

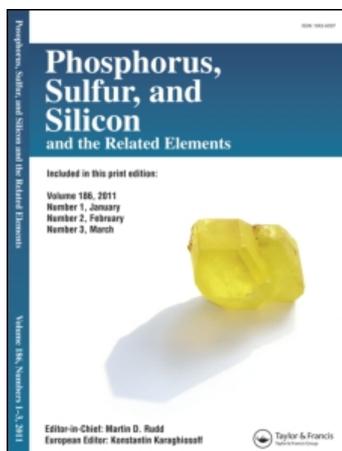
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

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



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER 2-FLUOR-2,2-DIPHENYL-2,3-DIHYDRO-1,3,2λ<sup>5</sup>-BENZOXAZAPHOSPHOLE

Hartmut B. Stegmann<sup>a</sup>; Hansjörg V. Dumm<sup>a</sup>; Klaus Scheffler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen Aufder Morgenstelle 18, Tübingen 1, Deutschland

**To cite this Article** Stegmann, Hartmut B. , Dumm, Hansjörg V. and Scheffler, Klaus(1978) 'DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER 2-FLUOR-2,2-DIPHENYL-2,3-DIHYDRO-1,3,2λ<sup>5</sup>-BENZOXAZAPHOSPHOLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 2, 159 – 170

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808069881

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069881>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

## DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER 2-FLUOR-2,2-DIPHENYL-2,3- DIHYDRO-1,3,2λ<sup>5</sup>-BENZOXAZAPHOSPHOLE

HARTMUT B. STEGMANN, HANSJÖRG V. DUMM and KLAUS SCHEFFLER

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

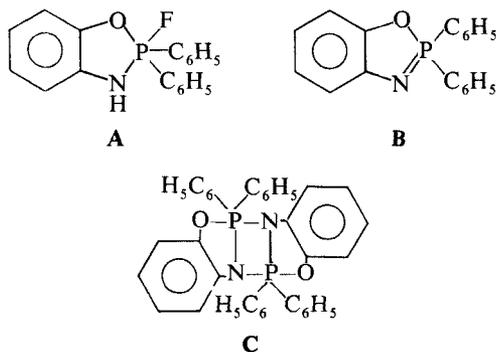
(Received April 18, 1978)

Pentakoordinierte Phosphorverbindungen vom Typ der 2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole entstehen bei der Umsetzung von 2-Amino-phenolen oder *N*-Äthyl-2-hydroxy-anilinen mit Diphenyl-trifluorphosphoran unter Verwendung von Triäthylamin als Fluorwasserstoff-Akzeptor. Die Synthese einer großen Anzahl verschieden substituierter Spezies zeigt die Allgemeingültigkeit dieses Verfahrens. Die isolierbaren Substanzen werden durch NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F) und die üblichen analytischen Methoden charakterisiert. Die Markierung einer Verbindung mit <sup>15</sup>N trägt wesentlich zur Struktursicherung bei. Bei den 3-H-2-Fluor-2,2-diphenyl-1,3,2-benzoxazaphospholen wurde ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen P-F-Kopplungskonstante und dem F-shift aufgefunden, der eine lineare Korrelation dieser beiden Größen erkennen läßt.

Pentacoordinated phosphorus compounds of the type of 2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholes originate from reaction of 2-aminophenol or *N*-ethyl-2-hydroxyaniline with diphenyl-trifluorophosphorane using triethylamine as an HF-acceptor. The described synthesis of a great number of differently substituted species indicates the wide field of application. The substances are characterized by nmr spectroscopy (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F) and the usual analytical methods. By marking one compound with <sup>15</sup>N the structure assignment is proved. Remarkably, the compounds of the type 3-H-2-fluoro-2,2-diphenyl-1,3,2-benzoxazaphospholes exhibit a nearly linear correlation between the P-F-coupling constants and the F-chemical shift.

### EINFÜHRUNG

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese stabiler P-monofluorierter Heterocyclen vom Typ der 2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole **A** durch Umsetzung von 2-Aminophenolen mit Diphenyltrifluorphosphoran in Gegenwart von Triäthylamin als Akzeptor für 2 Mol Fluorwasserstoff.<sup>1</sup> Ein Überschuß an Base führte in keinem der untersuchten Fälle zur Eliminierung von 3 Mol Säure, so



daß ungesättigte fünfgliedrige Ringsysteme vom Typ der Benzo-1,3,2-oxazaphosphole **B**<sup>2-4</sup> bzw. deren Dimere **C**<sup>5,6</sup>, wie sie unter vergleichbaren Bedingungen bei Verwendung mindestens trifunktioneller Brom- bzw. Chlorphosphorane entstehen, nicht erhalten werden. In die von uns aufgefundenen Reaktion lassen sich auch *N*-Äthyl-*o*-aminophenole, *o*-Aminonaphthole und *o*-Phenyldiamine einsetzen, so daß offenbar immer dann, wenn 2 Mol Fluorwasserstoff abgespalten werden können, jeweils die pentakoordinierten P-monofluorierten fünfgliedrigen Heterocyclen **D**, **E** und **F** entstehen.

Ein Sonderfall ist das Umsetzungsprodukt von 1,8-Aminonaphthol-hydrochlorid, da hierbei ein sechsgliedriges 2-Fluor-2,2-dihydro-2,2-diphenyl-(1,8-naphtho[c,d]-1,3,2-oxazaphosphorin **G** entsteht, dessen Sauerstoffanaloges erst kürzlich synthetisiert wurde.<sup>7</sup>

Im Rahmen dieser Untersuchung gelang uns erstmalig die Synthese und Isolierung der *N*-Äthyl-2-fluor-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole **D** (1-7), die in dieser Arbeit mit den *N*-H-Verbindungen **A** (1-9) gemeinsam diskutiert

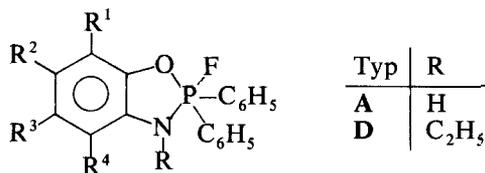
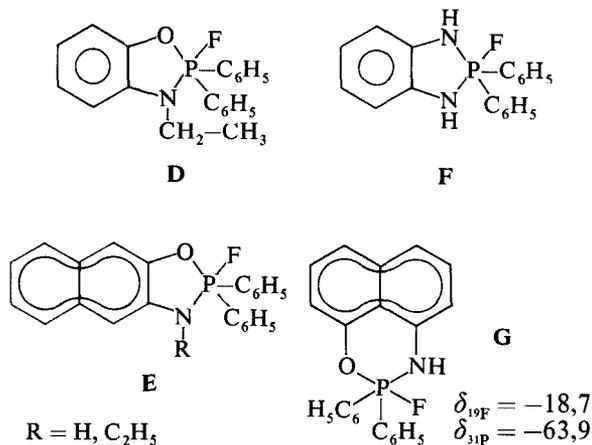


TABELLE I

Dargestellte<sup>a</sup> 2-Fluor-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole

| Ver-<br>bdg.    | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup> | Ver-<br>bdg. | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup> |
|-----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|
| A1              | t-Bu           | H              | CPh <sub>3</sub> | H              | A15          | H               | H               | H                | H              |
| A2 <sup>b</sup> | t-Bu           | H              | CPh <sub>3</sub> | H              | A16          | H               | H               | Cl               | H              |
| A3              | OMe            | H              | CPh <sub>3</sub> | H              | A17          | Cl              | H               | Cl               | H              |
| A4              | Me             | H              | CPh <sub>3</sub> | H              | A18          | H               | H               | NO <sub>2</sub>  | H              |
| A5              | H              | H              | CPh <sub>3</sub> | H              | A19          | H               | NO <sub>2</sub> | H                | H              |
| A6              | t-Bu           | H              | t-Bu             | H              | A20          | NO <sub>2</sub> | H               | NO <sub>2</sub>  | H              |
| A7              | t-Bu           | H              | OMe              | H              |              |                 |                 |                  |                |
| A8              | t-Bu           | H              | Me               | H              | D1           | t-Bu            | H               | CPh <sub>3</sub> | H              |
| A9              | Cl             | Me             | Cl               | Me             | D2           | t-Bu            | H               | t-Bu             | H              |
| A10             | Me             | H              | t-Bu             | H              | D3           | t-Bu            | H               | Me               | H              |
| A11             | Me             | H              | Me               | H              | D4           | H               | H               | Me               | H              |
| A12             | H              | H              | Me               | H              | D5           | H               | Me              | H                | H              |
| A13             | H              | Me             | H                | H              | D6           | H               | H               | H                | H              |
| A14             | H              | H              | c-Hex            | H              | D7           | H               | H               | Cl               | H              |

<sup>a</sup> Die Verbindungen A (10–20) wurden nur in Lösung untersucht.<sup>b</sup> <sup>15</sup>N-markiertes A 1.

werden (vgl. Tabelle I). Auf die cyclischen Fluor-phosphorane E–G soll in einer späteren Publikation eingegangen werden.

