

Chem. Ber. 114, 23 – 31 (1981)

## Nachweis der Permutationsisomerie am Phosphor durch dynamische $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen an Benzoxazaphospholinen

Klaus Scheffler, Andreas Burmester<sup>1)</sup>, Richard Haller und Hartmut B. Stegmann\*

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

Eingegangen am 11. April 1980

Zahlreiche am Phosphor unterschiedlich substituierte 1,3,2-Benzoxazaphospholine (**8** – **11**, **16** – **28**, s. Tab. 1) zeigen im Bereich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Absorption des pentavalenten Phosphors zwei Signale. Ihr typisches Koaleszenzverhalten läßt auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen mindestens zwei Phosphor-Permutationsisomeren schließen. Die Aktivierungsparameter werden durch Linienformanalyse bestimmt und mit einem Modell verglichen. Aufgrund der kinetischen Daten konnte auf einen regulären Mechanismus für die Permutationsisomerisierung geschlossen werden.

### Evidence of Phosphor Permutation Isomerism by Dynamic $^{31}\text{P}$ NMR Investigations of Benzoxazaphospholines

The studied 1,3,2-benzoxazaphospholines (**8** – **11**, **16** – **28**, see Table 1) with different phosphorus substituents generally show two signals in the region of  $^{31}\text{P}$  NMR absorption of pentavalent phosphorus. Their typical coalescence behaviour strongly supports the existence of a dynamic equilibrium between at least two phosphorus permutation isomers. The activation parameters are determined by line shape analysis and compared with current models. The kinetic data prove a regular mechanism for the isomerisation process.

Die in guten Ausbeuten darstellbaren<sup>2)</sup> (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane **A** bzw. die 1,3,2-Benzoxazaphospholine **B** liegen in Lösung als Tautomere **A**  $\rightleftharpoons$  **B** vor.

Die thermodynamischen und kinetischen Parameter dieser Tautomerie wurden in vorangegangenen Arbeiten<sup>2,3)</sup> ermittelt. Während für die (Phenylimino)triphenylphosphorane (vgl. I, **1** – **7**, **12** – **15**) im gesamten zugänglichen Temperaturbereich in der  $^{31}\text{P}$ -NMR für die Spezies **A** und **B** je eine Einzellinie registriert wurde, zeigten die in Tab. 1 angeführten, am Phosphor verschieden substituierten Verbindungen ( $\text{R}^4 = \text{Alkyl}$ , Toly) bei tiefen Temperaturen eine weitere Aufspaltung des dem cyclischen Tautomeren **B** zugeordneten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals<sup>4)</sup>. Eine Ausnahme bilden die Verbindungen **20** und **26** mit  $\text{R}^4 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ .

Praktisch alle Verbindungen zeigen bei Temperaturen unterhalb von 220 K eine weitere Aufspaltung der beiden oben beschriebenen Hochfeldsignale in zwei zusätzliche, intensitätsarme Peaks (vgl. Abb. 1). Dies konnte auch bei einigen am Phosphor gleichartig substituierten Verbindungen (vgl. I) registriert werden. Die Aufspaltungsdifferenz beträgt ca. 8 Hz. Eine quantitative Auswertung dieses zusätzlichen dynamischen Effekts ist in Bearbeitung, soll jedoch im folgenden keine Berücksichtigung finden.

Die Vermutung, eine Permutationsisomerie am Phosphor zu beobachten, führte uns dazu, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen des *P,P*-Diphenyl-*P*-alkyl-Typs quantitativ unter diesem Gesichtspunkt zu analysieren.

### $^{31}\text{P}$ -NMR- und Permutationsmodell

Die untersuchten Verbindungen<sup>2,3)</sup> sind in Tab. 1 aufgeführt. Während bei Raumtemperatur die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren durch die beiden Einzellinien der Tautomeren **A** und **B** charakterisiert sind, zeigen diese Verbindungen bei Temperaturen unterhalb 250 K eine Aufspaltung des Hochfeldsignals B in zwei Komponenten C und D (Abb. 1), deren Lage bei 220 K in Tab. 1 angegeben ist. Dieser Effekt ist bezüglich der Temperatur reversibel und läßt sich sowohl in Pyridin als auch in Aceton beobachten.

