

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 116 [1]

Kernresonanzspektren und Kristallstruktur von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 116 [1]

NMR Spectra and Crystal Structure of Tri-*tert*-butylcyclotriphosphane

Josef Hahn und Marianne Baudler*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Z. Naturforsch. **37b**, 797–805 (1982); eingegangen am 1. März 1982

Tri-*tert*-butylcyclotriphosphane, Three-Membered Ring Compounds, NMR Spectra, Crystal Structure

A complete analysis of the ^{31}P , ^{13}C and ^1H NMR spectra of tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphane (**1**) was carried out and the resulting NMR parameters were correlated with the X-ray data of the molecule. It was found, that increasing P–P–C-bond angles correspond to a downfield shift and an increase of the absolute values of the negative $^1J(\text{PP})$ and $^1J(\text{PC})$ coupling constants. Generally, the chemical shifts of cyclotriphosphanes as well as of larger cyclic phosphanes depend on the endo- and exocyclic bond angles, the dihedral angle between the electron lone pairs of adjacent P-atoms, and the β -effect. On the basis of the X-ray and chemical shift data of **1**, the bond angles of other cyclotriphosphanes can be deduced from their $\delta(^{31}\text{P})$ values.

1 crystallizes triclinically in the space group $\bar{P}1$ with $Z = 4$ formula units. The X-ray analysis confirms the NMR-spectroscopically determined three-membered ring structure with the *tert*-butyl substituents on either side of the ring plane. Due to steric hindrance between the two *tert*-butyl groups in *cis* position, the corresponding P–P–C-bond angles show the largest values so far observed for organylcyclophosphanes.

Triorganyl-cyclotriphosphane ($\text{PR})_3$ sind in den letzten Jahren auf verschiedenen synthetischen Wegen allgemein zugänglich geworden [2–6]. Sie können in Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphor-Dreiring eine bemerkenswerte kinetische Stabilität aufweisen und sind daher zum Teil in reiner Form isolierbar [3–5]. Diesen präparativen Erfolgen der Synthese einer Reihe von einheitlich- und gemischt-substituierten Cyclotriphosphanen waren 1965 der massenspektrometrische Existenznachweis der reaktiven Stammverbindung P_3H_3 [7] und 1970 die Darstellung des perfluorierten Organylderivates $(\text{PC}_2\text{F}_5)_3$ [8] vorausgegangen.

Zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung der Triorganyl-cyclotriphosphane wurde vor allem die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Cyclotriphosphane sind allgemein durch $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte bei wesentlich höherem Feld als offenkettige Triphos-

phane oder Cyclophosphane anderer Ringgrößen charakterisiert [2–6, 9, 10]. Außerdem ist dem beobachteten Spinsystem unmittelbar die räumliche Anordnung der Organylsubstituenten zu entnehmen [2–6]. Es erschien jedoch wünschenswert, weitergehende Einblicke in die Geometrie derartiger P_3 -Ringsysteme durch eine vollständige Spektrenanalyse und eine Röntgen-Strukturuntersuchung zu gewinnen. Zudem eröffnet sich dadurch die Möglichkeit, röntgenographische Strukturdaten mit NMR-Parametern zu korrelieren, um damit bei analogen Verbindungen allein aus den Kernresonanzspektren zu halbquantitativen Aussagen über die Molekülgeometrie zu gelangen. Im folgenden wird daher über die Kernresonanzspektren und die Röntgen-Strukturanalyse [11] von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan, $(t\text{-BuP})_3$ (**1**), berichtet, das präparativ leicht in reiner, kristalliner Form erhältlich ist [3].

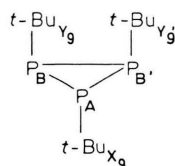
Kernresonanzspektren von $(t\text{-BuP})_3$ (**1**)

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(t\text{-BuP})_3$ (**1**) besteht aus einem AB_2 -System mit den in Tab. II

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

angegebenen Parametern, das bereits im Zusammenhang mit der Synthese und spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung beschrieben wurde [3]. Zur Korrelation der NMR-Parameter mit den Röntgenstrukturdaten ist jedoch eine Analyse des gesamten Spinsystems von **1** einschließlich der ^{13}C - und ^1H -Kerne erforderlich, da beispielsweise die Kopplung zwischen den P-Atomen mit *cis*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten [$^1J(\text{PP})_{\text{cis}}$], die von der röntgenographisch beobachteten P–P–C-Bindungswinkelaufweitung stark beeinflusst werden sollte, nur aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu ermitteln ist.

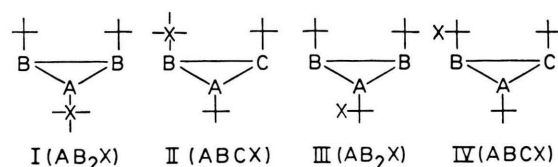
Die magnetische Äquivalenz der beiden P-Atome mit *cis*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten ist im unentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{ABB}'\text{X}_9\text{Y}_9\text{Y}_9'$ -System) aufgehoben, so daß die Kopplung zwischen



