

# Herstellung und magnetische Untersuchung von 2,6-Bis(triphenylphosphoranylidienamino)phenolen und der entsprechenden Aroxyle

Hartmut B. Stegmann\*, Hans Müller, Karl B. Ulmschneider und  
Klaus Scheffler

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

Eingegangen am 27. Oktober 1978

Die Synthese der 4-Alkyl-2,6-bis(phosphoranylidienamino)phenole **1–3** aus 4-Alkyl-2,6-diaminophenolen und Dibromtriphenylphosphoran wird beschrieben. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **1–3** zeigen jeweils drei nichtäquivalente Phosphorkerne. Die Intensitäten der Signale sind temperaturabhängig, so daß auch für diese Verbindungen ein Iminophosphoran-Benzoxazaphospholin-Gleichgewicht nachgewiesen wird. Die Phenole **1–3** lassen sich in Lösung zu den entsprechenden Phenoxylen **1a–3a** oxidieren. Die ESR- und ENDOR-Spektren zeigen Kopplungen mit jeweils zwei äquivalenten Phosphorkernen. Aus den Temperaturgradienten dieser Phosphoraufspaltungen wird auf eine planare Tieftemperaturkonformation für *o*-(Phosphoranylidienamino)phenoxyde geschlossen.

## Synthesis and Investigation of the Magnetic Properties of 2,6-Bis(triphenylphosphoranylidienamino)phenols and the Corresponding Aroxyls

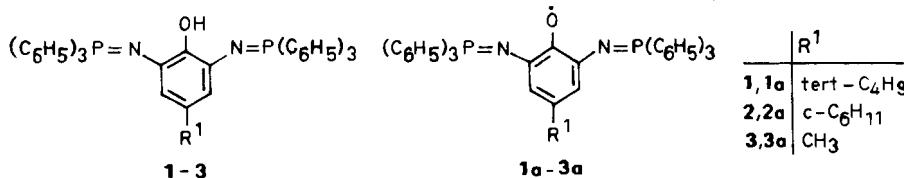
The synthesis of the 4-alkyl-2,6-bis(phosphoranylidienamino)phenols **1–3** from 4-alkyl-2,6-diaminophenols and dibromotriphenylphosphorane is described. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the compounds investigated show three different phosphorus nuclei. The intensities of these signals are temperature-dependent, and therefore an iminophosphorane-benzoxazaphospholine equilibrium is indicated. The oxidation of the phenols **1–3** in solution leads to the corresponding phenoxyls **1a–3a**. The ESR and ENDOR spectra are interpreted in terms of an interaction of the free electron with two equivalent phosphorus nuclei. From the temperature dependence of the phosphorus coupling constants a planar low temperature conformation for the *o*-(phosphoranylidienamino)phenoxyls is concluded.

## Einführung

Bei der Reaktion von *o*-Aminophenolen mit Dibromphosphoranen entstehen in guten Ausbeuten (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane<sup>1)</sup>. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen sind temperatur- und lösungsmittelabhängig, so daß ein Gleichgewicht zwischen (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen und 1,3,2-Benzoxazaphospholinen angenommen wird<sup>2)</sup>, dessen thermodynamische Parameter für einige Systeme kürzlich bestimmt werden konnten<sup>3)</sup>. Die aus den Phenolen durch Oxidation, Photolyse oder Thermolyse leicht zugänglichen 2-(Phosphoranylidienamino)phenoxyde<sup>1)</sup> zeigen ebenfalls eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit der ESR- und ENDOR-Spektren, die im wesentlichen auf eine Variation der Phosphorkopplung mit der Meßtemperatur zurückgeführt werden konnte<sup>4)</sup>, die offenbar durch eine gehinderte Rotation des Phosphoranylidienamino-Substituenten bewirkt wird.

Somit können die beobachteten Phänomene der beiden verschiedenen magnetischen Methoden einheitlich auf eine intramolekulare Beweglichkeit der Phosphoranylidienamino-Gruppe zurückgeführt werden, wobei der *ortho*-ständige Sauerstoff maßgeblich an der Stabilisierung einer coplanaren Anordnung beteiligt zu sein scheint<sup>4)</sup>.

