1,3,5-Triphosphorinane. Synthese und Struktur der Isomeren des 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinans

1,3,5-Triphosphorinanes. Synthesis and Structure of the Isomers of 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinane

Manfred Fild, Peter G. Jones, Michael Lorms und Stefan Jäger

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-38023 Braunschweig, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Fild. Fax: +49 (0)531-391-5387. E-mail: m.fild@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **61b,** 577 – 582 (2006); eingegangen am 13. Februar 2006

The reaction of lithiated $Ph(H)PCH_2P(H)Ph$ with $(ClCH_2)_2PPh$ yields 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinane (**1**) as a mixture of two isomers. The isomers have been separated by column chromatography and characterized by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction as the *eq-eq-eq* (**1a**) and *eq-eq-ax*-isomers (**1b**). (**1a**) crystallizes with $a = 1326.9(3)$ pm and $c = 933.4(3)$ pm in the rhombohedral space group $R3$ and displays 3-fold symmetry, showing an *eq-eq-eq* conformation. (**1b**) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 984.09(12)$ pm, $b = 1757.5(2)$ pm, $c = 1083.13(12)$ pm, $\beta = 93.329(2)^\circ$ and displays an *ax-eq-eq* conformation.

Key words: Triphosphorinanes, Synthesis, Crystal Structures

Ergebnisse und Diskussion

Phosphorhaltige sechsgliedrige Ringe sind in der letzten Zeit Ziel verschiedener Untersuchungen [1 – 5]. Von den drei Konstitutionsisomerien des Triphosphorinan-Ringsystems, dem 1,2,3-, 1,2,4- und dem 1,3,5-Triphosphorinan, ist bisher nur das letztgenannte Ringsystem mit Phosphoratomen der Koordinationszahl vier bekannt (Abb. 1).

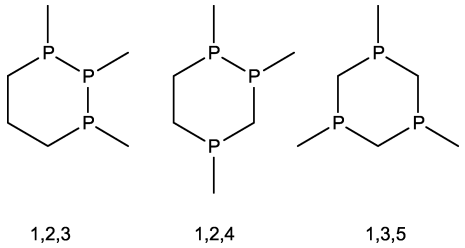
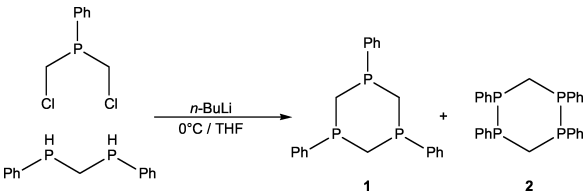


Abb. 1. Konstitutionsisomere der Triphosphorinane.

So wurde kürzlich gezeigt, dass ein Triphosphorinanium-Kation aus der Reaktion von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1,3,5-triphosphinin, einem ungesättigten System, mit HBF_4 zugänglich ist [6]. Dieses cyclische Phosphoniumsalz mit drei positiv geladenen Phosphoratomen im Ring ist vergleichbar mit einem von Karsch [3] synthetisierten 1-Methyl-3,3-dimethyl-5,5-dimethyl-1,3,5-triphosphorinanium-dichlorid, das zwei Phosphonium- und ein Phosphan-Zentrum enthält (Abb. 3). Allerdings konnte dieses Salz nicht weiter quaternisiert werden, vielmehr traten Ringöffnungsreaktionen auf.

Für das ungesättigte 1,3,5-Triphosphinin konnten Fluck *et al.* [7] zeigen, dass die Protonierung auch mit HCl in wässriger Lösung gelingt, ohne dass der Ring gespalten wird. Bei längerem Erhitzen der sauren Lösung führt die Abspaltung der Aminogruppen von den Phosphoratomen zu einem weiteren Derivat mit vierkoordinierten Phosphoratomen, der Cyclotrimethylentriphosphinsäure bzw. deren Natriumsalz.



Schema 1. Synthese des Triphosphorinans **1**.