Das Intensitätsverhältnis der getrennten Linien C und D beträgt  $\approx 5:1$  und bleibt über den vermessenen Temperaturbereich etwa konstant. Der Abstand der Komponenten bei  $T = 220\text{ K}$  von ca. 60 Hz verringert sich mit steigender Temperatur um ca. 0.4 Hz/K. Wesentlich ist das typische Koaleszenzverhalten des Spektrums, welches das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zweier unterschiedlicher Spezies anzeigt.

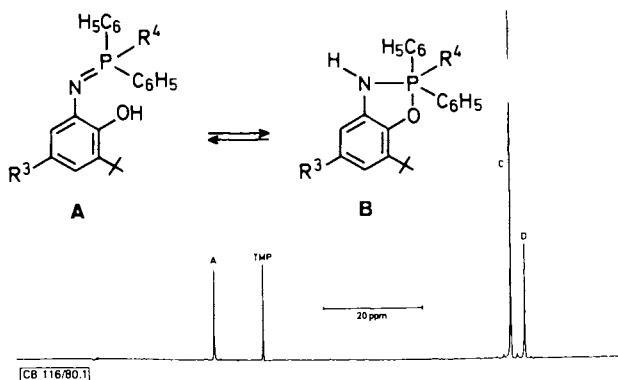
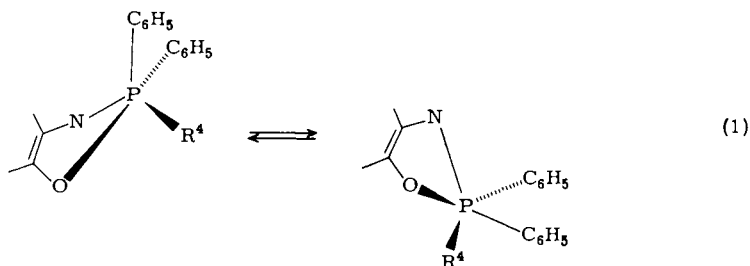


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **21** ( $\text{R}^3 = \text{tBu}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , externer Standard Trimethylphosphat (TMP), PFT, 36.44 MHz, bei 228 K)

Zur Interpretation dieser Beobachtungen kann einmal an zwei envelope-Formen des Heterofünfrings gedacht werden, wobei der Phosphor „über“ bzw. „unter“ der von den anderen Ringatomen gebildeten Ebene liegt (vereinfacht wurde das Aminoproton in der Skizze weglassen).

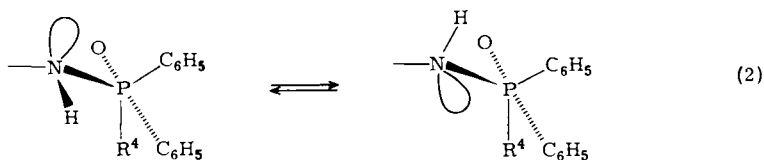


Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] (negatives Vorzeichen entspricht Hochfeldverschiebung gegenüber Standard) der untersuchten Phosphorane bei 220 K und Frequenzabstand  $\nu_D - \nu_C = \Delta_\nu$  [Hz] der Linien C und D in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$