Um die Wechselwirkung dieser beiden Substituenten (Hydroxy- bzw. Oxyl- und Phosphoranylidienamino-Gruppe) genauer zu studieren, haben wir die Phenole **1–3** bzw. Radikale **1a–3a** hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht.



### Synthese und Konstitutionssicherung von **1–3**

Die für die Synthesen benötigten 4-Alkyl-2,6-diaminophenole wurden für  $R^1 = \text{tert-}C_4H_9$  und  $R^1 = CH_3$  nach einer Literaturvorschrift durch Nitrierung<sup>5)</sup> der entsprechenden Phenole und anschließende katalytische Reduktion erhalten. Die Nitrierung des 4-Cyclohexylphenols wurde in Analogie zur Literatur<sup>5)</sup> vorgenommen.

Die Verbindungen **1–3** wurden durch Umsetzung dieser Diaminophenole mit Dibromtriphenylphosphoran in absolutem Benzol unter einer Stickstoffatmosphäre dargestellt. Der dabei entstehende Bromwasserstoff wird durch Zugabe von Triethylamin abgefangen. Die gewünschten Produkte fallen, ohne daß die Reaktionsbedingungen optimiert wurden, in Ausbeuten von ca. 50% an. Die Verbindungen **1** und **3** enthalten Kristallalkohol im Molverhältnis 1:1.

Die IR-Spektren von **1–3** sind unter sich weitgehend vergleichbar und entsprechen im wesentlichen denen der bekannten (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane<sup>6)</sup>. Die Massenspektren zeigen in allen Fällen einen intensiven  $M^+$ -Peak (relative Intensität 70–80%). Die Fragmentierung verläuft recht einheitlich einerseits über die Abspaltung der P-ständigen Phenylgruppe und andererseits über die vollständige Spaltung der N=P-Doppelbindung, so daß stets das Triphenylphosphan-Kation ( $m/e = 262$ , relative Intensität = 100%) als intensivster Peak beobachtet wird. Seine weitere Fragmentierung ist in allen untersuchten Fällen in den Spektren bei  $m/e < 262$  dominierend.

Um gut aufgelöste Kernresonanzspektren von den Bis(phosphoranylidienamino)phenolen zu erhalten, müssen die Proben unmittelbar vor der Messung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin reduziert werden, da anderenfalls die durch Autoxidation entstandenen Bis(phosphoranylidienamino)phenoxyde eine erhebliche Verbreiterung der Linien verursachen. Die so vorbereiteten Proben zeigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die in allen Fällen sowohl hinsichtlich der Lage der Signale als auch bezüglich der Intensitäten den angegebenen Konstitutionen einschließlich des Kristallethanols entsprechen.

### $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen

Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1–3** zeigen jeweils drei Absorptionen (vgl. Abb. 1) bei ähnlichen  $\delta$ -Werten (vgl. Tab. 1).

