

Dynamische ^1H -NMR-Untersuchungen der Iminophosphoran-Benzoxazaphospholin-Tautomerie

Hartmut B. Stegmann*, Richard Haller, Andreas Burmester¹⁾ und Klaus Scheffler

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

Eingegangen am 11. April 1980

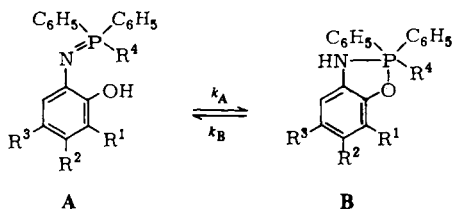
Die Synthese zahlreicher (Alkyl-2-hydroxyphenylimino)phosphorane wird beschrieben. Für das bei diesen Verbindungen zu beobachtende und früher diskutierte Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen **A** und **B** können durch ^1H -NMR-Untersuchungen die Aktivierungsparameter bestimmt werden. Die Lebensdauern von **A** und **B** liegen bei 298 K zwischen 0.1 und 10 s.

Dynamic ^1H NMR-Investigations of the Iminophosphorane-Benzoxazaphospholine Tautomerism

The synthesis of many (alkyl-2-hydroxyphenylimino)phosphoranes is described. These compounds are useful to determine by dynamic ^1H NMR investigations the activation parameters of the observed equilibrium earlier supposed. The lifetimes obtained of the tautomers **A** and **B** at 298 K have a range of 0.1 to 10 s.

Bei der Umsetzung von 2-Aminophenolen mit Dihalogenphosphoranen entstehen in guten Ausbeuten^{2,3)} (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane **A** bzw. die tautomeren 1,3,2-Benzoxazaphospholine **B**⁴⁾. Die thermodynamischen Größen dieses Gleichgewichts konnten für einige Vertreter durch quantitative ^1H - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen bestimmt werden⁵⁾. Bei Temperaturen unterhalb von 250 K spaltet das dem Tautomeren **B** entsprechende ^{31}P -NMR-Signal in mindestens zwei Linien auf, wenn $\text{R}^4 = \text{Alkyl}$ ist. Zur Erklärung dieses temperaturabhängigen reversiblen Verhaltens wurde eine Permutationsisomerie am Phosphor angenommen⁵⁾. Da kinetische Daten, die aufgrund von ^{31}P -NMR-Untersuchungen gewonnen wurden, für derartige Isomere unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden sind, haben wir die Aktivierungsparameter sowohl für die Tautomerie als auch für die Permutationsisomerie bestimmt, um durch Vergleich dieser Größen die beiden nebeneinander ablaufenden Prozesse quantitativ beschreiben zu können und die Frage des Permutationsmechanismus zu klären.

Die Ergebnisse für die Tautomerie werden hier angegeben, während auf die Permutationsisomerie in der nachfolgenden Publikation⁶⁾ eingegangen wird.



Tab. 1. Dargestellte (Alkyl-2-hydroxyphenylimino)-triphenyl- bzw. -alkyldiphenyl-phosphorane A

Nr.	-phosphoran	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	(4- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxyphenylimino)triphenyl-	H	C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅
2	(5- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxyphenylimino)triphenyl-	H	H	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
3	(2-Hydroxy-5-phenylphenylimino)triphenyl-	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
4	[5- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-3-(triphenylmethyl)phenylimino]triphenyl-	C(C ₆ H ₅) ₃	H	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
5	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)phenylimino]triphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₅
6	{5-[Bis(2-methoxyphenyl)methyl]-3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino}-triphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂	C ₆ H ₅
7	{5-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino}-triphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂	C ₆ H ₅
8	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]methyl-diphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	CH ₃
9	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]ethyl-diphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	C ₂ H ₅
10	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]diphenyl-propyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	n-C ₃ H ₇
11	Butyl[3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]diphenyl-	C(CH ₃) ₃	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	n-C ₄ H ₉
12	(2-Hydroxy-4-methylphenylimino)triphenyl-	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅
13	(2-Hydroxy-5-methylphenylimino)triphenyl-	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅
14	[2-Hydroxy-3-methyl-5-(triphenylmethyl)phenylimino]triphenyl-	CH ₃	H	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅
15	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]triphenyl- ^{a)}	C(CH ₃) ₃	H	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅

^{a)} Dargestellt von H. Amann, Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1972.