Die Substanzen des Types A haben aufgrund ihres wanderungsfähigen Protons die Voraussetzung, eine Benzoxazaphospholin-Iminophosphoran-Valenztautomerie einzugehen,<sup>4</sup> während die Verbindungen des Typs D wegen des tertiären Stickstoffs nur in der cyclischen Form vorliegen sollten. Ihre Entstehung unter Abspaltung von 2 Mol Fluor-

wasserstoff kann nur unter Beteiligung des Protons der phenolischen OH-Gruppe und des Aminoprotons erfolgen. Somit erscheint es möglich, daß auch die Heterocyclen des Typs A nicht unter ausschließlicher Beteiligung der Protonen der primären Aminogruppe entstehen, wie dies bisher bei der Synthese von *N*-(2-Hydroxy-phenyl)-iminophosphoranen aus *o*-Aminophenolen mit Dibromphosphoranen angenommen wurde.<sup>8,9</sup>

## DARSTELLUNG

Die Verbindungen A (1–9) und D (1–7) entstehen durch Umsetzung äquimolarer Mengen der entsprechenden primären bzw. sekundären Aminophenole und Trifluor-diphenyl-phosphoran in Gegenwart eines Überschusses an Triäthylamin. Die Reaktion erfolgt in wasserfreiem Benzol unter Stickstoff als Schutzgas bei Raumtemperatur und ist, wie sich durch NMR-Untersuchungen zeigen läßt, nach wenigen Minuten beendet. Nach der Entfernung von Triäthylammoniumfluorid durch Waschen mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Zugabe von Methanol zu dem Rückstand

unsere Verbindungen in guten Ausbeuten und ausgezeichneter Reinheit. Es handelt sich allgemein um farblose, kristalline Substanzen, die, falls notwendig, durch nochmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methanol von restlichen Verunreinigungen befreit werden können. Dabei ist rasches Arbeiten, besonders bei den Verbindungen **A** (5–9), die in Lösung relativ schnell hydrolysiert werden, erforderlich. Dagegen zeigen die Verbindungen **D** (1–7) auch nach mehrstündiger Einwirkung eines Benzol-Alkohol-Gemisches keine Veränderungen. Diese Substanzen besitzen im Gegensatz zu den N-H-Heterocyclen **A** scharfe Schmelzpunkte und zeigen keine Zersetzung. Das mehr oder weniger große Schmelzintervall der Verbindungen **A** (s. Tabelle VI) ist die Folge der schon ab etwa 130°C eintretenden, allmählichen Zersetzung, die unter Fluorwasserstoff-Eliminierung abläuft. Durch Substitution des Fluors sind sowohl **A** als auch **D** in neue tetra- oder pentakoordinierte Phosphorverbindungen zu überführen. Darauf wird in einer folgenden Arbeit eingegangen.

#### <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN

Charakteristisch für die Verbindungen des Typs **A** (vgl. Tabelle II) ist die Absorption eines Protons im Bereich von  $\delta = 4,2\text{--}5,0$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bzw.  $\delta = 9,2\text{--}9,5$  ppm (Pyridin- $d_5$ ), die wir dem direkt an den Stickstoff gebundenen Wasserstoff zuordnen. Das Signal ist bei Untersuchungen an <sup>14</sup>N-Verbindungen zu einem Dublett aufgespalten,  $J = 18\text{--}19$  Hz ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bzw.  $J = 20,2\text{--}21,7$  Hz (Pyridin- $d_5$ ), so daß eine Wechselwirkung mit einem benachbarten  $I = \frac{1}{2}$  Teilchen vorhanden sein muß. Vermutlich handelt es sich um die Kopplung des <sup>31</sup>P-Kerns mit dem sekundären Aminoproton, da in

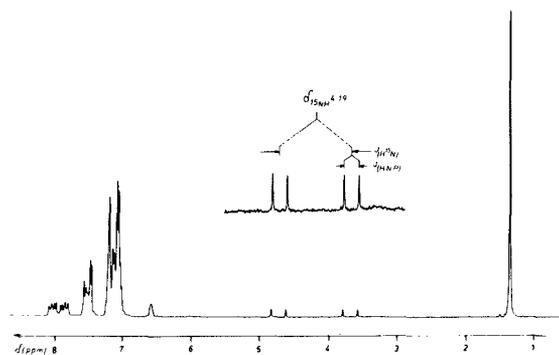


ABBILDUNG 1 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **A2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT.

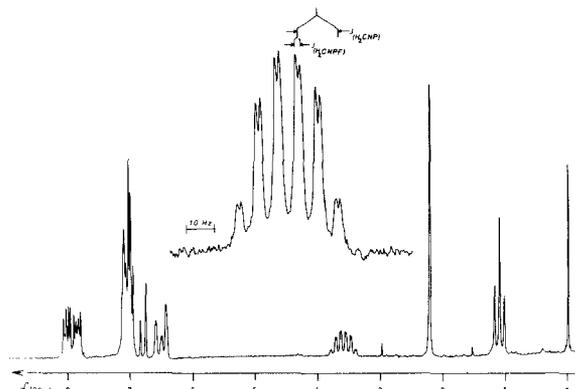


ABBILDUNG 2 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **D4** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT.

der Literatur<sup>10–12</sup> vergleichbare Werte für  $J_{(\text{HNP})}$  bei ähnlichen Verbindungen beobachtet wurden.

Wird die mit <sup>15</sup>N markierte Verbindung **A2** untersucht, so ist durch die zusätzliche Kopplung mit dem <sup>15</sup>N-Kern ( $I = \frac{1}{2}$ )  $J_{(\text{H}^{15}\text{N})} = 93$  Hz ein Dublett von Dubletts zu beobachten (Abbildung 1).

Veränderung der Meßtemperatur läßt weder das Auftreten neuer Signale noch eine Veränderung der Linienformen erkennen, so daß die untersuchten Verbindungen **A** einheitlich vorliegen und ein Benzoxazaphospholin - Iminophosphoran - Gleichgewicht unter den von uns angewandten Bedingungen ausgeschlossen werden konnte.

Kennzeichnend für die Verbindungen des Typs **D** (vgl. Tabelle II) ist die Absorption der N-ständigen Äthylgruppe. Während das Signal der  $\text{CH}_3$ -Protonen im Bereich von  $\delta = 0,93\text{--}1,36$  ppm auftritt und stets als Triplet zu beobachten ist,  $J_{(\text{HH})} = 7$  Hz, werden die  $\text{CH}_2$ -Protonen zu zwei ineinander geschobenen Quartetts mit dem Intensitätsverhältnis 1:3:4:4:3:1 aufgespalten (vgl. Abbildung 2), so daß auch in diesen Verbindungen eine Kopplung mit dem <sup>31</sup>P-Kern angenommen werden kann,  $J_{(\text{CH}_2\text{NP})} = 14$  Hz. Bei erhöhter Auflösung ist eine weitere Aufspaltung jeder Sextettkomponente in zwei Linien zu beobachten. Der Abstand beträgt 1,6 Hz und ist unabhängig von der Meßfrequenz (36, 90, 360 MHz). Durch Entkopplungsexperimente konnte nachgewiesen werden, daß es sich um eine long-range-Kopplung mit dem P-ständigen Fluoratom handelt.†

† Für die Durchführung der F-Entkopplung und der Messung bei 360 MHz danken wir Herrn Dr. T. Keller von der Firma Bruker Physik, Karlsruhe.

TABELLE II  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>a</sup> der isolierten 2-Fluor-2.2-diphenyl-2.3-dihydro-1.3.2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphole A und B