P_B und P_B' anhand sehr intensitätsschwacher Signale grundsätzlich aus dem ^{31}P - oder dem ^1H -Spektrum entnommen werden kann. Aufgrund des besseren Signal/Rauschverhältnisses ist jedoch nur das ^1H -NMR-Spektrum von praktischer Bedeutung. Dort finden sich die gesuchten Signale (PFT-Spektrum, 5-proz. Lösung in C_6D_6 , 1000 Scans, 298 K) bei $-285,9$ und $-258,4$ bzw. $+256,6$ und $+286,6$ Hz relativ zum Zentrum des Hauptsignals der *tert*-Butylprotonen, woraus für die *cis*-Kopplung $^1J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{B}')$ der Wert -272 ± 1 Hz resultiert. Der Spektrenberechnung mit Hilfe des Programms LAME [12] liegt die Annahme zugrunde, daß die Signale des $\text{Y}_9\text{Y}_9'$ -Teils mit den entsprechenden Linienlagen eines $\text{ABB}'\text{XYY}'$ -Systems übereinstimmen. Diese Näherung ist aufgrund der vernachlässigbar geringen Kopplung zwischen den Protonen X und Y bzw. Y und Y' und der Beziehung $^1J(\text{PP}) \gg ^3J(\text{PH}) > ^4J(\text{PH})$ berechtigt. Weitere Parameter des ^1H -NMR-Spektrums sind in Tab. I zusammengefaßt.

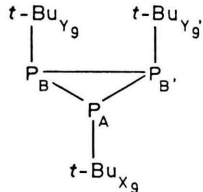
Von den Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan-Molekülen, die der natürlichen Isotopenverteilung zufolge einen ^{13}C -Kern (in den Formelbildern I–IV durch X gekennzeichnet) enthalten, existieren in Abhängigkeit von dessen Position vier NMR-spektroskopisch

unterscheidbare Isomere, denen bei ^1H -Entkopplung vier Spinsysteme vom AB_2X - bzw. ABCX -Typ



entsprechen. Aus den experimentellen Linienlagen der AB_2X -Systeme im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1) und ^{31}P -NMR-Spektrum (^{13}C -Satelliten) können unmittelbar die in Tab. II angegebenen Parameter ermittelt werden, wobei sich die Vorzeichen der Kopplungskonstanten unter der Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen [13] durch heteronukleare Spin-Tickling-Experimente ergeben (Aufnahme des ^{13}C -Spektrums bei Zentrierung der Störfrequenz auf ein ^{13}C -Satellitensignal im ^{31}P -Spektrum).

Tab. I. ^1H -NMR-Parameter^a von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan (**1**) in C_6D_6 (5-proz.) bei 298 K.

						
δ_X	δ_Y δ_Y'	$^1J_{\text{BB}'}$	$^3J_{\text{AX}}$	N_{BY}^b	$^4J_{\text{BX}}$ $^4J_{\text{B}'\text{X}}$	$^4J_{\text{AY}}$ $^4J_{\text{AY}'}$
1,03	1,27	–272	13,29	13,37	1,04	1,21

^a Chemische Verschiebungen in ppm rel. zu TMS, maximale Standardabweichung $\pm 0,01$ ppm; Kopplungskonstanten in Hz, maximale Standardabweichung $\pm 0,05$ Hz, bei $^1J_{\text{BB}'}$ ± 1 Hz;

^b $N_{\text{BY}} = \sum ^3J_{\text{BY}} + ^4J_{\text{B}'\text{Y}} = \sum ^3J_{\text{B}'\text{Y}} + ^4J_{\text{BY}'}$.

Im Gegensatz zu den AB_2X -Systemen sind aus den ABCX -Systemen der Isomere II und IV zunächst nicht alle Parameter eindeutig bestimmbar, da sich der Spektrenhabitus aufgrund des geringen Isotopenshifts $\delta_\text{B} - \delta_\text{C}$ (siehe weiter unten) und der Beziehung $J(\text{BC}) \gg J(\text{BX}) \simeq J(\text{CX})$ zu sehr vereinfacht. Gibt man jedoch die aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelte Kopplungskonstante $J(\text{PP})_{\text{cis}} = J(\text{BC}) = -272$ Hz bei der Spektrensimulation als konstanten Wert vor, so können alle übrigen Para-

meter iterativ berechnet werden (siehe Tab. II). Eine gewisse Einschränkung besteht nur für $J(\text{BX})$ und $J(\text{CX})$: Trotz der geringen Standardabweichungen dieser Parameter von 0,3 Hz bei Isomer II und 1,6 Hz bei Isomer IV lassen die jeweiligen Korrelationskoeffizienten von $-0,993$ bzw. $-0,999$ erkennen, daß die Summe der beiden Kopplungen wesentlich genauer definiert ist als ihre Differenz. Spektrenberechnungen unter Variation der Einzelwerte ($J(\text{BX}) + J(\text{CX}) = \text{const.}$) ergeben bei II einen maximalen Fehler von 3 Hz, während bei IV

Abweichungen in der Größenordnung der Kopplungskonstanten selbst auftreten, so daß dort lediglich deren Summe sicher bestimmbar ist.

Aus dem Vergleich der ^{31}P -chemischen Verschiebungen des reinen ^{12}C -Isomers mit den entsprechenden Werten der Isomere I–IV ergeben sich die in Tab. III aufgeführten Isotopenverschiebungen. Obwohl der Isotopeneffekt zum Teil von gleicher Größenordnung wie die zugehörige Standardabweichung ist, belegt das stets negative Vorzeichen die Konsistenz der Ergebnisse, so daß der Austausch