Die geplanten dynamischen Untersuchungen konnten jedoch nicht mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, da der Abstand der Resonanzsignale der beiden Spezies A und B von ca. 1800 Hz zu groß ist. Aus diesem Grunde wurden ¹H-NMR-Messungen durchgeführt. Voraussetzung dafür sind allerdings Moleküle mit ge-

eigneten Alkylsubstituenten, die als Meßsonde für die Tautomerie dienen können. Die Signale dieser Sonden sollten bei tiefen Temperaturen gut aufgelöst sein und im Bereich des schnellen Austausches deutliches Koaleszenzverhalten aufweisen. Die Gleichgewichtskonstante sollte in Nähe der Koaleszenztemperatur etwa bei 1 liegen, ihre Temperaturabhängigkeit darf nicht zu groß sein. Um diese verschiedenen Bedingungen annähernd erfüllen zu können, haben wir, ausgehend von den bereits vorliegenden Ergebnissen^{5,7)}, die in Tab. 1 zusammengestellten Verbindungen synthetisiert.

Die erstmalig dargestellten Verbindungen wurden durch IR-, MS- und NMR-Untersuchungen und Elementaranalysen charakterisiert.

Thermodynamische Parameter

Voraussetzung für die einfache Bestimmung der Aktivierungsparameter ist die genaue Kenntnis der thermodynamischen Größen. Die Populationen von **A** und **B** können ungestört über einen großen Temperaturbereich aus den ³¹P-NMR-Spektren entnommen werden⁵⁾. [D₅]Pyridin wurde als Lösungsmittel verwendet. Exemplarisch für die ¹H-NMR-Untersuchungen sollen die vorliegenden Verhältnisse an der Verbindung **7** beschrieben werden.

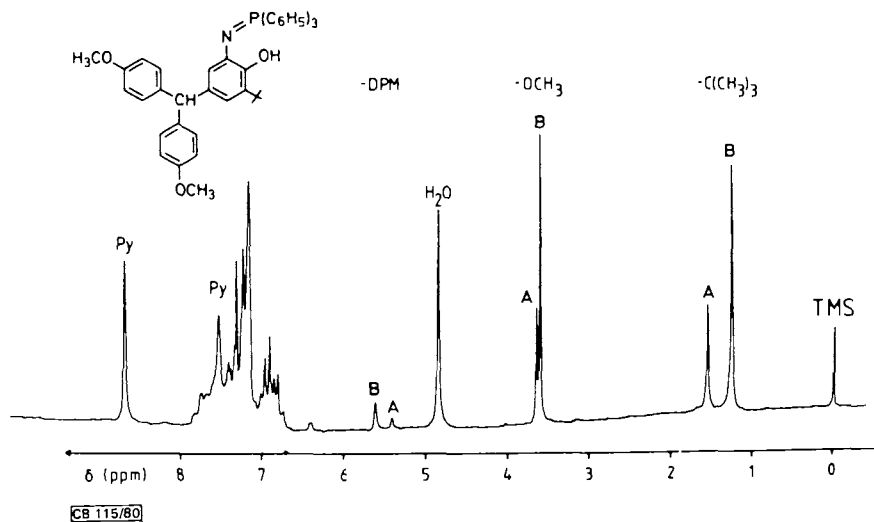


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von {5-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-3-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl-imino}triphenylphosphoran (**7**) ([D₅]Pyridin (Py), *T* = 300 K, PFT, 80 MHz)

Das Protonenresonanz-Spektrum von **7** (vgl. Abb. 1) zeigt in der Reihenfolge steigender ppm-Werte jeweils zwei Signale für die *tert*-Butylgruppe, die beiden äquivalenten Methoxygruppen und das Proton der Diphenylmethylgruppe (DPM). Bei Erhöhung der Meßtemperatur ist ein stetiges Anwachsen der Intensitäten der jeweils kleineren Komponenten zu beobachten, die der acyclischen Spezies **A** zugeordnet werden müssen⁵⁾.