Unsere Untersuchungen über 1,3-Diphosphorinane mit Heteroatomen in der 5-Position [8] führten zwangsläufig zum Aufbau des Triphosphorinans mit dreikoordinierten Phosphoratomen. Zur Darstellung des gesättigten 1,3,5-Triphosphorinan-Ringes mit λ^3-Phosphoratomen besteht die Möglichkeit der Trimerisierung eines Phosphaalkens. Burg [9, 10] postulierte

0932–0776 / 06 / 0500–0577 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

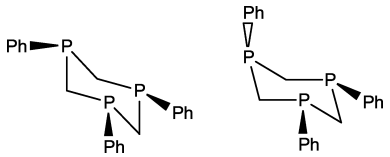


Abb. 2. Konfigurationsisomere von **1**.

dies für $CF_3P{=}CF_2$, während die Hauptreaktion – eine Dimerisierung – 1,2- bzw. 1,3-Diphosphetane liefert [11]. Wir haben ebenfalls ausschließlich die Dimerisierung von $RP{=}CF_2$ zu 1,3-Diphosphetanen beobachtet [12].

Eine Cyclisierung wäre im einfachsten Fall, ausgehend von dem bekannten und leicht zugänglichen acyclischen Triphosphan, $Ph_2PCH_2P(Ph)CH_2PPh_2$, nachfolgender Lithiierung unter Abspaltung von jeweils einer endständigen Phenylgruppe und anschließendem Ringschluss mit CH_2Cl_2 denkbar. Die Reaktion verläuft dagegen unter mehrfacher Spaltung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen, was sich im Auftreten der Bruchstücke Ph_2PH, Ph(Me)PH und $PhPH_2$ (nach hydrolytischer Aufarbeitung) dokumentiert [2, 13].

Wird hingegen eine äquimolare Mischung von Methylenbis(phenylphosphan) [14] und Bis(chlormethyl)phenylphosphan [15] bei 0 °C mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt, tritt sofort eine Reaktion ein, die nach etwa 2 h beendet ist. Die Reaktionslösung enthält nach ^{31}P-NMR-spektroskopischer Untersuchung die zwei Isomere des 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinans (**1**) sowie geringe Mengen an 1,2,4,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraphosphorinan (**2**); andere Nebenprodukte sind von untergeordneter Bedeutung (Schema 1).

Setzt man anstelle von $(ClCH_2)_2PPh$ (**3**) das Phosphanoxid $(ClCH_2)_2P(O)Ph$ (**4**) als Synthon für den Ringschluss ein, wird bei prinzipiell gleicher Reaktionsführung 1,2,4,5-Tetraphenyl-tetraphosphorinan (**2**) ($\delta = -23{,}8$ (^{31}P)) in etwa 90-proz. Ausbeute erhalten, während **1** nicht nachweisbar ist. Es ist anzunehmen, dass ein Metall-Halogenaustausch stattfindet, der bereits früher häufiger beobachtet wurde [16, 17] und der für Reaktionen mit λ^3-Phosphorverbindungen nur von geringer Bedeutung ist.

Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erlaubt sowohl die Nebenprodukte als auch die Isomeren von **1** zu trennen. Die Gesamtausbeute für **1** beträgt etwa 85 % mit einem Isomerenverhältnis von etwa 1 (**1a**) : 2 (**1b**). Hochaufgelöste Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung der isolierten Isomere (Abb. 2).

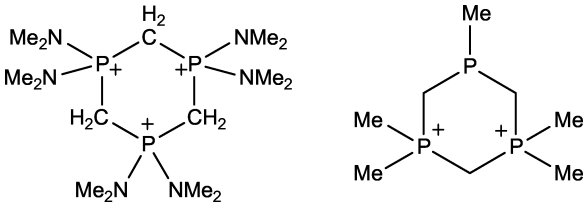


Abb. 3. Triphosphorinanium-Kationen nach [6] (links) und [3] (rechts).

