

UMWANDLUNG VON 2,2-DIPHENYL-2-FLUOR-2,3-DIHYDRO-1,3,2- BENZOXAZAPHOSPHOLEN I

Synthese von 2-Organyl- bzw. 2-Alkoxy-2,2-diphenyl-2,3-dihydro- 1,3,2-benzoxazaphospholen aus 2-Fluor-2,2-diphenyl- 2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholen

HARTMUT B. STEGMANN,† HANSJÖRG V. DUMM,‡ ANDREAS BURMESTER§
und KLAUS SCHEFFLER

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

(Received June 20, 1979)

Das Fluoratom in 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholen **A** ist sehr reaktiv, so daß verschiedene nucleophile Reaktionen mit guten Ausbeuten möglich sind. Bei Einwirkung metallorganischer Verbindungen entstehen 2,2,2-Triorganyl-dihydrophosphole bzw. die entsprechenden (*o*-Hydroxyphenyl)-iminophosphorane. Durch Umsetzung mit Natriumalkoholaten kann in glatter Reaktion das Fluor gegen eine Alkoxygruppe ausgetauscht werden. Die so dargestellten *p*-Alkoxydihydro-benzoxazaphosphole lassen sich zu den durch Ringöffnung entstehenden entsprechenden Iminophosphoranyl-phenoxylen oxidieren. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden insbesondere durch NMR- (¹H, ³¹P, ¹⁵N) und ESR-Spektren gesichert.

The reactivity of the fluoro atom in the 2,2-diphenyl-2-fluoro-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholes **A** permits several nucleophilic reactions. The yields of the products obtained are generally good. Addition of metalorganic compounds to **A** leads to (*o*-hydroxyphenyl)-iminophosphoranes. In the reaction of **A** with sodium alcoholates an exchange of the fluoro atom by an alkoxy group takes place. Oxydation of these *p*-alkoxy-dihydro-benzoxazaphospholes proceeds under ring opening to the corresponding iminophosphoranyl phenoxylenes. The structures of the new compounds are investigated mainly by nmr (¹H, ³¹P, ¹⁵N) and esr spectroscopy.

EINFÜHRUNG TA

Bei der Reaktion von *o*-Aminophenolen mit Dibromphosphoranen entstehen in guten Ausbeuten (2-Hydroxyphenyl)-iminophosphorane bzw. die tautomeren 2,2,2-Triorganyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole.^{1,2} Die Lage dieses Gleichgewichts in Abhängigkeit von Substituenten und Lösungsmittel wurde quantitativ untersucht.³ Die analoge Umsetzung von *o*-Aminophenolen mit Trifluordiphenylphosphoran führt in guten Ausbeuten zu 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholen. Tautomere mit Iminophosphoranstruktur können nicht beobachtet werden.^{4,5} Die neuen Heterocyclen besitzen ein sehr reaktionsfähiges Fluoratom, so daß verschiedene

Umwandlungsreaktionen entsprechend dem nachstehenden Schema in guten Ausbeuten durchgeführt werden können.

In der vorliegenden Arbeit soll auf die Reaktionsprodukte **B**, **B'**, **C**, **C'**, **D** und **D'** eingegangen werden, während die Verbindungen **E** und **F** in einer späteren Arbeit beschrieben werden sollen.

2.2.2-Triorganyl-2,3-Dihydro-1,3,2-Benzoxazaphosphole **B**

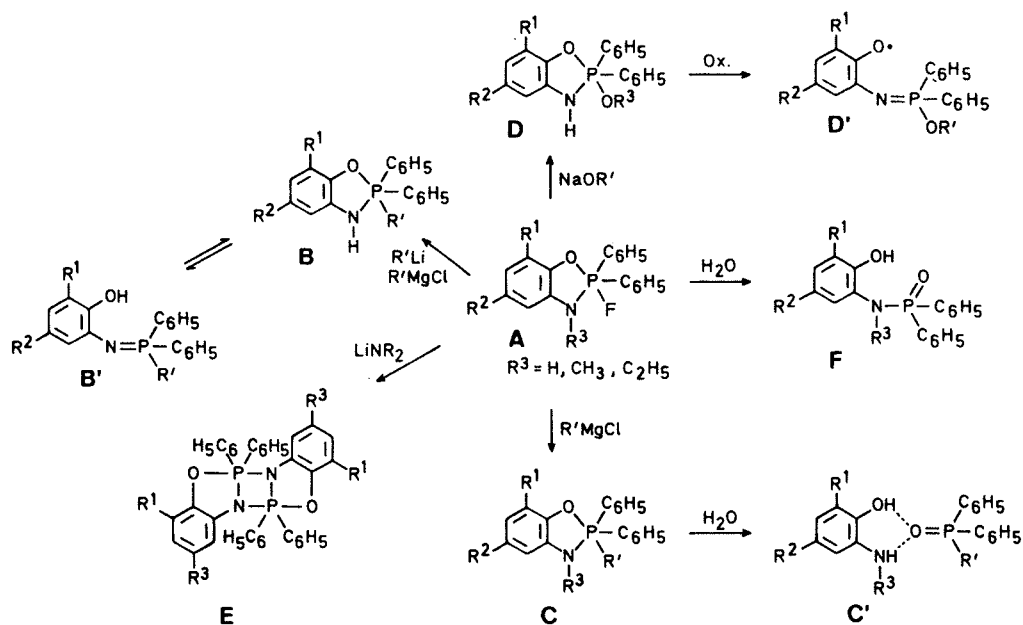
Die Umsetzung von 2,3-Dihydro-benzoxazaphospholen **A** (R³=H) in benzolischer Lösung mit Grignard-Reagenzien (Methode a) oder Organolithium-Verbindungen (Methode b) verläuft glatt bei Raumtemperatur.

