	Ph
2	5-Ph ₃ C	7- <i>t</i> Bu	O	Ph	5	4- <i>t</i> Bu	6- <i>t</i> Bu	NC ₂ H ₅	Ph
3	5- <i>t</i> Bu	7- <i>t</i> Bu	O	CH ₃	6	4- <i>t</i> Bu	6- <i>t</i> Bu	NCH ₃	CH ₃

Die Verbindungen **1–6** zeigen einheitlich in den ³¹P-NMR-Spektren ein Signal bei hohem Feld (Tab. 1). Die Larmorfrequenz des pentakoordinierten Phosphoratoms ist praktisch lösungsmittel- und temperaturunabhängig. Somit findet weder eine Ringöffnung zu den entsprechenden Iminophosphoranen statt^{10,11)} noch lassen sich Hinweise auf das Vorliegen verschiedener Permutationsisomere finden¹⁾.

¹³C- und ¹H-NMR-Untersuchungen

In den ¹³C-NMR-Spektren lassen sich bei **3** und **6** die phosphorständigen Methylgruppen durch Dublettsignale bei relativ hohem Feld leicht erkennen. Die Kopplungen der äquatorial gebundenen C-Atome mit dem Phosphor betragen 112.0 bzw. 99.5 Hz und liegen somit in dem in der Literatur^{3–8)} beschriebenen Bereich von 71–135 Hz. Damit ist die früher von uns getroffene Zuordnung²⁾ axialer und äquatorialer C–P-Kopplungen bestätigt. Ein Vergleich unserer und der in der Literatur angegebenen Werte zeigt, daß beide Kopplungen offenbar in Abhängigkeit von den anderen Phosphorliganden stark variieren können; besonders empfindlich sind die nur vereinzelt bekannten axialen Kopplungen, für die Werte zwischen 7.3 und 43 Hz angegeben werden^{2,4)}. Die Verbindungen **4** und **6** zeigen Dublettabsorptionen bei 33.5 und 33.3 ppm, die wir durch Vergleich mit **3** eindeutig den NCH₃-Kohlenstoffatomen mit Phosphorkopplungen zuordnen können. Die kleinen Beträge sprechen für eine axiale Stellung des *N*-Alkyliganden; allerdings ist eine eindeutige Zuordnung wegen fehlenden Vergleichsmaterials nicht möglich.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1–6** (vgl. Tab. 2) zeigen im Erwartungsbereich der *tert*-Butylprotonen in allen Fällen scharfe Signale, deren Zahl mit der

Tab. 1. ^{31}P -NMR-chemische Verschiebungen δ [ppm] (negatives Vorzeichen entspricht Hochfeldverschiebung gegenüber H_3PO_4 als Standard in D_2O)

Nr.	$-\lambda^5$ -dibenzophosphol]	Solvens	δ
1	5,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2-phenylspiro[1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphol-2(3H),5'	Aceton	-57.50
2	7- <i>tert</i> -Butyl-2-phenyl-5-(triphenylmethyl)spiro[1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphol-2(3H),5'	Aceton	-58.33
3	5,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methylspiro[1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphol-2(3H),5'	Aceton	-58.39
4	4,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-dihydro-1-methyl-2-phenylspiro[2H-1,3,2 λ^5 -benzodiazaphosphol-2,5'	Toluol	-68.94
5	4,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1-ethyl-1,3-dihydro-2-phenylspiro[2H-1,3,2 λ^5 -benzodiazaphosphol-2,5'	Toluol Aceton	-67.32 -67.81
6	4,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-dihydro-1,2-dimethylspiro[2H-1,3,2 λ^5 -benzodiazaphosphol-2,5'	Toluol THF Pyridin	-75.59 -74.46 -74.38

Tab. 2. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 1-6 bei Raumtemperatur. δ in ppm gegen TMS, Kopplungen in Hz

