

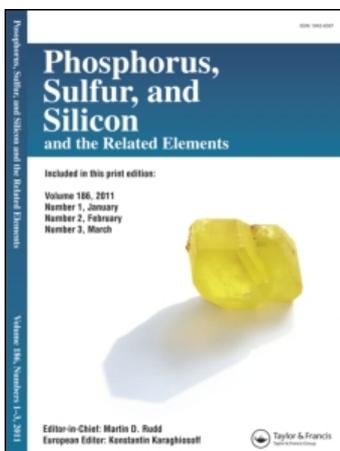
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BIS(BENZHYDROXAMATO)-PHOSPHOR(V)-CHLORID, MOLEKÜLSTRUKTUR UND DERIVATE

Wolfgang Schwarz^a; Ekkehard Fluck^a; Moises Vargas^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Schwarz, Wolfgang, Fluck, Ekkehard and Vargas, Moises(1978) 'BIS(BENZHYDROXAMATO)-PHOSPHOR(V)-CHLORID, MOLEKÜLSTRUKTUR UND DERIVATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 2, 217 – 222

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069889

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069889>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BIS(BENZHYDROXAMATO)-PHOSPHOR(V)-CHLORID, MOLEKÜLSTRUKTUR UND DERIVATE

WOLFGANG SCHWARZ, EKKEHARD FLUCK und MOISES VARGAS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

(Received June 5, 1978)

The crystal structure of bis(benzhydroxamato)-phosphorus(V)-chloride is reported. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the lattice constants $a = 975.2$, $b = 1128.8$, $c = 1491.9$ pm, $\alpha = 85.80$, $\beta = 73.26$, $\gamma = 69.01^\circ$ and four formula units per unit cell. The final R value of refinement was $R = 0.043$. The phosphorus atom is in trigonal-bipyramidal coordination. The apical positions are occupied by oxygen, the equatorial positions by two oxygen atoms and the chlorine atom. The average distance P-Cl is 203.3 pm, the average distances P-O_{ax} and P-O_{eq} are 168.9 pm and 162.2 pm, respectively.

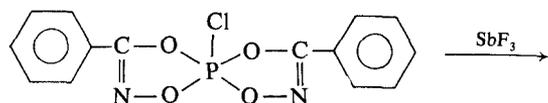
Reaction of bis(benzhydroxamato)-phosphorus(V)-chloride with diethylamine yields bis(benzhydroxamato)-dimethylamino-phosphorane(V), with phenol bis(benzhydroxamato)-phenoxy-phosphorane(V).

Die Kristallstruktur von Bis(benzhydroxamato)-phosphor(V)-chlorid wurde bestimmt. Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 975,2$, $b = 1128,8$, $c = 1491,9$ pm, $\alpha = 85,80$, $\beta = 73,26$, $\gamma = 69,01^\circ$ und vier Formeleinheiten in der Zelle. Der abschließende R -Wert der Verfeinerung betrug $R = 0,043$. Der Phosphor ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, an der Spitze des Polyeders befinden sich zwei Sauerstoff-Atome, zwei weitere sowie das Chlor-Atom sind äquatorial angeordnet. Der P-Cl-Abstand beträgt im Mittel 203,3 pm, die P-O-Abstände im Mittel P-O_{ax} = 168,9 pm und P-O_{äq} = 162,2 pm.

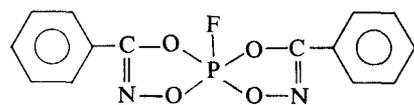
Die Reaktion von Bis(benzhydroxamato)-phosphor(V)-chlorid mit Diäthylamin ergibt Bis(benzhydroxamato)-diäthylamino-phosphoran(V), mit Phenol entsteht Bis(benzhydroxamato)-phenoxy-phosphoran(V).

EINLEITUNG

In einer früheren Mitteilung beschrieben wir die Synthese der Titelverbindung (1) aus Phosphor-pentachlorid und Benzhydroxamsäure sowie ihre Umsetzung mit Antimontrifluorid zu Bis(benzhydroxamato)-phosphor(V)-fluorid (2).¹



(1)



(2)

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Molekülstruktur von Verbindung 1 sowie über ihre Reaktionen mit Diäthylamin und Phenol.