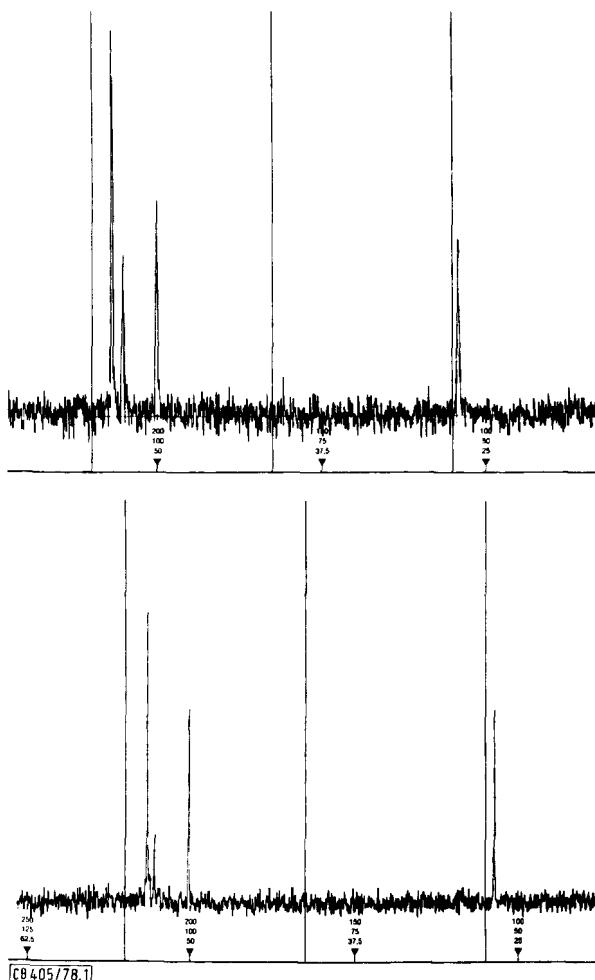


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2** in Toluol; oben bei  $+25^\circ\text{C}$ , unten bei  $-20^\circ\text{C}$ ; externer Standard Trimethylphosphat, links bei tiefem Feld

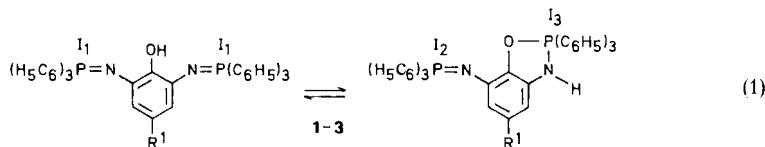
Die zwei Signale bei tiefem Feld rechts vom Standard ordnen wir in Analogie zu früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> tetrakoordiniertem Phosphor zu, während die dritte Absorption bei hohem Feld, die stets die gleiche Intensität wie das höher gelegene Tieffeld-Signal aufweist, einer Spezies mit pentakoordiniertem Phosphor entsprechen muß.

Eine Zuordnung aller beobachteten Absorptionen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist möglich, wenn das Gleichgewicht (1) angenommen wird.

Die Intensitäten aller drei Signale sind stark temperaturabhängig und zwar so, daß die das cyclische Tautomere repräsentierenden Absorptionen  $I_2$  und  $I_3$  mit abnehmender Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare Intensitäten behalten und relativ zu  $I_1$  – das entspricht Molekülen mit zwei gleichen Phosphoranylidenamino-Grup-

pen – anwachsen. Dieses Temperaturverhalten ist reversibel und läßt sich durch den

Cyclisierungsgrad =  $\frac{I_2 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3}$  quantitativ beschreiben (vgl. Tab. 1).



Präzisionsmessungen, die eine genaue Ermittlung der thermodynamischen Größen erlauben würden, wurden bisher nicht durchgeführt. Die Lage des Gleichgewichts läßt sich durch Lösungsmittelvariation drastisch beeinflussen. So wird in basischen Solventien wie z. B. n-Propylamin die cyclische Form begünstigt, während in Chloroform nur jeweils ein Signal zwischen  $\delta = +31.6$  und  $\delta = +36.3$  beobachtet wird, so daß offenbar im letzten Fall eine spezifische Wechselwirkung des Solvens mit den Phosphoranylidienamino-Substituenten stattfindet.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen 1 – 3 in Toluol<sup>a)</sup>

Verb.	Temp. [°C]	$\delta_1$	$I_1$	$\delta_2$	$I_2$	$\delta_3$	$I_3$	Cyclisierungsgrad
<b>1</b>	+25	+0.74	218	-4.15	125	-50.31	120	0.53
	0	+1.27	216	-3.55	192	-50.51	180	0.63
	-40	+2.14	56	-2.68	95	-50.38	75	0.75
<b>2</b>	+25	+0.67	87	-4.96	85	-50.52	89	0.67
	0	+0.34	15	-4.82	35	-50.72	45	0.78
	-40	+0.80	38	-4.49	55	-50.85	62	0.92
<b>3</b>	+25	—	—	—	—	-49.58	—	—
	0	+2.07	159	-0.67	465	-49.71	384	0.84
	-40	+3.15	17	+1.21	136	-49.64	125	0.94

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Vorzeichen entsprechend den IUPAC-Regeln;  $I$  = relative Intensitäten in willkürlichen Einheiten.

