

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>

1,3-BENZOXAPHOSPHOLE-HETEROCYCLEN MIT PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 2

J. Heinicke^a; A. Tzschach^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle

To cite this Article Heinicke, J. and Tzschach, A.(1985) '1,3-BENZOXAPHOSPHOLE-HETEROCYCLEN MIT PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 2', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 3, 345 — 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072750

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072750>

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.

1,3-BENZOXAPHOSPHOLE - HETEROCYCLEN MIT PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 2

J. HEINICKE und A. TZSCHACH*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 402 Halle, DDR

(Received April 30, 1985)

The title compounds are formed in the reaction of *o*-phosphinophenole with *N*-arylimide chlorides of carbonic acids. The primary adducts of formimmonium chlorides, however, undergo [2 + 2]-cycloaddition to furnish 1,3-diphosphetanes. A further way to 1,3-benzoxaphospholes consists in the cyclodehydratization of carbonic acid *o*-phosphinophenyl esters by means of P_4O_{10} .

Die Titelverbindungen sind durch Umsetzung von *o*-Phosphinophenol mit Carbonsäure-*N*-arylimidchloriden zugänglich. Die mit Formimmoniumchloriden resultierenden Primäraddukte gehen dagegen [2 + 2]-Cycloadditionen zu 1,3-Diphosphetanen ein. Einen weiteren Zugang zu 1,3-Benzoxaphospholen eröffnet die Cyclodehydratisierung von Carbonsäure-*o*-phosphinophenylestern mit P_4O_{10} .

EINLEITUNG

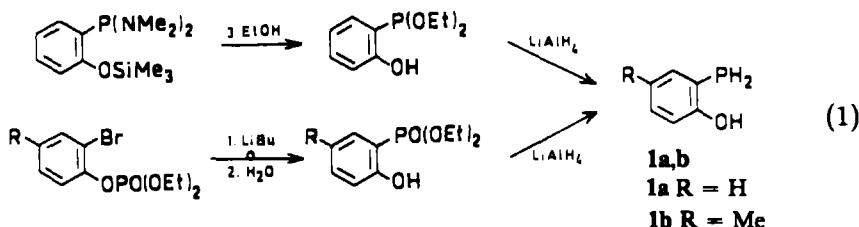
Nach der Entdeckung mesomeriestabilisierter Phosphamethincyanine durch Dimroth und Hoffmann¹ im Jahre 1964 begannen umfangreiche Untersuchungen zur Synthese von σ^2 -Phosphorheterocyclen, bei denen die (*p-p*) π -Bindungen zwischen Phosphor und Kohlenstoff Teil eines aromatischen π -Elektronensystems sind. Neben zahlreichen P—C-Ringsystemen wurden einige Heterocyclen beschrieben, die zusätzlich Stickstoff enthalten.^{2–5} Sauerstoffhaltige V^0 -Phosphorheterocyclen sind dagegen noch weitestgehend unbekannt, und die Kenntnisse beschränken sich auf das von uns 1980 in einer Kurzmitteilung vorgestellte 2-*t*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol.⁶ Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über weitere Untersuchungen zur Darstellung von Benzoxaphospholen.

ERGEBNISSE

Die Synthesekonzeption für die 1,3-Benzoxaphosphole beinhaltet, in Anlehnung an die der 1,3-Benzoxarsole,⁷ das Studium von Cyclokondensationsreaktionen zwischen *o*-hydroxyfunktionellen primären Arylphosphinen und geeigneten Carbonsäurederivaten. Für die Ausgangsphosphine wurde ein einfacher synthetischer Zugang entwickelt. *o*-Phosphinophenol **1a** (vgl.⁸) und 4-Methyl-2-phosphinophenol **1b** lassen sich bequem durch Alkoholyse von *o*-Trimethylsiloxyphenylphosphonigsäurebisami-

*Author to whom all correspondence should be addressed.

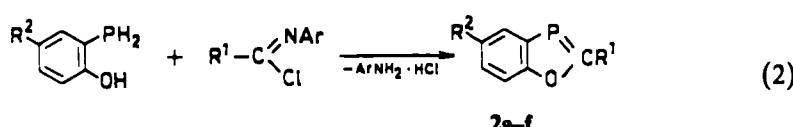
den^{9,10} und nachfolgende Reduktion mit Lithiumalanan oder durch Metallierung von *o*-Bromarylphosphorsäureestern mit Lithiumalkylen, Magnesium oder Natrium¹¹ und Reduktion der resultierenden *o*-Hydroxyphenylphosphonsäureester gewinnen.



1a und **1b** sind im Gegensatz zu *o*-Arsinophenol gegenüber Mineralsäuren stabil und erlauben dadurch eine größere Variationsbreite bei den Folgereaktionen.

Reaktionen mit Iminocarbonsäurederivaten

Von den verschiedenen, für die Synthese der 1,3-Benzoxarsole untersuchten Carbonsäurederivaten erwiesen sich die *N*-Aryl-imidchloride als besonders geeignet. Die *o*-Phosphinophenole **1a** und **1b** setzen sich gemäß der nachfolgenden Gleichung mit *N*-Phenyl- bzw. *N*-*p*-Tolylpivalylimidchlorid sowie mit diversen *N*-Aryl-benzoylimidchloriden in guten Ausbeuten zu entsprechend substituierten 1,3-Benzoxaphopholen **2b-f** um.