Eine Zuordnung der Isomere ist über die NMR-Spektroskopie eindeutig. Für die Anordnung der drei Phenylgruppen sind zwei Situationen möglich. Die Substituenten orientieren sich alle äquatorial (bzw. axial) oder eine Phenylgruppe bindet axial und die beiden anderen äquatorial. Im ersten Fall erwartet man für die ^{31}P{^{1}H}-Spektren ein A_3-, im zweiten ein AX_2-Spinsystem. Dementsprechend beobachtet man für **1a** ein Singulett bei $\delta = -31{,}6$, während für **1b** eine Tieffeldabsorption bei $\delta = -18{,}8$ (Triplett) für das axial substituierte Phosphoratom und ein Dublett bei $\delta = -40{,}7$ ppm für die äquatorial substituierten Phosphoratome beobachtet wird. Die Kopplungskonstante ^2J(PP) beträgt 8,4 Hz, charakteristisch für eine PCH_2P-Gruppierung mit kleiner geminaler Kopplung [4]. Die Absorptionen der λ^3-Phosphoratome sind im Vergleich zu den bekannten vierkoordinierten Phosphoratomen dieses Ringsystems erwartungsgemäß deutlich hochfeldverschoben.

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der ^{31}P-Kernresonanzspektren in Lösung zeigen, dass die getrennten Isomere bis 80 °C konfigurationsstabil sind. Die konformative Beweglichkeit zwischen den Paaren *eq-eq-eq* / *ax-ax-ax* bzw. *eq-eq-ax* / *ax-ax-eq* lässt sich bis −60 °C nicht einfrieren.

Das ^{1}H-{^{31}P}-NMR-Spektrum des Isomers **1a** weist für die Ringmethylenprotonen das typische AB-Erscheinungsbild mit einer geminalen Kopplung von ^2J(HH) = 12,2 Hz auf.

Für das Isomer **1b** erhält man bei P-Entkopplung ein $AB[MN]_2$-Spinsystem, aus der zumindest die ^2J(HH)-Kopplung mit 7,6 Hz entnommen werden kann.

Die ^{13}C-NMR-Spektren zeigen die Äquivalenz der Methylenkohlenstoffatome des Ringes für **1a** mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 29{,}7$ ppm. Von dem erwarteten 12-Liniensystem für den X-Teil dieses A_2BX-Systems erkennt man im Spektrum nur acht symmetrisch angeordnete Linien, vier Absorptionen sind wegen der geringen Intensität nicht eindeutig erkennbar. Für das Isomer **1b** werden da-

gegen zwei verschiedene Methylenkohlenstoffatom-Signale festgestellt. Jenes bei $\delta = 28{,}9$ ppm erscheint als Triplett und wird der Gruppierung P_{eq}-CH_2-P_{eq} (^2J(PC) = 20,3 Hz) zugeordnet. Die Signalgruppe bei $\delta = 20{,}9$ ppm besteht aus acht Linien des X-Teils eines ABX-Spinsystems und steht für die Gruppierungen P_{eq}-CH_2-P_{ax} (mit N = $|^1J(\mathrm{CP}) + {}^1J(\mathrm{CP}) + {}^3J(\mathrm{CP})|$).

Kristallstrukturen

Die aus den NMR-Daten abgeleitete Zuordnung der Produkte **1a** und **1b** in Lösung lässt sich auch für die feste Phase durch Kristallstrukturanalyse belegen. **1a** kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe R3 mit dreizähliger Symmetrie. Der Heterocyclus liegt in der energetisch bevorzugten Sesselkonformation vor, die Phenylgruppen am Phosphor sind alle äquatorial angeordnet (Abb. 4).

Die P-C-Bindungslängen im Ring betragen 184,4(1) pm bzw. 185,5(1) pm und liegen somit im Bereich für typische P(III)-C-Einfachbindungen (185,5 ± 1,9 pm) [18]. Die Länge der exocyclischen P-C-Bindungen zu sp^2-Kohlenstoffatomen sind demgegenüber leicht verkürzt und betragen 183,2(1) pm.

Der endocyclische C-P-C-Bindungswinkel beträgt 98,9(1)°, und ist im Vergleich zum bisaxial substituierten 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphorinan von Gallagher *et al.* [2] geringfügig gestaucht (100,1°). Im vollständig phenylsubstituierten 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan von Drieß *et al.* [19] betragen die Si-P-Si-Winkel nur 95,3 – 97,1(9)°.