### Bis(phosphoranylidienamino)phenoxyde 1a – 3a

Die Phenole 1 – 3 werden in Lösung durch Luftsauerstoff oder schneller durch Bleidioxid zu den entsprechenden stabilen Radikalen 1a – 3a oxidiert. Die grünen Lösungen zeigen intensive ESR-Signale, welche aufgrund der zahlreichen koppelnden Kerne eine komplizierte Hyperfeinstruktur (HFS) aufweisen (vgl. Abb. 2).

Eine Interpretation des ESR-Spektrum war nur in Verbindung mit ENDOR-Spektren möglich. Sowohl die ESR- als auch die ENDOR-Signale zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 3), die in allen Fällen auf eine Abnahme der Phosphorkopplung mit steigender Temperatur zurückgeführt werden kann, während bei 2a zusätzlich die Aufspaltung eines Wasserstoffkerns mit positiver Temperatursteigung ( $\text{d}a_{\text{H}}/\text{dT} = +6.25 \text{ mG}/\text{°C}$ ) beobachtet wird. Da für das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-cyclohexylphenoxy<sup>7)</sup>

ein bezüglich des Betrags und des Vorzeichens vergleichbarer Temperatureffekt bekannt ist, ordnen wir in Analogie dazu diese Kopplung dem  $\beta$ -ständigen einzelnen Cyclohexylproton ( $H_{4\beta}$ ) zu.