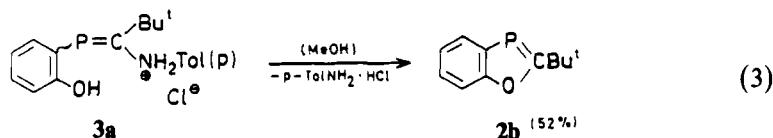


Die Herstellung des 2-Methylderivates **2a** gelingt analog aus **1a** und dem durch den *o*-Substituenten stabilisierten *N*-*o*-Chlorphenyl-acetimidchlorid,¹² jedoch mit wesentlich niedrigerer Ausbeute. Die Reaktionen von **1a** mit den sperrigeren Carbonsäurederivaten *N*-Phenylmesitylimidchlorid (vgl.⁷) und *N*-Phenyltrichloracetimidchlorid führen nur in sehr geringer Ausbeute zu den 1,3-Benzoxaphosholderivaten.

Einen gut kontrollierbaren Reaktionsablauf erreicht man durch Umsetzung der Phosphinophenole mit den Imidchloriden in verdünnter etherischer Lösung bei Raumtemperatur. Ein durch Verunreinigung im Imidchlorid, insbesondere HCl, katalysierter heftiger Verlauf der Reaktion lässt sich dann durch äußere Kühlung mäßigen. Umsetzungen bei niedrigen Temperaturen verhindern aber die Cyclisierung.

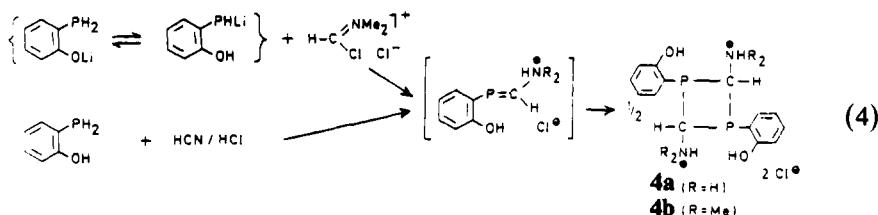
Durch Einwirkung von *N*-*p*-Tolyl-pivalylimidchlorid auf **1a** in Ether bei -78°C und anschließende allmähliche Erwärmung auf Raumtemperatur konnte das Phosphaalken-ammoniumsalz **3a** abgefangen werden, das offensichtlich eine Zwischenstufe der Benzoxaphospholsynthese darstellt und in isolierter Form einige Zeit beständig ist. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak des Kations als höchsten

m/e-Wert, das im Festzustand aufgenommene IR-Spektrum weist keine PH-Bande, jedoch den für NH⁺ typischen Absorptionsverlauf mit Maxima bei 2450, 2500, 2570, 2630 und 2700 cm⁻¹ auf. In Lösung, z.B. in Methanol, tritt unter Abspaltung von *p*-Toluidinhydrochlorid sofort Cyclisierung zu **2b** ein, so daß NMR-Daten von **3a** nicht zur Verfügung stehen.



Mit dem Ziel der Synthese des unsubstituierten 1,3-Benzoxaphosphols studierten wir das Reaktionsverhalten von *o*-Phosphinophenol gegenüber dem aus äquimolaren Mengen HCN und HCl intermediär gebildeten Formimidchlorid sowie stabilen Formimmoniumsalzen.

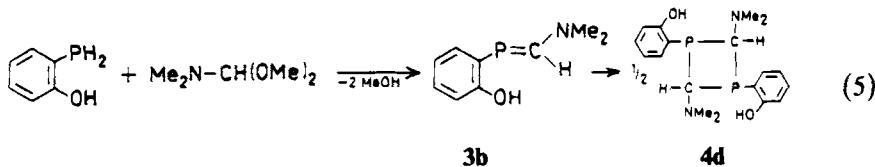
Die Umsetzungen von **1a** mit HCN/HCl (1:1) in Ether sowie von **1a**/Triethylamin bzw. Lithio-*o*-phosphinophenolat mit Chlormethylenimidmethyliummoniumchlorid (Arnold-Salz) in THF führen zu 1,3-Diphosphetandiammoniumsalzen **4a** und **4b**, die durch NMR-Daten und Massenspektren charakterisiert wurden.



Die Protonensignale der CH-Brücken sind zu Triplets mit $^2J_{\text{PH}} = 3$ Hz (**4a**) bzw. 2 Hz (**4b**) aufgespalten und verweisen damit auf eine all-trans-Konfiguration der Vierringe (vgl.¹³). Die Reaktion von **1a** mit Acetonitril/HCl (1:1) in Ether liefert das analoge 2,4-Dimethyl-1,3-diphosphetanderivat **4c** und oligomere Produkte, jedoch kein 2-Methyl-1,3-benzoxaphosphol **2a**, wie bei Umsetzung mit *N*-*o*-Chlorphenylacetimidchlorid. Dies legt die Vermutung nahe, daß für den Ringschluß zu Benzoxaphospholen *N*-Arylgruppen notwendig oder zumindest förderlich sind. Ein Beleg dafür ist die Bildung von 2-*t*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol **2b** aus **1a**/Et₃N und [*t*-BuC(Cl)NMePh]⁺Cl⁻. Im Falle der C-unsubstituierten Phosphaalkenzwischenstufen sind Di- oder Oligomerisation jedoch so stark bevorzugt, daß auch mit dem *N*-arylierten [HC(Cl)=NMePh]⁺Cl⁻ kein 1,3-Benzoxaphosphol erhalten wird.

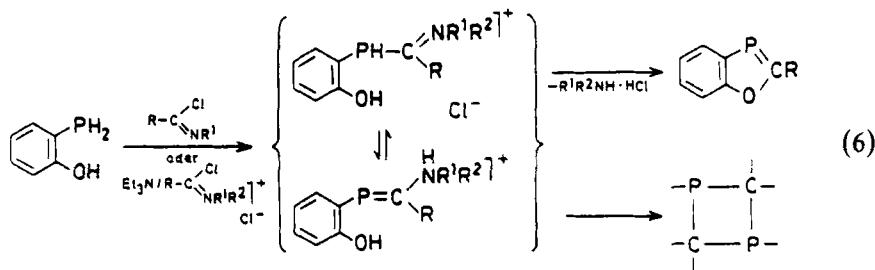
Weitere Untersuchungen wurden mit Dimethylformamiddimethylacetal durchgeführt. Während dieses Reagens mit *o*-Phosphinoanilin und *o*-Phosphinothiophenol zu 1H-1,3-Benzazaphosphol¹⁴ bzw. 1,3-Benzothiaphosphol¹⁵ reagiert, bildet es mit *o*-Phosphinophenol das NMR-spektroskopisch nachgewiesene 1-*o*-Hydroxyphenyl-2-dimethylaminophosphaethen **3b**, das auch in Gegenwart des basischen Triethyl-

amins rasch zu schwerlöslichem 1,3-Bis(*o*-hydroxyphenyl)-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-diphosphoran **4d** dimerisiert.