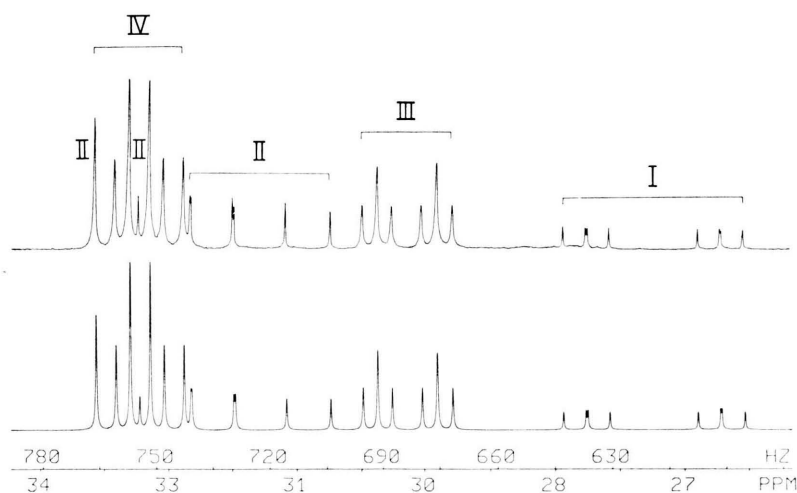


Abb. 1. Beobachtetes (oben) und berechnetes (unten) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan (1) in C_6D_6 (50-proz.) bei 303 K (22,631 MHz). Die Ziffern kennzeichnen die Teilspektren der Isomere I–IV (siehe Text).

Tab. II. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Parameter^{a, b} von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan (1) in C_6D_6 (50-proz.) bei 303 K.

^{12}C - Isomer					
δ_A	— 109,45	— 109,47	— 109,46	— 109,45	— 109,45
δ_B	— 71,25	— 71,25 ^c	— 71,27	— 71,25	— 71,26
δ_C			— 71,27		— 71,26
δ_X		+ 27,35	+ 32,48	+ 30,20	+ 33,33
$^1J_{AB}$	— 201,29	— 201,26	— 201,24	— 201,23	— 201,24
$^1J_{AC}$			— 201,24		— 201,24
$^1J_{BC}$			— 272 ^d		— 272 ^d
J_{AX}		— 35,69	+ 11,85	+ 16,10	+ 5,23
J_{BX}		+ 6,26	— 58,58 ^e	+ 3,89	+ 16,30 ^f
J_{CX}			+ 7,91 ^e		+ 1,65 ^f

^a Chemische Verschiebungen in ppm rel. zu 85-proz. H_3PO_4 bzw. TMS (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung), Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen [13]);

^b maximale Standardabweichung der δ - und J -Werte, sofern nicht anders gekennzeichnet, 0,01 ppm bzw. 0,1 Hz; ^c Wert vom ^{12}C -Isomer übernommen, da die entsprechenden Satellitensignale vom Hauptsignal verdeckt werden; ^d Wert aus ^1H -Spektrum vorgegeben; ^e Standardabweichung 0,3 Hz; ^f Standardabweichung 1,6 Hz.

Tab. III. ^{13}C -Isotopenverschiebung der ^{31}P -Resonanz $\nu_0\Delta = \nu(^{13}\text{C}\text{-Isomer}) - \nu(^{12}\text{C}\text{-Isomer})$ in Hz bei einer Spektralfrequenz von 36,434 MHz.

Isomer	I	II	III	IV
$\nu_0\Delta(\text{P}_\text{A})$	$-0,71 \pm 0,03$	$-0,29 \pm 0,03$	$-0,18 \pm 0,03$	$-0,10 \pm 0,03$
$\nu_0\Delta(\text{P}_\text{B})$	—	$-0,56 \pm 0,1$	$-0,09 \pm 0,03$	$-0,18 \pm 0,2$
$\nu_0\Delta(\text{P}_\text{C})$	—	$-0,54 \pm 0,1$	—	$-0,20 \pm 0,2$

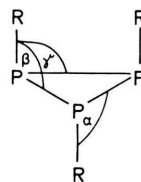
von ^{12}C gegen ^{13}C eindeutig mit einer Hochfeldverschiebung verbunden ist. Da der Unterschied des Isotopeneffektes auf P_B und P_C in den Isomeren II und IV vernachlässigt werden kann, weisen δ_B und δ_C praktisch gleiche Werte auf (siehe Tab. II).

Diskussion der Ergebnisse

a) Chemische Verschiebungen

Die Resonanz der ^{31}P -Kerne ist im Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan (**1**) im Vergleich zu anderen Organyl-cyclotriphosphanen [6] deutlich zu tiefem Feld verschoben. Dies gilt insbesondere für die *cis*-substituierten P-Atome, die aufgrund der früher festgestellten Diederwinkelabhängigkeit von $\delta(^{31}\text{P})$ [14] im Gegensatz zu ihrer Tieffeldlage im Spektrum von **1** bei höherem Feld als die *trans*-substituierten P-Atome auftreten sollten. Eine Hochfeldverschiebung von P-Atomen bei *cis*-Anordnung der Substituenten bzw. freien Elektronenpaare wurde erstmals an den Konfigurationsisomeren von 1.2.3.4-Tetramethyl-1.2.3.4-tetraphospha-cyclopentan, $(\text{PMe})_4\text{CH}_2$ [14], nachgewiesen; sie läßt sich jedoch ebenso bei den Triorganyl-cyclotriphosphanen $(\text{RP})_3$ mit $\text{R} = \text{Et}$, *c*-Hex und *i*-Pr [6] beobachten. Da bei gleichen Substituenten die ^{31}P -chemische Verschiebung darüber hinaus nur durch Hybridisierungsänderungen beeinflusst werden kann, muß die Umkehr der erwarteten Resonanzlagen von *Pcis* und *Ptrans* in **1** auf die röntgenographisch festgestellte P-P-C-Bindungswinkelaufweitung an den *cis*-substituierten P-Atomen (siehe Tab. V) zurückgeführt werden. Demzufolge ist eine Korrelation zwischen den $\delta(^{31}\text{P})$ -Werten und den P-P-C-Bindungswinkeln von **1** möglich, sofern die Hochfeldverschiebung der *cis*-substituierten P-Atome gegenüber dem *trans*-substituierten P-Atom ($\delta_\text{cis} - \delta_\text{trans}$) für ein Cyclotriphosphan ohne Bindungswinkelaufweitung bekannt ist. Ein entsprechender Näherungswert für $\delta_\text{cis} - \delta_\text{trans}$ von $-13,7$ ergibt sich aus den NMR-Parametern des kürzlich aufgefundenen Trimethyl-