| Verbin-<br>dung | Lösungsmittel                 | $\delta_{(t-Bu)}$ | $\delta_{(CH_3)}$<br>$\delta_{(OCH_3)}$ | $\delta_{(NH)}$ | $\delta_{(NCH_3)}$ | $\delta_{(NCH_2)}$ | $J_{(HNP)}$ | $J_{(CH_2NP)}$ | $J_{(CH_2NPF)}$ |
|-----------------|-------------------------------|-------------------|---|-----------------|--------------------|--------------------|-------------|----------------|-----------------|
| A1              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,36              |   | 4,25            |                    |                    | 19,2        |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        | 1,38              |   | 9,39            |                    |                    | 21,1        |                |                 |
| A2              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,36              |   | 4,19            |                    |                    | 19,4        |                | 93 <sup>b</sup> |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        |                   | 3,35                                    | 4,20            |                    |                    | 19,5        |                |                 |
| A3              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   | 3,61                                    | 9,51            |                    |                    | 21,7        |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        |                   | 2,19                                    | 4,88            |                    |                    | 19,0        |                |                 |
| A4              | CDCl <sub>3</sub>             |                   | 2,19                                    | 9,38            |                    |                    | 21,4        |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        |                   |   | 4,85            |                    |                    | 19,0        |                |                 |
| A5              | CDCl <sub>3</sub>             |                   |   | 9,46            |                    |                    | 21,7        |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        |                   |   | 4,99            |                    |                    | 19,1        |                |                 |
| A6              | CDCl <sub>3</sub>             | 1,28              |   |                 |                    |                    |             |                |                 |
|                 |                               | 1,34              |   |                 |                    |                    |             |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        | 1,37              |   | 9,33            |                    |                    | 20,6        |                |                 |
| A7              |                               | 1,47              |   |                 |                    |                    |             |                |                 |
|                 | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,31              | 3,72                                    | 5,11            |                    |                    | 19,4        |                |                 |
|                 | Pyridin-d <sub>5</sub>        | 1,44              | 3,76                                    | 9,29            |                    |                    | 20,2        |                |                 |
| A8              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,31              | 2,25                                    | 5,02            |                    |                    | 19,4        |                |                 |
| A9              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   | 1,67                                    | 4,65            |                    |                    | 18,2        |                |                 |
|                 |                               |                   | 2,42                                    |                 |                    |                    |             |                |                 |
| D1              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,38              |   |                 | 1,06               | 3,36               |             | 14,1           | —               |
| D2              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,40              |   |                 | 1,21               | 3,74               |             | 13,6           | 1,2             |
|                 |                               | 1,45              |   |                 |                    |                    |             |                |                 |
|                 | CDCl <sub>3</sub>             | 1,32              |   |                 | 1,36               | 3,87               |             | 14,0           | —               |
| D3              |                               | 1,34              |   |                 |                    |                    |             |                |                 |
|                 | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 1,42              | 2,35                                    | 1,17            | 3,70               |                    | 14,0        | 1,5            |                 |
| D4              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   | 2,23                                    | 1,12            | 3,62               |                    | 14,7        | 1,6            |                 |
| D5              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   | 2,19                                    | 1,11            | 3,62               |                    | 13,8        | 1,5            |                 |
| D6              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   |   | 1,09            | 3,59               |                    | 14,4        | 1,6            |                 |
| D7              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                   |   | 0,93            | 3,38               |                    | 14,2        | 1,8            |                 |

<sup>a</sup>  $\delta$  in ppm gegenüber TMS; J in Hz.

<sup>b</sup>  $J_{(H^{15}N)}$ .

### <sup>31</sup>P-, <sup>19</sup>F- UND <sup>15</sup>N-NMR-SPEKTREN†

Die <sup>31</sup>P- sowie <sup>19</sup>F-NMR-Daten verschiedener Verbindungen des Types A sind bekannt.<sup>1</sup> Neue, am Phenylring andersartig substituierte Benzoxazaphospholin sind in Tabelle III aufgeführt. Besonders informative sind die Spektren des <sup>15</sup>N-markierten Benzoxazaphospholins A2. Das protonenrauschentkoppelte <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die Absorption für einen Phosphorkern bei -41,5 ppm. Das Signal erscheint als Quartett, da sowohl der Fluorkern  $J_{(PF)} = 670,6$  Hz als auch der Stickstoff  $J_{(P^{15}N)} = 35,3$  Hz koppeln. Diese Zuordnung war durch Registrierung der <sup>15</sup>N- und der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren möglich. Bei diesen Untersuchungen wurde  $J_{(PF)} = 669,2$  Hz und  $J_{(F^{15}N)} = 24,6$  Hz aufgefunden (Abbildung 3).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der äthylsubstituierten Verbindungen D zeigen alle jeweils eine Absorption

† Vorzeichen der  $\delta$ -Werte in Übereinstimmung mit den neuen IUPAC-Regeln.

im Bereich von  $\delta = -43$  bis  $-45$  ppm, so daß im Vergleich zu den N-H-Verbindungen die Absorption des pentavalenten Phosphors um etwa 2 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die Signale der protonenrauschentkoppelten Spektren sind in allen untersuchten Fällen Dubletts mit einem Abstand von etwa 725 Hz und überschreiten die

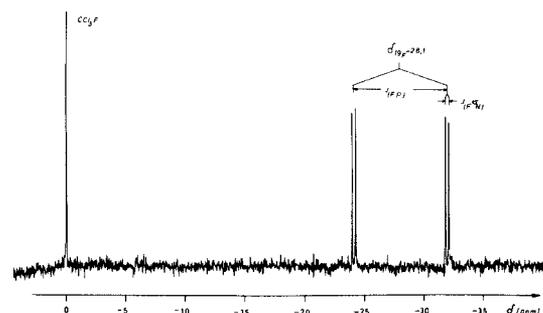


ABBILDUNG 3 <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von A2 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT mit internem Standard CCl<sub>3</sub>F.

TABELLE III

<sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Daten der 2-Fluor-2.2-diphenyl-2.3-dihydro-1.3.2-benzoxazaphosphole **A** und **D** ( $\delta$  in ppm; J in Hz)

| Verbindung             | Lösungsmittel                                    | $\delta_P^b$ | $J_{(PF)}$ | $\delta_F^c$ | $J_{(FP)}$ |
|------------------------|--|--------------|------------|--------------|------------|
| <b>A2<sup>d</sup></b>  | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -41,5        | 670,6      | -28,1        | 669,2      |
| <b>A3</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -42,0        | 679,5      | -30,2        | 678,0      |
| <b>A9</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -42,0        | 688,6      | -32,2        | 689,8      |
| <b>A10<sup>a</sup></b> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /Et <sub>3</sub> N | -43,1        | 667,7      | -28,5        | 666,0      |
| <b>A12<sup>a</sup></b> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /Et <sub>3</sub> N | -42,1        | 667,5      | -28,3        | 665,3      |
| <b>A13<sup>a</sup></b> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /Et <sub>3</sub> N | -42,1        | 669,2      | -28,2        | 669,2      |
| <b>A14<sup>a</sup></b> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /Et <sub>3</sub> N | -42,2        | 666,2      | -28,4        | 669,6      |
| <b>A17<sup>a</sup></b> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /Et <sub>3</sub> N | -39,4        | 686,8      | -32,8        | 683,6      |
| <b>A18<sup>a</sup></b> | Aceton/Et <sub>3</sub> N                         | -36,9        | 688,3      | —            | —          |
| <b>A19<sup>a</sup></b> | Pyridin-d <sub>5</sub> /Et <sub>3</sub> N        | —            | —          | -32,0        | 690,7      |
|                        | Aceton/Et <sub>3</sub> N                         | -38,6        | 691,2      | —            | —          |
|                        | Pyridin-d <sub>5</sub> /Et <sub>3</sub> N        | —            | —          | -30,6        | 687,8      |
| <b>D1</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -42,8        | 722,1      | -34,4        | 720,0      |
| <b>D2</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -42,8        | 717,7      | -32,8        | 718,3      |
| <b>D3</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -42,8        | 723,6      | -32,5        | 720,8      |
| <b>D4</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -44,3        | 722,5      | -35,5        | 726,5      |
| <b>D5</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -45,2        | 725,1      | -36,1        | 724,2      |
| <b>D6</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -45,3        | 728,0      | -35,9        | 726,5      |
| <b>D7</b>              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>                    | -43,2        | 735,4      | -36,9        | 735,4      |

<sup>a</sup> nicht isoliert.

<sup>b</sup> gegenüber H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Standard.

<sup>c</sup> gegenüber CCl<sub>3</sub>F als internem Standard.

<sup>d</sup> Kopplungen mit <sup>15</sup>N: J<sub>(PN)</sub> = 35,3; J<sub>(FN)</sub> = 24,6.

entsprechenden Werte, die bei den Verbindungen der Reihe **A** erhalten wurden, um 50–60 Hz. Da eine vergleichbare Aufspaltung auch in den nicht entkoppelten <sup>19</sup>F-NMR-Spektren beobachtet wurde, ordnen wir die Dubletts einer P-F-Kopplung zu. Die long-range-Kopplung des Fluorkerns mit den Methylenprotonen der *N*-ständigen Äthylgruppe war hier wegen einer Linienbreite von 4 Hz nicht aufzufinden. Ohne Einfluß auf die Spektren von **A**

und **D** blieb auch eine Variation der Meßtemperatur, so daß keine Hinweise für Permutationsisomere aufgefunden werden konnten.