Offensichtlich besitzt die phenolische OH-Gruppe eine zu geringe Nucleophilie, so daß bevorzugt nur eine Dimerisation erfolgt, wie im Falle des Umsetzungsproduktes mit Phenylphosphin.¹⁶

Der Mechanismus der Synthese der 1,3-Benzoxaphosphole bzw. 1,3-Diphosphetane aus *o*-Phosphinophenol und Carbonsäureimidchloriden lässt sich aufgrund obiger Ergebnisse folgendermaßen interpretieren: Zunächst findet Addition der PH₂-Gruppe an die C=N-Doppelbindung statt. Das Addukt kann in zwei tautomerer Formen vorliegen, von denen eine, die Immoniumform, für den Benzoxaphospholringschluß, die andere für [2 + 2]-Cycloaddition bzw. Oligomerisation verantwortlich ist. Die Lage des Tautomeriegleichgewichts



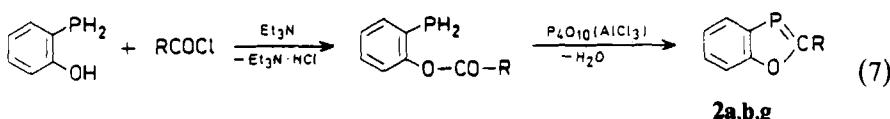
wird wie bei den freien Basen, die im Falle von *N*-Arylgruppen die Iminophosphin-form, im Falle von *N*-Alkylgruppen die Aminophosphenstruktur^{17,18} bevorzugen, von den Substituenten am Stickstoff bestimmt. *N*-Arylderivate liefern die Benzoxaphosphole, während *N*-Alkylgruppen und kleine Substituenten am C-Atom die Di- und Oligomerisation der Phosphene zu 1,3-Diphosphetanen bzw. Oligomerengemischen begünstigen.

Cyclisierung von *o*-Phosphinophenoestern

Bei den früher untersuchten Umsetzungen von *o*-Arsinophenol mit Pivaloylchlorid und Triethylamin beobachteten wir ausschließlich *O*-Acylierung, mit Acetylchlorid/Triethylamin dagegen ein Produktengemisch, das die diastereomeren 2-Methyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxarsole enthielt, die durch Reduktion des 2-Methyl-1,3-benzoxarsols mit primären Arsinen entstehen. Da 1,3-Benzoxaphosphole durch PH-funktionelle Phosphine nicht reduziert werden,¹⁹ sahen wir in der Umsetzung von *o*-Phosphinophenothen mit Säurechloriden eine Synthesemöglichkeit für die

Heterocyclen. Gibt man zu einer äquimolaren Lösung von *o*-Phosphinophenol und Acetylchlorid in Ether/Triethylamin, so bilden sich sehr rasch Essigsäure-*o*-phosphinophenylester **5a** und wenig 2-Methyl-1,3-benzoxaphosphol **2a**. *P*-Acylierung wird im Gegensatz zu den Umsetzungen am As mit *o*-Arsinophenol nicht beobachtet.

Da Phosphinophenolderivate im Unterschied zu ihren As-Homologen säurestabil sind und auch 1,3-Benzoxaphosphole durch Säuren nur langsam angegriffen werden, versuchten wir **5a** mittels Phosphorpentoxid zu cyclodehydratisieren. Dies gelingt durch Erhitzen des Gemisches auf 80–100°C, wobei in 40%iger Ausbeute das gewünschte 2-Methyl-1,3-benzoxaphosphol **2a** entsteht.



Diese Reaktionsfolge ermöglicht einen einfachen und generellen synthetischen Zugang auch zu anderen 2-Alkylbenzoxaphospholen. *o*-Phosphinophenylester aromatischer Carbonsäuren, wie z.B. der Benzoe- oder der Mesitylcabsonsäure, cyclisieren unter diesen Bedingungen nicht. Die Reaktion mit P_4O_{10} erfolgt hier erst ab etwa 140°C und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eigenschaften und Spektren der 1,3-Benzoxaphosphole

Die 2-Alkylbenzoxaphosphole **2a–c** und **2g** stellen farblose, thermisch bis über 120°C stabile Flüssigkeiten dar, die unter Luftausschluß unbegrenzt beständig sind. Die 2-Arylderivate **2d–f** kristallisieren aus heißem Alkohol in Form hellgelber Plättchen, die sich in Chloroform und Benzen sehr gut, in Ether mäßig und in Hexan, Pentan oder kaltem Alkohol nur wenig lösen.

Über das chemische Verhalten der Benzoxaphosphole gegenüber Elektrophilen, Nucleophilen und Oxidationsmitteln sowie [4 + 2]-Cycloadditionen mit 2,3-Dimethylbutadien und Tetrachlor-*o*-benzochinon haben wir bereits berichtet.^{19–21} Da die Benzoxaphosphole im Gegensatz zu acyclischen P=C-Derivaten “harte” Nucleophile wie Alkohole, Wasser oder Amine auch unter energischen Bedingungen nicht addieren⁹ und im Unterschied zu Trimethylsilylphosphaalkenen R'P=C(Ar)—OSiMe₃²² nicht di- oder oligomerisieren, schreiben wir den Heterocyclen eine aromatische Stabilisierung zu. Dies ist mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von **2e**²³ und den spektroskopischen Daten im Einklang.