cyclotriphosphan, $(\text{MeP})_3$ [16], in dem die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Organylgruppen nur gering sein dürften. Aus der um den angegebenen Betrag korrigierten Verschiebungsdifferenz $\delta_\text{B} - \delta_\text{A}$ von **1** und der festgestellten P-P-C-Bindungswinkelaufweitung $\gamma - \alpha = 17,5^\circ$ (Durchschnittswert aus Tab. V) kann wegen $\beta \simeq \alpha$ und der gleichen endocyclischen Bindungswinkel von 60° (siehe Tab. V) die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom exocyclischen P-P-C-Bindungswinkel zu 3,0 ppm/grad berechnet werden. Dieser Wert steht



in guter Übereinstimmung mit der Tieffeldverschiebung von $\simeq 3,5$ ppm/grad, die sich bei Änderung der Ringgröße mit zunehmendem *endocyclischen* Bindungswinkel ergibt [9]. Gleichzeitig wird jedoch deutlich, daß die Ringgröße als alleiniges Kriterium für den $\delta(^{31}\text{P})$ -Erwartungswert von Cyclotriphosphanen [9] nicht ausreicht, sondern zusätzlich die Sperrigkeit der Substituenten, die den *exocyclischen* Bindungswinkel beeinflussen, zu berücksichtigen ist.

Aufgrund der angegebenen Relation können andererseits aus den chemischen Verschiebungen von Cyclotriphosphanen die zugehörigen *exocyclischen* Bindungswinkel abgeschätzt werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die chemischen Verschiebungen von P-Atomen mit unterschiedlichen Organylsubstituenten vom Typ $-\text{CH}_{3-n}\text{R}_n$ zusätzlich durch den β -Effekt [17] beeinflusst werden. Dieser beträgt in Übereinstimmung mit entsprechenden Werten von Mono- und Diphosphanen [17, 18] bei den *trans*-substituierten P-Atomen in $(\text{RP})_3$ für $\text{R} = \text{Me}$, Et , *i*-Pr etwa 12 ppm (Tieffeldverschiebung). Lediglich die Überhöhung dieses Wertes um 8 ppm beim Übergang vom *i*-Pr- zum

t-Bu-Substituenten ist offensichtlich zusätzlich auf eine Aufweitung des P–P–C-Bindungswinkels α um $\simeq 3^\circ$ zurückzuführen (siehe Formelbild). Ausgehend von dem mittleren Wert $\alpha = 106^\circ$ im $(t\text{-BuP})_3$ (siehe Tab. V) sollten somit in Cyclotriphosphanen mit weniger sperrigen Substituenten die P–P–C-Bindungswinkel α bzw. β etwa 103° betragen. Bei den *cis*-substituierten P-Atomen ergeben sich dann für die P–P–C-Bindungswinkel γ aus den jeweiligen Unterschieden von $\delta(^{31}\text{P}_{cis})$ und $\delta(^{31}\text{P}_{trans})$ folgende Werte: $\gamma(\text{EtP})_3 \simeq 104^\circ$, $\gamma(i\text{-PrP})_3 \simeq 106^\circ$ und $\gamma(c\text{-HexP})_3 \simeq 107^\circ$.

Insgesamt wird demnach in Organylcyclophosphanen $(\text{RP})_n$ die Abhängigkeit der ^{31}P -chemischen Verschiebungen von der Ringgröße n und den Substituenten R bei vergleichbarer Elektronegativität von R durch folgende drei Faktoren verursacht:

1. Endo- und exocyclische Bindungswinkel;
2. Diederwinkel zwischen den Elektronenpaaren benachbarter P-Atome;
3. β -Effekt.

Der stärkste Einfluß geht dabei zweifellos von den Bindungswinkeln aus. Den unterschiedlichen endocyclischen P–P–P-Bindungswinkeln von $\simeq 100^\circ$ im Fünfring [19], $\simeq 95^\circ$ im Sechsring [20], $\simeq 86^\circ$ im Vierring [21, 22] und 60° im Dreiring entsprechen deutlich getrennte Resonanzbereiche mit Schwerpunkten bei $+10$, -20 , -60 bzw. -140 ppm. Die

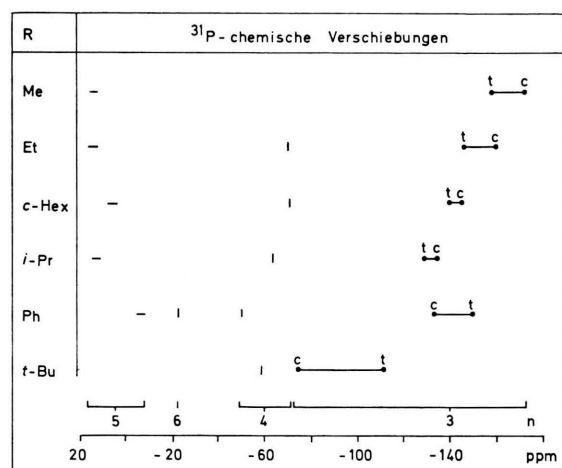


Abb. 2. Abhängigkeit der ^{31}P -chemischen Verschiebung in Organylcyclophosphanen $(\text{RP})_n$ von der Ringgröße n und dem Substituenten R; „c“ und „t“ kennzeichnen $\delta(^{31}\text{P}_{cis})$ bzw. $\delta(^{31}\text{P}_{trans})$ der Cyclotriphosphane. Für die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte siehe die Literatur der einzelnen Verbindungen.