Der endocyclische P-C-P-Winkel für **1a** beträgt 111,1(1)°. Dies ist vergleichbar mit den

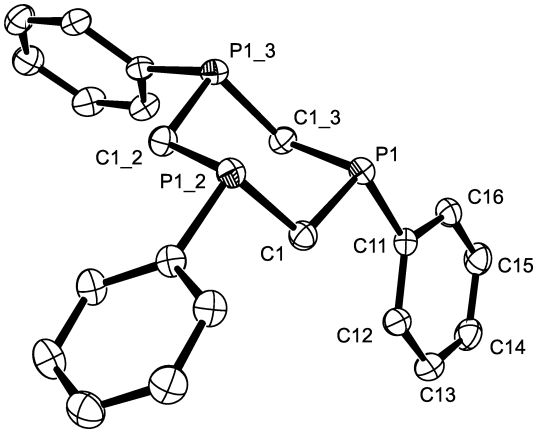


Abb. 4. Kristallstruktur von **1a**. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome.

Tab. 1. Kristalldaten von **1a** und **1b**.

	1a	**1b**
Summenformel	$C_{21}H_{21}P_3$	$C_{21}H_{21}P_3$
Molmasse	366.29	366,29
Kristallsystem	Rhomboedrisch	Monoklin
Raumgruppe	$R3$	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 1326{,}9(3)$	$a = 984{,}09(12)$
[pm, °]	$b = 1326{,}9(3)$	$b = 1757{,}5(2)$,
		$\beta = 93{,}329(2)$
	$c = 933{,}4(3)$	$c = 1083{,}13(12)$
Zellvolumen [nm^3]; Z	1,4232(6); 3	1,8701(4); 4
Berechnete Dichte	1,282 Mg/m^3	1,301 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0,313 mm^{-1}	0,318 mm^{-1}
$F(000)$	576	768
Kristallgröße [mm]	0,32×0,21×0,20	0,33×0,10×0,06
Gemessener θ-Bereich	2,81 bis 30,51°	2,07 bis 28,53°
Anzahl der gemessenen Reflexe	10483	36192
Unabhängige Reflexe	1924	4755
$R_{\mathrm{Int.}}$	0,0315	0,0537
Absorptionskorrektur	– Multi scan (SADABS) –	
Max. und min. Transmission	0,962 und 0,787	0,962 und 0,885
Daten / restraints / parameter	1924 / 1 / 73	4755 / 0 / 217
$S(F^2)$	1,064	0,995
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0{,}0253$; $wR2 = 0{,}0615$	$R1 = 0{,}0350$; $wR2 = 0{,}0831$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0{,}0261$; $wR2 = 0{,}0619$	$R1 = 0{,}0607$; $wR2 = 0{,}0917$
Absolutstrukturparameter	0.00(6)	
Größtes Maximum und Minimum [e nm^{-3}]	309 und −187	368 und −208

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel für **1a** und **1b**.

1a		**1b**	
P(1)-C(1)	184.37(11)	P(1)-C(3)	184.96(16)
P(1)-C(1^{ii})	185.53(12)	P(1)-C(1)	185.08(17)
C(1)-P(1^{i})	185.53(12)	C(1)-P(2)	185.45(16)
		P(2)-C(2)	184.43(16)
		C(2)-P(3)	184.74(16)
		P(3)-C(3)	184.66(17)
C(1)-P(1)-C(1^{ii})	98.85(7)	C(3)-P(1)-C(1)	98.87(8)
P(1)-C(1)-P(1^{i})	111.10(6)	P(1)-C(1)-P(2)	111.00(9)
		C(2)-P(2)-C(1)	99.70(7)
		P(2)-C(2)-P(3)	118.18(9)
		C(3)-P(3)-C(2)	100.56(8)
		P(3)-C(3)-P(1)	115.20(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: ^{i} $-y+1$, $x-y+1$, z; ^{ii} $-x+y$, $-x+1$, z.

