

UMWANDLUNG VON 2,2-DIPHENYL-2-FLUOR-2,3-DIHYDRO- 1,3,2 λ^5 -BENZOXAZAPHOSPHOLEN II

Synthese von P,P-Diphenyl-phosphinsäure-arylamiden und Benzoxazaphosphol-Dimeren

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

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

(Received October 19, 1979; in final form December 17, 1979)

Die Fluor-Phosphor-Bindung in 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benz- (bzw. naphth)-oxazaphopholen und in den 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzdiazaphopholen läßt sich leicht hydrolytisch spalten. Dabei entstehen in gutem Ausbeuten Phosphinsäurearylamide. Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen werden insbesondere durch NMR (^1H , ^{31}P)-Spektren gesichert. Bei Einwirkung von Lithiumdimethyl-bzw. Lithiumdiethylamid auf die Fluor-2,3-dihydro-benzoxazaphophole findet Fluorwasserstoffelimierung statt, so daß die Dimeren der Benzoxazaphophole isoliert werden können.

The phosphorus fluorine bond in 2,2-diphenyl-2-fluoro-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphopholes and -naphthoxazaphopholes, respectively, and in 2,2-diphenyl-2-fluoro-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzdiazaphopholes is readily hydrolyzed. Phosphinic acid aryl amides are obtained in good yield. The structures of the new compounds are confirmed, especially by n.m.r. (^1H , ^{31}P) spectroscopy. The reactions of 2,2-diphenyl-2-fluoro-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphopholes with lithium dialkyl amides, LiNR_2 ($\text{R}=\text{Me Et}$) were found to proceed with elimination of hydrogen fluoride to give the corresponding benzoxazaphophole dimers.

EINFÜHRUNG

Die Reaktion von *o*-Aminophenolen mit Trifluor-diphenyl-phosphoranen liefert in guten Ausbeuten 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphophole. Die physikalischen Eigenschaften dieser Heterocyclen sind ausführlich an anderer Stelle¹ beschrieben. Die chemischen Umwandlungsreaktionen, soweit sie praktisch unter Erhalt des 2,3-Dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphopholring-systems ablaufen, sind bereits publiziert,² während Reaktionen, die unter Abwandlung des Phosphorringes ablaufen, Gegenstand dieser Arbeit sind.

P,P-Diphenyl-phosphinsäure-2-hydroxy-anilide

Die partielle Hydrolyse verschieden substituierter 2,3-Dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphophole liefert in guten Ausbeuten farblose Reaktionsprodukte,

die als Phosphinsäurehydroxyanilide **F** bzw. **F'** identifiziert werden konnten.

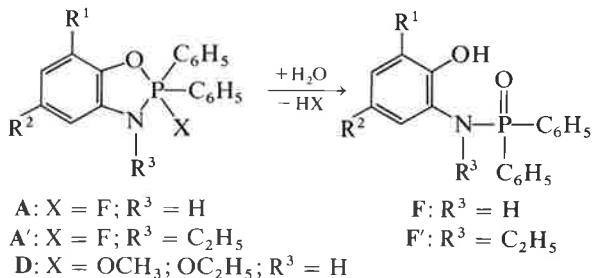


TABELLE I
Hergestellte Phosphinsäre-2-hydroxyanilida **F** und **F'**

Verb.	R ¹	R ²	Verb.	Verb.	R ¹	R ²
F1	t-C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	F7	CH ₃	t-C ₄ H ₉	
F2	OCH ₃	C(C ₆ H ₅) ₃	F8	H	H	
F3	CH ₃	C(C ₆ H ₅) ₃	F1'	t-C ₄ H ₉	CH ₃	
F4	H	C(C ₆ H ₅) ₃	F2'	H	CH ₃	
F5	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	F3' ^a	H	H	
F6	t-C ₄ H ₉	CH ₃	F4'	H	H	

^a Methylgruppe in m-Stellung zu OH.

[†] Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. B. Stegmann.
[‡] Teil der Dissertation H. V. Dumm, Universität Tübingen 1978.

[§] Durchführung der NMR-Untersuchungen.