Bild 1 zeigt die UV-Spektren homologer Benzoxole. Die Maxima I und II werden mit abnehmender Elektronegativität des zweiten Heteroatoms (E = N, CH, P, As) zunehmend bathochrom verschoben. Die langwelligen Maxima der 2-Arylderivate sind gegenüber denen der 2-Alkylderivate durch Konjugation in der Reihenfolge 4-MeO—C₆H₄ > 4-Cl—C₆H₄ > C₆H₅ bathochrom verschoben. Erwähnenswert ist die kräftige blaue Fluoreszenz der 2-Arylderivate im Konzentrationsbereich 10^{−2} bis 10^{−4} M (λ_{Em} 416 nm).

Die ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Benzoxaphosphole sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Die ³¹P-Verschiebungen erscheinen in dem Bereich zwei-

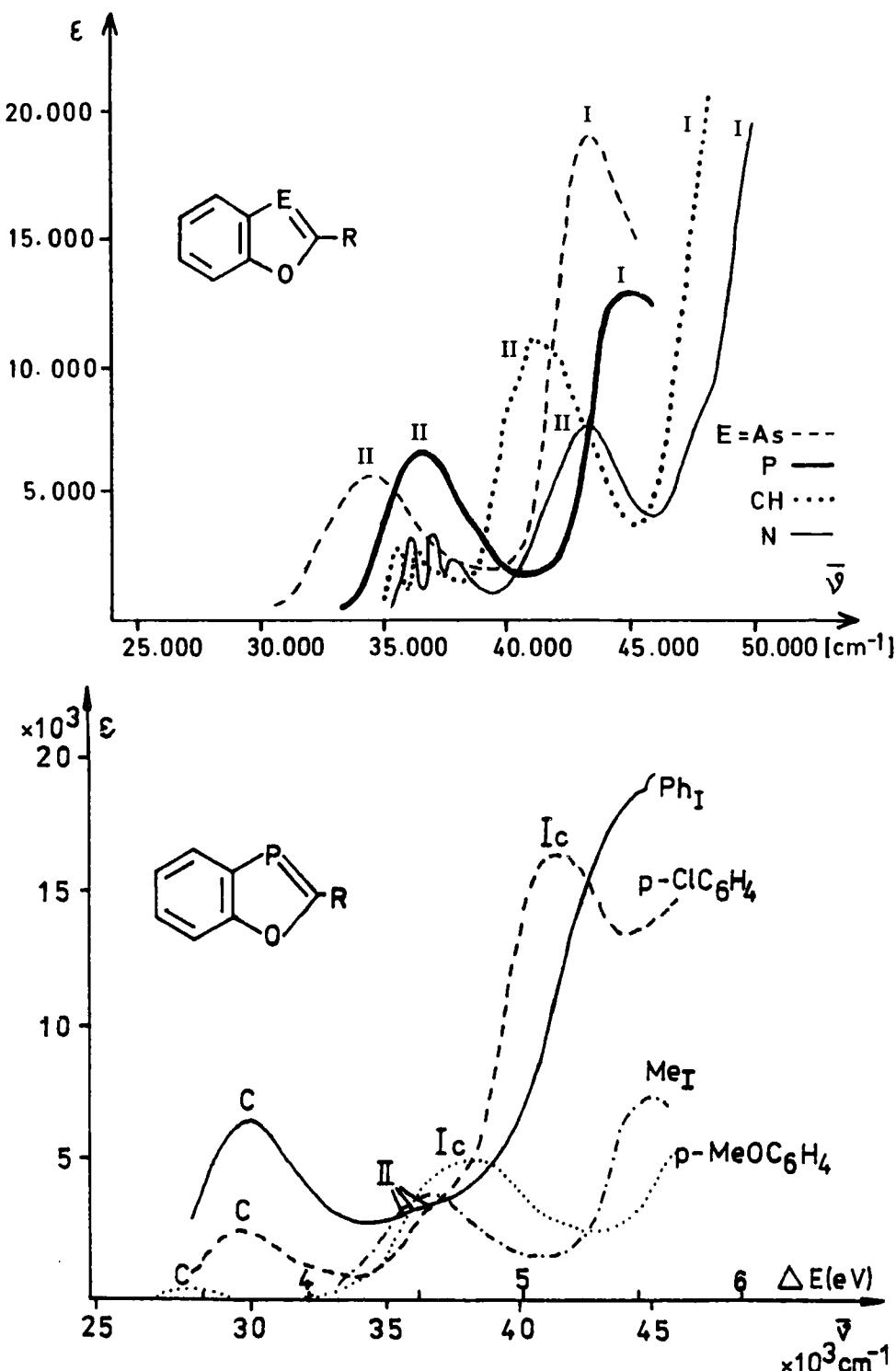


ABBILDUNG 1 Vergleich der UV-Spektren aromatischer 1,3-Element-benzoxole (in Methanol) mit E = P (R = *t*-Bu), E = As (R = *t*-Bu)⁷, E = CH (R = H)²⁷ und E = N (R = H)²⁷ (oben). Vergleich unterschiedlich 2-substituierter 1,3-Benzoxaphosphole (unten).

fach koordinierter Phosphorverbindungen bei hohem Feld und verweisen damit auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor über ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Dies befindet sich in Übereinstimmung mit der nach dem CNDO/2-Verfahren berechneten großen π -Ladungsdichte am Phosphor.²⁴ Die Protonenspektren der Heterocyclen, insbesondere der 2-Alkyl-derivate, gestatten einen indirekten Nachweis der P=C-Strukturgruppe, da deren starker Anisotropieeinfluß sowie auch der Ringstromeffekt eine charakteristische Tieffeldverschiebung bewirkt. Weitere Strukturbeweise erhält man aus den ^{13}C -NMR-Daten, insbesondere der großen Tieffeldverschiebung des ^{13}C -Signals der P=C—O-Einheit. Die Ähnlichkeiten der Verschiebungswerte für die Benzo-Kohlenstoffatome mit denen der 1,3-Benzazaphosphole^{14,25} verweist auf die elektronische Verwandtschaft der beiden, zum Typ der π -Überschußaromaten gehörenden Ringsysteme.