Nr.	-phosphoran	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$\delta_A^a)$	$\delta_C^b)$	$\delta_D^b)$	$\Delta_\nu^b)$
8	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]methyl]diphenyl-	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3$	—	-52.51	-58.32	-212
9	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]ethyl]diphenyl-	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	15.66	-49.20	-47.26	71
10	[3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]isopropyl-	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	13.28	-50.97	-49.28	61
11	Butyl[3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylmethyl)-2-hydroxyphenylimino]diphenyl-	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	13.76	-50.94	-49.24	62
16	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)methyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	8.88	-52.18 <sup>c)</sup>	-57.91 <sup>c)</sup>	-201 <sup>c)</sup>
17	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)ethyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	14.41	-50.42	-48.36	75
18	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)diphenyl]propyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	12.43	-51.94	-50.00	70
19	Butyl[3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino]diphenyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	13.03	-52.18	-50.08	77
20	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)isopropyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	15.43	-41.62	-41.62	0
21	Benzyl[3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino]diphenyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	10.57	-49.64 <sup>d)</sup>	-52.42 <sup>d)</sup>	-102 <sup>d)</sup>
22	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]methyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{CH}_3$	8.96	-51.06 <sup>e)</sup>	-56.87 <sup>e)</sup>	-212 <sup>e)</sup>
23	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]ethyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	15.38	-48.87	-47.38	54
24	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]isopropyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	13.04	-50.65	-49.28	50
25	Butyl[3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]diphenyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	13.72	-50.33	-48.99	49
26	[3- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]isopropyl]diphenyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	16.69	-39.80	-39.80	0
27	Benzyl[3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)phenylimino]diphenyl-	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	10.25 <sup>f)</sup>	—	—	—
28	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenylimino)diphenyl- <i>p</i> -tolyl-	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8.07	-49.40 <sup>e)</sup>	-49.12 <sup>e)</sup>	10 <sup>e)</sup>

a) Bei 298 K, Standard 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — b) Bei 220 K, Standard TMP. — c) 223 K. — d) 228 K. — e) 216 K. — f) In Benzol.

Zum anderen könnte ebenfalls eine Inversion am Stickstoffatom zu zwei prinzipiell unterschiedlichen Isomeren führen.



Die jeweils auftretenden Molekülformen sind jedoch energetisch so ähnlich, daß wir für die entsprechenden Kernresonanzsignale ein Intensitätsverhältnis von nahezu 1 : 1 sowie eine erheblich geringere Differenz der chemischen Verschiebungen erwarten würden. Darüber hinaus zeigt die Röntgenstrukturanalyse<sup>6)</sup> von **16** das Vorliegen einer nahezu ebenen Heteroringkonfiguration, die zumindest im kristallisierten Zustand die envelope-Formen unwahrscheinlich macht. Ebenso zeigen Voruntersuchungen<sup>7)</sup> an entsprechenden Verbindungen, bei denen das Aminoprotion durch Ethyl ersetzt ist, keine der diskutierten Phosphor-Signalaufspaltungen. Bei Interpretationen der dynamischen Phänomene durch die angegebenen Isomerenpaare wäre jedoch wegen der jetzt größeren sterischen Beanspruchung des Moleküls eine Vergrößerung der Effekte zu erwarten gewesen. Weiterhin zeigt die  $P$ -[ $^{13}\text{C}$ ]Methyl-markierte Verbindung **16** bei tieferen Temperaturen eine Aufspaltung der beiden Hochfeldlinien C und D, die aufgrund von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen der Kopplung des Phosphors mit dem  $^{13}\text{C}$ -Kern zuzuordnen ist<sup>6)</sup>. Die große Differenz der gefundenen Kopplung,  $J_{\text{P}^{13}\text{C}}$  (C) = 116.2 Hz und  $J_{\text{P}^{13}\text{C}}$  (D) = 44.1 Hz, kann kaum mit dem Vorliegen der strukturell sehr vergleichbaren oben skizzierten Isomerenpaare gedeutet werden.

Somit erscheint es naheliegend, den beiden Hochfeldlinien C und D unterscheidbare  $P$ -Permutationsisomere **C** und **D** der cyclischen Benzoxazaphospholin-Verbindung zuzuordnen, die in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Hierbei dürfte die Form **C** aufgrund der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Intensitäten dem Isomeren **D** gegenüber energetisch bevorzugt sein. Eine Zuordnung der Kernresonanzlinien zu realen Molekülkonfigurationen soll anhand der bekannten Geometrie der energetisch begünstigten trigonalen Bipyramide (TBP) des hier vorliegenden pentakoordinierten Phosphors versucht werden.

Die möglichen Permutationsisomeren ergeben sich durch Vertauschung der beiden axial und der drei äquatorial angeordneten Phosphorsubstituenten. Durch die Symmetrie der trigonalen Bipyramide und aufgrund der Identität zweier Liganden ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) reduziert sich die Zahl der Stereoisomeren auf 10. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich aus der Tatsache, daß der Phosphor als Glied eines Fünfrings vorliegt. Aus Gründen der Ringspannung<sup>8)</sup> kann für monocyclische Phosphorane die axial-äquatoriale Anordnung der Fünfrings angenommen werden. Somit verbleiben für die weitere Diskussion lediglich die 6 in Abb. 2 wiedergegebenen Permutationsisomeren<sup>9)</sup>.