Nr.	Sol- vens	δ_{Bu}	δ_{PCH_3} ($^2J_{\text{HCP}}$)	^1H -NMR				^{13}C -NMR				
				δ_{NH} ($^2J_{\text{HNP}}^{\text{eq}}$)	δ_{NCH} ($^3J_{\text{HCNP}}^{\text{ax}}$)	δ_{CH_4} ($^4J_{\text{HH}}^{\text{ax}}$ / $^4J_{\text{HP}}$)	δ_{CH_5} ($^4J_{\text{HH}}$)	δ_{CH_6} ($^4J_{\text{HH}}$)	δ_{CH_7} ($^4J_{\text{HH}}^{\text{ax}}$ / $^4J_{\text{HP}}$)	$\delta_{\text{P-C}}$ ($^1J_{\text{CP}}$)	$\delta_{\text{N-C}}$ ($^2J_{\text{CNP}}$)	
1	CDCl_3	1.39 1.28	-	4.66 d (25.8)	-	6.65 dd (2.3/1.0)	-	6.76 d (2.3/0.0)	-	-	-	-
2	CDCl_3	1.24	-	4.61 d (25.9)	-	6.38 dd (2.3/1.0)	-	6.95 d (2.3/0.0)	-	-	-	-
3	CDCl_3	1.52 1.25	1.94 d (13.0)	4.41 d (25.2)	-	6.60 dd (2.3/1.0)	-	6.79 d (2.3/0.0)	-	24.77 (112.0)	-	-
4	C_6D_6	1.50	-	5.25 d (25.0)	2.48 d (8.46)	-	6.91 dd (1.6/1.6)	-	6.65 d (1.6)	-	33.5 d (4.5)	-
5	C_6D_6	1.50 1.29	-	5.26 d (22.7)	3.27 m (14.0) 0.57 t (7.0)	-	6.87 dd (1.6/1.6)	-	6.67 d (1.6)	-	-	-
6	C_6D_6	1.50 1.24	1.54 d (11.44)	5.16 d (22.0)	2.77 d (6.8)	-	6.58 dd (1.8/1.8)	-	6.84 d (1.8)	23.7 d (99.5)	33.3 d (3.5)	-

Struktur übereinstimmt. Hinweise auf eine Benzoxazaphosphol- bzw. Benzodiazaphosphol-Iminophosphoran-Tautomerie werden auch bei Lösungsmittel- und Temperaturvariation in Übereinstimmung mit den ³¹P-NMR-Untersuchungen nicht aufgefunden. Im Aromatenbereich sind bei relativ hohem Feld zwei Multipletts zu beobachten, deren Integration zwei Protonen entspricht.

Die Zuordnungen in Tab. 2 wurden durch Vergleich mit analogen Verbindungen getroffen^{9,12}. Die Tatsache, daß nur ein Wasserstoff mit dem ³¹P-Kern koppelt – eine Wechselwirkung mit dem Aminoproton konnte durch Austausch in C₂H₅OD ausgeschlossen werden –, läßt sich zur Klärung der Frage nach dem Vorliegen von Permutationsisomeren ausnützen. Aufgrund der spirocyclischen Struktur ist aus Ringspannungsgründen und unter Beachtung der Elektronegativitätsregel nur bei 4–6 jeweils ein Isomerenpaar vergleichbarer Energie zu erwarten, die sich durch Vertauschungen axialer bzw. äquatorialer Bindungen zur *N*-Alkyl- bzw. NH-Gruppe unterscheiden. Eine Permutation würde unabhängig vom Kopplungsweg einerseits zur Änderung der Phosphorkopplung des Protons 5 führen, aber gleichzeitig eine zusätzliche Kopplung am Proton 7 verursachen. Da unter allen verwendeten Meßbedingungen das Signal von 7-H als Dublett registriert wird, dürfte in Lösung nur eines der wahrscheinlichen Isomeren vorliegen. Die Frage, welche Struktur dieser Spezies zuzuordnen ist, läßt sich mit Hilfe der NH- und der NCH₃-Protonen abschätzen. Die Kopplungskonstante ²J_{HP} liegt bei den untersuchten Verbindungen zwischen 22 und 26 Hz, so daß dieses Strukturelement sowohl bei 1–3 als auch bei 4–6 vergleichbar an den Phosphor gebunden sein dürfte.