Massenspektren der 1,3-Diphosphetane **4b** und **4d**

Für die Strukturermittlung der 1,3-Diphosphetane wurden neben Elementaranalyse, ^1H -NMR-Daten und kryoskopischer Molmassenbestimmung die Massenspektren herangezogen. Im Unterschied zu 1,3-Diphenyl-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-diphosphoran, das als schwerstes Bruchstück das Phosphenkation mit $m/e = M^+/2$ bildet, weisen **4b** und **4d**, deren Spektren sich sehr ähneln (Bild 2), zusätzliche Zerfallsmöglichkeiten auf. Wir führen dies auf die Anwesenheit der OH-Gruppen und einen unsymmetrischen ersten Abbauschritt zurück, wobei wir eine Fragmentierung nach Weg A für wahrscheinlich halten, da dies unter Berücksichtigung mesomeriestabilisierter kationischer und typischer Neutralfragmente alle Peaks über $M^+/2$ verständlich macht (Schema 1).

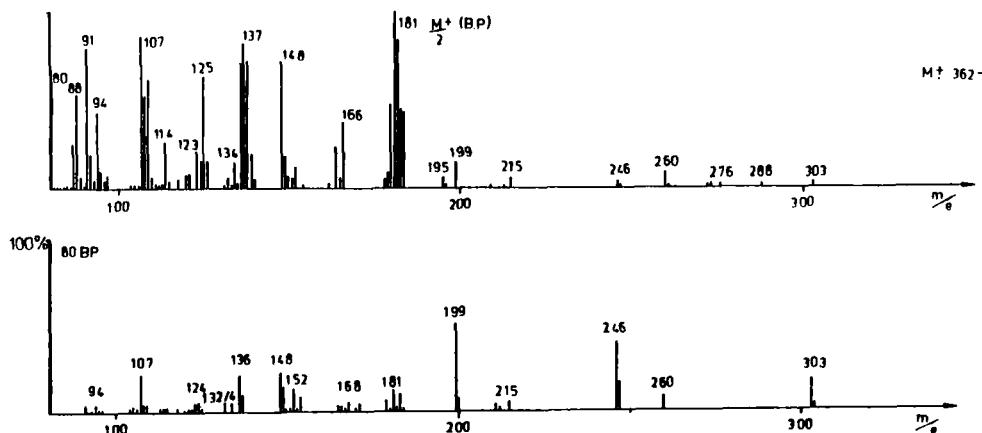
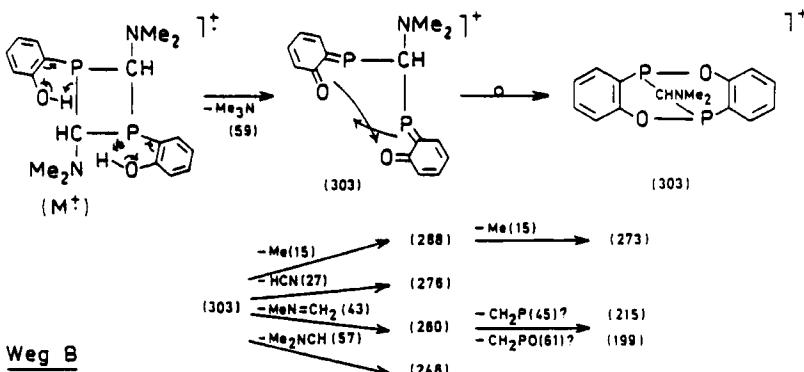
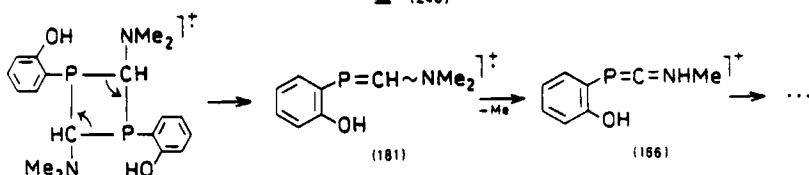
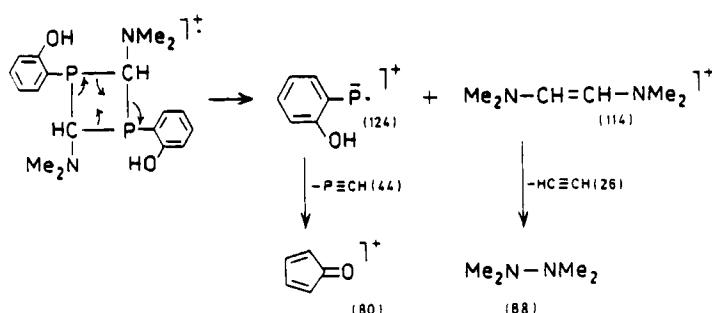


ABBILDUNG 2 Massenspektren von **4b** (oben) und **4d** (unten).

Weitere Zerfallsmechanismen sind wie bei 1,3-Diphenyl-2,4-bis-(dimethylamino)-1,3-diphosphoran der symmetrische Zerfall ([2 + 2]cycloreversion, Weg B), der die intensivsten Peaks verursacht, und ein Abbau (Weg C), der die Ringkohlenstoffatome C2 and C4 zu einem für die Dimeren charakteristischen Fragment ($m/e = 114$) verknüpft. Letzteres wird bei den monomeren Phosphenen PhP=CHNMe_2^{26} und **3a** (ber. $m/e = 350$) nicht beobachtet.