Die so hergestellten Heterocyclen des Typs **B** liegen, wie ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Untersuchungen zeigen, im Gleichgewicht mit den Iminophosphoranen **B'** vor und sind mit den früher von uns beschriebenen^{2,3} Verbindungen identisch.

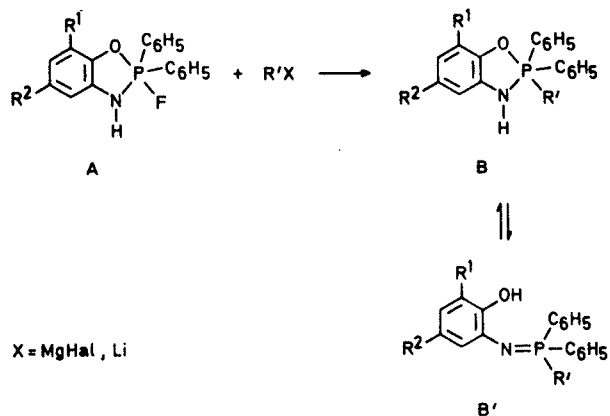
‡ Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. B. Stegmann.

† Teil der Dissertation H. V. Dumm, Universität Tübingen 1978.

§ Durchführung der NMR-Untersuchungen.



Somit stellen diese Synthesen eine chemisch experimentelle Bestätigung des tautomeren Gleichgewichts dar, das sich sowohl ausgehend von **B** als auch von **B'** einstellt.



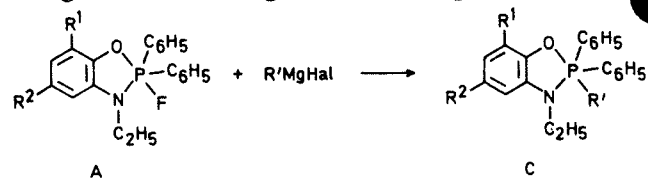
	R ¹	R ²	R'	Methode
B1	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	a
B2	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	b
B3	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃	a
B4	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃ CH ₂	a
B5	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	b

3-Ethyl-2,2,2-Triorganyl-2,3-Dihydro-1,3-Benzoxazaphosphole C

Bei der Umsetzung der N-Ethyl-Verbindungen **A** (R³ = C₂H₅) mit Grignard-Reagenzien

wird das Fluor leicht gegen Alkyl- oder Arylreste ausgetauscht, ohne daß eine Ringöffnung eintritt, so daß grundsätzlich neue Verbindungen entstehen. Erstaunlicherweise läßt sich diese Reaktion nicht ohne weiteres mit Alkyl- bzw. Aryl-Lithium-Verbindungen durchführen. Bei derartigen Umsetzungen wird vorwiegend reduktive Spaltung des Benzoxazaphospholin-Systems in Aminophenol und Phosphin beobachtet.

Die angegebenen Strukturen der neuen Verbindungen **C** wurden durch IR-, MS- und NMR-Untersuchungen ermittelt. Während sich die Aussagekraft der IR-Spektren darauf beschränkt, daß Hydrolyseprodukte (Aminophenol und Phosphin-oxid) nicht entstanden sind, beweisen die Massenspektren eindeutig die Synthese. Alle Verbindungen **C1**–**C7** zeigen intensive peaks, die der



	R ¹	R ²	R'
C1	H	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅
C2	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
C3	H	CH ₃	C ₆ H ₅
C4	H	H	C ₆ H ₅
C5	H	Cl	C ₆ H ₅
C6	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
C7	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅

TABELLE I

¹H-^a und ³¹P-NMR^b-Daten der Verbindungen C in CDCl₃ bei Raumtemperatur

Verb.	δ_{1H} R ¹	R ²	δ_{1H} NCH ₂	δ_{1H} NCH ₂ -CH ₃	³ J _{HP}	δ_{31P}	δ_{1H} R'
C1	—	—	2.76	0.71	14.7	-34.7	^c
C2	1.02	1.34	3.02	~1.02	14.8	-38.7	^c
C3	2.32	—	3.01	1.02	14.8	-35.2	^c
C4	—	—	3.04	1.02	14.4	-34.9	^c
C5	—	—	3.03	1.02	14.5	-31.6	^c
C6	1.10	2.32	2.87	0.78	14.6	-42.4	4.18
C7	1.17	1.31	^d	^d	—	-39.6	^d

^a δ -Werte in ppm gegenüber TMS, intern, Kopplungen in Hz.^b δ -Werte in ppm gegenüber H₃PO₄, extern.^c Aromaten-Multiplett bei ~7.2 ppm.^d Bei etwa 0.94 und 2.85 ppm treten Multipletts auf, die auf die beiden im Molekül vorhandenen Äthylgruppen zurückzuführen sind.