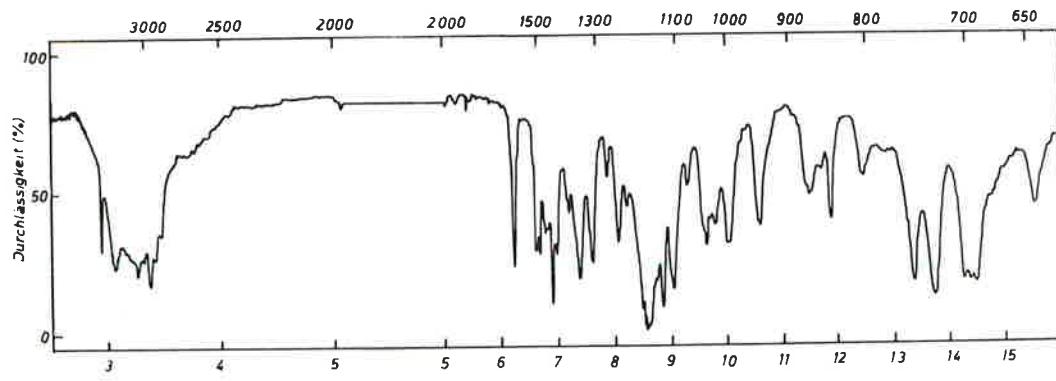


ABBILDUNG 1 IR-Spektrum von F6 in KBr.

Diphenylphosphinsäureamide ganz allgemein sind schon seit längerer Zeit bekannt und ausführlich beschrieben.³ Dem gegenüber wurden Vertreter der hier behandelten Verbindungen F erstmalig von G. Bauer aufgefunden,⁴ wenn auch ihre Struktur damals nicht genau festgelegt werden konnte. Analoge Verbindungen der Diethylphosphinsäure wurden später von anderen Autoren publiziert,⁵ ohne daß eine befriedigende Charakterisierung angegeben wurde.

Die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen F und F' zeigen als charakteristische Merkmale eine starke Absorption bei $\sim 1165 \text{ cm}^{-1}$, die wir der P=O-Valenzschwingung zuordnen. Im Protonen-Valenzschwingungs-Gebiet werden breite Absorptionskomplexe von Struktur, die sich von $2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ erstrecken und auf Wasserstoffbrücken hinweisen, beobachtet. Die Verbindungen F zeigen darüber hinaus eine scharfe Bande bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, die bei F' nicht beobachtet wurde. Da die in Kaliumbromid aufgenommenen IR-Spektren der Ausgangsverbindungen A und D nur eine scharfe Absorption bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ zeigen, die bei A' nicht beobachtet wird, unterstützen diese Befunde die oben angeführte Struktur für F und F'.

In den Massenspektren der Verbindungen F und F' lassen sich in allen Fällen die aufgrund der angenommenen Strukturen erwarteten Molekülpeaks auffinden. Gemeinsam ist auch allen Substanzen ein Fragment mit $m/e = 201$, das dem Diphenylphosphinoxid-Ion entspricht. Das Fragment $[M-18]^+$ wird nur bei den Verbindungen F beobachtet. Offenbar können primäre Amide unter Eliminierung von Wasser in die mesomeriestabilisierten 1,3,2-Benzoxazaphosphol-Ionen übergehen, während bei den sekundären Phosphinsäureamiden F' ein derartiger Zerfall nicht eintreten kann.

Die Protonenresonanz-Spektren von F sind wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nur in DMSO-d_6 oder in DMF-d_7 zu erhalten. Lediglich F5 und F6 sowie alle Verbindungen des Typs F' konnten in CDCl_3 untersucht werden. Die Spektren zeigen im aromatischen Bereich komplizierte Multipletts (vgl. Abbildung 2), die einerseits von den Phosphinsäureteilen der Moleküle hervorgerufen werden ($\delta \approx 7\text{--}8 \text{ ppm}$) und andererseits auf die Anilinkomponenten ($\delta \approx 6.8$

TABELLE II
Charakteristische $^1\text{H-NMR}^a$ - und $^{31}\text{P-NMR}^b$ -Daten der Verbindungen F und F' bei Raumtemperatur

Verb.	$\delta_{\text{R}1}$	$\delta_{\text{R}2}$	δ_{OH}	$\delta_{\text{NCH}_2-\text{CH}_3}$	$^3J_{\text{H}-\text{P}}$	$\delta_{^{31}\text{P}}$
F1	0.96	—	9.85	—	—	25.5
F2	3.45	—	9.32	—	—	18.8
F3	2.08	—	9.93	—	—	24.5
F4	—	—	9.72	—	—	20.0
F5	1.70 ^c	1.40 ^c	9.17	—	^d	24.4
F6	1.33	2.07	9.27	—	^d	24.3
F7	2.18	1.11	9.04	—	—	22.2
F8	—	—	9.33	—	—	19.5
F1	1.30	2.14	8.40	3.33 1.05	8.0	31.4
F2	—	2.14	9.39	3.31 1.05	8.8	28.1
F3	—	2.17 ^e	9.56	3.30 1.03	8.5	28.3
F4	—	—	9.63	3.32 1.05	8.8	28.1