A MOLEKÜLSTRUKTUR

Datensammlung. Der für die Röntgenstrukturanalyse benutzte Kristall wurde durch Umkristal-

TABELLE I
Kristalldaten bei $\sim -100^\circ\text{C}$

Formel	$\text{ClP}[\text{O}_2\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (1)
Molekulargewicht	336,67
$a = 975,2$ (3) pm	$\alpha = 85,80$ (1) $^\circ$
$b = 1128,8$ (2) pm	$\beta = 73,26$ (2) $^\circ$
$c = 1491,9$ (3) pm	$\gamma = 69,01$ (2) $^\circ$
Volumen	$1467,5 \times 10^6$ pm ³
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	4
ρ_{exp}	$1,51$ gcm ⁻³
ρ_x	$1,524$ gcm ⁻³

lisation aus *n*-Hexan erhalten und hatte die Abmessungen $0,05 \times 0,04 \times 0,02$ cm.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ bei *ca.* -100°C durch Optimierung von 21 ausgesuchten Reflexen und anschließende Verfeinerung der Meßwerte.

Auch die Messung der Intensitäten erfolgte auf

dem obengenannten Gerät bei *ca.* -100°C . Bis zu $2\theta_{\max} = 50^\circ$ wurden 4792 unabhängige Reflexe erhalten (MoK α -Strahlung, Zr-Filter, ω -Scan), davon hatten 528 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ und wurden als nicht beobachtet gewertet. Die bei *ca.* -100°C ermittelten Kristalldaten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Lösung und Verfeinerung der Struktur: **I** kristal-

TABELLE II

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturparameter (in pm^2) der Nichtwasserstoffatome. Der anisotrope Temperaturfaktor ist in der Form $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots))$.