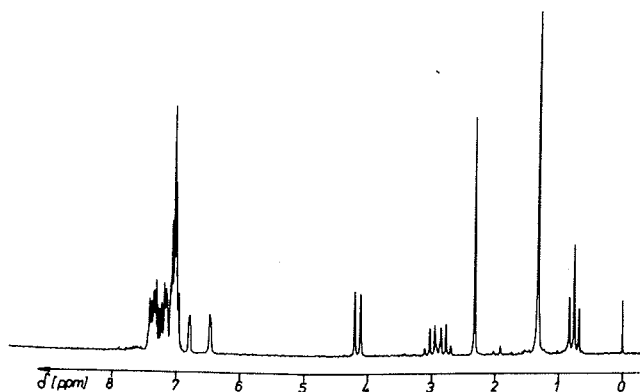
Molmasse entsprechen. Die Moleküle fragmentieren leicht unter Abspaltung von Methylradikalen, so daß $m/e = [M-15]^+$ die intensivsten peaks darstellen.

Da diese Verhältnisse auch bei C1, C4 und C5 auftreten, dürfte bewiesen sein, daß es sich hierbei um eine Fragmentierung der N-Ethylgruppe handelt. Ein weiterer direkter Fragmentierungsweg verläuft über die Homolyse einer P—C₆H₅-Bindung, so daß $m/e = [M-77]^+$ in allen Spektren auftritt. Weitere Intensitäten bei $m/e < [M-77]^+$ lassen sich auf Fragmentierungen einerseits des Phosphin- und andererseits des Aminophenolteils zurückführen.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen C zeigen die erwarteten Absorptionen. Die für die Substituenten R¹, R² und R' ermittelten Werte sind gemeinsam mit den δ_{31P} -Werten in Tabelle I zusammengestellt.

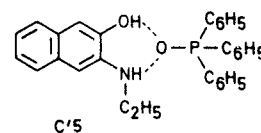
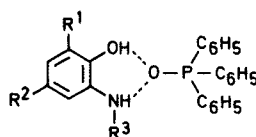
In allen untersuchten Fällen ist das Quartett der N—CH₂-Protonen (Kopplung mit der Methylengruppe) durch Wechselwirkung mit dem Phosphor ³J_{HP} weiter aufgespalten. In Abbildung 1 ist das bei $\delta \sim 2.9$ ppm deutlich zu erkennen. Bei C6 (vgl. Abbildung 1) tritt zusätzlich ein Dublett bei 4.18 ppm auf, das der Larmorfrequenz der Benzylprotonen entspricht, die durch Kopplung mit dem Phosphor ²J_{HP} = 8.2 Hz aufgespalten werden.

Die Phosphoresonanzspektren der Verbindungen C1–C7 zeigen jeweils ein Signal. Die chemical shifts, bezogen auf H₃PO₄, liegen in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten (vgl. Tabelle I) in einem Bereich von -31.6 bis -42.4 ppm, so

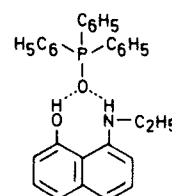
ABBILDUNG 1 ¹H-NMR-Spektrum von C6 in C₆D₆ bei +70°C.

daß diese Werte eindeutig für die angegebene Struktur sprechen. Die Spektren sind zwischen -60°C und +70°C temperaturunabhängig. Infolgedessen konnten auch keine Hinweise für das Auftreten von Tautomeren oder Permutationsisomeren aufgefunden werden. Somit könnten diese Ergebnisse so interpretiert werden, daß die bei den früher beschriebenen Benzoxazaphospholinen³ beobachtete Permutationsisomerisierung über die acyclische (2-Hydroxyphenyl)-imino-phosphoran-Struktur abläuft.

Die Substanzen C1–C7 werden durch einstündiges Erwärmen auf 60°C in Benzol in Gegenwart von Luft quantitativ in Verbindungen C' umgewandelt. Die ³¹P-NMR-Spektren der einheitlich schmelzenden Substanzen zeigen lediglich eine Absorption bei etwa +30 ppm. Die Lage des Signals ist temperaturabhängig ($d\delta/dT = -1$ Hz/°).