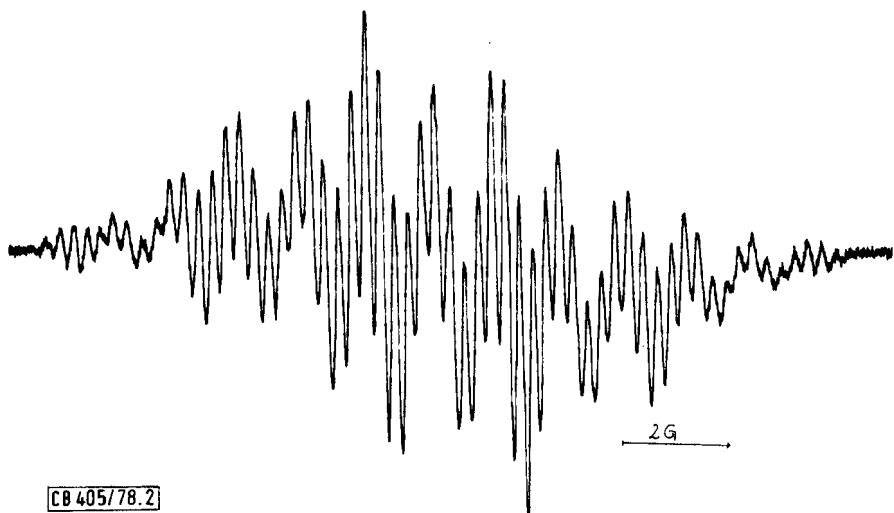


Abb. 2. ESR-Spektrum von **2a** in Toluol bei Raumtemperatur

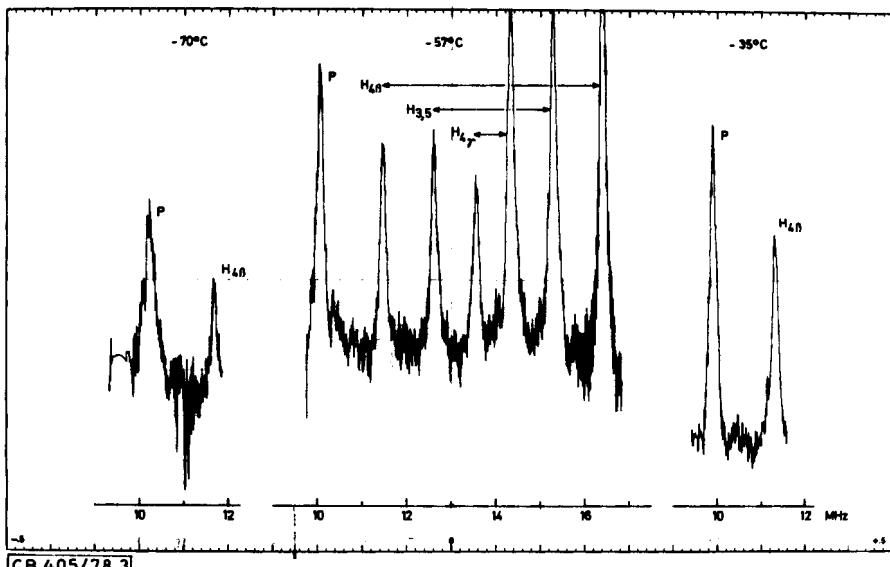


Abb. 3. ENDOR-Spektrum von **2a**. Ausschnitte bei verschiedenen Temperaturen

Alle Protonensignale, die des Aroxylrings ( $H_{3,5}$ ), die des beschriebenen Cyclohexylprotons am Verknüpfungs-C-Atom ( $H_{4\beta}$ ) und die von vier weiteren äquivalenten Protonen des

Cyclohexylreste ( $H_{4\gamma}$ ) werden bezüglich ihrer Lage symmetrisch zur Frequenz des ungekoppelten Protons (13.9 MHz) beobachtet, so daß die Zuordnung dieser Linien zu Wasserstoffkernen eindeutig ist. Von den Phosphoratomen (P) ist nur die ENDOR-Linie bei hoher Frequenz ( $\approx 10$  MHz) zu beobachten. Die zweite Linie ist aufgrund der Larmor-Frequenz des  $^{31}P$ -Kerns und der gegebenen Kopplungskonstanten bei  $\approx 1$  MHz zu erwarten und damit experimentell bei dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht zu beobachten.

Die aus den ENDOR- und ESR-Spektren ermittelten Kopplungsparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Kopplungsparameter [G] und Zahl der koppelnden Kerne  $n$  für **1a** – **3a** in Toluol

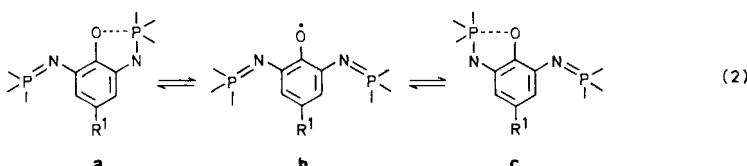
Verb.	$a_p$	$n$	$a_N$	$n$	$a_{H_{3,5}}$	$n$	$a_{H_{4\beta}}$	$n$	$a_{H_{4\gamma}}$	$n$
<b>1a</b>	2.78	2	1.0	2	0.97	2	—	—	0.21	9
<b>2a</b>	2.74	2	1.1	2	0.96	2	2.3	1	0.28	4
<b>3a</b>	2.45	2	1.05	2	1.05	2	6.25	3	—	—

Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

*Erstens:* Die Beträge der Methylaufspaltung und der Kopplungen der *m*-Protonen in **3a** sind rund halb so groß, wie sie bei entsprechenden 2,6-Dialkyl-4-methylphenoxylen beobachtet werden, so daß offenbar die Phosphoranylidienamino-Substituenten Spindichte aus dem Aroxylsystem übernehmen.

*Zweitens:* In den drei untersuchten Verbindungen werden stets die beiden Phosphorkerne, die beiden Stickstoffatome und die 3,5-Protonen jeweils als äquivalente Kerne aufgefunden, so daß die Spindichte-Verteilung symmetrisch zur Sauerstoff-C-4-Achse ist, das heißt, die beiden Phosphoranylidienamino-Substituenten sind innerhalb der ESR-Zeitskala ( $10^{-7}$  s) gleichwertig.