Atom	x/a(σ)	y/b(σ)	z/c(σ)	U(σ)	U ₁₁ (σ)	U ₂₂ (σ)	U ₃₃ (σ)	U ₁₂ (σ)	U ₁₃ (σ)	U ₂₃ (σ)
Molekül 1										
P	4782(1)	1405(1)	1090(1)	179(3)	1306(3)	1488(3)	2472(3)	-462(3)	-586(3)	300(3)
Cl	4677(1)	1797(1)	2412(1)	283(3)	2218(4)	3702(4)	2566(4)	-1330(3)	-481(3)	-217(3)
O(1)	6579(2)	1393(2)	609(1)	210(8)	1367(9)	1635(9)	2921(11)	-461(7)	-531(8)	745(8)
O(11)	4115(2)	2694(2)	551(1)	219(8)	1451(9)	1912(10)	3740(12)	-739(8)	-919(8)	908(8)
N(1)	5234(3)	3285(2)	122(2)	241(10)	1882(12)	2173(12)	3722(14)	-1194(10)	-936(10)	1012(10)
C(1)	6535(3)	2511(2)	194(2)	211(11)	2056(14)	1459(13)	2575(14)	-624(11)	-675(11)	422(11)
C(11)	7975(3)	2766(3)	-152(2)	224(11)	1766(14)	2025(14)	2507(15)	-768(11)	-495(11)	362(11)
C(12)	9339(3)	1861(3)	-55(2)	268(12)	2174(15)	2320(14)	3281(16)	-749(12)	-649(12)	618(12)
C(13)	696(3)	2111(3)	-374(2)	331(13)	1847(15)	3537(17)	4629(20)	-855(13)	-865(14)	784(15)
C(14)	679(4)	3264(3)	771(2)	362(14)	2404(16)	4242(19)	4434(20)	-1956(14)	-525(14)	787(15)
C(15)	9317(4)	4173(3)	-868(2)	339(14)	3224(18)	2883(16)	3934(19)	-1716(14)	-501(14)	982(14)
C(16)	7960(3)	3933(3)	-554(2)	276(12)	2338(16)	2308(15)	3336(17)	-817(12)	-807(13)	704(12)
O(2)	3000(2)	1351(2)	1364(1)	233(8)	1499(9)	1565(9)	3944(12)	-654(8)	-652(8)	225(8)
O(21)	5500(2)	-124(2)	887(1)	217(8)	1761(10)	1658(9)	3127(11)	-759(8)	-628(8)	618(8)
N(2)	4397(3)	-753(2)	1233(2)	236(10)	2273(12)	2122(12)	3189(14)	-1315(10)	-735(10)	807(10)
C(2)	3075(3)	132(3)	1476(2)	209(11)	2418(15)	1868(13)	2495(15)	-1091(11)	-991(12)	534(11)
C(21)	1620(3)	-93(3)	1884(2)	230(11)	2431(15)	2657(15)	2283(14)	-1553(12)	-781(12)	467(11)
C(22)	1654(4)	-1319(3)	2153(2)	285(12)	3322(17)	2726(16)	2963(16)	-1642(13)	-872(13)	685(12)
C(23)	270(4)	-1514(3)	2544(2)	374(14)	4652(21)	3555(18)	3471(18)	-2772(16)	-629(15)	882(14)
C(24)	-1109(4)	-514(3)	2649(2)	381(15)	350(19)	484(20)	394(19)	-307(17)	-30(15)	14(15)
C(25)	-1142(4)	702(3)	2381(2)	349(14)	255(16)	386(18)	421(19)	-168(14)	-71(14)	-7(14)
C(26)	231(3)	913(3)	1994(2)	278(12)	242(15)	266(15)	336(17)	-137(12)	-85(13)	21(12)
Molekül 2										
P	195(1)	3109(1)	4317(1)	200(3)	147(3)	218(4)	242(4)	-63(3)	-63(3)	62(3)
Cl	225(1)	1301(1)	4444(1)	304(3)	316(4)	224(4)	446(5)	-110(3)	-188(3)	110(3)
O(1)	-1601(2)	3715(2)	4209(1)	248(8)	175(10)	310(11)	282(11)	-65(8)	-102(8)	113(9)
O(11)	860(2)	3448(2)	3244(1)	235(8)	149(9)	294(11)	250(10)	-65(8)	-58(8)	61(8)
N(1)	-262(3)	3840(2)	2721(2)	252(10)	197(12)	266(13)	245(13)	-70(10)	-86(10)	65(10)
C(1)	-1563(3)	3951(2)	3305(2)	229(11)	246(15)	163(13)	230(15)	-69(11)	-67(12)	44(11)
C(11)	-3002(3)	4321(2)	3042(2)	213(11)	201(14)	148(13)	287(15)	-56(11)	-91(12)	35(11)
C(12)	-3031(3)	4606(3)	2121(2)	261(12)	270(16)	209(14)	291(16)	-89(12)	-86(13)	40(12)
C(13)	-4407(4)	5010(3)	1890(2)	283(12)	368(18)	225(15)	330(17)	-95(13)	-202(14)	43(12)
C(14)	-5761(3)	5113(3)	2583(2)	315(13)	272(16)	238(15)	476(20)	-57(13)	-220(14)	28(14)
C(15)	-5735(3)	4608(3)	3499(2)	314(13)	212(15)	312(17)	425(19)	-80(13)	-93(13)	14(14)
C(16)	-4363(3)	4410(3)	3735(2)	259(12)	240(15)	252(15)	302(16)	-81(12)	-96(12)	38(12)
O(2)	1986(2)	2715(2)	4420(1)	275(9)	174(10)	363(12)	268(11)	-89(9)	-83(8)	45(9)
O(21)	-481(2)	3864(2)	5320(1)	234(8)	172(10)	280(10)	257(11)	-68(8)	-74(8)	57(8)
N(2)	622(3)	3612(2)	5850(2)	245(10)	209(12)	264(13)	263(13)	-76(10)	-105(10)	77(10)
C(2)	1933(3)	2969(3)	5295(2)	222(11)	254(15)	218(14)	240(15)	-132(12)	-91(12)	100(11)
C(21)	3353(3)	2474(3)	5588(2)	237(11)	234(15)	219(14)	301(16)	-123(12)	-115(12)	105(12)
C(22)	3311(3)	2677(3)	6509(2)	263(12)	303(16)	202(14)	329(17)	-100(12)	-124(13)	51(12)
C(23)	4638(4)	2177(3)	6791(2)	342(14)	434(19)	242(15)	401(19)	-99(14)	-259(15)	46(13)
C(24)	6009(4)	1489(3)	6155(3)	396(15)	338(18)	364(18)	525(22)	-74(15)	-282(16)	31(16)
C(25)	6062(4)	1276(3)	5239(3)	398(15)	235(17)	517(21)	449(21)	-51(15)	-144(15)	3(16)
C(26)	4731(4)	1771(3)	4948(2)	339(14)	267(17)	450(19)	320(17)	-112(14)	-132(13)	61(14)