	R ¹	R ²	R ³
C'1	H	CH ₃	C ₂ H ₅
C'2	H	H	C ₂ H ₅
C'3	H	Cl	CH ₃
C'4	H	H	CH ₃



C'6

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen C' sind unter anderem die Signale der N-ständigen Ethylgruppe zu erkennen; allerdings ist im Gegensatz zu den Verbindungen C1–C7 eine Kopplung

der Methylprotonen mit dem Phosphor nicht mehr zu beobachten, so daß die P-N-Bindung nicht mehr zu erkennen ist. In den IR-Spektren sind breite Absorptionen im Bereich von 3000 cm^{-1} zu beobachten, die für das Vorliegen von Wasserstoffbrücken sprechen könnten. Die Massenspektren zeigen keine Molekülpeaks, sondern ausschließlich m/e-Werte, die den peaks des tertiären Phosphinoxids und des zugrundeliegenden Aminophenols entsprechen. Daneben erscheinen die bekannten Fragmente beider Verbindungen.

Die Summe der Untersuchungsergebnisse spricht dafür, daß unter den angewandten Bedingungen die Verbindungen C1–C7 zu tert.-Phosphinoxid und Aminophenol hydrolysiert werden. Beide im Reaktionsgemisch äquimolar vorhandenen Verbindungen bilden jedoch ein stabiles Addukt C'. Dabei kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht entschieden werden, ob Wasserstoffbrücken für die Bindung des Phosphinoxides an die Aminophenole verantwortlich sind oder ob Strukturen mit pentavalentem Phosphor, in Analogie zu den Ergebnissen von I. Granth und J. C. Martin,⁶ die vorliegenden Verhältnisse besser beschreiben.

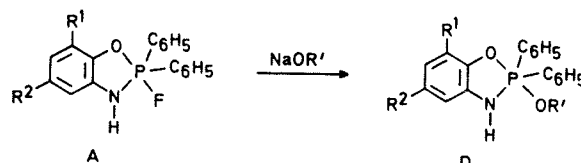
Der Aufbau der Verbindungen C konnte experimentell bestätigt werden, da aus der äquimolaren Lösung von Phosphinoxid und Aminophenol Produkte erhalten werden konnten, die sowohl hinsichtlich der Schmelzpunkte als auch der verschiedenen Spektren identisch mit C' sind. Analoge Addukte entstehen bei der Reaktion von 2-N-Methyl-aminophenolen oder N-Ethyl-aminonaphtholen mit Triphenylphosphinoxid, während die Umsetzungen von am N nicht substituierten Aminophenolen mit Phosphinoxid keine einheitlichen Produkte liefern.

2-Alkoxy-2,2-Diphenyl-2,3-Dihydro-1,3,2-Benzoxazaphosphole D

Einwirkung von Natriummethylat oder Natriumethylat auf die 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole A ($R=H$) führt in glatter Reaktion zum Austausch des Fluors gegen eine Alkoxygruppe, während durch Kalium-tert.-butylat ein Abbau des Benzoxazaphospholin-Systems beobachtet wird.

Ein einzelner Vertreter diese Substanzklasse, nämlich das 2-Methoxy-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphol, wurde kürzlich von anderen Autoren dargestellt.⁷ Die dort angegebenen

¹H- und ³¹P-NMR-Daten entsprechen weitgehend unseren Werten.



	R ¹	R ²	R'
D1	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₂ H ₅
D2	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃
D3 ^a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃
D4	OCH ₃	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃
D5	CH ₃	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃
D6	H	C(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃
D7	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃

^a ¹⁵N-markiertes D2.

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte D sind denen der Ausgangsverbindungen A weitgehend ähnlich und beweisen somit, daß das kondensierte Ringsystem nicht abgebaut wurde. In den Massenspektren werden in allen untersuchten Fällen die erwarteten Molekülpeaks aufgefunden. Die Fragmentierung verläuft über die Abspaltung von Ethanol oder Methanol zu den entsprechenden 2,2-Diphenyl-1,3,2-benzoxazaphosphol-Ionen, die auch bei der Fragmentierung von A beobachtet wurden.⁵ Der weitere Abbau dieser Ionen ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben.⁵

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen D1–D7 zeigen neben den Absorptionen der aromatischen Protonen die erwarteten Signale für die Substituenten R¹, R² und R' und das sekundäre Aminoproton. Die aufgefundenen Werte sind zusammen mit den entsprechenden Kopplungskonstanten in Tabelle II angegeben.

Bei D2–D7 werden die Signale der phosphorständigen Methoxygruppe durch die Kopplung ³J_{HP} mit dem Phosphoratom aufgespalten. Bei D1 ist diese Duplizierung nur bei den Methylenprotonen zu beobachten (vgl. Abb. 2), die somit als zwei ineinandergeschobene Quartetts mit den relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 zu beobachten sind, während die Methylprotonen ($\delta = 0.77\text{ ppm}$) keine Wechselwirkung mit dem Phosphor erkennen lassen. Die Absorption des Aminoprotons liegt in allen untersuchten Fällen bei $\delta \sim 4.4\text{ ppm}$ und erscheint durch Kopplung mit dem Phosphor als Dublett (²J_{HP} $\sim 20\text{ Hz}$). Bei der Verbindung D3 wird durch die zusätzliche Kopplung mit dem ¹⁵N-Kern für das N-H-Proton ein Dublett von Dubletts beobachtet.