N-C-N-Winkeln im entsprechenden 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazin (111,0° und 112,0°), das jedoch bisaxial-äquatorial am Stickstoff substituiert ist [20]. Die Winkel am Phosphoratom zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten liegen bei 98,0(1)° bzw. 102,3(1)°.

In der Sechsringeinheit spannen die Atome P1, C1^{i}, C1^{ii} und P1^{ii} eine Ebene auf (^{i} $-x+y$, $-x+1$, z;

Tab. 3. C-H---π Wechselwirkungen in **1a** und **1b**.

Verbindung	D-H*···A	D-H*	H···A	Winkel (D-H*···A)
1a	C16-H16···$Ph_{cent}{}^{i}$	1,08	2,80	138°
1b	C14-H14···$Ph_{cent}{}^{ii}{}_{C31-C36}$	1,08	2,62	147°

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: ^{i}: $-2/3$ $-x+y, 2/3-x, -1/3+z$; ^{ii}: $-1+x, +1/2-y, -1/2+z$; * = normalisiert.

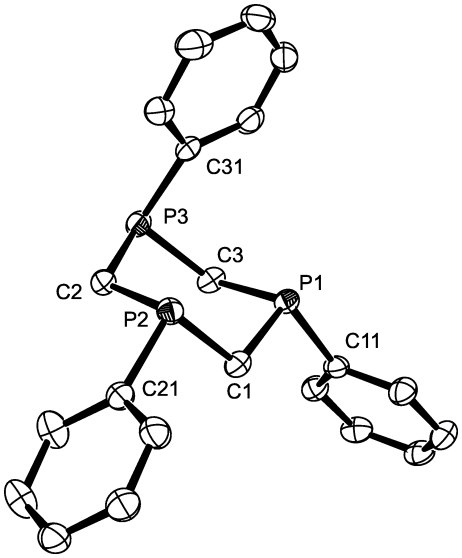


Abb. 5. Kristallstruktur von **1b**, asymmetrische Einheit. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome.

^{ii} $-y+1, x-y+1, z$), von der die Atompositionen der beteiligten Atome im Mittel um ±0,13 pm abweichen. Das Phosphoratom P1^{ii} liegt dabei 105,4 pm über dieser Ebene, das Kohlenstoffatom C1 97,3 pm darunter.

In der Kristallpackung werden pro Molekül jeweils drei nicht-klassische Kontakte vom Typ C-H···π zwischen einem Wasserstoffatom (H16) und dem Zentrum eines benachbarten Phenylrings beobachtet. An Hand der auftretenden Abstände und des Winkels am verbrückenden H-Atom wird jedoch deutlich, dass es sich um relativ schwache Wechselwirkungen handelt (s. Tab. 3).

Das Diastereomer (**1b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ohne Eigensymmetrie des Moleküls. Die Sechsringeinheit zeigt auch hier die energetisch günstige Sesselkonformation, wobei sich im Gegensatz zu **1a** eine Phenylgruppe in axialer Stellung befindet (Abb. 5).

Die endocyclischen P-C-Bindungslängen liegen mit 184,4(2) pm bis 185,5(2) pm im gleichen Bereich wie bei **1a**. Die P-C-Bindungen der beiden äquatorial substituierten Phosphoratome zur verbrückenden Methylengruppe sind gegenüber den anderen P-C-Bindungen im Mittel um etwa 0,6 pm länger. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslänge des axial substituierten Phosphoratoms zur Phenylgruppe ist um etwa 0,7 pm kürzer als von den äquatorial gebundenen Phosphoratomen.

Die Bindungswinkel C-P-C im Ring an den äquatorial substituierten Phosphoratomen liegen bei 98,9(1)° und 99,7(1)°. Der entsprechende Winkel am axial substituierten Phosphoratom beträgt 100,6(1)°, ist also minimal aufgeweitet. Der endocyclische P1-C1-P2-Winkel beträgt 111,0(1)°, die Winkel, an denen das axial-substituierte Phosphoratom beteiligt ist, betragen 115,2(1)° (P3-C3-P1) und 118,2(1)° (P2-C2-P3).