TABELLE III

Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der H-Atome. Die H-Atome tragen die Bezeichnung des C-Atoms, an das sie gebunden sind.

Atom	Molekül 1				Molekül 2			
	x/a(σ)	y/b(σ)	z/c(σ)	U(σ)	x/a(σ)	y/b(σ)	z/c(σ)	U(σ)
H(12)	935(3)	106(3)	28(2)	295(81)	-215(3)	456(3)	166(2)	218(73)
H(13)	162(4)	151(3)	-26(2)	475(100)	-448(3)	528(3)	131(2)	219(73)
H(14)	161(4)	338(3)	-93(2)	437(96)	-670(4)	538(3)	237(2)	404(92)
H(15)	929(4)	499(3)	-119(2)	506(103)	-666(4)	488(3)	402(2)	364(88)
H(16)	705(4)	452(3)	-70(2)	359(88)	-431(3)	417(3)	435(2)	228(74)
H(22)	265(4)	-202(3)	208(2)	356(87)	240(3)	311(3)	692(2)	291(80)
H(23)	32(4)	-237(4)	269(3)	686(124)	463(4)	226(3)	740(2)	492(101)
H(24)	-204(4)	-645(4)	287(3)	651(121)	689(4)	115(3)	640(2)	490(103)
H(25)	-213(4)	141(3)	242(2)	499(103)	704(4)	82(3)	473(2)	527(107)
H(26)	20(4)	175(3)	176(2)	425(94)	473(4)	159(3)	431(2)	395(91)

TABELLE IV

Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in $^\circ$). In Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimale.

	Molekül 1		Molekül 2	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
P-C1	201,9(1)	202,6(1)		
P-O(1)	168,7(2)	168,9(2)	P-O(2)	169,0(2) 169,1(2)
P-O(11)	162,5(2)	161,8(2)	P-O(21)	162,8(2) 161,7(2)
O(11)-N(1)	145,0(3)	144,8(4)	O(21)-N(2)	144,9(4) 145,1(4)
N(1)-C(1)	128,7(3)	128,5(3)	N(2)-C(2)	128,6(3) 128,9(3)
O(1)-C(1)	135,6(3)	134,9(4)	O(2)-C(2)	135,2(4) 133,9(4)
C(1)-C(11)	147,3(4)	147,3(5)	C(2)-C(21)	147,8(5) 147,6(5)
C(11)-C(12)	139,6(4)	139,4(4)	C(21)-C(22)	140,4(4) 139,6(5)
C(12)-C(13)	139,4(5)	139,0(5)	C(22)-C(23)	139,7(5) 138,9(5)
C(13)-C(14)	138,7(5)	139,5(4)	C(23)-C(24)	138,7(4) 138,8(4)
C(14)-C(15)	139,7(5)	138,9(5)	C(24)-C(25)	139,3(5) 138,7(6)
C(15)-C(16)	138,8(5)	139,0(5)	C(25)-C(26)	139,5(5) 139,8(5)
C(16)-C(11)	140,4(4)	140,4(4)	C(26)-C(21)	139,6(4) 139,9(4)

Die C-H-Bindungsabstände schwanken zwischen 903 und 1001 pm, der Mittelwert beträgt 965 pm.