Die beiden Paare 15/25 und 14/24 sind jeweils zueinander enantiomer, so daß a priori vier chemisch und physikalisch unterschiedliche Konfigurationen vorliegen, von denen zwei energetisch zweifach entartet sind. Beim Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen diesen Formen sind bei langsamer Kinetik, also bei tiefen Temperaturen, unabhängig vom speziellen Permutationsmechanismus grundsätzlich vier unterschiedliche  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale zu erwarten, die bei höherer Temperatur koaleszieren können. Die Intensität und damit auch die Anzahl der zu erwartenden Tieftemperatursignale hängt von den Gleichgewichtskonstanten ab. Die energetischen Verhältnisse lassen sich nach

einer von *Holmes*<sup>11)</sup> entwickelten Methode abschätzen. Ebenso können nach diesem Verfahren die beim Vorliegen einer Berry-Pseudorotation als Übergangszustände zu wertenden Konformationsenergien der quadratischen Pyramiden (QP) abgeschätzt werden. Für die energetischen Betrachtungen an unseren Verbindungen wurde 2-Alkyl-2,2-diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphospholin als Modellsubstanz herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 in Form eines Energieprofils mit Reaktionskoordinate für die Berry-Pseudorotation zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß eine Vertauschung der P–N- mit der P–O-Bindung eine Energiedifferenz von 6.1 kcal/mol bedeutet, während die Umgruppierung des Alkylsubstituenten aus axialer in äquatoriale Stellung einer Energie von 4.8 kcal/mol entspricht.

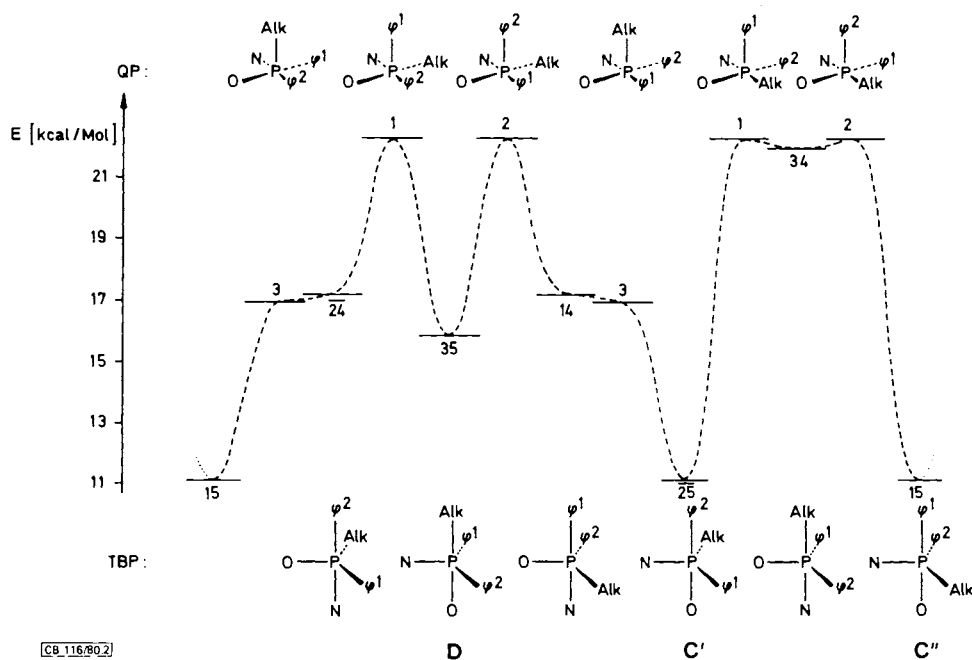


Abb. 2. Termschema der 1,3,2-Benzoxazaphospholin-Permutation nach *Holmes* für die Berry-Pseudorotation. Ordinate: relative Konformationsenergie nach *Holmes*<sup>11)</sup>

Neben den Grundzuständen 15 und 25 ist damit das Isomere 35 energetisch am meisten begünstigt. Im Falle eines Isomerisierungsmechanismus nach Berry liegt 35 zudem in einem ausgeprägten Energieminimum.