Die erhaltenen thermodynamischen Größen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Populationen^{a)}, Gleichgewichtskonstanten $K = p_B/p_A$ und thermodynamische Parameter^{b)} der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran-1,3,2-Benzoxazaphospholin-Tautomerie

Nr.	T(K)	p_B	K	$\ln K$	ΔG (kcal/mol)	ΔS (Cl/mol)	ΔH (kcal/mol)
1	350	0.09	0.10	-2.28	+ 1.59	- 15.5	- 3.84
	300	0.20	0.26	- 1.36	+ 0.81		
	273	0.33	0.49	- 0.72	+ 0.39		
2	350	0.13	0.15	- 1.89	+ 1.32	- 12.5	- 3.06
	300	0.24	0.31	- 1.16	+ 0.69		
	273	0.34	0.52	- 0.65	+ 0.35		
5	350	0.55	1.24	+ 0.22	- 0.15	- 9.6	- 3.51
	300	0.74	2.88	+ 1.06	- 0.63		
	273	0.84	5.15	+ 1.64	- 0.89		
6	350	0.49	0.97	- 0.03	+ 0.02	- 13.2	- 4.60
	300	0.75	2.93	+ 1.07	- 0.64		
	273	0.86	6.28	+ 1.84	- 1.00		
7	350	0.46	0.85	- 0.16	+ 0.11	- 13.6	- 4.65
	300	0.72	2.60	+ 0.96	- 0.57		
	273	0.85	5.63	+ 1.73	- 0.94		
9	350	0.40	0.66	- 0.41	+ 0.29	- 14.5	- 4.79
	300	0.68	2.09	+ 0.74	- 0.44		
	273	0.82	4.63	+ 1.53	- 0.83		
10	350	0.40	0.65	- 0.42	+ 0.30	- 11.7	- 3.80
	300	0.62	1.63	+ 0.49	- 0.29		
	273	0.75	3.06	+ 1.12	- 0.61		
11	350	0.41	0.69	- 0.37	+ 0.26	- 10.8	- 3.52
	300	0.62	1.60	+ 0.47	- 0.28		
	273	0.74	2.87	+ 1.05	- 0.57		
12	350	0.09	0.10	- 2.26	+ 1.58	- 16.9	- 4.34
	300	0.23	0.29	- 1.23	+ 0.73		
	273	0.38	0.60	- 0.51	+ 0.27		
13	350	0.10	0.11	- 2.23	+ 1.55	- 17.6	- 4.61
	300	0.25	0.33	- 1.12	+ 0.67		
	273	0.41	0.70	- 0.36	+ 0.20		
15	350	0.38	0.62	- 0.47	+ 0.33	- 11.2	- 3.59
	300	0.60	1.47	+ 0.39	- 0.23		
	273	0.73	2.67	+ 0.98	- 0.53		

^{a)} p_B bzw. p_A : Population des cyclischen Tautomeren **B** bzw. des Iminophosphorans **A**; $p_B + p_A = 1$.

^{b)} Aus den Regressionsgeraden intra- und extrapolierte und auf einheitliche Temperaturen umgerechnete Werte $\pm 10\%$ (³¹P-NMR, Pyridin).

Die Verbindung **3** konnte wegen schlechter Löslichkeit, die Substanzen **4**, **8** und **14** wegen ungünstiger Lage des Gleichgewichts ($p_B \approx 0.85$, 1.0 bzw. 0.0 bei Raumtemperatur) nicht berücksichtigt werden.

Bei den Verbindungen **8**–**11** werden in den ³¹P-NMR-Spektren unterhalb von 250 K auch in Pyridin mindestens zwei Hochfeldsignale beobachtet. Bei der Darstellung von $\ln K$ als lineare Funktion von $1/T$ muß die Summe dieser Intensitäten verwendet werden, somit ist die Auffassung, daß mindestens zwei Spezies, die pentakoordinierten Phosphor enthalten, mit dem Iminophosphoran im Gleichgewicht stehen, wesentlich gestützt.