Auswirkung von Änderungen der exocyclischen P–P–C-Bindungswinkel wird durch die $\delta(^{31}\text{P}_{cis})$ -Werte der Cyclotriphosphane verdeutlicht (in Abb. 2 durch „c“ gekennzeichnet), die von -171 ppm im $(\text{MeP})_3$ bis -78 ppm im $(t\text{-BuP})_3$ reichen.

b) Kopplungskonstanten

Die Größe von $^1J(\text{PP})$ wird im wesentlichen durch die Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome [23, 24] und die Hybridisierung am Phosphor [25–27] beeinflusst. Für die Diederwinkelabhängigkeit von $^1J(\text{PP})$ liegen überzeugende experimentelle Befunde an Cyclophosphanen vor [14, 28–30]. Dagegen konnte die Abhängigkeit von der Hybridisierung bisher nur an Diphosphanen [25–27], wo naturgemäß eine zusätzliche Beeinflussung durch Diederwinkeländerungen nicht auszuschließen ist, sowie an Cyclotetraphosphanen [31] – hier jedoch nur über einen sehr kleinen endocyclischen Bindungswinkelbereich – nachgewiesen werden. Die bei Verbindung 1 auftretende Differenz der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})_{cis} - ^1J(\text{PP})_{trans} = -71$ Hz besitzt das aufgrund der Diederwinkelabhängigkeit von $^1J(\text{PP})$ zu erwartende negative Vorzeichen; doch ist der Betrag im Vergleich zu entsprechenden Werten anderer Cyclotriphosphane mit weniger sperrigen Substituenten signifikant größer [6]. Dies kann wegen der fehlenden Drehbarkeit um die PP-Bindungen und der gleichen endocyclischen Bindungswinkel nur durch die Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel an den P-Atomen mit *cis*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten verursacht sein. Eine Verfälschung durch $^2J(\text{PP})$ -Kopplungen ($^1J(\text{PP})$ und $^2J(\text{PP})$ können in Cyclotriphosphanen nicht separiert werden) ist nicht zu erwarten, da sich aus Cyclopentaphosphanen [29, 30] und Cyclotetraphosphanen [5] übereinstimmend das Größenverhältnis $|^2J(\text{PP})| \ll |^1J(\text{PP})|$ ergibt. Der somit resultierende Effekt – negativere Werte für $^1J(\text{PP})$ bei Aufweitung der P–P–C-Bindungswinkel – steht in Einklang mit dem beobachteten Anwachsen des Betrages der negativen $^1J(\text{PP})$ -Kopplung in Diphosphanen bei zunehmender Sperrigkeit der Substituenten [25–27]. Doch ist der betreffende Effekt offensichtlich nicht, wie in der Literatur angegeben [25–27], auf eine Abnahme des s-Anteils der Bindungsorbitale in der P–P-Bindung zurückzuführen. Vielmehr läßt sich die Gesamtheit der experimentellen Befunde nur so interpretieren, daß negativere $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten durch eine

Zunahme des s-Anteils aller Bindungorbitale und damit einen höheren *p*-Charakter des freien Elektronenpaares verursacht werden. Zur Ableitung einer quantitativen Beziehung zwischen $^1J(\text{PP})$ und der Größe der Bindungswinkel am Phosphor fehlen zur Zeit noch Vergleichswerte von anderen Cyclotriphosphanen.

Von den $J(\text{PC})$ -Kopplungen zeigt nur $^1J(\text{PC})$ mit $-35,69$ Hz (*trans*-Stellung der betreffenden *tert*-Butylgruppe) und $-58,58$ Hz (*cis*-Anordnung der *tert*-Butylgruppen) eine signifikante Bindungswinkelabhängigkeit. Da in diesem Fall eine überlagerte Diederwinkelabhängigkeit auszuschließen ist, führt die direkte Korrelation mit den zugehörigen P–P–C-Bindungswinkeln unter Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit zu einem Wert von $-1,3$ Hz/grad. Im Gegensatz zu quantenmechanischen Berechnungen [32], aber in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für $^1J(\text{PP})$ (siehe oben) und $^1J(\text{PH})$ [32], verursacht beim dreibindigen Phosphor eine Bindungswinkelaufweitung – d. h. zunehmender s-Charakter der Bindungorbitale – demnach negativere Werte der $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten. Mit der angegebenen Relation zwischen $^1J(\text{PC})$ und dem P–P–C-Bindungswinkel steht neben der entsprechenden Abhängigkeit von $\delta(^{31}\text{P})$ eine zweite, unabhängige Beziehung zur Abschätzung exocyclischer P–P–C-Bindungswinkel aus NMR-Parametern zur Verfügung.