	Molekül 1		Molekül 2	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
C1-P-O(1)	95,6(1)	94,2(1)	C1-P-O(2)	95,3(1) 93,8(1)
C1-P-O(11)	111,4(1)	112,8(1)	C1-P-O(21)	109,8(1) 111,9(1)
O(1)-P-O(11)	90,3(1)	90,1(1)	O(2)-P-O(11)	85,9(1) 87,2(1)
O(1)-P-O(21)	86,4(1)	87,0(1)	O(2)-P-O(21)	89,8(1) 89,5(1)
O(1)-P-O(2)	169,2(1)	171,9(1)	O(11)-P-O(21)	138,9(1) 135,3(1)
P-O(1)-C(1)	109,8(2)	110,2(2)	P-O(2)-C(2)	109,5(2) 110,3(2)
P-O(11)-N(1)	113,7(2)	113,9(2)	P-O(21)-N(2)	113,8(1) 114,1(1)
O(11)-N(1)-C(1)	106,8(2)	107,0(2)	O(21)-N(2)-C(2)	106,2(2) 106,3(2)
O(1)-C(1)-N(1)	117,8(3)	117,6(3)	O(2)-C(2)-N(2)	116,4(3) 117,8(3)
O(1)-C(1)-C(11)	118,3(2)	118,6(2)	O(2)-C(2)-C(21)	117,4(2) 119,1(2)
N(1)-C(1)-C(11)	123,9(3)	123,8(3)	N(2)-C(2)-C(21)	124,2(3) 123,1(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120,3(3)	119,8(3)	C(22)-C(2)-C(26)	120,8(3) 120,1(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119,7(3)	120,4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	118,8(3) 120,0(2)
C(12)-C(13)-C(14)	119,8(3)	119,6(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120,3(3) 120,0(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120,8(3)	120,3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120,9(3) 120,5(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120,0(3)	120,4(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119,5(3) 120,1(3)
C(15)-C(16)-C(11)	119,5(3)	119,5(3)	C(25)-C(26)-C(21)	119,7(3) 119,4(3)

lisiert triklin mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Die E -Wert-Statistik spricht eindeutig für die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$.² Von den vier Formeleinheiten sind daher jeweils zwei über ein Inversionszentrum symmetriebezogen.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Mit Hilfe der Programme Singen und Phase³ konnten die Vorzeichen von 570 Reflexen mit $E > 1,5$ bestimmt werden. Eine damit berechnete Fourier-Synthese (E -Map) lieferte die Lagen der Phosphor- und Chlor-Atome, sowie der Atome der Fünfringe. Die Ortsparameter der Phenylkohlenstoffe wurden aus sich anschließenden Fourier-Synthesen entnommen.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte mit isotropen

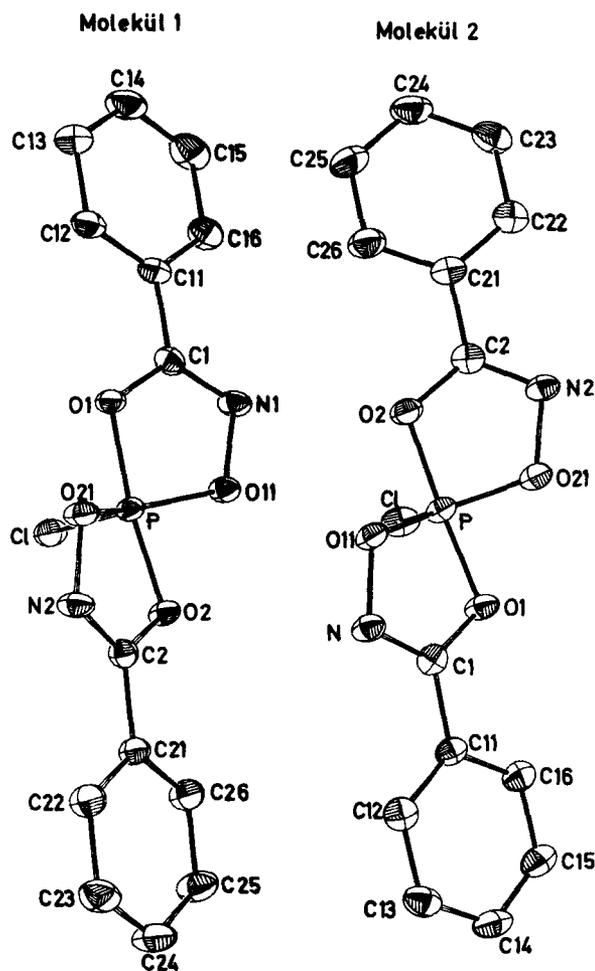


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von $\text{ClP}(\text{O})_2\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1). Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm Ortep⁶ verwendet.