Somit unterscheiden sich die Radikale wesentlich von den entsprechenden Phenolen, bei denen innerhalb der NMR-Zeitskala ( $10^{-3}$  s) unterschiedliche Phosphoranylidienamino-Substituenten aufgefunden wurden. Das bedeutet, daß in den paramagnetischen Verbindungen entweder keine spezifische Wechselwirkung zwischen Aroxylsauerstoff und Phosphor stattfindet (Struktur **b**) oder daß mindestens im zeitlichen Mittel beide Phosphoranylidienamino-Reste eine gleichartige Sauerstoff-Phosphor-Bindung aufweisen, entsprechend den Strukturen **a** und **c** [Gl. (2)].



Die Auffassung, daß das Konformerengleichgewicht sich möglicherweise bei den Radikalen schneller einstellt als bei den Phenolen, ist leicht zu verstehen, da in diesem Fall eine Protonenwanderung vom Sauerstoff zum Stickstoff nicht notwendig ist.

Eine Entscheidung, ob die vorliegenden Verbindungen durch **b** oder durch **a** und **c** beschrieben werden müssen, sollte möglich sein, wenn die vorliegenden Ergebnisse im

Rahmen der früher publizierten Vorstellungen<sup>4)</sup> mit *o*- und *p*-(Phosphoranylidamino)phenoxyen verglichen werden. Um den unterschiedlichen Spindichte-Verteilungen der verschiedenen Radikaltypen Rechnung zu tragen, werden die Phosphorkopplungen und deren Änderung mit der Meßtemperatur durch die Stickstoffkopplung dividiert<sup>4)</sup>. Die so erhaltenen normierten Phosphorkopplungen und deren Temperaturgradienten sind in Tab. 3 für **1a** – **3a** zusammen mit Mittelwerten für die Vergleichsverbindungen angegeben.

Tab. 3. Stickstoff- und Phosphorkopplungen sowie die Beträge der Temperaturgradienten der Phosphorkopplung und deren normierte Werte für (Phosphoranylidamino)aroxyle bei Raumtemperatur

Aroxyl	$ a_N $ [G]	$ a_P $ [G]	$\left  \frac{da_P}{dT} \right $ [mG/°C]	$\left  \frac{a_P}{a_N} \right $	$\left  \frac{da_P}{dT} / a_N \right  \cdot 10^3$ [°C <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b>	1.0	2.78	5.7	2.78	5.7
<b>2a</b>	1.1	2.74	5.1	2.49	4.63
<b>3a</b>	1.05	2.45	5.5	2.35	5.23
<i>o</i> -(Phosphoranylidamino)-aroxyl <sup>a)</sup>	2.18	7.05	6.7	3.32	2.66
<i>p</i> -(Phosphoranylidamino)-aroxyl <sup>a)</sup>	1.98	2.25	19.0	1.18	10.8

<sup>a)</sup> Mittelwerte aus mehreren Verbindungen, vgl. Lit.<sup>4)</sup>.

Die *para*-Verbindungen, bei denen eine Sauerstoff-Phosphor-Wechselwirkung aus geometrischen Gründen nicht möglich ist, so daß sie der Konformation **b** ähnlich sind, zeigen kleine normierte Phosphorkopplungen und einen großen Betrag für den Temperaturgradienten. Demgegenüber wird für die *o*-(Phosphoranylidamino)aroxyle eine Zunahme der Phosphorkopplung um etwa den Faktor 3 beobachtet, während die Steigung nur noch rund ein Drittel so groß ist. Die neu dargestellten Verbindungen **1a** – **3a** zeigen Kopplungs- und Steigungsbeträge, die zwischen diesen Extremwerten der einfach substituierten Radikale liegen. Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß bei den *o*-Verbindungen eine spezifische Wechselwirkung zwischen Phosphor und Sauerstoff besteht, so daß bei tiefen Temperaturen coplanare Konformationen bevorzugt sind, analog zu den <sup>31</sup>P-NMR-Ergebnissen der entsprechenden Phenole.