Da unsere <sup>31</sup>P-NMR-Daten qualitativ diesem Bild entsprechen, ordnen wir dem <sup>31</sup>P-NMR-Signal C mit gleichem Gewicht die Permutationsisomeren C' = 25 und C'' = 15, dem Signal D das Isomere D = 35 zu.

### Bestimmung der Aktivierungsparameter

Der quantitativen Auswertung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wird das Gleichgewicht der Form (3) zugrundegelegt. Wegen der Spiegelsymmetrie des Gleichgewichtsschemas er-

geben sich gleiche Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zwischen **D** und **C'** bzw. **D** und **C''**. Die Geschwindigkeitskonstanten für die direkte Umwandlung  $\mathbf{C}' \rightleftharpoons \mathbf{C}''$  sind aus gleichem Grunde in nichtchiralen Medien identisch; sie können mit Hilfe der NMR-Daten nicht bestimmt werden.



Da die für die Linienformanalyse von uns verwendete Form des CLATUX-Programms<sup>12,13)</sup> die Behandlung des Gleichgewichts von nur zwei Spezies vorsieht, reduzieren wir das obige Gleichgewichtsschema zu



wobei der durch die Entartung verdoppelten statistischen Wahrscheinlichkeit  $W$  des Grundzustandes **C** und des Übergangszustandes – im Falle einer Berry-Pseudorotation Struktur  $1 \equiv 2$  – nachträglich durch eine Korrektur der Entropie bzw. Aktivierungsentropie  $\Delta S = -R \ln 2$  ( $S = R \ln 2 \cdot W \rightarrow S = R \ln W$ ) Rechnung getragen werden kann.

Für die Simulation der Spektren ist die Kenntnis des Abstandes der Resonanzfrequenzen, der natürlichen Linienbreite und der Populationen  $p_C$  und  $p_D$  der beiden Formen erforderlich. Die Größe  $\tau = p_C/k_D = p_D/k_C$  geht als variabler Parameter in die Rechnung ein. Die Abhängigkeit des Abstandes der Linien von der Temperatur wurde durch Extrapolation berücksichtigt. Für die natürliche Linienbreite wurden Interpolationswerte aus den kinetisch ungestörten Spektren verwendet. Die Bestimmung der Populationen durch die flächenbezogene Auswertung<sup>3)</sup> der Spektren erwies sich wegen der im allgemeinen ungünstigen relativen Intensitäten von etwa 5:1 als schwierig. Die Temperaturabhängigkeit dieser Daten konnte gegenüber dem Auswertefehler vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde und wegen des nur kleinen für die Auswertung in Betracht kommenden Temperaturintervalls erschien es uns sinnlos, die thermodynamischen Parameter in üblicher Weise bestimmen zu wollen. Sie könnten überdies – mit der gleichen Ungenauigkeit – aus den kinetischen Ergebnissen abgeleitet werden. Für die Linienformanalyse wurde für die Populationen ihr Mittelwert über den zugänglichen Temperaturbereich benutzt, wobei gegebenenfalls geringere Änderungen innerhalb unserer Fehlergrenzen von  $\Delta p \approx \pm 0.02$  zugelassen wurden. Der Habitus der Spektren wird jedoch, insbesondere im Koaleszenzgebiet, praktisch ausschließlich vom  $\tau$ -Wert bestimmt, so daß trotz nur ungenau bestimmbarer Populationen verlässliche kinetische Daten zu erwarten waren. Die Simulationen wurden visuell mit den experimentellen Spektren verglichen.