Das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von **A2** zeigt in Form eines 8-Linien-Musters die Wechselwirkungen des <sup>15</sup>N-Kerns mit seinen Nachbarn <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P sowie mit dem <sup>19</sup>F-Kern (Abbildung 4). Die Zuordnung der Kopplungsbeträge geschieht unter Berücksichtigung der Werte, die bei den bereits beschriebenen Untersuchungen der jeweiligen Kerne erhalten wurden, wobei sich eine gute Übereinstimmung der ermittelten Kopplungskonstanten J<sub>(<sup>15</sup>NH)</sub> = 97 Hz, J<sub>(<sup>15</sup>NP)</sub> = 35 Hz und J<sub>(<sup>15</sup>NF)</sub> = 24 Hz ergibt (vgl. Tabellen II und III). Die <sup>15</sup>N-Resonanz erfolgt bei -309,3 ppm (gegenüber 10 Mol Na<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> als externem Standard; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

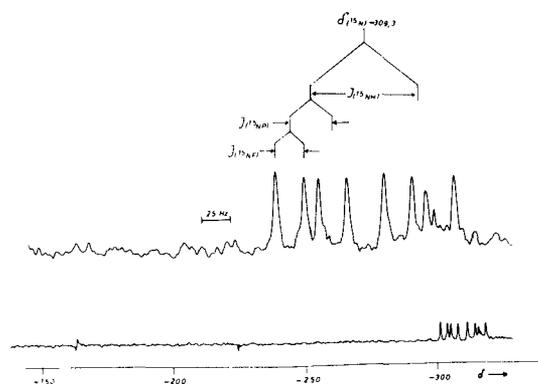


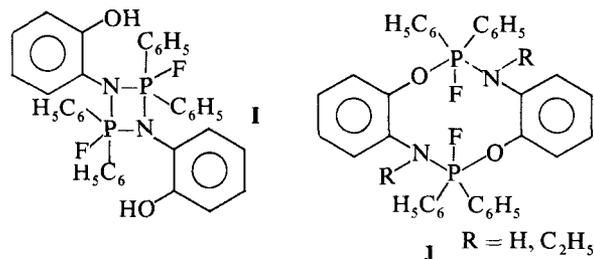
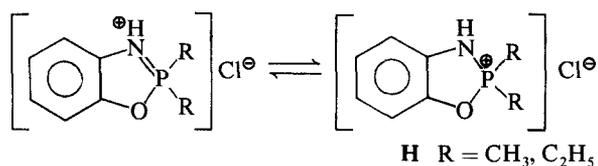
ABBILDUNG 4 9,12 MHz-<sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von **A2** in Benzol mit 10 Mol Na<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> als externem Standard (Ausschnitt).

## DISKUSSION DER NMR-ERGEBNISSE

Die vorliegenden NMR-Ergebnisse bestätigen übereinstimmend die 2.3-Dihydro-1.3.2-benzoxazaphosphol-Struktur unserer Verbindungen: Die cyclische Struktur mit pentakoordiniertem Phosphor wird sowohl durch das Auftreten eines sekundären N-H-Protons mit den Kopplungskonstanten J<sub>(<sup>1</sup>H<sup>31</sup>P)</sub> und J<sub>(<sup>1</sup>H<sup>15</sup>N)</sub> für den Typ **A** bzw.

durch die Wechselwirkung des Phosphors mit der Methylengruppe des *N*-Äthyl-Substituenten mit  $J_{(\text{CH}_2\text{NP})}$  für den Typ **D** als auch durch die charakteristisch negativen  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen<sup>4,13</sup> belegt. Infolgedessen sind die Heterocyklen **A** weder als ionische Benzo-1.3.2-oxazaphosphol-hydrofluoride, deren Chloranaloge **H** in der Literatur beschrieben sind,<sup>5,6</sup> aufzufassen, noch als dimere Moleküle entsprechend **I**, sondern als kovalente cyclische Fluorophorane **A**.

Eine weitere dimere Struktur **J**, die im Falle völlig symmetrischer Moleküle NMR-spektroskopisch von **A** nicht zu unterscheiden wäre, konnte aufgrund osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen an **A1**, **A3**, **D3** und **D6** ausgeschlossen werden. Damit ist auch ein weiteres Argument gegen die Struktur **I** aufgefunden worden.



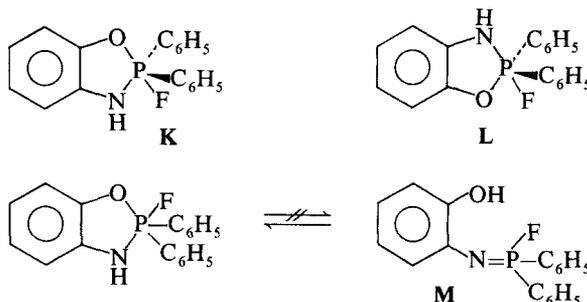
Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren unserer P-monofluorierten Heterocyklen zeigen Kopplungskonstanten  $J_{(\text{PF})}$  von etwa  $700 \pm 40$  Hz. Sie befinden sich damit in dem Bereich (550–750 Hz), der in der Regel den Fluoratomen zugeschrieben wird, die axiale Positionen eines trigonal-bipyramidalen Molekülgerüsts einnehmen. In gleicher Weise lassen sich die  $^{19}\text{F}$ -shifts (ca. –26 bis –39 ppm gegenüber  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) interpretieren, die im Bereich typischer  $^{19}\text{F}_{\text{ax}}$  (+25 bis –40 ppm) liegen.<sup>14a,15</sup>

Da in unseren Benzoxazaphospholinen keine Konkurrenz von Polaritätsregel<sup>14b</sup> und Ringspannung besteht, könnten die Liganden entsprechend **K** oder **L** angeordnet sein. Das Stereoisomer **L**, dessen Entstehung aus **K** über Permutationsprozesse denkbar ist, würde allerdings bei strenger Gültigkeit der Polaritätsregel einen Zustand höherer Energie darstellen.

Eine Unterscheidung, welches Permutationsisomer tatsächlich vorliegt, kann aufgrund der NMR-

Untersuchungen insbesondere an **A2** getroffen werden. Die von uns aufgefundenen Werte für die verschiedenen Kopplungskonstanten (vgl. Tabellen II und III) weichen nur geringfügig von den entsprechenden Werten ab, die A. H. Cowley und J. R. Schweiger<sup>16</sup> für das Aminotetrafluorphosphoran ermittelt haben. Da die Autoren für ihre Verbindung sichergestellt haben, daß die Aminogruppe eine äquatoriale Position besetzt, werten wir diese Übereinstimmung als einen deutlichen Hinweis darauf, daß in den von uns synthetisierten Phosphoranen der Stickstoff ebenfalls äquatorial gebunden ist, so daß das Isomer **K** entstanden ist.

Eine Ringöffnung im Sinne einer Benzoxazaphospholin-Iminophosphoran-Tautomerie **M** ist für **A** weder thermisch (bis  $90^\circ\text{C}$ ) noch durch Einfluß verschiedenster Substituenten des Phenylrings oder durch Lösungsmiteleinfluß zu erreichen. Das Vorliegen unserer Verbindungen als definiert cyclische Ringsysteme ist also eine Folge des Fluorliganden, da Verbindungen des Typs **A**, in denen formal F gegen Alkyl oder Aryl ausgetauscht ist, ein Gleichgewicht entsprechend **M** zeigen.<sup>4</sup>



Offenbar vermindert das Fluoratom die Elektronendichte am Phosphor derart, daß wegen fehlender N–H-Wanderungstendenz zum Sauerstoff eine feste P–O-Bindung resultiert.

Die Substanzen des Typs **A** zeigen bezüglich ihrer  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten eine Besonderheit. Bei den 20 bisher dargestellten und untersuchten Verbindungen läßt sich eine signifikante Abhängigkeit der Fluor-Phosphor-Kopplung von den zugehörigen Werten des chemical shift beobachten. Einem Kopplungsbereich von etwa 50 Hz entspricht eine shift-Differenz von 13 ppm, wobei über diesen Bereich eine weitgehend lineare Korrelation beobachtet wird (vgl. Abbildung 5). Die Abweichungen von  $J_{(\text{FP})}$  gegenüber den aus der Phosphorresonanz ermittelten Werten betragen maximal  $\pm 2$  Hz. Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen ( $\text{NO}_2$ , Cl) zeigen große  $J$ - und kleine  $\delta$ -Werte, während Alkylgruppen

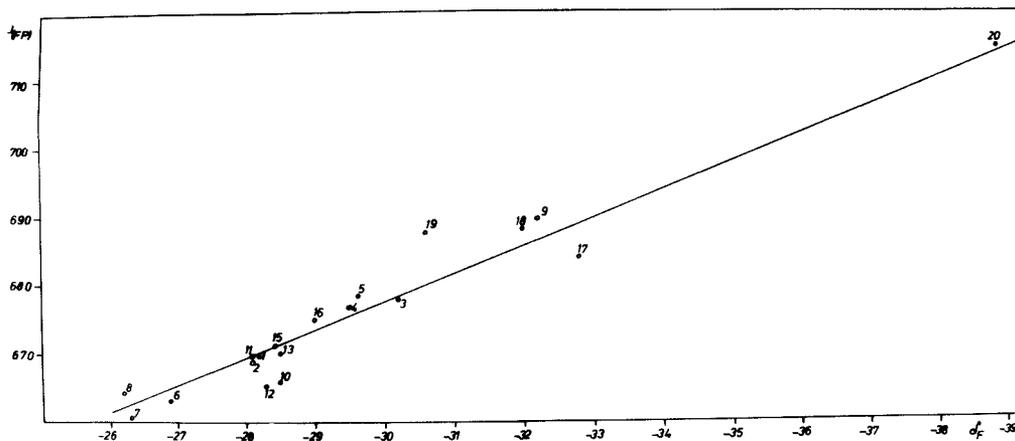


ABBILDUNG 5 Korrelation zwischen  $J_{(PF)}$  (Hz) und  $\delta_F$  (ppm) für die Verbindungen A1 bis A20

und Methoxy-Substituenten bei kleinen  $J$ - und großen  $\delta$ -Werten zu finden sind.