Die aus Konformationsanalysen an Diphosphanen [25, 26, 33, 34, 18, 35] postulierte Diederwinkelabhängigkeit von $^2J(\text{CPP})$, die sich auch auf die Diederwinkelabhängigkeit anderer $^2J(\text{XP})$ -Kopplungskonstanten [36–41] stützt ($^2J(\text{XP})$ nimmt allgemein mit abnehmendem Diederwinkel zwischen X und dem freien Elektronenpaar am Phosphor zu), kann aus den Ergebnissen an **1** nur bedingt bestätigt werden. Zwar ist in Isomer **II** die entsprechende *trans*-Kopplung um 3,9 Hz kleiner als die *cis*-Kopplung, doch ergibt sich beim Vergleich mit der *cis*-Kopplung von Isomer **I** eine Umkehr der erwarteten Größenverhältnisse. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Größe der $^2J(\text{CPP})$ -Kopplungskonstanten nicht nur vom Diederwinkel, sondern auch von den Bindungswinkeln abhängt.

Röntgen-Strukturanalyse von (*t*-BuP)₃ (**1**)

a) Sammlung der Beugungsdaten und Strukturbestimmung

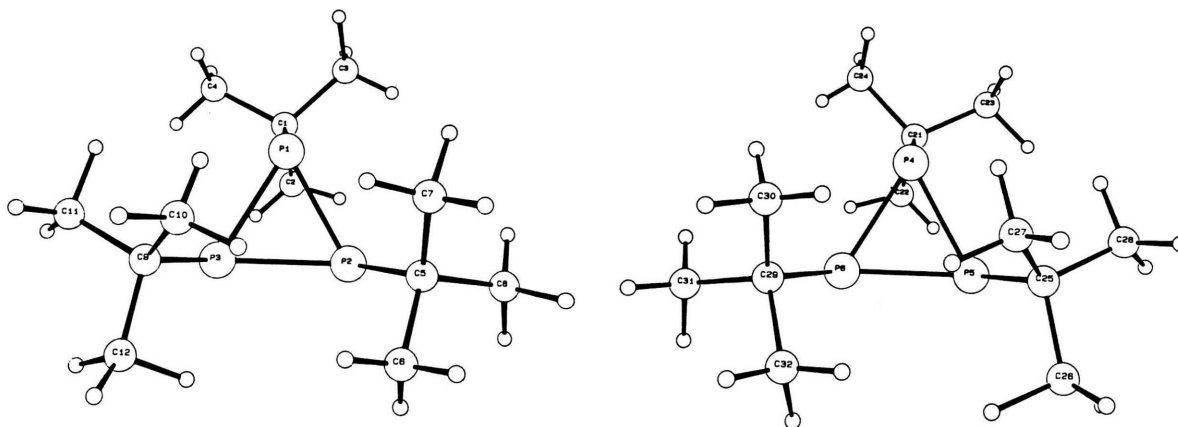
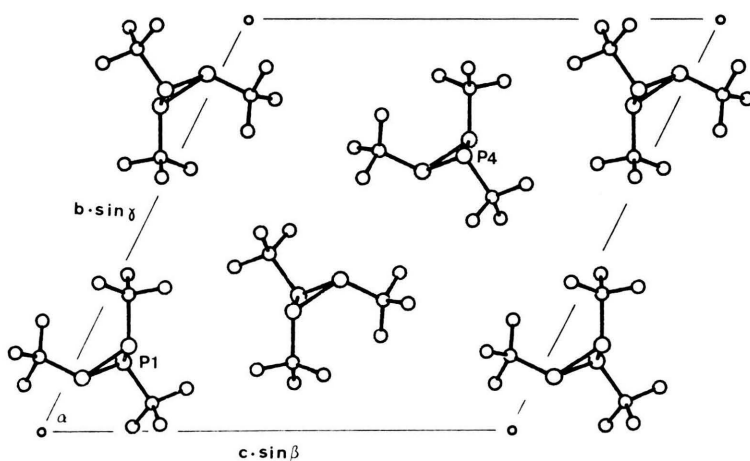
Sämtliche Daten der Titelverbindung **1** wurden auf einem Einkristalldiffraktometer Nonius-CAD4 (Nickel-gefilterte Cu-Strahlung, $\lambda = 1,54079$ Å) ermittelt. Kristalldaten und weitere experimentelle Bedingungen sind in Tab. IV zusammengefaßt. (Zahlen in Klammern sind hier, wie an anderen Stellen, Standardabweichungen und beziehen sich auf die letzte der angegebenen Stellen.)

Tab. IV. Kristallographische Daten von (*t*-BuP)₃ (**1**).

Formel	C ₁₂ H ₂₇ P ₃
Mol.-Gew.	264,27
<i>a</i> =	6,256(1) Å
<i>b</i> =	17,415(1)
<i>c</i> =	17,806(1)
α	62,071(5)
β	79,885(5)
γ	79,664(8)
$d_c(\text{gcm}^{-3})$	1,05
<i>Z</i> =	4
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gesamtzahl Refl.	7022
dav. beobachtet	5834
Parameterzahl	271
<i>R</i> =	0,0834
<i>R_w</i> =	0,1382
<i>V</i> =	1676,76

Für die Bearbeitung der Struktur verwendeten wir nur Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Alle Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert.