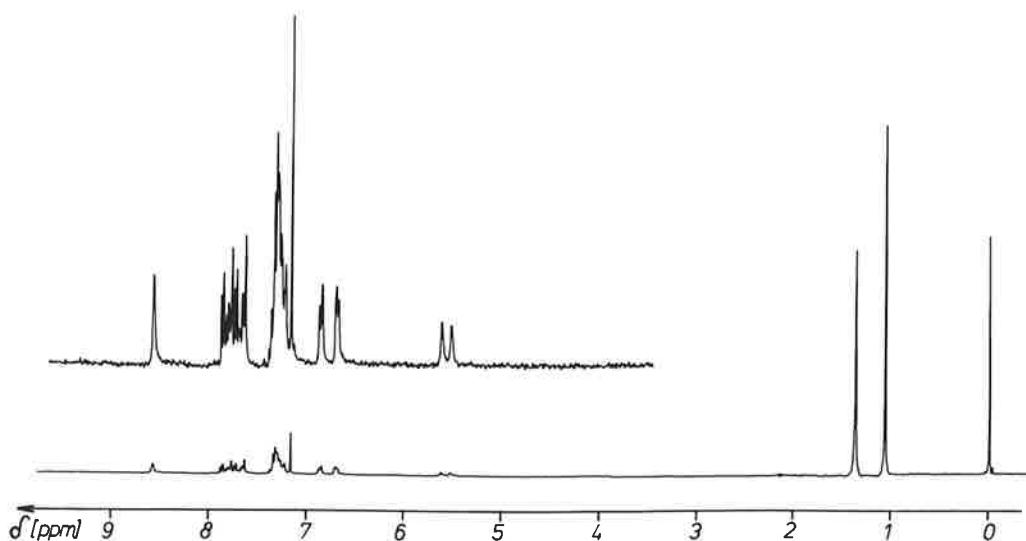
^a LM = DMSO-d_6 für F, LM = CDCl_3 für F'; shift in ppm; Kopplungen in Hz; Standard: TMS intern.

^b LM = DMF-d_7 für F, LM = Ethanol für F'; shift in ppm; Standard: H_3PO_4 extern.

^c Zuordnung unsicher.

^d In CDCl_3 : $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 9 \text{ Hz}$.

^e Methylgruppe in m-Stellung zu OH.

ABBILDUNG 2 80 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **F5** in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

ppm) zurückzuführen sind. Die Integration über die Signale der aromatischen Protonen und über die der Substituenten liefert in allen untersuchten Fällen Intensitätsverhältnisse, die den angegebenen Strukturen entsprechen.

Alle Verbindungen zeigen in DMSO ein Singulett zwischen 8.8 und 9.7 ppm, das einem dissoziablen Proton entspricht. Die experimentell aufgefundenen Werte sind zusammen mit den chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Untersuchungen in Tabelle II zusammengestellt.

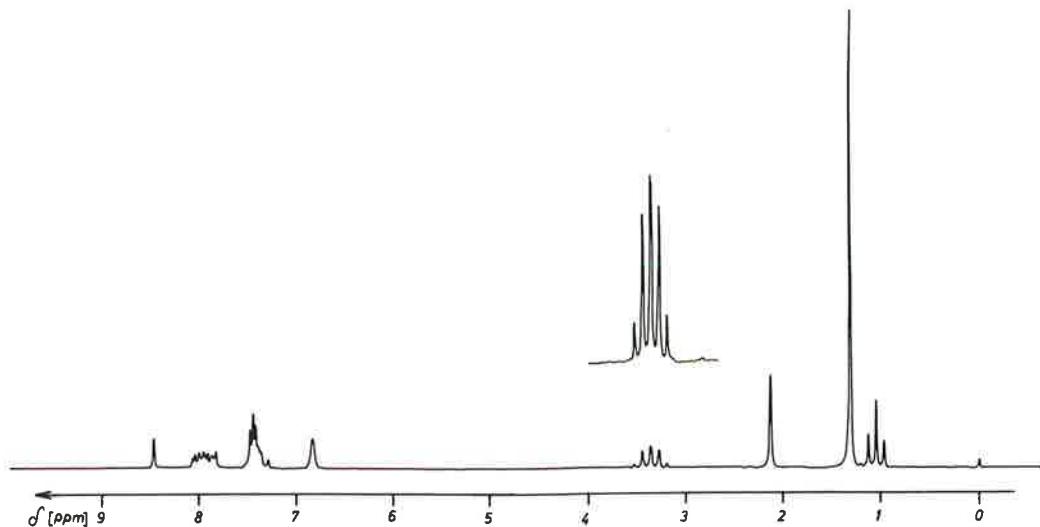
Die ^1H -NMR-Spektren von **F5** und **F6** in Chloroform liefern darüberhinaus weitere Informationen. Sie zeigen (vgl. Abbildung 2) neben den beschriebenen Aromaten-Signalen und den Substituenten-Absorptionen ein Singulett bei $\delta = 8.7$ ppm und ein Dublett bei $\delta = 5.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 9$ Hz. Das Signal bei niedrigem Feld ordnen wir dem OH-Proton zu, während das Dublett dem NH-Proton entspricht, das durch die Kopplung mit dem Phosphoratom aufgespalten wird. Dieser Befund spricht eindeutig für die angegebene Struktur unserer Verbindungen als Diphenylphosphinsäure-2-hydroxyanilide, so daß damit die mit allen anderen Befunden ebenfalls verträgliche Konstitution der Diphenylphosphinsäure-2-aminophenoester mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die gegenüber den Verbindungen **A**¹ und **D**² rund um den Faktor 2 kleinere Kopplungskonstante dürfte auf die anderen Bindungsverhältnisse zurückzuführen sein, die sich auch in einem Anstieg des