MASSENSPEKTREN

Von den neu dargestellten Verbindungen des Typs A und des Typs D wurden Massenspektren angefertigt. In allen untersuchten Fällen konnten die Molekülpeaks nachgewiesen werden. Die Fragmentierung innerhalb der beiden Reihen ist recht

ähnlich, während ein Vergleich der Verbindungen der Reihe A mit denen des Typs D wesentliche Unterschiede erkennen läßt. Nachstehend wird die Fragmentierung für einige Substanzen angegeben, wobei die Zuordnung der einzelnen Fragmente in vielen Fällen durch die  $^{15}N$ -Markierung eindeutig ist. Weitere Interpretationshilfen waren das  $^{13}C$ - bzw. das  $^{35}Cl$ - und  $^{37}Cl$ -Isotopenverhältnis sowie metastabile peaks. Die Fragmente des Phosphiniteils wurden in Anlehnung an die Literatur<sup>17</sup> zugeordnet. Die  $[M + 1]$  und  $[M + 2]$  peaks sind in allen Fällen

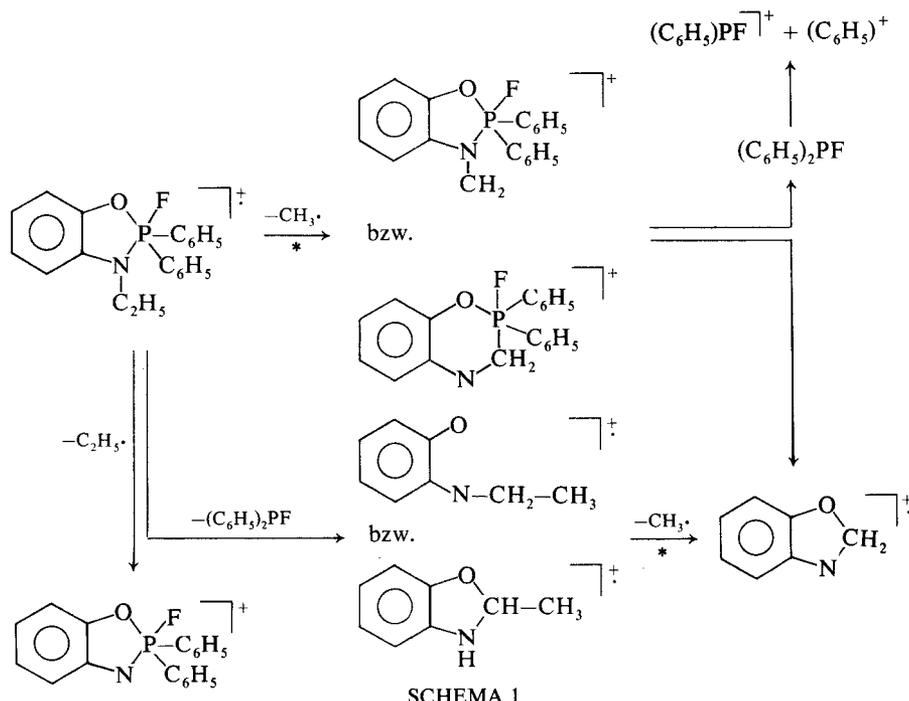


TABELLE IV  
 Massenspektren der Benzoxazaphosphole **A** und **D**, Massenzahlen<sup>c</sup> und relative Intensitäten<sup>d</sup>

| Zugeordnetes Fragment   | A1<br>m/e | rel.<br>Int. | A2<br>m/e | rel.<br>Int. | A9<br>m/e           | rel.<br>Int. | Zugeordnetes Fragment  | D6<br>m/e | rel.<br>Int. | D7<br>m/e        | rel.<br>Int.      |
|---|-----------|--------------|-----------|--------------|---------------------|--------------|--|-----------|--------------|------------------|-------------------|
| [M + 2] <sup>+</sup>  | 611       | 7,9          | 612       | 4,3          | 411 <sup>a</sup>    | 8,3          | [M + 2] <sup>+</sup>   |           |              | 375 <sup>a</sup> | 10,3              |
| [M + 1] <sup>+</sup>  | 610       | 34,1         | 611       | 19,3         | 410                 | 12,1         | [M + 1] <sup>+</sup>   | 340       | 17,7         | 374              | 6,9               |
| M <sup>+</sup>  | 609       | 78,5         | 610       | 43,5         | 409 <sup>a, b</sup> | 49,2         | M <sup>+</sup>   | 339       | 79,6         | 373 <sup>b</sup> | 29,9              |
|   |           |              |           |              | 408                 | 18,2         |  |           |              |                  |                   |
|   |           |              |           |              | 407 <sup>b</sup>    | 71,2         | [M-1] <sup>+</sup>   | 338       | 7,1          |                  |                   |
| [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 594       | 7,9          | 595       | 5,0          |                     |              |  |           |              | 360 <sup>a</sup> | 23,0              |
|   |           |              |           |              |                     |              |  | 325       | 22,1         | 359              | 14,9              |
| [(M + 2)-HF] <sup>+</sup>   | 591       | 11,4         | 592       | 12,1         | 391 <sup>a</sup>    | 12,1         | [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 324       | 100,0        | 358 <sup>b</sup> | 71,3              |
| [(M + 1)-HF] <sup>+</sup>   | 590       | 45,5         | 591       | 47,9         | 390                 | 15,2         |  |           |              |                  |                   |
| [M-HF] <sup>+</sup>   | 589       | 100,0        | 590       | 100,0        | 389 <sup>a, b</sup> | 68,2         | [M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 310       | 5,3          | 344              | 4,6               |
|   |           |              |           |              | 388                 | 33,3         |  |           |              | 316              | 5,7               |
|   |           |              |           |              | 387 <sup>b</sup>    | 100,0        |  |           |              |                  |                   |
| [M-HF-1] <sup>+</sup>   | 588       | 5,7          | 589       | 5,7          | 386 <sup>b</sup>    | 18,2         | [M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                    |           |              | 296 <sup>b</sup> | 4,6               |
|   | 533       | 5,7          | 534       | 9,3          |                     |              | [M-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                    |           |              | 221              | 6,9               |
| [M-HF-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                | 532       | 14,8         | 533       | 20,7         | 332 <sup>a, b</sup> | 6,8          |  |           |              |                  |                   |
| bzw. [M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                              |           |              |           |              | 330 <sup>b</sup>    | 10,6         | [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                    |           |              | 219              | 4,6               |
|   | 513       | 7,9          | 514       | 14,3         |                     |              |  |           |              | 214              | 5,7               |
| [M-HF-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                | 512       | 20,5         | 513       | 37,9         |                     |              | [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PON] <sup>+</sup>                   | 205       | 4,5          | 205              | 17,2              |
|   | 456       | 5,7          | 457       | 10,0         |                     |              | [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                    |           |              | 204              | 20,7              |
| [M-HF-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> | 455       | 4,5          | 456       | 5,7          |                     |              |  | 203       | 4,5          | 203              | 29,9              |
| bzw. [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>              |           |              |           |              |                     |              |  |           |              | 187              | 6,9               |
| [C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> NO] <sup>+</sup>                                 | 407       | 17,0         | 408       | 8,9          |                     |              |  |           |              | 186              | 4,6               |
| [M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -202] <sup>+</sup>                               | 330       | 15,9         | 331       | 10,7         |                     |              |  |           |              |                  |                   |
| oder [407-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                            |           |              |           |              |                     |              |  |           |              |                  |                   |
| [C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                    | 243       | 11,4         | 243       | 5,7          |                     |              | [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                  |           |              | 169 <sup>b</sup> | 8,0               |
|   | 241       | 6,8          | 241       | 5,0          |                     |              |  |           |              | 156 <sup>a</sup> | 8,0               |
|   | 215       | 6,8          |           |              |                     |              |  |           |              | 155              | 8,0               |
| [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                 |           |              |           |              | 205 <sup>a, b</sup> | 9,1          | [M-CH <sub>3</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup> |           |              | 154 <sup>b</sup> | 46,0 <sup>e</sup> |
| [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                 |           |              |           |              | 203 <sup>b</sup>    | 25,8         |  |           |              | 153              | 10,3              |
| [(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                   | 202       | 6,8          | 202       | 5,0          |                     |              |  |           |              | 143              | 8,0               |
| [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO] <sup>+</sup>                   | 201       | 20,5         | 201       | 15,0         |                     |              |  |           |              | 140              | 5,7               |
| [(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                     | 152       | 5,7          |           |              | 152                 | 15,2         | [M-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup>                  | 135       | 5,3          |                  |                   |
| [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PF] <sup>+1</sup>                                | 127       | 14,8         |           |              | 127                 | 100,0        | [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PF] <sup>+</sup>                                    | 127       | 20,4         | 127              | 100,0             |
|   |           |              |           |              |                     |              |  |           |              | 126              | 8,0               |
|   |           |              |           |              |                     |              | [M-CH <sub>3</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PF] <sup>+</sup> | 120       | 8,8          |                  |                   |
|   |           |              |           |              |                     |              |  |           |              | 118              | 6,9               |

<sup>a</sup> <sup>37</sup>Cl-Isotop. <sup>b</sup> <sup>35</sup>Cl-Isotop. <sup>c</sup> alle m/e-Werte > 90. <sup>d</sup> ≥ 4,5%. <sup>e</sup> überlagert von Biphenyl. Übergang 169 → 154 ist durch m\* gesichert.

durch die entsprechende Isotopenzusammensetzung zu erklären. Diese Molekülpeaks bestätigen sowohl hinsichtlich ihres m/e-Verhältnisses als auch bezüglich ihrer Intensität die angegebenen Strukturen.