Die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_C$  und  $k_D$  wurden einerseits nach Arrhenius, andererseits mit Hilfe der Eyring-Gleichung (Korrelationskoeffizient  $\approx 1$ ) ausgewertet. Die resultierenden logarithmischen Frequenzfaktoren und Anregungsenergien sowie die Aktivierungsparameter nach Eyring sind nach obenstehender Korrektur für die Entartung neben den Lebensdauern der Isomeren in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Kinetische Parameter der 1,3,2-Benzoxazaphospholin-Permutationsisomerisierung<sup>a)</sup>

Nr.	$E_a$	$\log A$	$\tau$ [ms]	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$r$	$n$	$\Delta T$
Reaktion $C' \rightarrow D$ bzw. $C'' \rightarrow D$									
9	$14.6 \pm 1.4$	$14.0 \pm 1.2$	0.47	$12.9 \pm 2.1$	$14.1 \pm 1.4$	$+ 3.8 \pm 5.5$	0.9977	12	60
10	$10.4 \pm 1.1$	$10.3 \pm 1.0$	2.14	$13.8 \pm 1.8$	$10.0 \pm 1.1$	$-12.8 \pm 4.7$	0.9980	11	60
11	$11.0 \pm 0.5$	$10.9 \pm 0.5$	1.53	$13.6 \pm 0.8$	$10.5 \pm 0.5$	$-10.5 \pm 2.2$	0.9976	12	55
17	$10.4 \pm 0.4$	$10.4 \pm 0.3$	1.52	$13.6 \pm 0.6$	$9.9 \pm 0.4$	$-12.3 \pm 1.5$	0.9967	15	70
18	$16.6 \pm 1.3$	$16.0 \pm 1.2$	0.17	$12.3 \pm 2.2$	$16.2 \pm 1.3$	$+13.1 \pm 5.7$	0.9985	9	40
19	$12.4 \pm 0.9$	$12.0 \pm 0.8$	1.29	$13.5 \pm 1.4$	$11.9 \pm 0.9$	$- 5.3 \pm 3.6$	0.9980	9	40
23	$14.6 \pm 1.2$	$14.0 \pm 1.1$	0.55	$13.0 \pm 2.0$	$14.1 \pm 1.2$	$+ 3.8 \pm 5.1$	0.9987	10	45
24	$15.3 \pm 1.4$	$14.5 \pm 1.2$	0.47	$12.9 \pm 2.1$	$14.8 \pm 1.3$	$+ 6.4 \pm 5.5$	0.9986	10	45
25	$13.3 \pm 2.1$	$12.8 \pm 1.8$	0.78	$13.2 \pm 3.3$	$12.8 \pm 2.1$	$- 1.6 \pm 8.4$	0.9983	9	55
Reaktion $D \rightarrow C'$ bzw. $D \rightarrow C''$									
9	$14.2 \pm 1.3$	$13.9 \pm 1.2$	0.28	$12.6 \pm 2.1$	$13.7 \pm 1.3$	$+ 3.6 \pm 5.3$	0.9977	12	60
10	$10.5 \pm 1.1$	$10.8 \pm 1.0$	0.78	$13.2 \pm 1.7$	$10.0 \pm 1.1$	$-10.8 \pm 4.5$	0.9981	11	60
11	$10.9 \pm 0.5$	$11.2 \pm 0.5$	0.66	$13.1 \pm 0.8$	$10.4 \pm 0.5$	$- 9.0 \pm 2.2$	0.9977	12	55
17	$10.4 \pm 0.3$	$10.9 \pm 0.3$	0.47	$12.9 \pm 0.5$	$9.9 \pm 0.3$	$-10.1 \pm 1.4$	0.9966	15	70
18	$15.8 \pm 1.4$	$15.8 \pm 1.3$	0.06	$11.7 \pm 2.3$	$15.4 \pm 1.4$	$+12.4 \pm 6.0$	0.9986	9	40
19	$12.1 \pm 0.9$	$12.3 \pm 0.7$	0.40	$12.8 \pm 1.4$	$11.6 \pm 0.9$	$- 4.0 \pm 3.4$	0.9981	9	40
23	$14.4 \pm 1.2$	$14.0 \pm 1.1$	0.33	$12.7 \pm 2.0$	$13.9 \pm 1.2$	$+ 4.0 \pm 5.1$	0.9987	10	45
24	$15.1 \pm 1.3$	$14.7 \pm 1.2$	0.24	$12.5 \pm 2.1$	$14.6 \pm 1.3$	$+ 7.0 \pm 5.4$	0.9986	10	45
25	$14.1 \pm 2.1$	$13.8 \pm 1.8$	0.28	$12.6 \pm 3.3$	$13.6 \pm 2.1$	$+ 3.1 \pm 8.4$	0.9984	9	55

<sup>a)</sup> 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 Zahl der Messungen mit  $n$  und der ausgewertete Temperaturbereich (K) mit  $\Delta T$  bezeichnet.