Mögliche Zerfallsschemata der 1,3-Diphosphetane

Weg AWeg BWeg C

SCHEMA 1

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten werden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre und in absoluten Lösungsmitteln ausgeführt, wäßrige Waschlösungen durch Vakuumbehandlung von gelöstem Sauerstoff befreit. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen erfolgen an einem Spektrometer Varian HA 100 (Standard HMDS int.), die Aufnahmen der ^{31}P - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren an einem Bruker WP 200 (Standard CDCl_3). Die Darstellung der Phosphinophenole wird in¹¹ beschrieben.

1,3-Benzoxaphosphole 2 aus o-Phosphinophenol und Imidchloriden (Methode A). 20 bis 70 mmol o-Phosphinophenol werden in 50–100 ml Ether gelöst und bei 10–20°C mit der äquimolaren Menge des N-Arylimidchlorids (vgl. Tabelle I) versetzt. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert, der Niederschlag mehrfach gründlich gewaschen und die etherische Phase nacheinander mit 10%iger Natronlauge, 10%iger Schwefelsäure und Wasser ausgeschüttelt. Es wird mit Na_2SO_4 und anschließend CaCl_2 getrocknet, Lösungsmittel entfernt und destilliert bzw. aus Ethanol umkristallisiert. In manchen Fällen lässt sich die Ausbeute bis zu einem Drittel verbessern, wenn der Anilinhydrochlorid-Niederschlag in Methanol gelöst (Cyclisierung von 3a und Analogen), das Lösungsmittel nach ca. 15–30 Min. im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen und wie oben beschrieben aufgearbeitet wird. Einzeldaten siehe Tabelle I, NMR-Daten Tabellen II und III.

TABELLE I

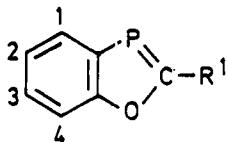


Einzeldaten der 1,3-Benzoxaphosphole

Verb.	R ¹	R ²	Meth.	Ansatz [mmol]	Ausb. (%)	Kp. [°C/Torr] (Fp. [°C])	Summenformel (Molmasse)	P-Analyse		UV(MeOH) λ_{\max} [nm] (ϵ) ^a
								gef./ber. (%)	$\delta^{31}\text{P}$	
2a	Me	H	A ^b	48	14	41–2/0.11 (63–3–4)	C ₈ H ₇ OP (150.12)	20.45/20.63	85.31	272(3900), 222 (7500)
2b	<i>t</i> -Bu	H	A ^c	70	66	53–5/0.02	C ₁₁ H ₁₃ OP (192.20)	16.05/16.11	76.43	272(6700), 223 (13000)
2c	<i>t</i> -Bu	Me	A ^c	25	52	49 57–9/0.01	C ₁₂ H ₁₅ OP (206.23)	14.93/15.02	77.0	
2d	Ph	H	A ^d	31	60	124–6/0.07 (82–83 [EtOH])	C ₁₃ H ₉ OP (212.19)	14.15/14.60	86.33	329 (3800), 274 (3400), 222 (19000) Fluoresc.: Exc. 369 nm, Em. 416 nm
2e	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	A ^e	25	71	(97–8 [EtOH])	C ₁₁ H ₈ ClOP (246.63)	12.47/12.56	88.49	340 (2400), 275 (2900)
2f	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	H	A ^f	19	50	(100–1 [EtOH])	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ P (242.22)	12.80/12.79	78.14	364 (w), 272 (4300) 261 (5200); Fluoresc.: Exc. 353 nm, Em. 416 nm
2g	Et	H	B	10	38	73–6/3–4	C ₉ H ₉ OP (164.15)	18.65/18.87	81.35	

^aDie Extinktionswerte stellen Nahrungswerte dar.
^{b–d}Es wurden Iminchloride mit folgenden N-Arylgruppen eingesetzt: b) *o*-ClC₆H₄, c) C₆H₅, d) *p*-MeC₆H₄.

TABELLE II

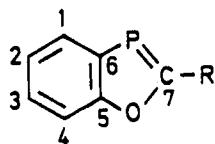


¹H-NMR-Daten der 1,3-Benzoxaphosphole δ^a in [ppm] (J_{PH} in [Hz])

Verb.	1 ^b	2	3	4	R ¹
2a	7.78	ca. 7.13	ca. 7.28	7.53	2.67 (14)
2b	7.82	ca. 7.12	ca. 7.29	7.55	1.38 (1,3)
2c	7.56 (Me 2.33)		7.05	7.41	1.38 (ca. 1)
2f	7.85	ca. 7.13	ca. 7.31	7.58	OMe 3.74; 2.6-H 7.86 (2.5) (J_{HH} 9 Hz) 3.5-H 6.84 (J_{HH} 9 Hz)
2g	7.80	ca. 7.13	ca. 7.30	7.54	2.96 (12) (CH ₂); 1.35 (³ J_{HH} 7.5 Hz)(CH ₃)

^aStandard: HMDS_{int}. ^bMultiplett mit PH-Kopplung; aus den Signalbreiten schätzt man mit Nährungswerten ³ J_{HH} 7.5 Hz, ⁴ J_{HH} 1.5 Hz und ⁵ J_{HH} 0.5 Hz die ³ J_{PH} -Kopplung zu ca. 4 Hz. ab.