Bei den Verbindungen der Reihe **A** tritt infolge der HF-Abspaltung regelmäßig das intensivitätsstärkste Fragment [M<sup>+</sup> - 20] auf, das dem 1.3.2-Benzoxazaphosphol-Ion zugeordnet wird. Dessen weiterer Abbau ist stark abhängig von der Art der Phenylringsubstituenten. Eine stufenweise Eliminierung der Phosphorliganden, der in der Literatur<sup>5,7</sup> für Benzo-1.3.2-oxazaphosphole beschrieben ist, wird von uns nicht beobachtet. In

geringem Umfang wird Abspaltung von Phosphorliganden oder von fluorierten Phosphoranteilen direkt aus dem Molekül beobachtet, deren weitere Fragmentierung durch eine Reihe bekannter Bruchstücke belegt wird, jedoch in Tabelle IV nicht aufgeführt ist.

Die Molekülonen der Benzoxazaphospholine der Reihe **D** spalten bevorzugt eine Methylgruppe aus dem *N*-Äthyl-Substituenten ab, worauf sich das resultierende Fragment vermutlich durch Ringschluß stabilisiert. Im darauffolgenden Schritt wird Diphenylfluorophosphin eliminiert. Zum resultierenden phosphorfreien Fragment kann auch die Abspaltung des Phosphoranteils aus dem Molekülon

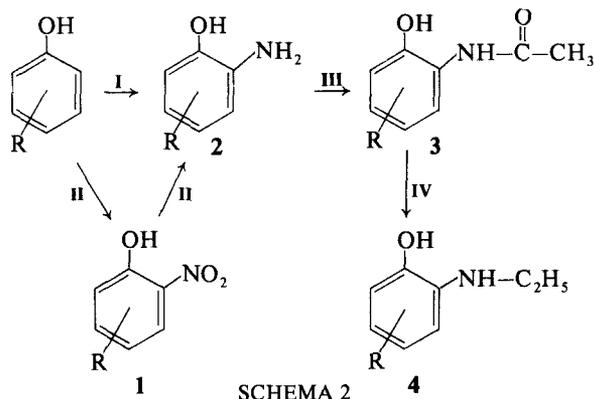
mit anschließender Eliminierung eines Methylradikals führen (vgl. Schema 1). In allen untersuchten Fällen wird auch eine Fragmentierung der N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Bindung beobachtet, jedoch ist diese von untergeordneter Bedeutung.

Den Herren Dr. K. B. Ulmschneider und A. Burmester danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

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

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangsverbindungen: Die *o*-Nitrophenole **1** (a-d) wurden aus den entsprechenden Phenolen durch Nitrierung mit konz. HNO<sub>3</sub> in Chloroform bei tiefen Temperaturen erhalten.<sup>18</sup> Die <sup>15</sup>N-markierte HNO<sub>3</sub> (95% <sup>15</sup>N), die zur Herstellung von **1a** diente, wurde bei der Firma Sharp u. Dohme GmbH, München, gekauft. Die *o*-Aminophenole **2**, soweit sie nicht über den



Handel zu beziehen waren, wurden analog bekannter Methoden entweder durch Kupplung mit dem Diazoniumsalz der Sulfanilsäure und anschließender reduktiver Spaltung der entstandenen Azoverbindungen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>19</sup> (Weg I, Schema 2) oder über die Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen **1** mit wäßrig-alkalischer Na-dithionit-Lösung<sup>20</sup> erhalten (Weg II,

TABELLE V  
Analytische Daten der dargestellten *o*-Aminophenole

| <i>o</i> -Aminophenol | Summenformel  | Schmp. (°C)<br>Ausb. (%) | Mol.-Masse <sup>a</sup> | Elementaranalyse |       |       | Weg |
|-----------------------|---|--------------------------|-------------------------|------------------|-------|-------|-----|
|                       |   |                          |                         | % C              | % H   | % N   |     |
| <b>2a</b>             | C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> <sup>15</sup> NO <sup>b</sup> | 204–205 (Zers.)          | Ber. 408,57             | 85,25            | 7,15  | 3,67  | II  |
|                       |   | 88                       | Gef. 408                | 85,18            | 7,18  | 3,60  |     |
| <b>2b</b>             | C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> NO                            | Ab 300 (Zers.)           | Ber. 365,53             | 85,44            | 6,35  | 3,83  | II  |
|                       |   | 89                       | Gef. 365                | 83,98            | 6,48  | 3,63  |     |
| <b>2c</b>             | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO                            | 139–140                  | Ber. 179,27             | 73,70            | 9,56  | 7,81  | II  |
|                       |   | 87,4                     | Gef. 179                | 73,77            | 9,71  | 7,95  |     |
| <b>2d</b>             | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sup>c</sup> | 149–150 (Zers.)          | Ber. 206,07             | 46,63            | 4,40  | 6,80  | II  |
|                       |   | 47,5                     | Gef. <sup>d</sup>       | 46,50            | 4,29  | 6,69  |     |
| <b>2e</b>             | C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>               | 227–230 (Zers.)          | Ber. 381,49             | 81,86            | 6,08  | 3,67  | I   |
|                       |   | 62,2                     | Gef.                    | 82,06            | 6,20  | 3,47  |     |
| <b>2f</b>             | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO                            | ab 170 (Zers.)           | Ber. 190,27             | 75,75            | 8,48  | 7,36  | I   |
|                       |   | 39,3                     | Gef.                    | 76,10            | 8,65  | 7,15  |     |
| <b>3a</b>             | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>               | 169                      | Ber. 221,31             | 70,56            | 8,65  | 6,33  | III |
|                       |   | 84,2                     | Gef. 221                | 70,80            | 8,81  | 6,28  |     |
| <b>3b</b>             | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>                | 157                      | Ber. 165,20             | 65,44            | 6,71  | 8,48  | III |
|                       |   | 48,4                     | Gef. 165                | 65,30            | 6,51  | 8,51  |     |
| <b>3c</b>             | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>                | 166–167                  | Ber. 165,20             | 65,44            | 6,71  | 8,48  | III |
|                       |   | 38,7                     | Gef. 165                | 65,29            | 6,55  | 8,53  |     |
| <b>3d</b>             | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>2</sub>               | 174                      | Ber. 185,61             | 51,77            | 4,34  | 7,55  | III |
|                       |   | 67,4                     | Gef. 185                | 51,95            | 4,42  | 7,42  |     |
| <b>4a</b>             | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO                            | 45                       | Ber. 207,32             | 75,32            | 10,21 | 6,76  | IV  |
|                       |   | 74                       | Gef. 207                | 75,57            | 10,35 | 6,70  |     |
| <b>4b</b>             | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO                             | 95–96                    | Ber. 151,21             | 71,49            | 8,67  | 9,26  | IV  |
|                       |   | 75                       | Gef. 151                | 71,73            | 8,81  | 9,23  |     |
| <b>4c</b>             | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO                             | 88                       | Ber. 151,21             | 71,49            | 8,67  | 9,26  | IV  |
|                       |   | 50,7                     | Gef. 151                | 71,68            | 8,45  | 9,34  |     |
| <b>4d</b>             | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO                             | 108–109                  | Ber. 137,19             | 70,04            | 8,08  | 10,21 | IV  |
|                       |   | 52,4                     | Gef. 137                | 70,25            | 8,29  | 10,15 |     |
| <b>4e</b>             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClNO                           | 82–83                    | Ber. 171,63             | 55,99            | 5,87  | 8,16  | IV  |
|                       |   | 45,3                     | Gef. 171                | 56,26            | 5,98  | 8,03  |     |

<sup>a</sup> massenspektrometrisch. <sup>b</sup> <sup>15</sup>N-NMR<sup>27</sup>: δ<sub>15N</sub> = 329,2 (Pyridin). <sup>c</sup> Ber. 34,40% Cl. Gef. 34,15% Cl. <sup>d</sup> Mol.-Massen 205, 207, 209.