Eine Rotation um die C–N-Bindungen, die, von **a** und **c** ausgehend, schließlich zur Konformation **b** führt, wird durch ein Hinderungspotential, das auch durch die P–O-Wechselwirkung bedingt ist, erschwert. Bei vollständig coplanarer Anordnung (tiefe Temperatur) müßte die Phosphorkopplung für die *ortho*-Verbindungen ein negatives Vorzeichen besitzen. Mit Temperatursteigerung wird die Torsionsschwingung um die C–N-Bindung in zunehmendem Maße angeregt, damit gewinnt ein positiver Hyperkonjugationsbeitrag zur Phosphorkopplung zunehmend an Bedeutung, und der Betrag der experimentell zugänglichen Phosphorkopplung wird kleiner, so daß damit das negative Vorzeichen des Phosphortemperaturgradienten befriedigend erklärt ist. Der Unterschied zwischen *o,o'*-Bis(phosphoranylidamino)- und *o*-(Phosphoranylidamino)aroxyle wäre damit so zu verstehen, daß bei **1a** – **3a** im zeitlichen Mittel beide phosphorhaltigen

Substituenten mit dem Sauerstoff in Wechselwirkung stehen, dadurch ist die Hinderungsenergie pro Substituent im Mittel geringer, so daß kleinere normierte Phosphorkoppungen und größere Beträge der Phosphortemperatursteigung beobachtet werden.

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

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung) wurden an konzentrierten Proben nach der Impuls-Fourier-Transform-Technik mit einem HX-90-NMR-Spektrometer der Firma Bruker Physik AG (36.4 MHz für  $^{31}\text{P}$ ; 90 MHz für  $^1\text{H}$ ; 13 MHz für  $^2\text{H}$  zur Feld/Frequenz-Stabilisierung) aufgenommen. Die Proben wurden unmittelbar vor der Messung durch Zugabe von Platinoxid und Einleiten von Wasserstoff katalytisch reduziert. Zur Temperaturkontrolle bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren diente das Bruker Temperiergerät B-ST 100/700. Die ESR- und ENDOR-Messungen wurden mit den Varian-Geräten E 12 und E 700 durchgeführt. Zur Spektrensimulation diente das Varian-Datensystem S-122. Alle Meßproben wurden unmittelbar vor der Messung durch Spülen mit Reinststickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit.

**4-Alkyl-2,6-dinitrophenole:** Darstellung nach Lit.<sup>5)</sup>.

**4-Alkyl-2,6-diaminophenole:** 0.03 mol 4-Alkyl-2,6-dinitrophenol werden in 300 ccm Ethanol gelöst und in eine Schüttelente, die bereits den durch Vorhydrierung entstandenen Platinkatalysator enthält, übergeführt. Die Mischung wird bei Raumtemp. hydriert, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist. Reaktionszeit etwa 3 h. Wenn die Hydrierung beendet ist, wird möglichst rasch unter Stickstoff vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das so erhaltene 4-Alkyl-2,6-diaminophenol kann direkt zur weiteren Umsetzung benutzt werden. Analytisch rein lassen sich die Produkte erhalten, wenn aus Petrolether (50–70°C)/Benzol (1:1) umkristallisiert wird. Dabei muß wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen darauf geachtet werden, daß die Verbindungen möglichst rasch auskristallisieren.

Tab. 4. Analytische Daten der 4-Alkyl-2,6-diaminophenole

-phenol	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C Analysen H N
2,6-Diamino- <i>4-tert-butyl-</i>	30	160	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (180.1) Gef. 180 <sup>a)</sup>	Ber. 66.66 8.88 15.55 Gef. 66.21 9.15 16.16
2,6-Diamino- <i>4-cyclohexyl-</i>	25	181	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (206.1) Gef. 206 <sup>a)</sup>	Ber. 69.90 8.73 13.59 Gef. 69.49 8.60 13.68
2,6-Diamino- <i>4-methyl-</i>	33	140	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (138.1) Gef. 138 <sup>a)</sup>	Ber. 60.87 7.25 20.29 Gef. 60.53 7.10 20.08

<sup>a)</sup> Massenspektrometrisch ermittelt.