Die Atome P1, C3, C2 und P2 spannen eine Ebene auf, von der die Atompositionen der beteligten Atome im Mittel um ±2,6 pm abweichen. Das axial-substituierte Phosphoratom liegt 91,1 pm über, das Kohlenstoffatom 97,5 pm unter dieser Ebene.

Die Bindungswinkel C-P-C zum Phenylsubstituenten sind an P3 mit 102,6(1)° und 104,9(1)° im Vergleich zu den Winkeln an P1 und P2 geringfügig aufgeweitet.

In der Kristallpackung von **1b** können ebenfalls Kontakte vom Typ C-H···π beobachtet werden. Hier tritt jedoch pro Molekül nur ein Kontakt auf, der im Vergleich zu denen in **1a** etwas stärker ausfällt: Der Abstand zwischen H14 und dem Zentrum des benachbarten Phenylrings ist gegenüber **1a** verkürzt und der Winkel ist um 12° gedehnt (s. Tab. 3).

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt (nachgereinigter Stickstoff). – Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (70 – 230 mesh) der Firma Merck verwendet. – Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Beller Göttingen angefertigt. – Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker-Gerät DRX 400 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS oder 85-proz. Phosphorsäure (extern). Wenn TMS nicht als interner Standard verwendet wurde, dienten die ^{1}H- bzw. ^{13}C-Signale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels als Referenz (^{1}H: $\delta(CHCl_3$ in $CDCl_3)$ = 7,25); (^{13}C: $\delta(CDCl_3)$ = 77,05). Die ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden unter Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen. Bei der Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren sind die chemischen

Verschiebungen der Ringprotonen P-C$\mathbf{H}_2$-P und die ^2JHH-Kopplungskonstanten nach den Regeln für AB-Systeme aus dem ^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektrum berechnet worden. Die weiteren Werte wurden aus den ^{1}H-NMR-Spektren entnommen. – Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs MAT 8430 der Firma Finnigan aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Energie von 70 eV. Methylenbis(phenylphoshan) [14] und Bis(chlormethyl)phosphan [15] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinan (**1**)

5,80 g (25 mmol) Methylenbis(phenylphosphan) wurden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 5,17 g (25 mmol) Bis(chlormethyl)phenylphosphan vorgelegt und langsam bei 0 °C mit 31,5 ml (50 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1,6 M in Hexan) versetzt. Es wurde 2 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand 1 h mit 40 ml Dichlormethan ausgerührt. Nach Abtrennung von Lithiumchlorid durch Zentrifugieren und Entfernung des Lösungsmittels wurde mit 15 ml Diethylether ausgerührt. Man erhielt 4,03 g des Isomers **1a** als unlöslichen Rückstand, der durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan / Petroleumbenzin im Verhältnis 1 : 1 gereinigt werden konnte. Umkristallisation aus Dichlormethan / Petroleumbenzin führte zu 2,88 g (7,9 mmol, 31,2 %) reinem **1a**.

Die etherische Lösung konnte ebenfalls säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan / Petroleumbenzin im Verhältnis 1 : 1 gereinigt werden. Nach Umkristallisation aus Petroleumbenzin erhielt man 4,95 g (13,5 mmol, 54,0 %) reines **1b**.

eq-eq-eq-1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinan (**1a**)