δ -Wertes um ~ 1 ppm zu erkennen geben. Diese Interpretation wird durch die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **F'** wesentlich gestützt. Bei diesen Systemen (vgl. Abbildung 3) erfolgt die Absorption der N-ständigen Methylengruppe in Form zweier ineinander geschobener Quartetts mit den Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz und $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz.

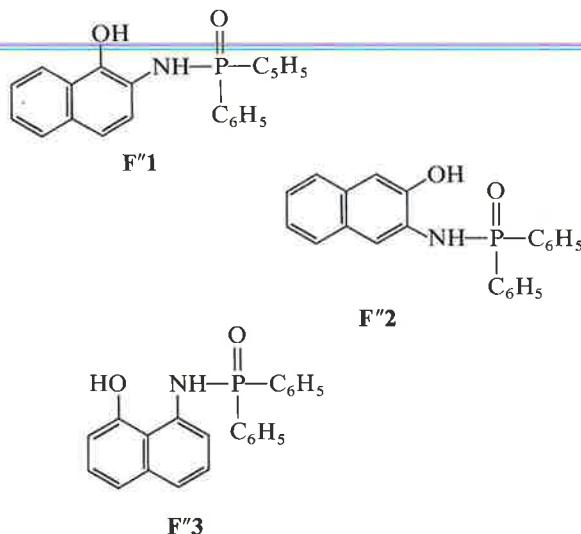
Die Phosphorresonanz-Signale der Verbindungen **F** liegen in einem Bereich zwischen 18.8 und 25.5 ppm, während die N-Ethyl-Verbindungen **F'** zwischen 28.1 und 31.4 ppm absorbieren. Die Lage dieser Signale bei relative niedrigem Feld gegenüber den Ausgangsverbindungen **A**, **A'** und **D** entspricht den in der Literatur⁶ angegebenen Werten und beweist eindeutig, daß unter Aufspaltung des Fünfrings eine Verbindung mit tetrakordiniertem Phosphor vorliegt. Beide Verbindungsreihen **F** und **F'** zeigen einen deutlichen Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung, und zwar bewirken Alkylgruppen in *o*-Stellung zur OH-Gruppe einen Anstieg des δ -Wertes.

P,P-Diphenyl-phosphinsäure-o-hydroxy-naphthylamide

o-Amino-naphthole und 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin reagieren mit Diphenyltrifluor-phosphoran zu den entsprechenden 2,3-Dihydro-1,3,2- λ^5 -naphthoxazaphospholen.⁷ Diese sind jedoch sehr hydrolyseempfindlich, so daß bei der Aufarbeitung

ABBILDUNG 3 80 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $\text{F}'1$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

der Ansätze an der Luft ohne weiteres die entsprechenden Phospinsäureamide F'' erhalten werden können.