Schema 2). Auf Weg II wurden die bekannten Verbindungen: 2-Amino-6-*tert.*-butyl-4-triphenylmethylphenol,<sup>20</sup> 2-Amino-4-triphenylmethylphenol,<sup>21</sup> 2-Amino-6-*tert.*-butyl-4-methylphenol<sup>19</sup> und 2-Amino-4,6-dichlorphenol<sup>21,22</sup> synthetisiert. Außerdem entstanden so die folgenden neuen Aminophenole: 2-(<sup>15</sup>N)-Amino-6-*tert.*-butyl-4-triphenylmethylphenol **2a**, 2-Amino-6-methyl-4-triphenylmethylphenol **2b**, 2-Amino-6-*tert.*-butyl-4-methylphenol<sup>19</sup> **2c** und 2-Amino-4,6-dichlor-3,5-dimethylphenol **2d** (s. Tabelle V). Auf dem Weg I erhielten wir: 2-Amino-4,6-di-*tert.*-butylphenol,<sup>19</sup> 2-Amino-6-*tert.*-butyl-4-methoxyphenol (Schmp. 129°C; Lit.<sup>9</sup>: 138°C), 2-Amino-6-*tert.*-butyl-4-methylphenol,<sup>19</sup> 2-Amino-4-*tert.*-butyl-6-methylphenol,<sup>23</sup> 2-Amino-4,6-dimethylphenol<sup>24</sup> sowie 2-Amino-6-

methoxy-4-triphenylmethylphenol **2e** und 2-Amino-4-cyclohexylphenol **2f** (s. Tabelle V).

*6-tert.*-Butyl-2-(<sup>15</sup>N)nitro-4-triphenylmethylphenol **1a**

2 g 10 n H<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> (95% <sup>15</sup>N) werden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 6,06 g (15,5 mMol) 2-*tert.*-Butyl-4-triphenylmethylphenol<sup>25</sup> in 90 ml Chloroform zugetropft. Nach Zusatz von 0,3 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird bei 0°C 1 h gerührt. Die rotgefärbte Chloroformphase wird säurefrei gewaschen, eingedampft und der Rückstand gelöst in einem Gemisch aus Petroläther/Chloroform (3:1) über eine Kieselgelsäule (Aktivitätsstufe 2-3) fraktioniert. Auf der Säule bleibt als rote Fraktion das durch Oxidation entstandene 3-*tert.*-Butyl-5-

TABELLE VI  
Analytische Daten der 2-Fluor-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphosphole A (1-9) und D (1-7)

| Verbindung      | Summenformel   | Schmp. (°C)<br>Ausb. (%) | Mol.-Masse <sup>a</sup> | Elementaranalyse |      |      |      |      |
|-----------------|--|--------------------------|-------------------------|------------------|------|------|------|------|
|                 |  |                          |                         | % C              | % H  | % N  | % P  | % F  |
| A1              | C <sub>41</sub> H <sub>37</sub> NOFP                 | 228-234 (Zers.)<br>76,3  | Ber. 609,73             | 80,77            | 6,12 | 2,30 | 5,08 | 3,12 |
|                 |  |                          | Gef. 609                | 80,71            | 6,10 | 2,28 | 5,00 | 3,01 |
| A2              | C <sub>41</sub> H <sub>37</sub> <sup>15</sup> NOFP   | 229-234 (Zers.)<br>75,2  | Ber. 610,73             | 80,64            | 6,11 | 2,46 | 5,07 | 3,11 |
|                 |  |                          | Gef. 610                | 80,60            | 6,08 | 2,39 | 4,95 | 3,04 |
| A3              | C <sub>38</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> PF   | ab 212 (Zers.)<br>71,2   | Ber. 583,67             | 78,20            | 5,35 | 2,40 | 5,31 | 3,25 |
|                 |  |                          | Gef. 583                | 78,18            | 5,39 | 2,35 | 5,20 | 3,10 |
| A4              | C <sub>38</sub> H <sub>31</sub> NOFP                 | ab 230 (Zers.)<br>69,3   | Ber. 567,66             | 80,41            | 5,50 | 2,47 | 5,46 | 3,35 |
|                 |  |                          | Gef. 567                | 80,45            | 5,50 | 2,30 | 5,36 | 3,20 |
| A5              | C <sub>37</sub> H <sub>29</sub> NOFP                 | ab 210 (Zers.)<br>73,1   | Ber. 553,63             | 80,27            | 5,28 | 2,53 | 5,59 | 3,43 |
|                 |  |                          | Gef. 553                | 80,33            | 5,38 | 2,45 | 5,53 | 3,43 |
| A6              | C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> NOFP                 | 149-153<br>51,4          | Ber. 423,52             | 73,74            | 7,38 | 3,31 | 7,32 | 4,49 |
|                 |  |                          | Gef. 423                | 73,59            | 7,30 | 3,30 | 7,27 | 4,45 |
| A7              | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> PF   | 150-153 (Zers.)<br>45,2  | Ber. 397,44             | 69,51            | 6,34 | 3,52 | 7,79 | 4,78 |
|                 |  |                          | Gef. 397                | 69,77            | 6,55 | 3,48 | 7,78 | 4,56 |
| A8              | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NOFP                 | 158-161 (Zers.)<br>52,4  | Ber. 381,44             | 72,43            | 6,61 | 3,67 | 8,12 | 4,98 |
|                 |  |                          | Gef. 381                | 72,37            | 6,58 | 3,61 | 8,15 | 4,62 |
| A9 <sup>b</sup> | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NOPCl <sub>2</sub> F | 156-157<br>49,6          | Ber. 408,25             | 58,84            | 4,16 | 3,43 | 7,59 | 4,65 |
|                 |  |                          | Gef. 411                | 59,03            | 4,21 | 3,41 | 7,28 | 4,44 |
| D1              | C <sub>43</sub> H <sub>41</sub> NOFP                 | 174-176<br>35,6          | Ber. 637,80             | 80,98            | 6,48 | 2,20 | 4,86 | 2,98 |
|                 |  |                          | Gef. 637                | 80,97            | 6,46 | 2,24 | 4,53 | 2,70 |
| D2              | C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> NOFP                 | 99<br>40,5               | Ber. 451,58             | 74,48            | 7,81 | 3,10 | 6,68 | 4,21 |
|                 |  |                          | Gef. 451                | 74,57            | 7,90 | 3,07 | 6,76 | 4,20 |
| D3              | C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> NOFP                 | 109-110<br>55,3          | Ber. 409,50             | 73,33            | 7,14 | 3,42 | 7,56 | 4,64 |
|                 |  |                          | Gef. 409                | 73,07            | 7,18 | 3,34 | 7,59 | 4,70 |
| D4              | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NOFP                 | 94<br>62,5               | Ber. 353,39             | 71,38            | 5,99 | 3,96 | 8,76 | 5,38 |
|                 |  |                          | Gef. 353                | 71,48            | 6,05 | 3,92 | 8,81 | 5,40 |
| D5              | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NOFP                 | 113<br>76,3              | Ber. 353,39             | 71,38            | 5,99 | 3,96 | 8,76 | 5,38 |
|                 |  |                          | Gef. 353                | 71,16            | 6,10 | 3,99 | 8,93 | 5,51 |
| D6              | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NOFP                 | 118-119<br>75            | Ber. 339,36             | 70,79            | 5,64 | 4,13 | 9,12 | 5,60 |
|                 |  |                          | Gef. 339                | 70,69            | 5,49 | 4,08 | 9,40 | 5,50 |
| D7 <sup>c</sup> | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> NOPClF               | 125<br>63,3              | Ber. 373,80             | 64,27            | 4,85 | 3,75 | 8,29 | 5,08 |
|                 |  |                          | Gef. 373                | 64,42            | 4,91 | 3,81 | 8,36 | 5,07 |

<sup>a</sup> massenspektrometrisch.

<sup>b</sup> Ber. 17,37% Cl, Gef. 17,71% Cl.

<sup>c</sup> Ber. 9,48% Cl, Gef. 9,29% Cl.

<sup>d</sup> Die P- und F-Bestimmungen wurden von dem Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz, Kronach, bzw. Dr. F. und E. Pascher, Bonn, durchgeführt. Wir danken Herrn H. Wurmstich, Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Tübingen, für die exakte Durchführung der C-, H- und N-Bestimmungen.

triphenylmethyl-1.2-benzochinon<sup>26</sup> zurück. Durch Umkristallisieren aus Äthanol ist keine Trennung von **1** zu erreichen, so daß die auf diesem Weg erhaltenen grünen, scharf schmelzenden Kristalle des <sup>14</sup>N-Derivats<sup>20</sup> irrtümlich als reine Substanz angesehen wurden. Gelbe Nadeln. Ausb. 5,5 g (81,1%), Schmp. 156°C.