## Diskussion

Der Vergleich der hier gewonnenen kinetischen Parameter mit denen des früher untersuchten Tautomeriegleichgewichts<sup>2)</sup> ist für die Verbindungen **10** und **11** möglich (vgl. Tab. 3) und läßt eine Diskussion des Mechanismus der Permutationsisomerisierung zu.

Dabei kann angenommen werden, daß der aus experimentellen Gründen bedingte Wechsel des Solvens von Pyridin (Tautomeriegleichgewicht) zu Aceton (Permutationsuntersuchung) wegen der geringen Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Ergebnisse hat. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei gleicher Aufspaltung der Linien C und D die Koaleszenz lediglich um 10 K höher lag. Bei gleicher Temperatur sind damit die Lebensdauern der Permutationstautomeren in Pyridin nur geringfügig größer als in Aceton.



Grundsätzlich kann bei der Permutationsisomerisierung  $\text{C}', \text{C}'' \rightleftharpoons \text{D}$  zwischen dem irregulären Mechanismus über eine offene Form **A** des Moleküls, also unter Einbeziehung des Tautomeriegleichgewichts, und regulären Mechanismen, ohne Lösen von Phosphorbindungen wie Berry-Pseudorotation, Turnstile-Rotation etc., unterschieden werden.

Tab. 3. Vergleich der kinetischen Daten bei 298 K für die Tautomerie  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  und Permutation  $\text{C}'' \rightarrow \text{D}$  (Energien in kcal/mol, Entropien in Cl/mol,  $\tau$  in s)

	Nr.	$E_A$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\tau$ (298 K)	$\tau$ (198 K)
Tautomerie	<b>10</b>	22.2	17.0	21.6	+15.3	0.5	$77 \cdot 10^6$
$\text{B} \rightarrow \text{A}$	<b>11</b>	20.8	16.9	20.1	+11.0	0.37	$14.8 \cdot 10^6$
Permutation	<b>10</b>	10.4	13.8	10.0	-12.8	$0.21 \cdot 10^{-2}$	16.7
$\text{C}'' \rightarrow \text{D}$	<b>11</b>	11.0	13.6	10.5	-10.5	$0.15 \cdot 10^{-2}$	18.7

Der Vergleich der Aktivierungsgrößen, die nach der empirischen Arrhenius-Beziehung oder nach der Eyring-Methode gewonnen wurden, zeigt, daß die Aktivierungsenergien für die Reaktion  $\text{C}''$  bzw.  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  um etwa 10 kcal/mol höher liegen als bei der Umwandlung  $\text{C}'' \rightarrow \text{D}$ . Die freien Aktivierungsenthalpien sind bei 298 K unter Einbeziehung der Fehlergrenzen vergleichbar, bedingt jedoch durch das völlig unterschiedliche Entropieglied für beide Isomerisierungswege. Während die Aktivierungsentropie aufgrund der höheren Beweglichkeit der offenen Form **A** für die Tautomerie positiv ist, ergibt sich für die Permutation ein negatives Vorzeichen. Offensichtlich liegt hier ein wesentlich anderer, gegenüber dem Grundzustand  $\text{C}''$  in seinen Freiheitsgraden reduzierter Übergangszustand vor.