TABELLE III



¹³C-NMR-Daten der 1,3-Benzoxaphosphole δ in [ppm] (J_{PC} in [Hz])

Verb.	1	2	3	4	5	6	7	R α	β	γ	δ
2a	127.32 (19.5)	121.52 (9.2)	125.23 (—)	111.65 (—)	159.05 (≤ 2)	135.09 (39.7)	197.29 (56.2)	17.66 (20.9)			
2b	129.05 (20.9)	122.8 (10.5)	126.6 (—)	113.3 (—)	160.5 (—)	136.05 (38.4)	214.0 (64.5)	38.12 (12.2)	30.0 (8.7)		
2d	129.83 (19.7)	123.14 (10.1)	127.42 (4.2)	113.53 (—)	160.09 (4.5)	136.74 (38.0)	197.09 (55.3)	134.77 (13.6)	124.95 (14.3)	129.90 (br)	129.88 (br)

o-Phosphinophenylcarbonsäureester 5 und Dehydratisierung zu 1,3-Benzoxaphospholen 2 (Methode B).
a) 10 bis 20 mmol *o*-Phosphinophenol werden in 10–20 ml Ether gelöst und mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Carbonsäurechlorids versetzt. Nach Kühlung auf –10°C bis –30°C tropft man unter Schütteln Triethylamin (äquimolar) zu und lässt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann wird filtriert, der Niederschlag mit Ether oder Pentan sorgfältig gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt weiterverarbeitet bzw. destilliert. ¹H-NMR-Daten Tabelle IV.

b) P₄O₁₀ und ein Körnchen wasserfreies AlCl₃ werden in ein Präparateröhrchen gegeben, das mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gefüllt wird. Man gibt dann das P₄O₁₀ zur ungefähr gleichen Gewichtsmenge des *o*-Phosphinophenylcarbonsäureesters 5 in etwas Benzen und erhitzt das Gemisch im geschlossenen Gefäß ca. 8 Stdn. auf 80–100°C. Nach Erkalten wird das Benzoxaphosphol mit Ether extrahiert und die Lösung mit 10%iger Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit CaCl₂, entfernt das

TABELLE IV
Einzeldaten der *o*-Phosphinophenoolester

Verb.	R	Ansatz (mmol)	Ausb. (%)	Kp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	P-Analyse (%) gef./ber.	δ_{IH} [ppm] (J_{PH} [Hz])
5a	Me	19	ca. 81	78–82/1.5	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{P}$ (168.13)	^a /18.42	CH_3 2.26; PH_2 3.72 (203)
5b	Et	9.5	ca. 80	^b			CH_3 1.22 (t); CH_2 2.55 (q); PH_2 3.70 (203)
5c	Ph	32.5	70	113–7/0.01	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (230.20)	13.20/13.45	³¹ P: –140.26 ppm [τ 204.6 Hz])
5d	Mes	13	56	135–7/1.0 (Fp. 76–7°)	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (272.29)	11.69/11.38	<i>o</i> - CH_3 2.47; <i>p</i> - CH_3 2.27; <i>m</i> -H 6.86; PH_2 3.80 (204)

^a Gemisch aus ca. 85% 5a und ca. 15% 2a.

^b Das Rohprodukt wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie vermessen und ohne Isolierung weiterverarbeitet.

Lösungsmittel und destilliert im Vakuum bzw. kristallisiert aus Ethanol um. Einzeldaten s. Tabelle I, NMR-Daten Tabellen II und III.

1-(*o*-Hydroxyphenyl)-2-*p*-tolylamino-2-*t*-butyl-phosphaethenhydrochlorid 3a. 5.1 g *o*-Phosphinophenol werden in ca. 20 ml Ether gelöst und auf –78°C gekühlt. Dazu gibt man eine ebenso kalte Lösung von 8.5 g *N*-*p*-Tolylpivaloylimidchlorid in Ether, lässt langsam auf Raumtemperatur kommen und noch 3 Tage stehen. Filtration liefert 10.4 g (77% d. Th.) 3a als farbloses Pulver; Fp.: ab 69°C Veränderung. Gef.: P, 9.68; N, 4.53; Cl, 10.91%. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClNO}_2$ (335.82) ber.: P, 9.22; N, 4.17; Cl, 10.56%. IR s. Text; Massenspektrum *m/e*: 299 (st), 284 (w), 242 (st), 192 (st), 177 (st), 174 (st) (BuCNTol), 149 (m) u. a.; BP 107 (Anregung 10–12 eV).

2-*t*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol 2b aus 3a. Das obige Phosphen-ammoniumsalz 3a wird in Methanol gegeben. Unter schwacher Erwärmung entsteht eine gelbliche Lösung, die sich nach wenigen Minuten entfärbt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wie bei Methode A beschrieben aufgearbeitet. Destillation liefert 52% 2b (vgl. Tabelle I).

2-*t*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol 2b aus 1a und [$\text{Bu}'\text{C}(\text{Cl})=\text{NMePh}\text{Cl}$]. a) 10 g *N*-Methyl-pivaloylanilid werden in 50–100 ml Ether gelöst und 5.0 ml Oxalylchlorid unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Reaktion setzt erst ab ca. 10°C ein (Gasentwicklung) und verläuft sehr langsam. Nach 5-tägigem Rühren bzw. Stehen bei Raumtemperatur werden 8.6 g (63% d. Th.) [$\text{Bu}'\text{C}(\text{Cl})=\text{NMePh}\text{Cl}$] vom Fp. 85°C erhalten. Gef.: N, 5.39; Cl, 27.6%. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}$ (260.21) ber.: N, 5.38; Cl, 27.25%.

b) 3.5 g *o*-Phosphinophenol werden in ca. 50 ml THF gelöst und mit 3.9 ml Triethylamin versetzt. Nach Abkühlung auf ca. –40°C werden 7.5 g des nach a) präparierten Salzes in kleinen Portionen zugegeben (stark exotherm). Es bildet sich eine gelbliche Lösung, aus der bald ein Niederschlag ausfällt. Nach zwei Tagen wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe dickflüssige Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Waschen (vgl. Meth. A) und Trocknen destilliert man 2.5 g (47%) 2b.