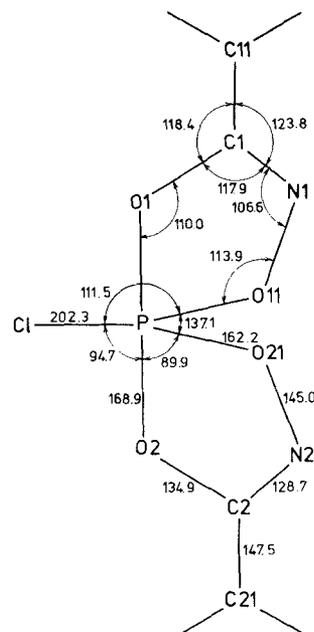


ABBILDUNG 2 Mittelwert der wichtigsten Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in $^\circ$).

Temperaturfaktoren zu $R = 0,093$ und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0,057$. Die $|F_o|$ -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, die der Standardabweichung aufgrund der statistischen Fehler der Messung angepaßt waren. Mögliche Lagen der H -Atome wurden mit dem Programm Bondat³ berechnet und durch eine Differenz-Fourier-Synthese eindeutig bestätigt. Eine nochmalige Verfeinerung aller Atome ergab einen abschließenden R -Wert von $R = 0,043$ ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$).

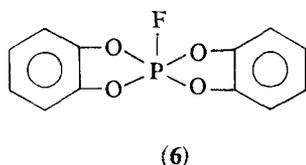
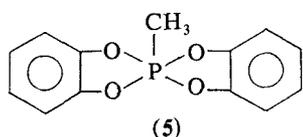
Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen II-IV und den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Die Bezeichnung der Atome in den Abbildungen stimmt mit denen in den Tabellen überein.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren können von den Autoren auf Anforderung erhalten werden. Sämtliche Rechnungen für die Strukturbestimmung wurden mit dem Programmsystem "X-Ray 76"³ auf der Rechenanlage CDC 6600/Cyber 174 des Universitätsrechenzentrums durchgeführt.

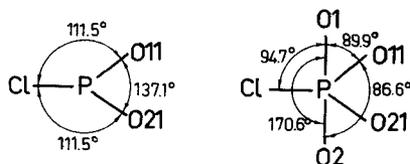
Für die Strukturformfaktorrechnungen wurden die Parameterwerte von D. Cromer und J. B. Mann⁴ bzw. für Wasserstoff diejenigen von Stewart *et al.*⁵ verwendet.

DISKUSSION

Abbildung 1 zeigt die beiden unabhängigen Moleküle, Abbildung 2 die Mittelwerte der wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel. Beide Moleküle haben innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Aufbau sowie die gleichen Bindungsabstände und -winkel. Für Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 5, in denen das Phosphoratom von vier elektronegativen Sauerstoffatomen und einem weniger elektronegativen fünften Atom umgeben ist, könnte aufgrund theoretischer Betrachtungen eine tetragonal-pyramidale Anordnung,⁷ die eventuell durch chelatbildende Liganden auf die Symmetrie einer rechtwinkligen Pyramide reduziert ist,⁸ erwartet werden. Im Gegensatz zu 2-Methyl-2,2'-spirobis-(1,3,2-benzodioxaphosphol) (5), und zu 2-Fluor-2,3'-spirobis-(1,3,2-benzodioxaphosphol) (6),



deren Geometrie stark von der einer trigonalen Bipyramide in Richtung auf eine tetragonale Pyramide abweicht,^{10,11} liegt Bis(benzhydroxamato)-phosphor-chlorid (1) mit geringen Abweichungen als trigonale Bipyramide vor.