Tab. 3. Kinetische Parameter der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran-1,3,2-Benzoxazaphospholin-Tautomerie^{a)}

Nr.	E_a	$\log A$	τ [s]	ΔG^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	r	n	ΔT
Reaktion A \rightarrow B									
5	16.5 ± 0.4	11.8 ± 0.3	1.91	17.9 ± 0.5	15.9 ± 0.4	-6.6 ± 1.2	0.9986	27	60
6	17.1 ± 0.6	12.0 ± 0.4	3.49	18.2 ± 0.9	16.4 ± 0.7	-5.9 ± 1.8	0.9980	16	60
7	17.2 ± 0.5	12.1 ± 0.3	3.50	18.2 ± 0.6	16.5 ± 0.5	-5.6 ± 1.3	0.9985	30	80
10	18.0 ± 0.6	13.8 ± 0.4	0.28	16.7 ± 0.8	17.4 ± 0.6	$+2.3 \pm 1.9$	0.9989	13	65
11	17.2 ± 0.6	13.3 ± 0.4	0.21	16.5 ± 0.8	16.5 ± 0.6	$+0.1 \pm 1.9$	0.9983	17	85
15	18.1 ± 0.3	12.9 ± 0.2	2.05	17.9 ± 0.4	17.4 ± 0.3	-1.7 ± 1.0	0.9983	16	75
Reaktion B \rightarrow A									
5	19.8 ± 0.5	13.9 ± 0.3	3.97	18.3 ± 0.6	19.1 ± 0.5	$+2.7 \pm 1.3$	0.9986	27	60
6	21.3 ± 0.6	14.7 ± 0.4	8.85	18.7 ± 0.7	20.6 ± 0.6	$+6.3 \pm 1.6$	0.9979	16	60
7	21.8 ± 0.4	15.0 ± 0.3	9.42	18.8 ± 0.6	21.1 ± 0.4	$+7.7 \pm 1.3$	0.9984	30	80
10	22.2 ± 0.6	16.6 ± 0.4	0.50	17.0 ± 0.8	21.6 ± 0.6	$+15.3 \pm 2.0$	0.9988	13	65
11	20.8 ± 0.6	15.7 ± 0.4	0.37	16.9 ± 0.8	20.1 ± 0.6	$+11.0 \pm 1.9$	0.9982	17	85
15	20.9 ± 0.4	15.0 ± 0.2	2.35	17.9 ± 0.5	20.2 ± 0.4	$+7.6 \pm 1.1$	0.9983	16	75

^{a)} Temperaturabhängige Größen sind auf 298 K bezogen. Die Entropien sind in Cl/mol, die Energien in kcal/mol angegeben. Der Korrelationskoeffizient ist mit r , die Anzahl der Messungen mit n und der ausgewertete Temperaturbereich mit ΔT bezeichnet.

Bezüglich der elektronischen Einflüsse der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 bestätigen diese Meßergebnisse die bereits früher gewonnenen Vorstellungen^{5,7)}. Sterische Effekte haben jedoch einen wesentlich größeren Einfluß auf die Lage des Tautomerie-Gleichgewichts.

So zeigen die Verbindungen mit $R^1 = H$ (**1**, **2**, **12** und **13**) bei Raumtemperatur p_B -Werte von 0.23, während bei Einführung eines sterisch anspruchsvollen Restes in die *o*-Stellung zum Sauerstoff (Verbindungen **4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **10** und **11**) die Population des cyclischen Tautomeren **B** deutlich ansteigt. Bezüglich der phosphorständigen Substituenten nimmt die Verbindung **8** ($R^4 = CH_3$) in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungsergebnissen³⁾ eine Sonderstellung ein. In bisher allen untersuchten Fällen zeigen die *P*-Methyl-*P,P*-diphenyl-Verbindungen die größten p_B -Werte, so daß offenbar durch die Methylgruppe das cyclische Tautomere wesentlich stabilisiert wird. Dabei kann es sich nicht um einen einfachen „Alkyleffekt“ handeln, da die Verbindungen **9**, **10** und **11** kleinere p_B -Werte als die Vergleichsverbindung **5** aufweisen, so daß auch hier offenbar sterische Einflüsse von Bedeutung sind.