1,3-Bis(*o*-hydroxyphenyl)-2,4-diamino-1,3-diphosphetan-dihydrochlorid 4a. 4.85 g (38.5 mmol) *o*-Phosphinophenol werden in ca. 20 ml Ether gelöst und mit 2.5 ml wasserfreier Blausäure versetzt. Bei –10°C gibt man 15 ml einer 2.58 molaren etherischen HCl zu. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert und mit Ether gewaschen. Es resultieren 7.1 g (97% d. Th.) 2a ien Form eines farblosen Pulvers. Gef.: P, 16.25%. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (379.16), ber.: P, 16.34%. ¹H-NMR (CD_3OD , HMDS): CH 4.68 (t, 2.5 Hz), C_6H_4 7.49 (m mit J_{PH}), 7.25 (t), 6.8–6.95 (2 H) [ppm] $\delta^{31}\text{P}$ (CD_3OD) –51.24 ppm.

1,3-Bis(*o*-hydroxyphenyl)-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-diphosphetan-dihydrochlorid-dietherat 4b. 1.95 g (15.47 mmol) *o*-Phosphinophenol, gelöst in 10 ml THF, werden bei –78°C langsam mit der äquimolaren Menge Lithiumbutyl in Pentan monometalliert. Die Lösung tropft man dann bei –78°C zu einer Suspension von 2.20 g (Überschuß) *N,N*-Dimethyl-chlormethylenimmoniumchlorid (Arnold-Salz) in ca. 30 ml THF. Die resultierende Lösung wird aus dem Kältebad genommen und weitergeführt. Nach wenigen Minuten tritt Gelbfärbung und Niederschlagsbildung ein. Nach 4 Stdn. bei Raumtemperatur wird filtriert, der Niederschlag 2 Tage mit Ether stehengelassen, filtriert und mit Ether gewaschen.

Es resultieren 3.1 g (69% d. Th.) **4b** als farbloses Pulver vom Fp. 160–2°C. Gef.: P, 10.60; N, 4.87%. $C_{26}H_{46}Cl_2N_2O_4P_2$ (583.52) ber.: P, 10.62; N, 4.80%. $\delta^{31}P$ (CD_3OD): –10.73 ppm; 1H -NMR (CD_3OD , HMDS): NMe_2 2.93 (s), CH 4.78 ($t, ^2J_{PH}$ 1.9 Hz), Et_2O 1.08 (t)/3.40 (q) C_6H_4 7.58 (m mit J_{PH}), 7.32 (t), 6.8–7.0 (2 H) [ppm] Massenspektrum siehe Abbildung 2.

1,3-Bis(o-hydroxyphenyl)-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-diphosphetan 4d. 2.05 g (16.27 mmol) α -Phosphinophenol werden in 10 ml Ether gelöst und nach Eiskühlung mit 2.2 ml $Me_2NCH(OMe)_2$ versetzt. Sofort setzt eine exotherme Reaktion ein, und nach ca. 3 Minuten beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach zweitägigem Stehen wird filtriert und mit Ether gewaschen. Es resultieren 2.3 g (79% d. Th.) **4d** in Form eines farblosen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Ether, Benzene, $CHCl_3$, $MeOH$, CCl_4 , Acetonitril) wenig löslichen Pulvers. Gef.: P, 17.34; N, 7.82%. $C_{18}H_{24}N_2O_2P_2$ (362.35) ber.: P, 17.09, N, 7.73%. 1H -NMR ($CDCl_3$, HMDS, gesätt. Lösung); Monomer (Restgehalt, ca. 20% des Gelösten): NMe_2 3.02 (d, 3.5 Hz), CH 8.68 (d, 13.5 Hz). Dimer: NMe_2 2.61 (s), CH 3.95 (t, ca. 4 Hz) [ppm]. Molmasse (kryoskop. in Phenol) gef. 291 (Dimer + Monomer). Massenspektrum siehe Abbildung 2, Fp.: 130–132°C (nach Behandlung mit $MeOH$).

LITERATUR

1. K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **38**, 1 (1973).
2. G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 77 (1977).
3. A. J. Ashe, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **105**, 125 (1982).
4. K. Dimroth und P. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **76**, 433 (1964).
5. N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov und N. I. Shvetsov-Shilovskij, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, **4**, 753 (1967).
6. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Z. Chem.*, **20**, 342 (1980).
7. J. Heinicke, B. Raap und A. Tzsachach, *J. Organomet. Chem.*, **186**, 39 (1980).
8. K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Chem.*, **18**, 451 (1978).
9. J. Heinicke, E. Nietzschmann und A. Tzsachach, *J. Organomet. Chem.*, **243**, 1 (1983).
10. J. Heinicke und A. Tzsachach, *J. prakt. Chem.*, **325**, 232 (1983).
11. J. Heinicke, I. Böhle und A. Tzsachach, Publ. in Vorbereitung.
12. J. von Braun und H. Silbermann, *Ber. dtsc. chem. Ges.*, **63**, 498 (1930).
13. G. Becker, W. Uhl und H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 41 (1981).
14. K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 22 (1981).
15. K. Issleib und R. Vollmer, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3483 (1980).
16. H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1141, (1980).
17. K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **160**, 47 (1978).
18. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Z. Chem.*, **18**, 452 (1978).
19. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 347 (1984).
20. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Z. Chem.*, **23**, 439 (1983).
21. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5481 (1983).
22. G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 267 (1983).
23. H.-D. Hausen und G. Weckler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **520** 107 (1985).
24. H.-D. Schädler, Publ. in Vorbereitung.
25. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3643 (1982).
26. G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 130 (1980)
27. Die UV-Spektren von Benzoxazol und Benzofuran wurden dem UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworth-Verlag Chemie, entnommen und umgezeichnet.