Da bei den *o*-Aminophenol-Derivaten 1–3 aus Elektronegativitätsgründen in Übereinstimmung mit Röntgenstruktur-Untersuchungen^{2,9} der Sauerstoff axial an den trigonal-bipyramidalen Phosphor gebunden ist, muß die NH-Gruppe auch bei den Phenylendiamin-Derivaten 4–6 äquatorial gebunden sein, so daß die N–CH₃-Gruppe eine axiale Position einnehmen sollte. Die Kopplungskonstante ³J_{HP} wurde für 4 und 6 zu 8.5 und 6.8 Hz bestimmt. Sie liegt damit an der oberen Grenze der in der Literatur beschriebenen Werte, die zwischen 5 und 8 Hz angegeben werden. Für äquatoriale Methylaminogruppen werden in der Literatur^{13–18} Kopplungen von 10–18 Hz beschrieben. Für die Phosphorkopplung der Methylenaminoprotonen werden sowohl für die axiale Position (5) als auch für die äquatoriale Position^{19–22} Beträge von ca. 14 Hz gefunden. Somit sind diese Kopplungen für die Konformationsanalyse nicht geeignet.

Zur Stützung der zugrundegelegten trigonal-bipyramidalen Symmetrie und zur Überprüfung der Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde eine Röntgenstruktur-Untersuchung durchgeführt. Die durch den Vergleich von Strukturdaten, die in Lösung und am Festkörper gewonnen wurden, implizierte grundsätzliche Problematik konnte durch ³¹P-NMR-Untersuchungen, die in beiden Phasen durchgeführt wurden²³, weitgehend ausgeräumt werden.

Kristallstruktur des Dihydrobenzodiaz-a-λ⁵-phosphols 5

Strukturbestimmung

Gelbe Einkristalle von 5 wurden durch Abkühlen einer gesättigten Petrolether-Lösung (55–65 °C) erhalten. Ein Kristall der ungefähren Abmessungen 0.5 × 0.35 × 0.25 mm³ wurde

zur Bestimmung der orthorhombischen Beugungssymmetrie (Buerger-Präzessionsaufnahme) und zur Datensammlung verwendet. Die Auslöschungsregeln wiesen auf die Raumgruppe $P2_12_12_1$ hin, die durch die Strukturlösung auch bestätigt wurde.

Mit 25 starken, exakt zentrierten Hochwinkelreflexen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius, Mo- K_α , Graphitmonochromator) genaue Zellkonstanten bestimmt.

$$\begin{aligned} a &= 13.361 (3) \text{ \AA} & V &= 3687.9 \text{ \AA}^3 \\ b &= 14.635 (6) \text{ \AA} & \text{Raumgruppe: } &P2_12_12_1; & Z &= 4 \\ c &= 18.861 (3) \text{ \AA} & \mu &= 0.66 \text{ cm}^{-1} \text{ (Mo-}K_\alpha) \end{aligned}$$

Im ω/Θ -scan wurden 3613 Reflexe im Bereich von $\Theta = 3 - 25^\circ$ gemessen.

Nach der üblichen Lp-Korrektur verblieben 2483 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 0$. Die Lage des Phosphoratoms konnte zwar einer geschärften Patterson-Synthese entnommen werden, eine Erweiterung des Strukturmodells war mit dieser Phaseninformation jedoch nicht möglich. Ebenso bereitete die Strukturlösung mit direkten Methoden unerwartete Schwierigkeiten. Erst mit Einführung des Hull-Irwin-Gewichtsschemas bei der Tangensverfeinerung (MULTAN 80) gelang das Auffinden einer 20-atomigen Teilstruktur. Dieses Strukturmodell wurde vervollständigt und nach Einführen anisotroper Temperaturfaktoren für P, N und C und nach geometrischer Berechnung aller H-Atome bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.080$ ($R_G = 0.084$) verfeinert, wobei ein aus der Differenz-Fourier-Synthese erkennbares Pentan-Solvens-Molekül mit Bindungslängenbeschränkungen und isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen wurde. Der höchste Peak einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese hatte eine Elektronendichte von 0.38 e\AA^{-3} . Die komplexen Neutral-Atom-Formfaktorkurven wurden der Literatur^{24,25}) entnommen.