TABELLE II

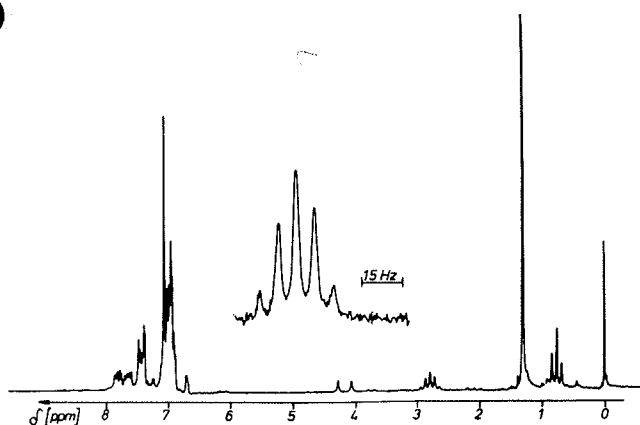
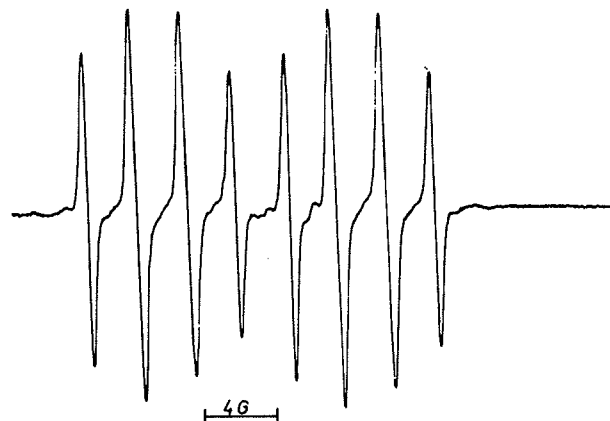
Charakteristische ^1H -^a und ^{31}P -NMR^{b,c}-Daten der Verbindungen **D** bei Raumtemperatur

Verb.	$\delta_{\text{R}}^{\text{d}}$	δ_{NH}	$^3\text{J}_{\text{HCOP}}$	$^2\text{J}_{\text{HNP}}$	$\delta_{31\text{P}}$
D1	2.82 ^e	4.2	6.75	20.2	-39.5 ^e
D2	2.68 ^e	4.21	10.9	20.5	-38.1 ^f
	2.93 ^f	4.56	10.6	20.5	
D3	2.68 ^e	4.17	11.0	20.5 ^g	-38.1 ^{f,h}
D4	2.64 ^e	4.24	10.9	19.9	-34.9 ^f
D5	2.95 ^f	4.58	10.4	20.4	-36.1 ^f
D6	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	-30.0 ^f
D7	3.0 ^e	4.50	10.8	20.0	-39.2 ^e

^a δ -Werte in ppm gegen TMS, intern.^b Kopplungen in Hz.^c δ -Werte in ppm gegen H_3PO_4 , extern. Negative Werte bedeuten Verschiebungen nach höheren Feldstärken.^d $\text{O}-\text{CH}_2$ bzw. $\text{O}-\text{CH}_3$.^e in C_6D_6 .^f in CDCl_3 .^g $J_{\text{H}^{15}\text{N}} = 91$ Hz.^h $J_{\text{P}^{15}\text{N}} = 32.4$ Hz.ⁱ keine eindeutigen Ergebnisse, da wenig löslich und leicht zersetzlich.

Im ^{15}N -NMR-Spektrum von **D3** erfolgt Resonanz bei $\delta_{^{15}\text{N}} = 295.7$ ppm gegenüber NaNO_3 . Das Signal erscheint durch die Kopplung mit den direkten Nachbarn (^1H , ^{31}P) als ein Dublett von Dubletts. Die Beträge der Kopplungskonstanten entsprechen genau den Werten, die bei den ^1H - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen gefunden wurden.

Die Phosphorresonanz-Spektren der Verbindungen **D** zeigen jeweils ein Signal im Bereich von -35 bis -39.5 ppm. Diese Werte sind vergleichbar mit denen, die für N-Aryl-2-alkoxy-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole aufgefunden wurden.⁸ Bei **D3** wird erwartungsgemäß ein Dublett beobachtet. Die Spektren zeigen im Be-

ABBILDUNG 2 Protonenresonanz-Spektrum von **D1** in Benzol bei Raumtemperatur.ABBILDUNG 3 ESR-Spektrum des Oxidationsproduktes von **D2** in Toluol bei 25°C.

reich zwischen -80°C und $+80^\circ\text{C}$ keinerlei Veränderungen.

Die Summe der spektroskopischen Untersuchungsergebnisse befindet sich in Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur. Ein Gleichgewicht zwischen **D** und den entsprechenden N-(2-Hydroxyphenyl)-iminophosphoranen konnte mit Hilfe der NMR-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der beobachteten Kopplungskonstanten kann in Anlehnung an die Untersuchungen anderer Autoren⁸ auf eine apicale Anordnung des Alkoxy substituenten am trigonal-bipyramidalen Phosphor geschlossen werden.