Mit Hilfe der thermodynamischen Daten wurde entschieden, welche Verbindungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter geeignet sind. Aufgrund der Lage des Gleichgewichts und dessen Temperaturabhängigkeit sind dies **5**, **6**, **7**, **10**, **11** und **15** (vgl. Tab. 2).

Kinetische Parameter

Durch Linienformalyse^{8,9)} der ¹H-NMR-Spektren gelang es, die kinetischen Parameter zu bestimmen. Die Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen Spektren ist auch im Koaleszenzbereich gut. Da das unter Auswertung der Simulation der Signale der beiden Sonden (*tert*-Butyl und Diphenylmethyl) gewonnene Arrhenius-Diagramm mit hoher Korrelation die gleiche Gerade darstellt, erfassen beide Substituenten das gleiche Phänomen. Entsprechend ergeben sich bei einer getrennten Regressionsanalyse nach *Deming*^{9,10)} die folgenden Aktivierungsenergien für **A** → **B** nach Arrhenius:

<i>tert</i> -Butylgruppe	$E_{a/A} = (17.0 \pm 0.5) \text{ kcal/mol}$
Diphenylmethylgruppe	$E_{a/A} = (16.0 \pm 0.3) \text{ kcal/mol}$
Gesamtheit	$E_{a/A} = (16.5 \pm 0.4) \text{ kcal/mol}$

Die so gewonnenen Aktivierungsenergien nach Arrhenius, die logarithmischen Frequenzfaktoren, die Lebensdauern und die Aktivierungsparameter nach Eyring sind für alle untersuchten Verbindungen in Tab. 3 zusammengestellt.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen besteht darin, daß die Lebensdauern der an der Tautomerie beteiligten Spezies bei 298 K zwischen 0.1 und 10 s liegen. Diese Werte müssen mit den entsprechenden Beträgen, die für die nachstehend beschriebene Permutationsisomerie⁶⁾ ermittelt werden, verglichen werden, um zu entscheiden, ob dieser Prozeß mit einem regulären oder irregulären Mechanismus beschrieben werden kann.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

Experimenteller Teil

Herstellung der Verbindungen: Die untersuchten Iminophosphorane wurden durch Nitrierung^{11,12,13)} der entsprechenden alkylierten Phenole, Reduktion der so erhaltenen Nitrophenole nach bekannten Verfahren^{2,14)} und anschließende Umsetzung der Aminophenole mit Dihalogen-

Tab. 4. Analytische Daten der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane^{a)}