Tab. 3. Lageparameter aller Nicht-H-Atome von 5. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
P1	0.9520(2)	0.0405(2)	0.7885(1)	C17	0.6527(12)	0.0775(11)	0.8557(8)
N1	1.0592(6)	0.0021(5)	0.7378(4)	C18	0.7377(10)	0.0414(9)	0.8227(6)
N2	0.8973(5)	0.0476(5)	0.7081(4)	C19	1.0495(7)	0.0139(6)	0.6654(4)
C1	0.9517(5)	-0.0612(4)	0.8441(3)	C20	0.9553(7)	0.0397(6)	0.6471(4)
C2	0.9223(5)	-0.1442(4)	0.8144(3)	C21	0.9262(7)	0.0579(6)	0.5778(5)
C3	0.9199(5)	-0.2230(4)	0.8500(3)	C22	1.0018(7)	0.0439(6)	0.5255(5)
C4	0.9469(5)	-0.2187(4)	0.9274(3)	C23	1.0984(8)	0.0183(6)	0.5442(5)
C5	0.9764(5)	-0.1357(4)	0.9571(3)	C24	1.1217(7)	0.0017(6)	0.6137(5)
C6	0.9788(5)	-0.0569(4)	0.9155(3)	C25	0.8214(8)	0.0895(6)	0.5568(5)
C7	1.0109(10)	0.1369(7)	0.8327(5)	C26	0.8146(10)	0.1139(10)	0.4799(5)
C8	1.1079(12)	0.1656(8)	0.8241(7)	C27	0.7458(9)	0.0154(8)	0.5714(7)
C9	1.1387(13)	0.2441(10)	0.8626(8)	C28	0.7911(9)	0.1704(8)	0.6004(7)
C10	1.0767(17)	0.2939(11)	0.9057(9)	C29	1.1773(8)	0.0080(8)	0.4849(6)
C11	0.9840(16)	0.2642(9)	0.9131(7)	C30	1.2676(11)	-0.0483(12)	0.5054(8)
C12	0.9484(12)	0.1859(7)	0.8765(5)	C31	1.2024(17)	0.0924(10)	0.4551(13)
C13	0.8327(9)	0.0798(7)	0.8306(5)	C32	1.1278(13)	-0.0462(18)	0.4246(9)
C14	0.8447(11)	0.1517(9)	0.8759(6)	C33	1.1496(7)	-0.0367(8)	0.7678(5)
C15	0.7569(13)	0.1858(10)	0.9125(8)	C34	1.1636(10)	-0.1397(8)	0.7511(7)
C16	0.6684(14)	0.1486(14)	0.9026(10)				

Die aus den Atomlagen (Tab. 3)^{*)} resultierenden Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 und 5 wiedergegeben.

Tab. 4. Die wichtigsten Bindungslängen in **5** in Å (geschätzte Standardabweichung bei allen Bindungen 0.01 Å)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
P1-N1	1.81	N1-C33	1.45
P1-N2	1.69	N2-C20	1.39
P1-C1	1.82	C7-C12	1.38
P1-C7	1.82	C12-C14	1.47
P1-C13	1.87	C13-C14	1.37
N1-C19	1.38	C19-C20	1.36

Tab. 5. Die wichtigsten Bindungswinkel in **5** in ° (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Atome		Atome	
N1-P1-N2	86.6 (0.3)	P1-N1-C33	125.1 (0.6)
N1-P1-C1	93.0 (0.3)	C19-N1-C33	120.7 (0.7)
N1-P1-C7	98.1 (0.5)	P1-N2-C20	119.7 (0.6)
N1-P1-C13	173.1 (0.4)	P1-C7-C8	126.3 (0.9)
N2-P1-C1	124.6 (0.3)	P1-C7-C12	114.7 (1.0)
N2-P1-C7	123.5 (0.4)	C7-C12-C14	112.9 (1.0)
N2-P1-C13	89.6 (0.4)	P1-C13-C14	113.7 (0.9)
C1-P1-C7	111.8 (0.4)	P1-C13-C18	127.3 (0.8)
C1-P1-C13	90.3 (0.4)	C12-C14-C13	112.2 (1.1)
C7-P1-C13	86.3 (0.5)	N1-C19-C20	111.8 (0.7)
P1-N1-C19	114.2 (0.6)	N2-C20-C19	109.2 (0.7)

Die Berechnungen und Molekülzeichnungen wurden am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen auf den Großrechenanlagen TR 440 und UNIVAC 1100/80 mit den Programmen SHELX, MULTAN 80, XANADU und PLUTO durchgeführt.