Die Struktur lösten wir nach der Schweratommethode sowie unter Verwendung mehrerer sich anschließender Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (full matrix). Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 0,104$ verfeinert. Alle Wasserstoffatome konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Bei der abschließenden Verfeinerung hielten wir die Parameter der Wasserstoffatome fest. Der Übereinstimmungsfaktor betrug danach $R = 0,083$. An Streufaktoren verwendeten wir für alle Rechnungen für die schweren Atome die von Cromer und Waber [42] berechneten, für die Wasserstoffatome kamen die Werte von Stewart *et al.* [43] zur Anwendung. Die gefundene molekulare Konfiguration der Verbindung mit dem angewandten Numerierungsschema ist aus Abb. 3 ersichtlich. Die gefun-

Abb. 3. (*t*-BuP)₃ (1). Struktur der beiden unabhängigen Moleküle mit Bezeichnungsschema.Abb. 4.
Packungsdiagramm von (*t*-BuP)₃ (1).

denen Atomparameter mit ihren Standardabweichungen sind hinterlegt*.

b) Ergebnis und Diskussion.

Die Verbindung (*t*-BuP)₃ (1) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 6,256(1) \text{ \AA}$, $b = 17,415(1) \text{ \AA}$, $c = 17,806(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 62,071(5)^\circ$, $\beta = 79,885(5)^\circ$, $\gamma = 79,664(8)^\circ$ und $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Einige wesentliche Bindungsabstände und -winkel mit ihren Standardabweichungen sind in Tab. V und Tab. VI zusammengefaßt.

Wie aus dem Packungsdiagramm (Abb. 4) sowie aus Tab. IV ersichtlich ist, liegen, bei doppelter Besetzung der Punktlagen in der Raumgruppe $P\bar{1}$, unabhängige enantiomere Paare unabhängiger Moleküle (**A**, **B**) vor. Im Kristallverband unterscheiden sich beide spiegelbildliche Moleküle zudem durch geringfügig unterschiedliche Rotation einiger Methylgruppen. In ihren wesentlichen geometrischen Werten sind beide Moleküle jedoch identisch. So betragen die C-C-Abstände der *tert*-Butylgruppen, wie Tab. V zu entnehmen ist, in **A** im Mittel $1,520(0,01) \text{ \AA}$, in **B** $1,521(0,01) \text{ \AA}$. Als wesentliches Merkmal erscheint die Ungleichheit der P-P-Bin-

* Weitere Angaben zur Strukturanalyse, numerische Daten der Elementarzelle sowie fraktionale Koordinaten der Atomlagen können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer 50173, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

dungen innerhalb der einzelnen P-Ringe. So liegen neben Paaren im Abstand von 2,185–2,188 Å jeweils längere Bindungen mit 2,218 bzw. 2,213 Å vor. Diese verlängerten Bindungen befinden sich jeweils zwischen den P-Atomen mit *cis*-ständigen *tert*-Butylgruppen. Die Äquivalenz sämtlicher P–C-Bindungen (Mittelwert: $1,896 \pm 0,016$) zeigt an, daß diese Bindungsverlängerung um 0,03 Å lediglich durch sterischen Einfluß seitens der *cis*-ständigen Substituenten hervorgerufen wird. In sterisch nicht gehinderten, jedoch an Übergangsmetalle komplexierten η^3 -P₃-Systemen liegt der P–P-Abstand bei 2,14 Å [44], in P₄ und höhergliedrigen Phosphor-Ringsystemen bemerkenswert konstant bei 2,21 Å [19, 21, 45].

Besondere Beachtung verdienen die in Tab. V und Tab. VI zusammengefaßten Bindungswinkel und Torsionswinkel des Systems.

Tab. V. Molekülparameter von (*t*-BuP)₃ (1).

Bindungsabstände in (Å)

Mol 1		Mol 2	
P2–P3	2,213(2)	P5–P6	2,218(2)
P1–P2	2,187(1)	P4–P5	2,188(2)
P1–P3	2,185(2)	P4–P6	2,186(1)
P1–C1	1,874(5)	P4–C21	1,896(5)
P2–C5	1,915(5)	P5–C25	1,882(5)
P3–C9	1,897(5)	P6–C29	1,911(5)
C1–C2	1,521(7)	C21–C22	1,520(7)
C1–C3	1,548(8)	C21–C23	1,523(8)
C1–C4	1,526(8)	C21–C24	1,535(8)
C5–C6	1,520(8)	C25–C26	1,519(10)
C5–C7	1,511(7)	C25–C27	1,515(9)
C5–C8	1,537(9)	C25–C28	1,504(10)
C9–C10	1,501(9)	C29–C30	1,511(7)
C9–C11	1,519(10)	C29–C31	1,525(9)
C9–C12	1,501(10)	C29–C32	1,541(8)
AVE.	$1,520 \pm 0,015$	AVE.	$1,521 \pm 0,01$

Bindungswinkel in (°)

Mol 1		Mol 2	
P3–P1–P2	60,8(1)	P6–P4–P5	60,9(1)
P1–P2–P3	59,6(1)	P4–P5–P6	59,5(1)
P2–P3–P1	59,6(1)	P5–P6–P4	59,6(1)
P1–P2–C5	108,68	P4–P5–C25	105,9
P1–P3–C9	105,26	P4–P6–C29	108,5
P2–P3–C9	122,95	P5–P6–C29	123,7
P2–P1–C1	106,9	P5–P4–C21	105,9
P3–P1–C1	105,23	P6–P4–C21	105,0
P3–P2–C5	123,21	P6–P5–C25	123,4

Wie weiter oben bereits diskutiert, sind die Bindungswinkel der *cis*-isomeren Gruppierungen um

durchschnittlich 17° bei nur geringer Torsion der Anordnung C(5)P(2)P(3)C(9) bzw. C(25)P(5)P(6)C(29) aufgeweitet. Mit P–P–C-Winkeln von 123° stellen sie die bisher größten bekannten Werte in Organyl-cyclophosphanen dar. Die besten Ebenen durch die *cis*-isomeren Atomanordnungen C–P–P–C stehen in einem Winkel von 88,7° zu den Ebenen der Dreiringe.