Bei diesen Naphthalinderivaten handelt es sich um farblose, scharfschmelzende Substanzen, die sich in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von den Verbindungen F unterscheiden. So zeigen die IR-Spektren deutlich die $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung bei $1175\text{--}1160 \text{ cm}^{-1}$ an und ebenfalls das Vorhandensein starker Wasserstoffbrücken durch breite Absorptionen bei $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$. In den Massenspektren tritt bei allen Verbindungen bei $m/e = 359$ der Molekülpeak auf. Regelmäßig finden

sich die $[\text{M}-18]^{+}$ -Bruchstücke, so daß ähnlich wie F auch die Verbindungen des Typs F'' unter Abspaltung von Wasser in stabile Ionen der entsprechenden Heterocyclen übergehen dürften. Die weitere Fragmentierung läßt den Abbau der Moleküle in den Aminonaphtholteil und die Phosphinkomponente erkennen. Die wichtigsten Fragmente sind dabei $m/e = 201$ entsprechend dem Diphenylphosphinoxid-Ion und das korrespondierende $[\text{M}-201]^{+}$ -Bruchstück.

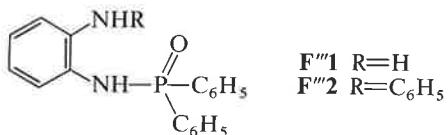
Im Gegensatz zu den Verbindungen F sind in den ^1H -NMR-Spektren von F'' in DMSO-d_6 keine Signale dissoziabler Protonen aufzufinden, offenbar fallen sie mit dem H_2O -Peak des Lösungsmittels zusammen. Die Phosphorresonanz-Spektren zeigen jeweils nur ein Signal bei niedrigerem Feld relativ zum Standard H_3PO_4 . Die Lage des Signals ist stark abhängig vom Substitutionstyp ($\text{F}'1 = 25.2 \text{ ppm}$; $\text{F}'2 = 17.6 \text{ ppm}$; $\text{F}'3 = 14.4 \text{ ppm}$).

Somit ist auch in diesen Fällen mit der hydrolytischen Spaltung des Fünfrings gegenüber den 2,3-Dihydro-1,3,2- λ^5 -naphthoxazaphospholen⁷ eine starke Zunahme der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms zu beobachten, so daß dadurch die Verminderung seiner Koordinationszahl nachgewiesen ist.

P,P-Diphenyl-phospinsäure-2-amino-anilide

Aus den Reaktionsansätzen zur Synthese der 2,3-Dihydro-1,3,2- λ^5 -benzdiazaphosphole⁷ scheiden

sich bei Zutritt von Luft nach einigen Minuten farblose kristalline Produkte ab. Wir schreiben diesen Verbindungen aufgrund der nachstehenden analytischen Untersuchung die Struktur von Phosphinsäureaniliden zu.



In den IR-Spektren von **F''** zeigen breite Absorptions im Bereich 3400–2800 cm⁻¹ das Vorhandensein starker Wasserstoffbrücken an. Eine scharfe Bande bei 3400 cm⁻¹ (**F''1**) bzw. 3380 cm⁻¹ (**F''2**) kann N—H—Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die P=O-Schwingung erscheint bei beiden Verbindungen als sehr intensive Absorption bei 1190 cm⁻¹.

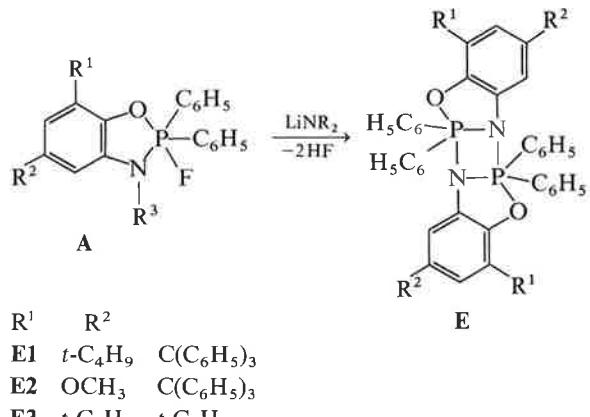
Die Massenspektren zeigen die aufgrund der angegebenen Strukturen zu erwartenden Moleküleaks. Die gefundenen Fragmente stehen sämtlich im Einklang mit der angenommenen Struktur. So finden sich regelmäßig die [M—H₂O]⁺ peaks und das Diphenylphosphinoxid-Ion mit m/e = 201 sowie das korrespondierende [M—201]⁺-Fragment. Darüber hinaus werden Fragmente des weiteren Abbaus sowohl des Phenylendiaminteils als auch der Phosphinkomponente registriert.

Im Protonenresonanzspektrum von **F''1** in DMSO absorbieren die P-Arylprotonen im Bereich von δ = 7.44–7.99 ppm. Ein zweites Multiplett, den vier Aromatenprotonen der Phenylendiaminkomponente entsprechend, erscheint bei δ = 6.30–7.18 ppm. Ein 8 Hz breites Signal zweier Protonen tritt bei δ = 5.16 ppm auf. Dieses wird nicht beobachtet bei Verwendung von Methanol-d₄ als Lösungsmittel, während sich an der Lage und Intensität der Aromatensignale praktisch nichts ändert, so daß diese Absorption der Aminogruppe zugeordnet werden kann. Das Signal des Protons der Säureamidgruppe dürfte mit dem des im Lösungsmittel vorhandenen Wassers zusammenfallen. Das in DMSO schwerlösliche **F''2** zeigt neben den Aromatenabsorptionen keine weiteren Signale.