Die Atome O11, O21, Cl und P liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene. Die P—O-Bindungslängen sind für die axialen und äquatorialen Sauerstoffatome, wie es vielfach bei axialen Bindungen des fünffach koordinierten Phosphors beobachtet wird,^{12–15} signifikant verschieden. Der Unterschied zwischen den längeren axialen Bindungen P—O_{ax} und den kürzeren äquatorialen Bindungen

P—O_{äq} beträgt 6,7 pm. Er ist damit etwas kleiner als die für vergleichbare trigonal-bipyramidale Anordnungen zu erwartende Abstandsdifferenz von 10 pm.¹⁶ Die Abstände P—O_{ax} sind gegenüber Einfachbindungen, für die 176 pm¹⁷ angenommen werden, merklich verkürzt.

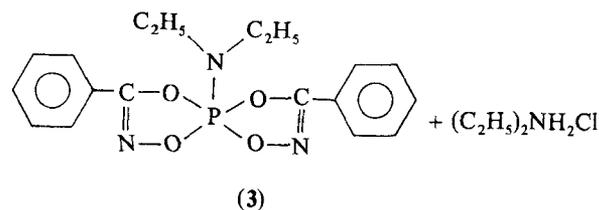
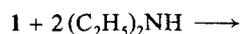
Die fünfgliedrigen Spiroringe sind nahezu planar. Die maximale Abweichung von einer durch die fünf Atome gelegten besten Ebene beträgt 8 pm. Sie sind gegeneinander um 30,3° (Molekül 1) bzw. 34,7° (Molekül 2) verdreht. Der Kohlenstoff des Fünfrings ist planar koordiniert. Die Phenylringe sind gegen die Fünfringe etwas verdreht (im Mittel 8°).

B REAKTIONEN

1 Mit Diäthylamin

Versetzt man eine ätherische Lösung von Bis(benzhydroxamato)-phosphor(V)-chlorid (1) bei 0°C tropfenweise mit einer ätherischen Lösung der zweifach molaren Menge Diäthylamin, so fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus, der neben Diäthylammoniumchlorid Bis(benzhydroxamato)-diäthylamino-phosphoran(V) (3) enthält. Nebenprodukte sind ausweislich des ³¹P-nmr-Spektrums u.a. [(C₂H₅NO₂)₃P]H⁺ und [(C₂H₅NO₂)₃P]⁻.¹

Aus dem festen Reaktionsprodukt kann 3 durch Extraktion mit *n*-Hexan im Soxhlet in Form nadelförmiger farbloser Kristalle, die bei 139–143°C schmelzen, isoliert werden.

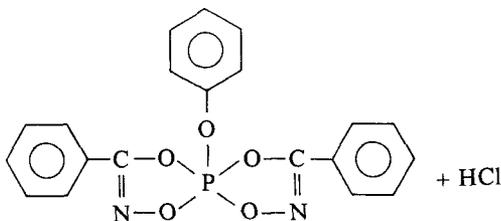


Das ³¹P-nmr-Spektrum einer Lösung von 3 in Chloroform zeigt ein Quintett mit einer Verschiebung von $\delta = -16,9$ ppm. Die Kopplungskonstante ³J(PNCH) wurde zu 16,5 Hz bestimmt. Im ¹H-nmr-Spektrum einer Lösung von 3 in CDCl₃ erscheinen 3 Signalgruppen, die den Phenyl-, Methyl- und Methylenresten zugeordnet werden können. Die Signale der Phenylprotonen liegen im Bereich von $\delta = 7,36$ –7,99 ppm, die Methylenprotonen erscheinen als Triplet bei $\delta = 1,13$ ppm,

die Methylenprotonen als Multipllett im Bereich von $\delta = 2,75\text{--}3,50$ ppm.