Verb.	Ausb. [%] (Synth.-Weg)	Schmp. [°C]	Summenformel		Analyse			
			Molmasse Ber.	Gef.	C	H	N	P ^{b)}
1	54 (A)	177 – 178	C ₂₈ H ₂₈ NOP	Ber.	79.04	6.63	3.29	7.28
			425.5	425	Gef.	79.09	6.73	7.35
2	40 (A)	153 – 155	C ₂₈ H ₂₈ NOP	Ber.	79.04	6.63	3.29	
			425.5	425	Gef.	79.48	6.85	3.40
3	61 (A)	198 – 200	C ₃₀ H ₂₄ NOP	Ber.	80.88	5.43	3.14	
			445.5	445	Gef.	81.07	5.57	3.13
4	73 (A)	249 – 251	C ₄₇ H ₄₂ NOP	Ber.	84.53	6.34	2.10	
			667.8	667	Gef.	84.46	6.54	2.08
5	76 (A)	210 – 211	C ₄₁ H ₃₈ NOP	Ber.	83.22	6.47	2.37	5.23
			591.7	591	Gef.	83.39	6.37	5.23
6	63 (A)	245 – 246	C ₄₃ H ₄₂ NO ₃ P	Ber.	79.24	6.50	2.15	
			651.8	651	Gef.	79.30	6.59	2.11
7	62 (A) 57 (B)	207 – 208	C ₄₃ H ₄₂ NO ₃ P	Ber.	79.24	6.50	2.15	4.75
			651.8	651	Gef.	79.20	6.58	4.61
8	54 (A)	172 – 173	C ₃₆ H ₃₆ NOP	Ber.	81.64	6.85	2.64	
			529.7	529	Gef.	81.52	6.86	2.60
9	68 (A)	163 – 164	C ₃₇ H ₃₈ NOP	Ber.	81.74	7.05	2.58	
			543.7	543	Gef.	81.91	7.04	2.66
10	44 (B)	166 – 167	C ₃₈ H ₄₀ NOP	Ber.	81.74	7.23	2.51	5.55
			557.7	557	Gef.	81.89	7.10	5.57
11	42 (B)	155 – 156	C ₃₉ H ₄₂ NOP	Ber.	81.93	7.40	2.45	
			571.7	571	Gef.	81.92	7.32	2.47
12	40 (A)	203 – 207	C ₂₅ H ₂₂ NOP	Ber.	78.35	5.74	3.65	8.08
			383.4	383	Gef.	78.57	5.78	7.89
13	68 (A)	137 – 139	C ₂₅ H ₂₂ NOP	Ber.	78.35	5.74	3.65	8.08
			383.4	383	Gef.	78.30	5.85	8.02
14	45 (A)	240 – 242	C ₄₄ H ₃₆ NOP	Ber.	84.69	5.77	2.24	4.96
			625.7	625	Gef.	84.48	5.66	4.83
18	75 (A)	138 – 140	C ₂₉ H ₃₈ NOP	Ber.	77.85	8.50	3.13	6.92
			447.6	447	Gef.	77.65	8.39	7.03
19	58 (A)	112	C ₃₀ H ₄₀ NOP	Ber.	78.06	8.73	3.03	6.70
			461.6	461	Gef.	77.84	8.82	6.53
21	75 (A)	119 – 120	C ₃₃ H ₃₈ NOP	Ber.	79.97	7.73	2.82	
			495.7	495	Gef.	80.18	7.91	2.95
25	54 (A)	157 – 158	C ₄₅ H ₄₆ NOP	Ber.	83.43	7.16	2.16	4.78
			647.9	647	Gef.	83.29	7.31	4.52
27	63 (A)	168 – 170	C ₄₈ H ₄₄ NOP	Ber.	84.55	6.50	2.05	
			681.9	681	Gef.	84.31	6.69	1.80
28	83 (A)	180 – 181	C ₃₃ H ₃₈ NOP	Ber.	79.96	7.73	2.82	
			495.7	495	Gef.	79.71	7.84	2.84

a) 15 und 22 sind in Lit.²⁾ und 16, 17, 20, 23, 24 und 26 in Lit.⁵⁾ bereits beschrieben.

b) Die Phosphor-Analyse wurde aus Kostengründen nur für einige repräsentative Verbindungen durchgeführt.

triorganylphosphoranen in Anlehnung an Literaturvorschriften^{2,15)} dargestellt. Die 2-*tert*-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenole, die zur Synthese von 5–11 benötigt wurden, sind in der Literatur nicht beschrieben. Ihre Darstellung wird an anderer Stelle publiziert²⁰⁾.

Eine *allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen aus Dibromphosphoranen und Aminophenolen (Weg A)* ist in der Literatur²⁾ beschrieben.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen aus Dichlorphosphoranen und Aminophenolen (Weg B): Unter Stickstoff wird zu einer Lösung von Hexachlorethan (20 mmol) in 20 ml absol. Acetonitril das Phosphan (10 mmol) gegeben. Man erhitzt unter Rühren 1 h unter Rückfluß¹⁵⁾. Nach Abkühlen werden 150 ml absol. Benzol und Triethylamin (20 mmol) zugegeben. Unter Rühren wird während 30 min bei Raumtemp. das Aminophenol (10 mmol), gelöst in absol. Benzol, zugetropft. Man kocht 10 min unter Rückfluß und saugt das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels entsteht meistens ein schaumiger Rückstand, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Die analytischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält auch die Daten der in der nachfolgenden Publikation⁶⁾ diskutierten Verbindungen.