In den Phosphorresonanzspektren der Verbindungen **F''** ist die Tetrakoordination des Phosphoratoms am Auftreten jeweils eines Signals bei tiefem Feld kenntlich. Für **F''1** in Methanol beträgt die Phosphorverschiebung δ_P = 22.3 ppm, für **F''2** in DMF δ_P = 16.9 ppm, bezogen auf H₃PO₄ als externen Standard.

Benzoxazaphosphol-Dimere

Umsetzungen der Fluor-2,3-dihydro-benzoxazaphosphole **A** und **A'** mit Lithiumamid, Lithiumdimethylamid oder Lithiumdiethyamid in der Erwartung, daß das Fluoratom gegen eine Amino- bzw. Dialkylaminogruppe ausgetauscht wird, schlugen fehl. Während die Heterocyclen **A'** selbst bei Einwirkung eines dreifachen Überschusses an Amid bei 60°C in Benzol nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden unverändert zurückgewonnen werden konnten, findet bei **A** unter diesen Bedingungen eine Reaktion statt. Aus den Ansätzen lassen sich farblose hochschmelzende Produkte isolieren, die mit den eingesetzten Verbindungen nicht mehr identisch sind. Das Vorliegen von P-Amino-2,3-dihydro-1,3,2-λ⁵-benzoxazaphospholen lässt sich aufgrund der Elementaranalysen und der IR-Spektren ausschließen. Diese Spektren zeigen weder im N—H—Valenzschwingungsbereich noch im Gebiet der N—H—Deformationen Absorptionen, so daß keine neuen Aminogruppen in das Molekül eingeführt wurden, sondern daß darüber hinaus das ursprünglich vorhandene N—H-Strukturelement verändert sein muß. Da in den Massenspektren in allen Fällen sehr intensive peaks entsprechend [M_A—20]⁺ aufgefunden werden, liegt die Vermutung nahe, daß unter HF-Eliminierung 1,3,2-Benzoxazaphosphole entstanden sind.



Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen **E** befinden sich jedoch mit einer derartigen Interpretation nicht in Einklang. Die Signale der Substituenten R¹ erscheinen bei allen untersuchten Verbindungen doppelt mit dem relativen Intensitätsverhältnis 1 : 1 (vgl. Tabelle III). Da aufgrund von Untersuchungen bei verschiedener Frequenz

TABELLE III
¹H-NMR^a- und ³¹P-NMR^b-Daten der Benzoxazaphosphol-Dimeren

Verbindung	$H_{\delta_{R1}}$	$H_{\delta_{R2}}$	P_{δ}
E1	1.0; 1.54	c	-52.0
E2	d	e	-49.5
E3	1.05; 1.58	1.22	-50.6

^a LM = CDCl₃; Standard: TMS intern.

^b LM = CHCl₃; Standard: H₃PO₄ extern.

^c Aromatenmultiplett. Zuordnung unsicher.

^d Sehr schwer löslich, Zerstzung.

eine Kopplung mit einem $I = \frac{1}{2}$ Kern ausgeschlossen werden kann, müssen diese Befunde so interpretiert werden, daß die Verbindungen E1 zwei Sorten magnetisch nicht äquivalenter und die Verbindung E3 drei Sorten magnetisch nicht äquivalenter tert.-Butylgruppen enthalten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte das Vorliegen von Dimeren der zunächst unter HF-Eliminierung entstandenen 1,3,2-Benzoxazaphosphole sein. Diese Ansicht wird durch osmometrisch ermittelte Molekulargewichte gestützt, die in allen untersuchten Fällen innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend hohe Mol-Massen ergaben. Außerdem sind in den Massenspektren jeweils auch die intensitätschwachen Molekülepeaks m/e = 1178 bzw. 1126 bzw. 806 der dimeren Moleküle zu finden. In den ³¹P-NMR-Spektren wird bei relativ hohem Feld nur jeweils eine Absorption gefunden, so daß in den Dimeren die beiden Phosphoratome magnetisch äquivalent sein müssen.