Einwirkung von Schwermetalloxiden auf die Lösungen der 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole **D** führt zu stabilen paramagnetischen Verbindungen **D'**. Die einfachen Hyperfeinstrukturen (vgl. Abbildungen 3 und 4) lassen sich ohne weiteres interpretieren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

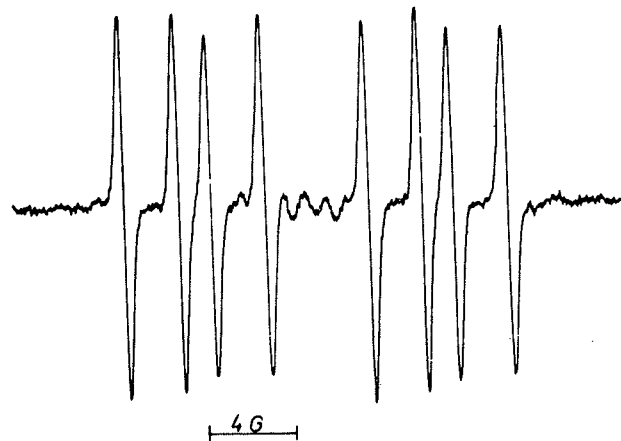
ABBILDUNG 4 ESR-Spektrum des Oxidationsproduktes von **D3** in Toluol bei 25°C.

TABELLE III

ESR-Daten der P-Alkoxy-P-diphenyl-2-iminophosphoranylphenoxy bei Raumtemperatur

Radikal aus	$a_H(G)$	$a_N(G)$	$a_P(G)$	$\frac{d_{ap}}{dT} (mG/0)$	g-Faktor
D1 ^a	2.70	2.70	10.8	-7.5	2.00394
D2 ^a	2.70	2.70	11.2	-5.8	2.00393
D3 ^a	2.6	4.0	11.3	—	2.00393
D4 ^a	1.4; 2.5	2.50	10.0	-7.3	2.00401
D5 ^b	2.7	2.7	10.9	—	2.00396

^a Lösungsmittel = Toluol.^b Lösungsmittel = Benzol.

Die Zuordnung der Kopplungen zu dem ¹⁴N-Kern ergibt sich direkt aus den Spektren, da im Molekül keine weiteren I = 1-Teilchen vorhanden sind. Damit ist auch für D3 die ¹⁵N-Aufspaltung bekannt. Von den an der HFS beteiligten I = 1/2-Teilchen wird die größte Aufspaltung, die auch die stärkste Temperaturabhängigkeit zeigt, dem Phosphor zugeordnet, während die Protonenkopplungen den Wasserstoffkernen des Aroxyrings zuzuordnen sind. Alle Kopplungsparameter und die g-Faktoren entsprechen in ihren Beträgen weitgehend den Werten, die analoge Iminophosphoranylphenoxy^{1,9} zeigen. Der Austausch eines phosphorständigen Kohlenwasserstoffrestes gegen einen Alkoxyrest führt lediglich zu einem signifikanten Anstieg der Phosphorkopplung um etwa 3 Gauß. Somit dürfte es sich bei den Oxidationsprodukten von D um Iminophosphoranylphenoxy D' handeln. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse konnte nicht entschieden werden, ob die Oxidation von im Gleichgewicht befindlichen Iminophosphoranylphenolen ausgeht—diese Spezies ließen sich durch ³¹P-NMR-Untersuchungen nicht nachweisen—oder ob zunächst die Oxidation an der N-H-Gruppe stattfindet und anschließend die Ringöffnung abläuft.

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

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche präparativen Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen und die Untersuchungen der Radikale wurden unter Reinstickstoff vorgenommen. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt. Sie sind nicht korrigiert. Die ermittelten Ausbeuten

beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf Rohprodukte.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt:

IR: Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 221 und Beckmann-IR-Spektrometer 8. MS: AEI MS 9-Massenspektrometer bei einem Normalauflösungsvermögen von 3000 und 70 eV Elektronenenergie. NMR: Bruker WH 90 und Bruker HFX 90-Multikern-Spektrometer bei 90 MHz-PFT-Betrieb für ¹H, bei 36.43 MHz-PFT-Betrieb für ³¹P (¹H-Breitbandentkopplung), bei 84.67 MHz-PFT-Betrieb für ¹⁹F und bei 9.12 MHz-PFT-Betrieb für ¹⁵N; Meßtemperatur 27°C. ESR: Varian-Gerät E 12 mit der Temperaturregeleinheit V 4540. Zur Spektrensimulation diente das Varian-Datensystem S-122.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von 2,2,2-Triorganyl-2,3-Dihydro-1,3,2-Benzoxazaphospholen B

Synthese mit Lithiumorganyle Zu einer Lösung von 5 mMol einer Verbindung A (R=H) in 100–150 ml absol. Benzol werden unter Rühren und Einleiten von Stickstoff als Schutzgas bei Raumtemperatur langsam 15 mMol Organolithiumverbindung zugegeben. Es wird noch 3–4 h bei Raumtemp. weitergerührt und gegen Ende etwas erwärmt. Vom evtl. ausgefallenen Niederschlag wird abfiltriert und die Benzolphase vorsichtig mit Wasser versetzt. Anschließend wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert.