NMR-Untersuchungen

¹H-NMR-Messungen: Geräte WP 80 (80 MHz PFT), HFX 90 Multikernresonanzspektrometer (90 MHz PFT) und WH 90 (90 MHz PFT), 5-mm-Röhrchen, TMS interner Standard. – ³¹P-NMR-Messungen: ¹H-Breitbandentkopplung, HFX 90 Multikernresonanzspektrometer (36.44 MHz) der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, 10-mm-Röhrchen, im Hochtemperaturbereich mit Phosphorsäure in D₂O und im Tieftemperaturbereich mit Trimethylphosphat in [D₆]Aceton als Standard bzw. Feld-Frequenz-Lock.

Die Temperierung der ¹H-NMR-Proben erfolgte mit einer Bruker-Temperatureinheit. Zur Feststellung von Temperaturabweichungen wurden Kontrollmessungen durchgeführt¹⁶⁾.

Durchführung der Linienformalanalyse: Zur Simulation der ¹H-NMR-Temperaturmeßreihen und zur Bestimmung der kinetischen Größen unter Verwendung einer CLATUX-Version^{8,9)} wurden die benötigten Populationen in der Nähe der Koaleszenztemperatur entweder aus den vorstehenden Daten (vorwiegend aus ³¹P-NMR-Messungen) gewonnen, direkt entnommen oder durch lineare Extrapolation bestimmt. Die zu beobachtende Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen wurde berücksichtigt^{17,18)}.

Die Linienbreiten wurden für den Bereich des Austausches aus den nicht austauschgestörten Werten durch Intrapolation gewonnen^{17,18,19)}.

Die Berechnung der Spektren erfolgte auf einem Computer TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen. Die Berechnung der Aktivierungsparameter erfolgte mit einer weitgehend abgewandelten und den vorliegenden Verhältnissen adaptierten ACTPAR-Version⁹⁾.

¹⁾ Teil der Dissertation A. Burmester, Univ. Tübingen 1979.

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).

⁴⁾ Systematische Bezeichnung 2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazaphosphole.

⁵⁾ H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, Chem. Ber. 110, 3817 (1977).

⁶⁾ K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller und H. B. Stegmann, Chem. Ber. 114, 23 (1981), nachstehend.

⁷⁾ A. Burmester, Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1976.

⁸⁾ G. Binsch, Top. Stereochem. 3, 97 (1968).

⁹⁾ Für die Überlassung einer CLATUX-Version und des ACTPAR-Programms danken wir H. Kessler und G. Zimmermann, Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt/M.

- ¹⁰⁾ W. E. Deming, Statistical Adjustment of Data, Chapman and Hall, London 1948.
¹¹⁾ E. Baroni und W. Kleinau, Monatsh. Chem. **68**, 251 (1936).
¹²⁾ Dow Chemical Co. (Erf. W. W. Kaeding), US-Pat. 3,387,042 (04 June 1968, Appl. 23. Aug. 1965) [Chem. Abstr. **69**, 76911t (1968)].
¹³⁾ Imperial Chemical Industries Ltd., Neth Appl. 6,505,650 (Nov. 8, 1965) [Chem. Abstr. **64**, 12602a (1966)].
¹⁴⁾ J. R. Stevens und R. H. Beutel, J. Am. Chem. Soc. **63**, 308 (1941).
¹⁵⁾ R. Appel und H. Schöler, Chem. Ber. **110**, 2382 (1977).
¹⁶⁾ A. L. van Geet, Anal. Chem. **40**, 2227 (1968); **42**, 679 (1970).
¹⁷⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, Spectrochim. Acta **22**, 623 (1966).
¹⁸⁾ H. Kessler und M. Molter, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5969 (1976).
¹⁹⁾ R. R. Shoup, E. D. Becker und L. McNeel, J. Phys. Chem. **76**, 71 (1972).
²⁰⁾ A. Burmester und H. B. Stegmann, Synthesis **1980**, im Druck.

[115/80]