Diskussion der Molekülstruktur

Die in Abb. 1 gezeigte Molekülstruktur von **5** bestätigt die erwartete „geschlossene“, pentakoordinierte Benzodiazaphosphol-Form. In der nahezu trigonal-bipyramidalen Liganden-Geometrie um das Phosphoratom besetzen die beiden Fünfringsysteme jeweils axial-äquatoriale Positionen, und der Phenylrest C1-C6 nimmt den noch verbleibenden äquatorialen Ligandenplatz ein. Die Summe der äquatorialen Winkel beträgt innerhalb der Fehlergrenzen 360°.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 30351, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

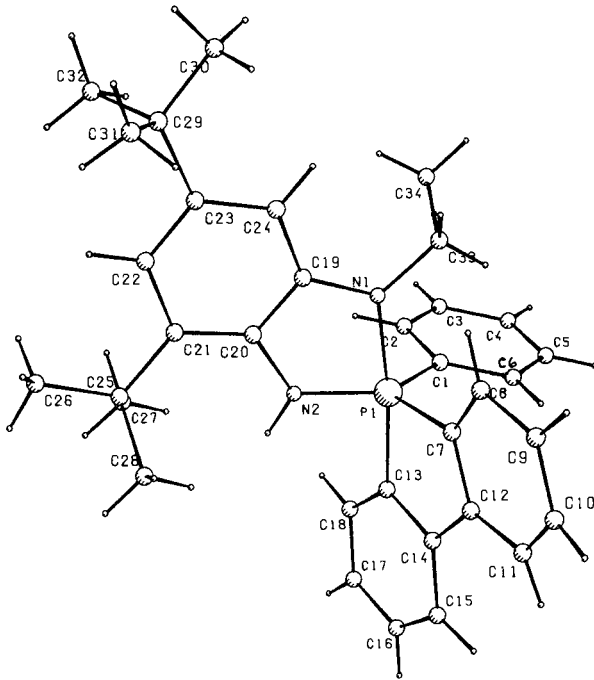


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von 5

Die Phosphol- und Diazaphosphol-Fünfringe sind nicht planar, sondern sie nehmen Envelope-Konformationen ein, wobei das Phosphoratom jeweils 0.10 und 0.23 Å oberhalb der streng planaren Ebenen C7 – C12 – C14 – C13 und N1 – C19 – C20 – N2 liegt. Abweichungen von der idealen trigonal-bipyramidalen Ligandengeometrie am Phosphor finden sich zum einen in der äquatorialen Ebene, in der die Winkel N2 – P1 – C1 und N2 – P1 – C7 auf 125 bzw. 124° aufgeweitet sind; am Beispiel eines analogen Benzoxazaphosphol-Phosphorans haben wir früher schon darauf hingewiesen²⁾, daß wahrscheinlich der Raumbedarf des freien Elektronenpaares am äquatorialen Stickstoff zu dieser Winkelaufweitung führt. Zum anderen beträgt der Winkel zwischen den beiden axialen Bindungen 173° (s. auch Abb. 1).