Synthese mit Grignard-Verbindungen 5 mMol einer Verbindung A (R=H) werden in 200 ml Ether gelöst und bei Raumtemp. tropfenweise mit einem Überschuß (10 mMol) der entsprechenden Grignard-Lösung versetzt. Eine Stunde wird nachgerührt, dann wird durch Zugabe von wäbr. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, neutralisiert und von unlöslichem Produkt (Phosphinsäure-2-hydroxy-anilid) abfiltriert. Die Etherphase wird einige Male mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Da auf diesem Wege nur bereits bekannte Verbindungen dargestellt wurden, war die Identifizierung der Reaktionsprodukte durch Vergleich mit authentischem Material^{1,2,3} möglich.

Herstellung der 3-Ethyl-2,2,2-Triorganyl-2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole C

Eine Lösung von 5 mMol eines 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphols A (R=C₂H₅) in 100 ml absol. Ether wird tropfenweise mit einem großen Überschuß (100%) der entsprechenden Grignard-Lösung versetzt. Unter Stickstoff als Schutzgas wird 4–5 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe einer wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert; dabei sollte in der wäbr. Phase stets der pH-Wert ≥ 7 sein.

Die Etherphase wird mehrere Male mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen des Lösungsmittels und ggf. durch Zugabe von etwas Petrolether kristallisieren die 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole C aus. Zur Reinigung empfiehlt sich das Umfällen aus Ether durch Zugabe von Petrolether. Umkristallisation liefert in der Regel die Aminophenol-Phosphinoxid-Addukte C'.

TABELLE IV

Analytische Daten der 3-Ethyl-2,2,2-triorgano-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole C

Verb. Summenformel	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Mol.-Masse ^a	Elementaranalyse			
			% C	% H	% N	% P
C1 C ₄₅ H ₃₈ NOP	ab 195	Ber. 639.80	84.48	5.99	2.19	4.84
	(Zers.) 85	Gef. 639	84.43	6.19	1.94	4.45
C2 C ₃₄ H ₄₀ NOP	191–193	Ber. 509.69	80.13	7.91	2.75	6.08
	64	Gef. 509	80.04	7.63	2.66	5.85
C3 C ₂₇ H ₂₆ NOP	128–130	Ber. 411.50	78.81	6.57	3.40	7.53
	70	Gef. 411	78.58	6.33	3.41	7.37
C4 C ₂₆ H ₂₄ NOP	ab 145	Ber. 397.47	78.57	6.09	3.52	7.79
	(Zers.) 76	Gef. 397	78.77	6.19	3.53	7.73
C5 C ₂₆ H ₂₃ ClNOP ^b	146–147	Ber. 431.92	72.30	5.57	3.24	7.17
	65	Gef. 433/431	71.95	5.61	3.09	—
C6 C ₃₂ H ₃₆ NOP	112–113	Ber. 481.63	79.81	7.53	2.91	6.43
	68	Gef. 481	80.02	7.63	2.78	6.40
C7 C ₃₀ H ₄₀ NOP	132–133	Ber. 461.64	78.06	8.73	3.03	6.71
	72	Gef. 461	78.40	8.91	3.10	6.71

^a Massenspektrometrisch ermittelt.^b % Cl: Ber. 8.21; Gef. 8.45.

TABELLE V

Analytischen Daten der dargestellten Addukte C'

Verb. Summenformel	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Mol.-Masse ^a	Elementaranalyse			
			% C	% H	% N	% P
C'1 C ₂₇ H ₂₈ NO ₂ P	109–110	Ber. 429.51	75.51	6.57	3.26	7.21
	76	Gef. 278	75.31	6.48	3.27	7.05
C'2 C ₂₆ H ₂₆ NO ₂ P	108	Ber. 415.49	75.16	6.31	3.37	7.45
	78	Gef. 278	75.27	6.47	3.25	7.10
C'3 C ₂₅ H ₂₃ ClNO ₂ P ^b	103–104	Ber. 435.90	68.89	5.32	3.21	7.11
	65	Gef. 278	69.19	5.34	3.29	—
C'4 C ₂₅ H ₂₄ NO ₂ P	107	Ber. 401.46	74.80	6.03	3.49	7.72
	85	Gef. 278	74.95	6.01	3.54	7.60
C'5 C ₃₀ H ₂₈ NO ₂ P	97–98	Ber. 465.55	77.40	6.06	3.01	6.65
	63	Gef. 278	77.39	6.08	3.02	6.45
C'6 C ₃₀ H ₂₈ NO ₂ P	108	Ber. 465.55	77.40	6.06	3.01	6.65
	48	Gef. 278	77.21	6.11	3.03	—

^a Massenspektrometrisch ermittelt.^b % Cl: Ber. 8.13; Gef. 8.31.