Kristallstrukturuntersuchungen an dimeren Benzoxazaphosphothen^{8,9} haben gezeigt, daß in diesen Verbindungen stark verzerrte trigonal bipyramidal Koordination am Phosphor vorliegt. Allerdings können dadurch die von uns beobachteten ¹H-NMR-Signale nicht befriedigend erklärt werden, so daß die Interpretation vorläufig offen bleiben muß. Damit muß auch die Zuordnung der angegebenen Struktur zu den Verbindungen E offen bleiben.

Die Verbindungen E1 und E3 sind identisch mit den früher von uns auf anderem Wege erhaltenen Produkten.⁴ Diese wurden damals als Benzoxazaphosphole beschrieben; der Irrtum beruhte im wesentlichen auf den NMR-Daten, die damals in DMSO gewonnen wurden. Offenbar hydrolyseren die Verbindungen E in diesem Medium sehr rasch.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unter der Fonds der Chemischen Industrie haben diese

Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker HFX-90-NMR-Spektrometer bei 90 MHz-PFT-Betrieb für ¹H, bei 36.43 MHz-PFT-Betrieb für ³¹P (¹H-Breitbandentkopplung) und Bruker WP-80-Spektrometer bei 80 MHz-PFT-Betrieb für ¹H. Die Vorzeichen der angegebenen chemischen Verschiebungen entsprechen den U.I.P.A.C.-Regeln: negatives Vorzeichen für Werte bei höherem Feld als der jeweilige Standard.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der P,P-Diphenyl-phosphinsäure-2-hydroxy-anilide F und F'

1 g der Fluor-2,3-dihydro-benzoxazaphosphate¹ A, A' oder D wird in einem Benzol-Äthanol-Gemisch (1:1) gelöst. Danach wird 0.5 g Triethylamin zugefügt und unter Rückfluß erhitzt. Während für A und D die Reaktion nach 20 min beendet ist, erfordert die Hydrolyse von A' eine Reaktionszeit von 3 h. Zu lange Reaktionszeiten führen zur Totalhydrolyse unter Bildung von Phosphinoxid und Aminophenol. Danach wird das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Petrolether (Sdp. 50–70°C) digeriert. Der so entstandene kristalline, farblose Rückstand kann abgesaugt und aus Ethanol, ggf. unter Zugabe von etwas Petrolether (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der P,P-Diphenylphosphinsäure-2-hydroxy-naphthylamide F'' und der P,P-Diphenylphosphinsäure-2-amino-anilide F'''

Zu einer Lösung von 10 mMol eines Aminonaphthols oder eines Phenylen diamins in 100 ml absol. Benzol werden 30 mMol Triethylamin zugegeben. Danach werden bei Raumtemperatur unter Röhren 10 mMol Diphenyltrifluorophosphoran in absol. Benzol gelöst zugetropft. Danach wird der Ansatz 1 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die Benzolphase mit Wasser gewaschen, getrocknet mit Natriumsulfat und abgezogen. Der Rückstand wird mit Petrolether (Sdp. 50–70°C) digeriert. Es entstehen farblose Kristalle, die abgesaugt werden. Zur Reinigung kann aus Ethanol/Petrolether (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Benzoxazaphosphol-Dimeren E

5 mMol eines Fluor-2,3-dihydro-benzoxazaphosphols¹ A werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und mit 10–15 mMol Lithiumamid versetzt. Anschließend wird 7–8 h auf 60°C erhitzt. Ausgefallenes Produkt E wird abfiltriert und mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen.

Vom Filtrat wird ein Teil abgezogen, mit Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Dabei fällt der Rest der schwerlöslichen Verbindungen E aus. Er wird abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. Umkristallisation aus Chloroform führt zu analysenreinen Produkten.

TABELLE IV

Analytische Daten der dargestellten P,P-Diphenylphosphinsäure-2-hydroxy-anilide **F** und **F'** sowie der analogen Naphthalinderivative **F''** und der P,P-Diphenylphosphinsäure-(N)-2-amino-anilide **F'''**