Schmp.: 207 °C. – ^{1}H-NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2,25 (pseudo-q, 3 H, P-C$\mathbf{H_A}$HB-P, ^2J(HH) = 12,2 Hz, ^2J(PH) < 0,1 Hz), 2,11 (pseudo-q, 3 H, P-CH$_A$$\mathbf{H_B}$-P, ^2J(HH) = 12,2 Hz, ^2J(PH)-Kopplung nicht aufgelöst), 7,51 – 7,43 (m, 6 H, *o*-C$_6$$\mathbf{H}_5$), 7,32 – 7,23 (m, 9 H, *m*-C$_6$$\mathbf{H}_5$, *p*-C$_6$$\mathbf{H}_5$). – ^{31}P-NMR (161,9 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -31{,}6$(s). – ^{13}C-NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ = 29,7 (m, 8 Linien, P-$\mathbf{C}$H$_2$-P, $|2 \cdot {}^1J(\mathrm{PC}) + {}^3J(\mathrm{PC})|$), 141,0 (m, 8 Linien, *ipso*-$\mathbf{C}_6$H$_5$, $|{}^1J(\mathrm{PC}) + 2 \cdot {}^3J(\mathrm{PC})|$), 130,6 (m, 4 Linien, *o*-$\mathbf{C}_6$H−5, $|{}^2J(\mathrm{PC}) + 2 \cdot {}^4J(\mathrm{PC})|$), 128,7 (s, *p*-$\mathbf{C}_6H_5$), 128,5 (m, 4 Linien, *m*-$\mathbf{C}_6$H$_5$, $|{}^3J(\mathrm{PC}) + 2 \cdot {}^5J(\mathrm{PC})|$). – MS (EI, hochaufgelöst): m/z = 366,0851 (berechnet: 366,0856). – $C_{21}H_{21}P_3$ (366,313): ber. C 68,86, H 5,78; gef. C 68,46, H 5,65.

eq-eq-ax 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triphosphorinan (**1b**)

Schmp.: 115 °C. – ^{1}H-NMR (400,1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2,17 – 2,07 (m, 3 H, $\mathbf{H}_\mathrm{B}$, $\mathbf{H}_\mathrm{M}$, $\mathbf{H}_\mathrm{N}$), 2,35 – 2,23 (m, 3 H, $\mathbf{H}_\mathrm{A}$, $\mathbf{H}_\mathrm{M}$, $\mathbf{H}_\mathrm{N}$, $^2J(\mathrm{H_AH_B})$ = 7,6 Hz, $^2J(\mathrm{H_AP_{eq}})$ = 5,3 Hz, $^4J(\mathrm{H_AP_{ax}})$ = 0,7 Hz), 7,60 (m, 2 H, *o*-C$_6$$\mathbf{H}_5$-P$_{ax}$, $^3J(\mathrm{HP_{ax}})$ = 6,7 Hz), 7,46 – 7,40 (m, 4 H, *o*-C$_6$$\mathbf{H}_5$-P$_{eq}$), 7,33 (m, 2 H, *m*-C$_6$$\mathbf{H}_5$-P$_{ax}$, $^4J(\mathrm{HP_{ax}})$ = 1,5 Hz), 7,30 – 7,19 (m, 7 H, *m*-C$_6$$\mathbf{H}$5-P$_{eq}$, *p*-C$_6$$\mathbf{H}_5$-P$_{ax}$, *p*-C$_6$$\mathbf{H}_5$-P$_{eq}$). – ^{31}P-NMR (161,9 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -18{,}8$ (t, $\mathbf{P}_{ax}$, $^2J(\mathrm{P_{eq}P_{ax}})$ = 8,4 Hz), −40,7 (d, $\mathbf{P}_{eq}$,$^2J(\mathrm{P_{eq}P_{ax}})$ = 8,4 Hz). – ^{13}C-NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ = 20,9 (m, 8 Linien, P$_{eq}$-$\mathbf{C}$H$_2$-P$_{ax}$, $|{}^1J(\mathrm{P_{eq}C}) + {}^1J(\mathrm{P_{ax}C}) + {}^3J(\mathrm{P_{eq}C})|$), 28,9 (t, P$_{eq}$-$\mathbf{C}H_2$-P$_{eq}$, $^1J(\mathrm{P_{eq}C})$ = 20,3 Hz), 136,7 (m, *ipso*-$\mathbf{C}_6$H$_{5ax}$, $|{}^1J(\mathrm{P_{ax}C}) + 2 \cdot {}^3J(\mathrm{P_{eqA}C})|$), 131,2 (dt, *o*-$\mathbf{C}_6H_{5ax}$, $^2J(\mathrm{P_{ax}C})$ = 14,8 Hz, $^4J(\mathrm{P_{eq}C})$ = 2,5 Hz), 128,3 (d, *m*-$\mathbf{C}_6$H$_{5ax}$, $^3J(\mathrm{P_{ax}C})$ = 4,9 Hz), 127,6 (s, *p*-$\mathbf{C}_6$H$_{5ax}$), 141,6 (pseudo-t, *ipso*-$\mathbf{C}_6$H$_{5eq}$, $|{}^1J(\mathrm{P_{eq}C}) + {}^3J(\mathrm{P_{ax}C}) + {}^3J(\mathrm{P_{eq}C})|$), 130,5 (pseudo-t, *o*-$\mathbf{C}_6H_{5eq}$, N = $^2J(\mathrm{P_{eq}C}) + {}^4J(\mathrm{P_{ax}C})$ = 19,0 Hz), 128,5 (pseudo-t, *m*-$\mathbf{C}_6$H$_{5eq}$, N = $^3J(\mathrm{P_{eq}C}) + {}^5J(\mathrm{P_{ax}C})$ = 6,5 Hz), 128,6 (s, *p*-$\mathbf{C}_6$H$_{5eq}$). – MS (EI, hochaufgelöst): m/z = 366,0851 (berechnet 366,0856). – $C_{21}H_{21}P_3$ (366,313): ber. C 68,86, H 5,78; gef. C 68,48, H 5,79.