Tab. VI. Torsionswinkel von (*t*-BuP)₃ (1).

Mol 1		Mol 2	
C1–P1–P3–C9	—139,3	C21–P4–P6–C29	—142,9
C1–P1–P2–C5	143,5	C21–P4–P5–C25	139,33
C5–P2–P3–C9	4,34	C25–P5–P6–C29	—3,47

Im Kristallverband zeigen die Moleküle keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände. Nicht unerwartet ergab eine Differenz-Fourier-Synthese nach Abschluß der Verfeinerung Rotationsfehlordnungen sämtlicher Methylgruppen, so daß auf eine weitere Verfeinerung der entsprechenden Atomparameter verzichtet wurde.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Frisch dargestelltes Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan (1) [3] wurde zur Entfernung letzter Reste (*t*-BuP)₄ zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Nach mehrstündigem Trocknen der nadelförmig anfallenden Kristalle im Ölpumpenvakuum wurde zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren eine 5-proz. Lösung und zur Aufnahme der ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren eine 50-proz. Lösung in C₆D₆ in 5 mm bzw. 10 mm Probenröhrchen abgeschmolzen. Das Solvens diente als Locksubstanz sowie als indirekter Standard. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei den ¹H- und ¹³C-Spektren auf TMS ($\nu_0(^1\text{H}) = 90,003$ MHz, $\nu_0(^{13}\text{C}) = 22,631$ MHz) und bei den ³¹P-Spektren auf 85-proz. H₃PO₄ ($\nu_0(^{31}\text{P}) = 36,434$ MHz) als Standard (*negatives* Vorzeichen für *Hochfeldverschiebung*). Die Messung der Spektren erfolgte mit einem Multikern-Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG nach der PFT-Methode. Wegen der Temperaturabhängigkeit der ³¹P-Resonanzlagen wurde zur Durchführung der Spin-Tickling-Experimente eine konstante Meßtemperatur von 303 K eingehalten.

Zur Röntgenstrukturanalyse konnten weder die aus *n*-Pentan noch die aus anderen Solventien (Ether/Pentan, Toluol, Acetonitril) erhaltenen Kristalle verwendet werden, da sie stets verzwillingt anfielen. Geeignete Kristalle wurden schließlich durch Sublimation mit geringem Temperaturgefälle

(23 °C Badtemperatur gegen 16 °C am Kühlfinger) im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] 115. Mitt.: M. Baudler und Th. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 67 (1977); M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 146 (1976); M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.* **31b**, 558 (1976).
- [3] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1305 (1976); M. Baudler und Ch. Gruner, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1311 (1976).
- [4] M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1244 (1977).
- [5] M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 48 (1979).
- [6] M. Baudler, *J. Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980).
- [7] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und H. Strabel, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965); M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966).
- [8] A. H. Cowley, T. A. Furtch und D. S. Dierdorf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 523.
- [9] L. R. Smith und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3852 (1976).
- [10] J. Hahn, B. Kloth, A. Marx und M. Baudler, Vortrag auf dem 2nd International Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen 1978.
- [11] Die Untersuchung wurde bereits im Jahre 1977 durchgeführt.
- [12] C. W. Haigh in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (E. F. Mooney), Bd. **4**, S. 311, Academic Press, London–New York 1971.
- [13] E. G. Finer und R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1971).
- [14] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 21 (1977).
- [15] J. H. Letcher und J. R. Van Wazer, in M. Grayson und E. J. Griffith (Herausg.): *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. **5**, S. 75, Interscience Publishers, New York 1967.
- [16] M. Baudler, J. Hahn und E. Clef, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [17] S. O. Grim, W. McFarlane und E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967).
- [18] R. K. Harris, E. M. Norval und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 826.
- [19] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, Suppl. II, 6147.
- [20] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4789.
- [21] J. W. Bart, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 762 (1969).
- [22] W. Weigand, A. W. Cordes und P. N. Swepston, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 1631 (1981).
- [23] A. H. Cowley und W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969).
- [24] J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire und J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 521 (1976).
- [25] H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 582.
- [26] S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2144.
- [27] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und J. A. Nash, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 240.
- [28] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- [29] J. P. Albrand und J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 644.
- [30] J. P. Albrand und J. B. Robert, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **287**, 89 (1978).
- [31] J. P. Albrand, A. Cogne und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2600 (1978).
- [32] T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.* **8**, 489 (1976).
- [33] S. A. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker und M. Fild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 426.
- [34] R. K. Harris, E. M. McVicker und M. Fild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 886.
- [35] A. M. Ali, G. Bocelli, R. K. Harris und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 638.
- [36] G. A. Gray, S. E. Cremer und K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976).
- [37] S. Sørensen und H. J. Jakobsen, *Org. Magn. Reson.* **9**, 101 (1977).
- [38] L. D. Quin, M. J. Gallagher, G. T. Cunkle und D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3136 (1980).
- [39] M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [40] M. P. Simonnin, R. M. Lequan und F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204.
- [41] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1469.
- [42] D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- [43] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [44] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **19**, 301 (1980).
- [45] J. J. Daly, *Stereochemical Aspects of Organophosphorus Compounds*, in *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, S. 165.