C<sub>29</sub>H<sub>27</sub><sup>15</sup>NO<sub>3</sub> (438,55) Ber. C 79,43 H 6,21 N 3,42  
Gef. C 79,40 H 6,18 N 3,35  
Mol.-Masse 438 (MS)

<sup>15</sup>N-NMR<sup>27</sup>: δ<sub>15N</sub> = -3,4 (in CDCl<sub>3</sub>)

Analog wurden erhalten:

#### 6-Methyl-2-nitro-4-triphenylmethylphenol **1b**

Aus 20 g (57 mMol) 6-Methyl-4-triphenylmethylphenol<sup>28</sup>. Ausb. 18,5 g (82,1%), Schmp. 169–170°C.

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (395,47) Ber. C 78,97 H 5,35 N 3,54  
Gef. C 79,24 H 5,45 N 3,72  
Mol.-Masse 395 (MS)

#### 6-tert.-Butyl-4-methyl-2-nitrophenol **1c**

Aus 25,13 g (153 mMol) 6-tert.-Butyl-4-methylphenol. Ausb. 12,3 g (38,4%), Schmp. 91–92°C.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (209,25) Ber. C 63,14 H 7,23 N 6,69  
Gef. C 63,26 H 7,35 N 6,55  
Mol.-Masse 209 (MS)

#### 4.6-Dichlor-3.5-dimethyl-2-nitrophenol **1d**

Aus 39,6 g (200 mMol) 2.4-Dichlor-3.5-dimethylphenol. Ausb. 19,5 g (41,3%), Schmp. 227–229°C.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (236,06) Ber. C 40,71 H 2,99 N 5,93 Cl 30,04  
Gef. C 40,55 H 2,83 N 5,99 Cl 30,29  
Mol.-Massen 235, 237, 239 (MS)

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-N-Acetylaminophenole **3** (a–d) (Weg III, Schema 2)

50 mMol *o*-Aminophenol werden in einem Gemisch aus 30 ml Acetanhydrid und 10 ml Eisessig gelöst, 1–2 h erwärmt (50°C) und anschließend mit 100 ml Wasser verdünnt. Fällt das Acetylprodukt in kristalliner Form an, so wird abgesaugt, gut mit H<sub>2</sub>O nachgewaschen und umkristallisiert. Bleibt die acetylierte Verbindung in der wäßrigen Phase gelöst, so wird mit Äther extrahiert, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung säurefrei gewaschen und der Rückstand der Ätherphase umkristallisiert.

Auf diese Weise erhielten wir 2-N-Acetyl-amino-6-tert.-butyl-4-triphenylmethylphenol,<sup>21</sup> 2-N-Acetyl-amino-4.6-tert.-butylphenol<sup>20</sup> und 2-N-Acetyl-amino-6-tert.-butyl-4-methylphenol **3a**, 2-N-Acetyl-amino-4-methylphenol **3b**, 2-N-Acetyl-amino-5-methylphenol<sup>29</sup> **3c** und 2-N-Acetyl-amino-4-chlorphenol<sup>30</sup> **3d** (Analytische Daten s. Tabelle V).

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von **4** (a–e) (Weg IV, Schema 2)

30 mMol 2-N-Acetylaminophenol werden in kleinen Mengen zu einer Suspension von 5,7 g (150 mMol) LiAlH<sub>4</sub> in 200 ml absol. Äther gegeben. Man läßt 5 h in siedendem Äther rühren und vernichtet überschüssiges LiAlH<sub>4</sub> durch tropfenweise Zugabe von Wasser. Mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wird neutralisiert und die wäßrige Phase mehrere Male mit Äther extrahiert, die Ätherphase gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach

Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand in geeignetem Medium umkristallisiert.

So wurden erhalten: 2-N-Äthylamino-6-tert.-butyl-4-triphenylmethylphenol<sup>21</sup> (Schmp. 123°C; vgl. Lit.), 2-N-Äthylamino-4.6-di-tert.-butylphenol<sup>20</sup> und 2-N-Äthylamino-6-tert.-butyl-4-methylphenol **4a**, 2-N-Äthylamino-4-methylphenol **4b**, 2-N-Äthylamino-5-methylphenol **4c**, 2-N-Äthylaminophenol<sup>31</sup> **4d** und 2-N-Äthylamino-4-chlorphenol **4e** (Analytische Daten s. Tabelle V).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 2-Fluor-2.2-diphenyl-2.3-dihydro-1.3.2λ<sup>5</sup>-benzoxazaphospholen **A** und **D**

Die Arbeiten mit Diphenyltrifluorphosphoran, Produkt der Firma Merck/Schuchardt, Darmstadt/Hohenbrunn, wurden zum Ausschluß von Sauerstoff und Wasser unter Reinstickstoff durchgeführt.

Zu einer Lösung von 10 mMol 2-Aminophenol bzw. 2-N-Äthylaminophenol in 100 ml wasserfreiem Benzol und einem Überschuß an absol. Triäthylamin (30–40 mMol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren 10 mMol Diphenyltrifluorphosphoran, gelöst in 30 ml absol. Benzol, zugegeben. Nach 30 min Rühren wird die Benzolphase einige Male mit Wasser gewaschen, über Na-sulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Durch Zugabe von etwas Methanol und nach Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert der ölige Rückstand. Mit kaltem Methanol wird nachgewaschen.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker HFX-90-NMR-Spektrometer bei 90 MHz-PFT-Betrieb für <sup>1</sup>H, bei 36,43 MHz-PFT-Betrieb für <sup>31</sup>P (<sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung), bei 84,67 MHz-PFT-Betrieb für <sup>19</sup>F und bei 9,12 MHz-PFT-Betrieb für <sup>15</sup>N. Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI bei einem Normalauflösungsvermögen von 3000 und 70 e V Elektronenenergie aufgezeichnet.

#### LITERATUR UND BEMERKUNGEN

- H. B. Stegmann, H. V. Dumm und K. B. Ulmschneider, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2007 (1976).
- M. I. Kabachnik, N. A. Tikhonina, B. A. Korolev und V. A. Gilyarov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **204**, 1352 (1972); *Dok. Chem.* **204**, 525 (1972).
- H. B. Stegmann und G. Bauer, *Synthesis* **1973**, 162.
- H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, *Phosphorus* **5**, 207 (1975).
- A. Schmidpeter und J. Luber, *Phosphorus* **5**, 55 (1974).
- N. A. Tikhonina, G. I. Timofeeva, E. I. Matrosov, V. A. Gilyarov und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 11, 2414 (1975).
- L. B. Littlefield und G. O. Doak, *Phosphorus and Sulfur* **3**, 35 (1977) sowie die dort angegebene Literatur.
- H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, *Chem. Ber.* **110**, 3817 (1977).
- G. Bauer, Dissertation, Universität Tübingen 1973.
- A. N. Pudovik, M. A. Pudovik, S. A. Terent'eva und E. I. Goldfarb, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 9, 1901 (1972).
- Chr. Malavaud und J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* **35**, 3077 (1975).
- S. A. Terent'eva, M. A. Pudovik, A. N. Pudovik und Kh. É. Kharlampidi, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 11, 2559 (1975).
- M. Murray und R. Schmutzler, *Z. Chem.* **7**, 241 (1968) und die dort aufgeführte Literatur.
- (a) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963); (b) E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 1298 (1964).

15. N. J. De'ath, D. Z. Denny, D. B. Denny und C. D. Hall, *Phosphorus* **3**, 205 (1974) und die dort angegebene Literatur.
16. A. H. Cowley und J. R. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4179 (1973).
17. K. Henrick, M. Mickiewicz, N. Roberts, E. Shewchuk und S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* **28**, 1473 (1975).
18. E. Baroni und W. Kleinau, *Monatsh. Chem.* **68**, 251 (1937).
19. H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, *Chem. Ber.* **101**, 262 (1968).
20. G. Bauer, K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Chem. Ber.* **109**, 2231 (1976).
21. K. B. Ulmschneider, Dissertation, Universität Tübingen 1977.
22. J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1890 (1958).
23. G. Schetty und E. Steiner, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2149 (1974).
24. vgl. W. R. Hodgkinson und L. Limpach, *J. Chem. Soc.* **63**, 105 (1893); Br. Franke, *Liebigs Ann. Chem.* **196**, 200 (1897).
25. A. T. Shulgin, *J. Org. Chem.* **27**, 3868 (1962).
26. R. Mayer, Dissertation, Universität Tübingen 1959.
27. in ppm; gegenüber 1 m Na<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O als externem Standard.
28. D. R. Boyd und D. V. N. Hardy, *J. Chem. Soc.* **130**, 630 (1928).
29. A. Proskouriakoff und R. J. Titherington, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3978 (1930).
30. A. Mangini und C. Deliddo, *Gazz. Chim. Ital.* **63**, 612 (1933).
31. G. de W. Anderson und F. Bell, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2668.