Röntgenstrukturanalysen

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Flächenzähler Bruker SMART 1000 CCD mit LT-2 Tieftemperaturaufsatz der Firma Siemens). Die Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung (λ = 71,073 pm) im ω- und ϕ-Modus bei 143(2) K gemessen.

Eine Absorptionskorrektur erfolgte semiempirisch durch Mehrfachbestimmungen des Datensatzes (SADABS). Die Strukturlösung wurde mit Direkten Methoden durchgeführt (Programm SHELXS-97 [21]), die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe von „Least-Squares“ Methoden auf F^2 unter Einbeziehung der Gewichtungsfunktion $w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$ ($P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, a, b = Gewichtungsparameter, Programm SHELXL-97 [22]). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell verfeinert.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-200354 (für (**1a**)) und CCDC-200355 (für (**1b**)) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

[1] R. W. Alder, D. Read, Coord. Chem. Rev. **176**, 113 (1998).
[2] P. J. Brooks, M. J. Gallagher, A. Sarroff, M. Bowyer, Phosphorus, Sulfur, and Silicon Vol. **44**, 235 (1989).
[3] H. H. Karsch, Z. Naturforsch. **37b**, 284 (1982).
[4] G. Heckmann, E. Gorbunova-Jonas, S. Plank, R. Janoschek, M. Westerhausen, E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1974 (2000).
[5] G. Heckmann, E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1023 (2000).
[6] E. Gorbunova, G. Heckmann, E. Fluck, M. Westermann, R. Janoschek, Angew. Chem. **109**, 2444 (1997).
[7] E. Fluck, G. Heckmann, S. Plank, Angew. Chem. **111**, 852 (1999).
[8] D. Krawietz, Dissertation, Braunschweig (1996).
[9] L. Maya, A. B. Burg, Inorg. Chem. **14**, 698 (1975).
[10] A. B. Burg, Inorg. Chem. **22**, 2573 (1983); ibid. **20**, 3734 (1981).
[11] J. Grobe, D. Le Van, Angew. Chem. **96**, 716 (1984).
[12] M. Fild, P. G. Jones, K. Ruhnau, C. Thöne, Z. Naturforsch. **49b**, 1361 (1994).
[13] P. J. Brooks, M. J. Gallagher, A. Sarroff, Austr. J. Chem. **40**, 1341 (1987).
[14] K. P. Langhans, O. Stelzer, Chem. Ber. **120**, 1707 (1987).
[15] L. Maier, Helv. Chim. Acta **54**, 1651 (1971).
[16] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schöler, Chem. Ber. **112**, 648 (1979).
[17] K. Issleib, D. W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).
[18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, S. 1 (1997).
[19] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, Chem. Ber. **129**, 247 (1996).
[20] A. G. Giumanini, G. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, P. Traldi, J. Prakt. Chem. **327**, 739 (1985).
[21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
[22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).