Die Tatsache, daß der von uns als Permutationsisomerisierung interpretierte Prozeß von der unter Ringöffnung ablaufenden Tautomerisierung unabhängig ist, zeigt ganz eindeutig der Vergleich der Lebensdauern des Isomeren in bezug auf beide Reaktionen. Sie unterscheiden sich bei 198 K um ca. 6 Zehnerpotenzen, selbst bei Raumtemperatur



erfährt das Benzoxazaphospholin etwa 100 Permutationen, bevor sich der Heterocyclus einmal öffnet. Somit kann für die Permutation ein irregulärer Prozeß im betrachteten Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Die Frage nach der Art des regulären Mechanismus für die Permutationsisomerisierung könnte durch einen Vergleich der experimentellen Aktivierungsparameter mit den aus theoretischen Modellen resultierenden Werten beantwortet werden. Einmal stehen jedoch bislang nur Daten für die Berry-Pseudorotation nach der *Holmes*-Methode (Abb. 2) zur Verfügung. Zum anderen werden durch die Wahl der Modellverbindung, die der Energieabschätzung nach *Holmes* zugrunde lag, keine sterischen Einflüsse einerseits der Phosphoralkylsubstituenten und andererseits der Benzolringsubstituenten berücksichtigt. Daß diese Effekte eine entscheidende Rolle spielen, zeigt sich z. B. bei Variation der phosphorständigen Alkylgruppe. Ein Vergleich der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\nu$  der Permutationsisomeren **C** und **D** läßt beim Übergang von Methyl- zu *n*-Alkyl- und verzweigten Substituenten eine starke Variation erkennen. Der sterische Einfluß einer phosphorständigen Isopropylgruppe ist offenbar so groß, daß bei diesen Verbindungen **20** und **26** das Isomere **D** nicht mehr beobachtbar ist.

Ungeachtet dieser skizzierten Problematik kann aus unseren Ergebnissen eindeutig auf einen regulären Permutationsmechanismus bei den hier untersuchten Verbindungen geschlossen werden.

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

## Experimenteller Teil

Die Herstellung der Verbindungen wurde in Lit.<sup>2,3)</sup> beschrieben.

Die Durchführung der *NMR-Messungen* erfolgte wie vorstehend beschrieben<sup>2)</sup>. Aufgrund der experimentell problematischen Tieftemperaturmessungen und eines fehlenden geeigneten Temperaturstandards konnte die Temperaturkontrolle nur stichprobenartig mit einem elektronischen Meßfühler durchgeführt werden. Die Messungen wurden außerdem durch bei tieferen Temperaturen häufig auftretende Rotationsseitenbanden erschwert, die durch den externen Trimethylphosphat-Standard im innenzentrierten, zusätzlich eingeschobenen Röhrchen verursacht wurden.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation *A. Burmester*, Univ. Tübingen 1979.

<sup>2)</sup> *H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester und K. Scheffler*, Chem. Ber. **114**, 14 (1981), vorstehend, im weiteren als I bezeichnet.

<sup>3)</sup> *H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler*, Chem. Ber. **110**, 3817 (1977).

<sup>4)</sup> Ähnliche Verhältnisse scheinen bei Difluorphenylphosphoranen vorzuliegen. Da von den Autoren keine kinetischen Daten angegeben werden, ist ein Vergleich mit unseren Ergebnissen leider nicht möglich<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> *N. J. De'Alh, D. B. Denney, D. Z. Denney und Y. F. Hsu*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 768 (1976).

<sup>6)</sup> Teil der geplanten Dissertation *R. Haller*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>7)</sup> *R. Gemander*, Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1980.

<sup>8)</sup> *R. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und L. Ugi*, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).

<sup>9)</sup> Die Zahlensymbolik folgt der Nomenklatur nach *Mislow*<sup>10)</sup>, wobei die Numerierung der Liganden wie folgt festgelegt wurde: 1 =  $\phi^1 \equiv \text{C}_6\text{H}_5$ , 2 =  $\phi^2 \equiv \text{C}_6\text{H}_5$ , 3 = Alkyl, 4 = Stickstoff, 5 = Sauerstoff.

<sup>10)</sup> *K. Mislow*, Acc. Chem. Res. **3** (10), 321 (1970).

<sup>11)</sup> *R. R. Holmes*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 433 (1978).

<sup>12)</sup> *G. Binsch*, Top. Stereochem. **3**, 97 (1968).

<sup>13)</sup> Für die Überlassung einer CLATUX-Version und des ACTPAR-Programms danken wir *H. Kessler* und *G. Zimmermann*, Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt/M.