Eine quantitative Beschreibung von der Idealsymmetrie-Abweichung [z. B. von der trigonalen Bipyramide (TBP), der quadratischen Pyramide (QP) und der „turnstile representation“ (TR)] ist nach einem Vorschlag von *Holmes* und *Deiters*²⁶⁾ auf zweierlei Weise möglich: a) mit der Winkelsummen-Methode und b) mit der Diederwinkel-Methode. Summiert man bei 5 die Abweichungen der zehn Ligandenwinkel von den Idealgeometrien (Methode a), dann stellt man fest, daß 5 am ehesten eine trigonale Bipyramide nahekann. Das gleiche gilt für die Methode b, in der man die Diederwinkel zwischen Ligandendreiecken, die an einer gemeinsamen Kante liegen, mit den entsprechenden Ideal-Diederwinkeln vergleicht. Die Abweichungsbeträge erlauben in beiden Fällen jedoch keine Aussage, in welche Richtung ein möglicher Permutationsweg wei-

sen könnte. Das genannte Verfahren, das ursprünglich von *Muttieties* und *Guggenberger*²⁷⁾ für Komplexe mit gleichartigen Liganden eingeführt wurde, liefert Diederwinkelkombinationen, die sich weder den Berry- noch den Turnstile-Übergangszuständen nähern. Dies liegt zum Teil sicherlich daran, daß sich die Bindungsabstände der Phosphorliganden in 5 bis zu 10% unterscheiden. Selbst bei idealen Ligandenwinkeln muß dies zu merklichen Abweichungen jener Diederwinkel führen, die Ideal-Übergangszustände beschreiben.

Die Unterschiede zwischen (P–N)_{ax} und (P–N)_{eq} einerseits und zwischen (P–C)_{ax} und (P–C)_{eq} andererseits betragen 0.12 und 0.05 Å. Trotz der erwarteten längeren axialen Bindungen sind die P–N-Bindungslängenunterschiede erstaunlich hoch. In einem ähnlichen Spiro-Benzodiazaphosphol²⁸⁾ unterscheiden sich die axialen und äquatorialen P–N-Bindungen beispielsweise um 0.08 Å.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Herstellung der Verbindungen

Die zur Darstellung der Benzoxaza- und Benzodiazaphosphole benötigten Amin-^{29–31)} und Phosphan^{32,33)}-Komponenten wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt. Zur Synthese der untersuchten Phosphorverbindungen wurden die jeweiligen Amine in Gegenwart überstöchiometrischer Mengen von Triethylamin mit Dibromaddukten tertiärer Phosphane nach einer bereits beschriebenen Vorschrift umgesetzt³⁴⁾.

Tab. 6. Analytische Daten der untersuchten Verbindungen

Verb. Nr.	Summenformel	Schmp. [°C]	Analyse			Mol-masse	Ausb. [%]	Umkrist. Medium	
			C	H	N				
1	C ₃₂ H ₃₄ NOP	189	Ber.	80.17	7.10	2.92	479.6	82	Ethanol
			Gef.	80.27	7.25	2.78	479		
2	C ₄₇ H ₄₀ NOP	276–277	Ber.	84.81	6.02	2.11	665.8	75	Ethanol/ Isopropyl- alkohol
			Gef.	85.00	6.17	2.06	665		
3	C ₂₇ H ₃₂ NOP	148	Ber.	77.67	7.73	3.35	417.5	78	Ethanol
			Gef.	77.94	7.91	3.44	417		
4	C ₃₃ H ₃₇ N ₂ P	201–203	Ber.	80.46	7.57	5.68	492.7	37	Ethanol
			Gef.	80.66	7.71	5.63	492		
5	C ₃₄ H ₃₉ N ₂ P	136–138	Ber.	80.60	7.75	5.52	506.69	34	Ethanol, <i>n</i> -Hexan
			Gef.	80.86	7.96	5.49	506		
6	C ₂₈ H ₃₅ N ₂ P	230–231	Ber.	78.11	8.19	6.50	430.6	67	Ethanol
			Gef.	78.36	8.33	6.24	430		

NMR-Untersuchungen

¹H- und ¹³C-NMR-Messungen wurden mit TMS als internem Standard durchgeführt. Bei den ³¹P-NMR-Untersuchungen fanden für Hochtemperaturmessungen Phosphorsäure (H₃PO₄ in D₂O) und für Tieftemperaturmessungen Trimethylphosphat (TMP in [D₆] Aceton) als externer

Standard Verwendung. Die Temperierung der Proben erfolgte im konstanten Stickstoffstrom. Zur Temperaturbestimmung am Ort der Probe wurde ein elektronischer Meßfühler verwendet.