Verbindung	Summenformel	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Mol.-Masse	Elementaranalyse			
				% C	% H	% N	% P
F1	C ₄₁ H ₃₇ NO ₂ P	236–238 82	Ber. 607.75 Gef. 607	81.03 80.65	6.30 6.10	2.30 2.21	5.10 5.30
F2	C ₃₈ H ₃₂ NO ₃ P	225–227 70	Ber. 581.67 Gef. 581	78.47 78.21	5.55 5.37	2.41 2.20	5.32 4.99
F3	C ₃₈ H ₃₂ NO ₂ P	247–250 69	Ber. 565.67 Gef. 565	80.69 80.15	5.70 5.55	2.48 2.22	5.48 —
F4	C ₃₇ H ₃₀ NO ₂ P	234–237 62	Ber. 551.64 Gef. 551	80.56 80.34	5.48 5.81	2.54 2.36	5.61 —
F5	C ₂₆ H ₃₂ NO ₂ P	192–193 58	Ber. 421.53 Gef. 421	74.09 73.75	7.65 7.66	3.32 3.11	7.35 7.12
F6	C ₂₃ H ₂₆ NO ₂ P	206–207 70	Ber. 379.45 Gef. 379	72.81 72.68	6.91 6.92	3.69 3.67	8.16 —
F7	C ₂₃ H ₂₆ NO ₂ P	207–209 79	Ber. 379.45 Gef. 379	72.81 72.97	6.91 6.85	3.69 3.38	8.16 —
F8	C ₁₈ H ₁₆ NO ₂ P	219–222 62	Ber. 309.31 Gef. 309	69.90 69.93	5.21 5.21	4.53 4.52	10.01 9.85
F'1	C ₂₅ H ₃₀ NO ₂ P	144–145 75	Ber. 407.51 Gef. 407	73.69 73.79	7.42 7.28	3.44 3.38	7.60 7.82
F'2	C ₂₁ H ₂₂ NO ₂ P	180–181 73	Ber. 351.40 Gef. 351	71.78 71.78	6.31 6.42	3.99 3.94	8.81 8.63
F'3	C ₂₁ H ₂₂ NO ₂ P	182–183 70	Ber. 351.40 Gef. 351	71.78 71.67	6.31 6.51	3.99 3.76	8.81 —
F'4	C ₂₀ H ₂₀ NO ₂ P	175–177 56	Ber. 337.37 Gef. 337	71.21 70.98	5.98 5.81	4.15 4.08	9.18 —
F''1	C ₂₂ H ₁₈ NO ₂ P	207–208 60	Ber. 359.38 Gef. 359	73.53 73.25	5.05 5.00	3.90 3.75	8.62 —
F''2	C ₂₂ H ₁₈ NO ₂ P	219–220 65	Ber. 359.38 Gef. 359	73.53 73.22	5.05 5.01	3.90 3.81	8.62 8.50
F''3	C ₂₂ H ₁₈ NO ₂ P	235–236 50	Ber. 359.38 Gef. 359	73.53 73.28	5.05 5.92	3.90 3.87	8.62 —
F'''1	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ OP	204–205 72	Ber. 308.33 Gef. 308	70.12 70.35	5.56 5.31	9.09 9.39	10.05 —
F'''2	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ OP	232–234 40	Ber. 384.43 Gef. 384	74.99 74.67	5.51 5.67	7.29 7.53	8.06 7.90

TABELLE V

Analytische Daten der isolierten Dimeren der Benzo-1,3,2-oxazaphosphole **E**

Verbindung	Summenformel	Schmp. (°C) (Zers.)		Elementaranalyse		
		Ausb. (%)	Mol.-Masse ^a	% C	% H	% N
E1	C ₈₂ H ₇₂ N ₂ O ₂ P ₂	ab 256 78	Ber. 1179.48 Gef. 1178	83.51 83.77	6.15 6.12	2.38 2.35
E2	C ₇₆ H ₆₀ N ₂ O ₂ P ₂	ab 285 75	Ber. 1127.31 Gef. 1126	80.98 79.90	5.36 5.20	2.48 2.33
E3	C ₅₂ H ₆₀ N ₂ O ₂ P ₂	ab 275 72	Ber. 807.04 Gef. 806	77.39 76.94	7.49 7.00	3.47 3.15

^a Massenspektrometrisch ermittelt.

LITERATUR

1. H. B. Stegmann, H. V. Dumm und K. Scheffler, *Phos. and Sul.*, **5**, 159 (1978).
2. H. B. Stegmann, H. V. Dumm, A. Burmester und K. Scheffler, *Phos. and Sul., im Druck*.
3. vgl. z.B. Houben-Weyl-Müller, Bd. 12/1, S. 262, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963.
4. H. B. Stegmann und G. Bauer, *Synthesis*, 1973, 162.
5. N. A. Tikhonina, G. I. Timofeeva, E. I. Matrosov, V. A. Gilyarov und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 11, 2414 (1975).
6. V. Mark, C. H. Dungan, M. Crutchfield und J. R. van Wazer, ^{31}P *Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1967.
7. H. V. Dumm, Dissertation, Universität Tübingen 1978.
8. M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Adrianov, Yu. T. Struchkov und G. I. Timofeeva, *Phosphorus*, **5**, 65 (1974).
9. A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **109**, 3581 (1976).