TABELLE VI

Analytische Daten der dargestellten 2-Alkoxy-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxaphosphole D

Verb. Summenformel	Zers (°C) ^a		Mol.-Masse ^b	Elementaranalyse			
	ab	Ausb. (%)		% C	% H	% N	% P
D1 C ₄₃ H ₄₂ NO ₂ P	270		Ber. 635.81	81.23	6.66	2.20	4.87
	49		Gef. 635	81.07	6.72	2.04	4.70
D2 C ₄₂ H ₄₀ NO ₂ P	297		Ber. 621.78	81.14	6.48	2.25	4.98
	82		Gef. 621	80.75	6.55	2.10	4.68
D3 C ₄₂ H ₄₃ ¹⁵ NO ₂ P	295		Ber. 622.78	81.01	6.42	2.41	4.97
	83		Gef. 622	80.82	6.56	2.41	4.70
D4 C ₃₉ H ₃₄ NO ₃ P	258		Ber. 595.70	78.64	5.75	2.35	5.20
	79		Gef. 595	78.43	5.95	2.21	4.91
D5 C ₃₉ H ₃₄ NO ₂ P	285		Ber. 579.70	80.81	5.91	2.42	5.34
	70		Gef. 579	80.51	5.86	2.34	4.95
D6 C ₃₈ H ₃₂ NO ₂ P	315		Ber. 565.67	80.69	5.70	2.48	5.47
	65		Gef. 565	80.89	5.52	2.30	5.18
D7 C ₂₇ H ₃₄ NO ₂ P	275		Ber. 435.56	74.46	7.87	3.21	7.11
	43		Gef. 435	74.24	7.72	3.06	—

^a Die Substanzen zersetzen sich allmählich vor Erreichen ihres Schmelzpunktes.^b Massenspektrometrisch ermittelt.*Herstellung von Addukten aus 2-N-Alkylaminophenolen bzw. N-Ethylaminonaphtholen und Triphenylphosphinoxid C'*

Etwa 1 g eines 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphols C wird in Benzol gelöst und bei 60°C an der Luft etwa 1 h gerührt. Beim Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von etwas Petrol-ether kristallisieren die Addukte C' aus. Leichte Verunreinigungen durch Oxidationsfolgeprodukte der Aminophenole lassen sich bei diesem Verfahren nicht vermeiden.

Zu den gleichen Produkten C' gelangt man bei der Reaktion äquimolarer benzolischer Lösungen von Triphenylphosphinoxid und 2-N-Alkylaminophenolen und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels. In dieser Weise wurden auch 2-N-Methylaminophenole und N-Ethylaminonaphthole umgesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 2-Alkoxy-2,2-Diphenyl-2,3-Dihydro-1,3,2-Benzoxazaphosphole D

Zu einer Lösung von 4 mMol Natriumalkoholat in 100 ml des entsprechenden wasserfreien Alkohols gibt man unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff als Schutzgas 5 mMol eines 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphols A (R=H) in fester Form zu. Man läßt 5–6 h in siedendem Alkohol rühren. Die wenig alkohollöslichen Substanzen D1–D6 werden abgesaugt, mit wasserfreiem Alkohol nachgewaschen und durch Digerieren mit absol. Benzol (Unlösliches wird abfiltriert) sowie anschließendem Ausfällen durch Zugabe von absol. Petrolether (30/50) rein in Form farbloser Kristalle erhalten.

Im Falle von D7 erhält man eine klare Alkohollösung. Man zieht das Lösungsmittel zum größten Teil ab, stellt unter strengem Feuchtigkeitsausschluß kalt und erhält nach einiger Zeit farblose, feine Kristalle der Verbindung D7.

Herstellung der Aroxyle D'

Die Radikale wurden durch Oxidation der verdünnten Lösungen von D1–D5 in Benzol bzw. Toluol mit Bleidioxid direkt im Meßröhrchen dargestellt. Die Proben wurden vor der Messung mit Stickstoff 5 min gespült und die Radikalkonzentration auf größtmögliche Auflösung optimiert.

LITERATUR

1. H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke, und D. Stürner, *Phosphorus*, **4**, 165 (1974).
2. H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann, und K. Scheffler, *Phosphorus*, **5**, 207 (1975).
3. H. B. Stegmann, R. Haller, und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **110**, 3817 (1977).
4. H. B. Stegmann, H. V. Dumm, und K. B. Ulmschneider, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2007.
5. H. B. Stegmann, H. V. Dumm, und K. Scheffler, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 159 (1978).
6. I. Granoth und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5229 (1978).
7. J. I. G. Cadogan, N. J. Stewart, und N. J. Tweddle, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 182.
8. J. I. G. Cadogan, D. S. B. Grace, P. K. K. Lim, und B. S. Tait, *J. Chem. Soc., Perkin I.*, 2376 (1975).
9. K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller, und H. B. Stegmann, *Z. Naturforsch.*, **30a**, 1175 (1975).