2 Mit Phenol

Zum Austausch des Chloratoms in Bis(benzhydroxamato)-phosphorchlorid (**1**) gegen einen Phenoxyrest wird eine Schmelze von Phenol bei 60°C portionsweise mit **1** versetzt. Es setzt sofort HCl-Entwicklung ein. Im ^{31}P -nmr-Spektrum einer Lösung des Reaktionsgemisches in Benzol treten zwei Resonanzsignale mit Verschiebungen von $\delta = -13,4$ ppm und $\delta = -25,3$ ppm im Intensitätsverhältnis 1:10 auf. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich nach Entfernung des überschüssigen Phenols Bis(benzhydroxamato)-phenoxy-phosphoran(V) (**4**) in Form farbloser Kristalle isolieren. Auch unter Luftausschluß zersetzt sich die Verbindung bei längerem Stehen unter Violettfärbung. Eine benzolische Lösung von **4** zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -25,3$ ppm. **4** ist in Benzol gut, in Diäthyläther wenig, in CCl_4 oder *n*-Hexan unlöslich.



Die Herkunft der Resonanzlinie bei $\delta = -13,4$ ppm ist bislang nicht bekannt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer Jeol JNM-60HL und HFX-90 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Bis(benzhydroxamato)-diäthylamino-phosphoran (**3**)

Eine Lösung von 3,4 g (10,1 mmol) **1** in 200 ml abs. Diäthyläther wird bei 0°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,48 g (20,2 mmol) abs. Diäthylamin in 30 ml abs. Diäthyläther versetzt. Das Reaktionsgemisch wird

einige Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, danach auf einer Glasfritte gesammelt und getrocknet. **3** wird im Soxhlet mit *n*-Hexan extrahiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol. Die farblosen Kristalle schmelzen bei $139\text{--}143^\circ\text{C}$. Ausbeute: 1,9 g, d.s. 50,4% d. Th.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (373,35)
Ber. C 57,91 H 5,40 N 11,25 P 8,30%
Gef. C 57,82 H 5,32 N 11,22 P 8,56%

Bis(benzhydroxamato)-phenoxy-phosphoran (**4**)

Zu einer auf 60°C vorgeheizten Schmelze von 20 g Phenol werden innerhalb von 20–30 min 2,44 g (7,25 mmol) **1** portionsweise zugesetzt. Wenn **1** vollständig zugesetzt ist, wird noch 15 min gerührt und danach der größte Teil des Phenols durch Destillation im Vakuum (10^{-2} Torr) entfernt. Der Rückstand wird mit 30 ml abs. Diäthyläther versetzt, und die ätherische Lösung über eine Glasfritte vom Festkörper abgetrennt und verworfen. Der Festkörper wird im Soxhlet mit 20 ml abs. Diäthyläther extrahiert. Aus der Lösung scheidet sich **4** in Form farbloser Kristalle ab. Die Ausbeute beträgt 1,8 g, d.s. 63,0% d. Th.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{POC}_6\text{H}_5$ (394,32)
Ber. C 60,92 H 3,83 N 7,10 P 7,86%
Gef. C 60,71 H 3,94 N 7,07 P 7,4%

Der eine von uns (M.V.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

LITERATUR

1. E. Fluck und M. Vargas, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 53 (1977).
2. International Tables for X-Ray Crystallography (Birmingham, England, 1969).
3. J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-Ray System of Crystallographic Programs* (University of Maryland, Maryland, USA, 1976).
4. D. Cromer und J. B. Mann, *Acta Cryst.* **A24**, 321 (1968).
5. R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
6. C. K. Johnson, *ORTEP Report ORNL-3794* (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965).
7. R. Hoffman, J. M. Howell und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3047 (1972).
8. D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **12**, 1942 (1973).
9. H. Wunderlich, *Acta Cryst.* **B30**, 939 (1974).
10. H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber, *Z. Naturforsch.* **29b**, 32 (1974).
11. H. Wunderlich und D. Mootz, *Acta Cryst.* **B30**, 935 (1974).
12. K. W. Hansen und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **4**, 1775 (1965).
13. L. S. Bartell und K. W. Hansen, *Inorg. Chem.* **4**, 1777 (1965).
14. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2206.
15. R. E. Rundle, *Record Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.)* **23**, 195 (1962).
16. R. D. Spratley, W. C. Hamilton und J. Ladell, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2272 (1967).
17. D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.