**4-Alkyl-2,6-bis(phosphoranylidienamino)phenole:** Zu einer Lösung von 5.2 g (20 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml absol. Benzol läßt man unter Rühren im Stickstoffstrom bei 5°C 3.2 g (20 mmol) Brom in 40 ml absol. Benzol zutropfen. Anschließend läßt man die Suspension noch 1/2 h röhren, versetzt mit 4.0 g (40 mmol) absol. Triethylamin und gibt dann 10 mmol der 4-Alkyl-

2,6-diaminophenole in fester Form portionsweise zu. Danach wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und vom Festkörper abgesaugt. Nach dem Trocknen wird dieser mit 300 ml 10proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung digeriert, um ausgefallenes Triethylammoniumbromid zu entfernen. Danach wird abermals abgesaugt. Der Rückstand wird bei Raumtemp. nach dem Trocknen in Ethanol gelöst und bei  $-50^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Die Verbindungen **1** und **3** fallen mit 1 mol Kristallalkohol an. Aus **3** lässt sich das Ethanol durch Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  i. Vak. bei  $60^\circ\text{C}$  entfernen, während von **1** die Elementaranalyse nur mit 1 mol Ethanol erhalten werden konnte.

Ein Teil der erhaltenen Produkte bleibt bei dieser Aufarbeitung in der benzolischen Reaktionslösung. Zur Ausbeutesteigerung kann diese eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert werden.

Tab. 5. Analytische Daten der 4-Alkyl-2,6-bis(phosphoranylidamino)phenole

Nr.	-phenol	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
					C	H	N	P <sup>a)</sup>	
<b>1</b>	4- <i>tert</i> -Butyl- 2,6-bis(triphenyl- phosphoranylidene- amino)-	45	120	$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OP}_2$ (700.4) Gef. 700 <sup>c)</sup>	Ber. <sup>b)</sup> Gef.	77.21 77.73	6.43 6.61	3.75 3.71	8.31 8.23
<b>2</b>	4-Cyclohexyl- 2,6-bis(triphenyl- phosphoranylidene- amino)-	60	185	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{OP}_2$ (726.4) Gef. 726 <sup>c)</sup>	Ber. Gef.	79.34 79.61	6.06 6.22	3.86 3.80	8.54 8.35
<b>3</b>	4-Methyl- 2,6-bis(triphenyl- phosphoranylidene- amino)-	38	87	$\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OP}_2$ (658.4) Gef. 658 <sup>c)</sup>	Ber. Gef.	78.42 78.66	5.47 5.65	4.26 4.35	8.86 9.43

<sup>a)</sup> Die Phosphoranalysen wurden durchgeführt von Ilse Betz, Mikroanalytisches Laboratorium, 8640 Kronach.

<sup>b)</sup> Die Werte sind mit 1 mol Ethanol auf 1 mol Phenol berechnet.

<sup>c)</sup> Massenspektrometrisch ermittelt.

## Literatur

- <sup>1)</sup> H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus **4**, 165 (1974).
- <sup>2)</sup> H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, Phosphorus **5**, 207 (1975).
- <sup>3)</sup> H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, Chem. Ber. **110**, 3817 (1977).
- <sup>4)</sup> K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller und H. B. Stegmann, Z. Naturforsch., Teil A **30**, 1175 (1975).
- <sup>5)</sup> C. G. S. Dutton, T. J. Briggs, B. R. Brown und M. E. D. Hillman, Can. J. Chem. **31**, 685, 837 (1953).
- <sup>6)</sup> G. Bauer, Dissertation, Univ. Tübingen 1973.
- <sup>7)</sup> N. M. Atherton und R. S. F. Harding, Nature (London) **198**, 987 (1963).