¹H-NMR-Messungen: Bruker WH 90 MHz PFT Betrieb, Bruker HFX 90 Multikernspektrometer, Bruker WP 80 bei 80 MHz PFT Betrieb. – ³¹P-NMR: Bruker HFX 90 Multikernspektrometer bei 36.44 MHz PFT Betrieb, ¹H-Breitbandentkopplung. – ¹³C-NMR: Bruker HFX 90 Multikernspektrometer bei 22.63 MHz PFT Betrieb, Bruker WP 80 bei 20.12 MHz PFT Betrieb, Breitbandentkoppelt oder „off-resonance“.

- ¹) K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller und H. B. Stegmann, Chem. Ber. **114**, 23 (1981).
- ²) R. Haller, K. Scheffler, H. B. Stegmann und W. Winter, Chem. Ber. **114**, 447 (1981).
- ³) H. Dreeskamp, C. Schumann und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 671.
- ⁴) H. Schmidbaur, W. Buchner und F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6208 (1974).
- ⁵) K. I. The und R. G. Cavell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 716.
- ⁶) J. A. Gibson, R.-V. Rösenthaler und V. Wrag, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1492.
- ⁷) R. G. Cavell, J. A. Gibson und K. I. The, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7841 (1977); Inorg. Chem. **17**, 2880 (1978).
- ⁸) H. Schmidbaur und P. Holl, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 489 (1978).
- ⁹) Dissertation R. Haller, Univ. Tübingen 1981.
- ¹⁰) H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester und K. Scheffler, Chem. Ber. **114**, 14 (1981).
- ¹¹) H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, Chem. Ber. **110**, 3817 (1977).
- ¹²) Dissertation G. Wax, Univ. Tübingen 1982.
- ¹³) O. Schlak, R. Schmutzler, R. K. Harris, E. M. McVicker und M. I. M. Wazeer, Phosphorus Sulfur **10**, 87 (1981).
- ¹⁴) R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak und R. Schmutzler, Phosphorus Sulfur **11**, 221 (1981).
- ¹⁵) M. R. Marre, J. F. Brazier, R. Wolf und A. Kläebe, Phosphorus Sulfur **11**, 87 (1981).
- ¹⁶) M. Wieber, O. Mulfinger und H. Wunderlich, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 108 (1981).
- ¹⁷) S. Peake, M. J. C. Hewson, O. Schlak und R. Schmutzler, Phosphorus Sulfur **4**, 67 (1978).
- ¹⁸) K. I. The und R. G. Cavell, Inorg. Chem. **16**, 2887 (1977).
- ¹⁹) R. K. Harris, J. R. Woplin, R. E. Dunmur, M. Murray und R. Schmutzler, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **76**, 44 (1972).
- ²⁰) H. B. Stegmann, H. V. Dumm und K. Scheffler, Phosphorus Sulfur **5**, 159 (1978).
- ²¹) R. Gemander, Wissenschaftliche Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1980.
- ²²) H. B. Stegmann, H. V. Dumm, A. Burmester und K. Scheffler, Phosphorus Sulfur **8**, 59 (1980).
- ²³) L. W. Dennis, V. J. Bartuska und G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. **104**, 230 (1982).
- ²⁴) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- ²⁵) D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- ²⁶) R. R. Holmes und J. A. Deiters, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3318 (1977).
- ²⁷) E. L. Muttertius und L. J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1748 (1974).
- ²⁸) H. Wunderlich, Acta Crystallogr. Sect. B **37**, 995 (1981).
- ²⁹) H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).
- ³⁰) G. Bauer, K. Scheffler und H. B. Stegmann, Chem. Ber. **109**, 2231 (1976).
- ³¹) H. B. Stegmann, K. Hieke, K. B. Ulmschneider und K. Scheffler, Chem. Ber. **109**, 2243 (1976).
- ³²) H. Hoffmann, Chem. Ber. **95**, 2563 (1963).
- ³³) B. R. Ezzel und L. D. Freedmann, J. Org. Chem. **34**, 1777 (1969).
- ³⁴) H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus **4**, 165 (1974).

[292/82]