

181. Fünf- und sechsgliedrige cyclische Phosphonsäure-diamide und -thioester-amide sowie Spirobi[oxazaphosphole]

von Richard Neidlein* und Stephan Buseck¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Kollegen *Klaus Hafner*, Darmstadt, zum 65. Geburtstag gewidmet

(21.IV.92)

Five- and Six-Membered Cyclic Phosphonic Diamides, Thioester-amides and Spirobi[oxazaphospholes]

By reaction of the 1,2-diaminobenzene derivatives **1a–d** with the phosphonoyl dichlorides **2a–g**, the 1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-ones **4a–q** are obtained. The phosphonoyl dichlorides **2a–e**, **2g**, and **2h** yield with naphthalene-1,8-diamines (**5**) the diazaphosphinones **6a–g** under similar reaction conditions. The thiazaphosphole oxides **9a–d** are accessible by reaction of the phosphonoyl dichlorides **2a–d** with 2-aminobenzenethiol (**7**). Unexpectedly, the reaction of the dichlorides **2a** and **2b** with 2-aminophenol (**10**) led to the spirobi[oxazaphospholes] **13a** and **13b**, respectively.

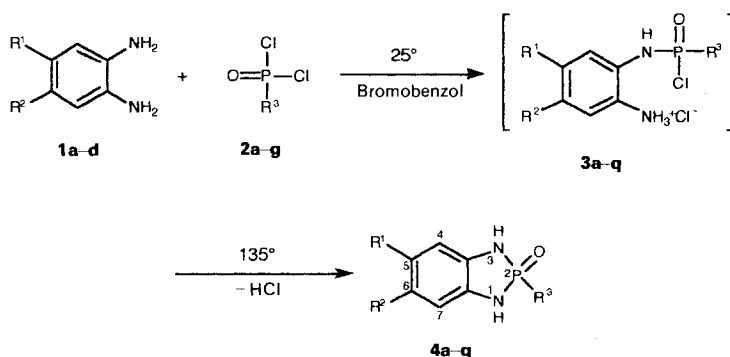
Einleitung. – 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphole bilden eine seit langem bekannte Verbindungsklasse, über die bis heute zahlreiche Untersuchungen vorliegen [2–8]. Als sehr elegante Methoden zur Herstellung von 1,3-Dihydro-2-phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (**4a**) und verwandter Verbindungen haben sich die Kondensationen von Benzol-1,2-diaminen und Phenylphosphonsäure-dichlorid [5] bzw. Phenylphosphonsäure-diamid [6] in hochsiedenden unpolaren Lösungsmitteln wie Brombenzol oder Xylol erwiesen. Neueren kristallographischen Untersuchungen zufolge scheint **4a** in zwei verschiedenen polymorphen Formen vorzuliegen [8]. An dieser Stelle soll über Reaktionen von Phosphonsäure-dichloriden mit unterschiedlich substituierten Benzol-1,2-diaminen, Naphthalin-1,8-diamin, 2-Aminobenzolthiol sowie 2-Aminophenol berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion. – Die Benzol-1,2-diamine **1a–d** wurden mit den Phosphonsäure-dichloriden **2a–g** [9–14] zu den an C(2), C(5) und C(6) unterschiedlich substituierten 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-onen **4a–q** kondensiert (*Schema 1*).

Die Reaktionen wurden in Brombenzol in der in [5] beschriebenen Weise durchgeführt. Im Verlauf der jeweiligen Reaktionen bildeten sich zunächst bei Raumtemperatur die entsprechenden Phosphonsäureamid-chlorid-hydrochloride **3a–q**, welche als weisse Niederschläge ausfallen; beim Erhitzen findet unter HCl-Freisetzung Cyclisierung statt. Auf die erzielten Ausbeuten übt die Art des Dichlorids nur geringen Einfluss aus. Grösser hingegen ist der Einfluss des eingesetzten Diamins: so wurden mit Benzol-1,2-diamin durchwegs gute bis sehr gute Ausbeuten erreicht. Bei den Umsetzungen der Dichloride mit 4-Nitrobenzol-1,2-diamin und 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin schwanken die Ausbeuten stark. Ein analoger Reaktionsverlauf wie bei den Reaktionen der Dichloride mit

¹⁾ Teil der Dissertation von *St. B.* [1].

Schema 1

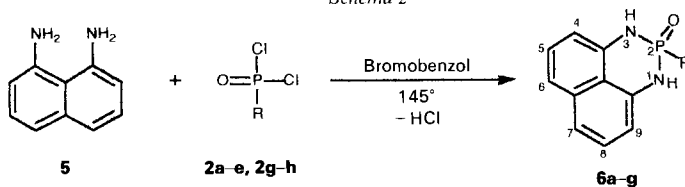


Diamino-Komponente	Dichlorid	Verbindung	R ¹	R ²	R ³
1a	2a	4a	H	H	Ph
1a	2b	4b	H	H	4-Br-C ₆ H ₄
1a	2c	4c	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
1a	2d	4d	H	H	PhCH ₂
1a	2e	4e	H	H	4-Br-C ₆ H ₄ CH ₂
1a	2f	4f	H	H	2-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂
1b	2b	4g	NO ₂	H	4-Br-C ₆ H ₄
1b	2c	4h	NO ₂	H	4-Cl-C ₆ H ₄
1b	2f	4i	NO ₂	H	2-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂
1b	2g	4j	NO ₂	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄
1c	2a	4k	Me	Me	Ph
1c	2b	4l	Me	Me	4-Br-C ₆ H ₄
1c	2c	4m	Me	Me	4-Cl-C ₆ H ₄
1c	2d	4n	Me	Me	PhCH ₂
1c	2e	4o	Me	Me	4-Br-C ₆ H ₄ CH ₂
1c	2g	4p	Me	Me	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
1d	2b	4q	Me	H	4-Br-C ₆ H ₄

den Aminen **1a-d** konnte bei den Umsetzungen mit 4,5-Dichlorobenzol-1,2-diamin beobachtet werden. Die nach Abkühlung der Reaktionslösungen gebildeten Niederschläge zersetzen sich jedoch bei der Isolierung sehr schnell. Es wurden bei diesen Versuchen massenspektroskopisch nur die entsprechende Phosphonsäure und 4,5-Dichlorobenzol-1,2-diamin, nicht jedoch die entsprechenden 5,6-Dichloro-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-one nachgewiesen. Die Umsetzungen der Dichloride **2a-e**, **2g** und **2h** [15] mit Naphthalin-1,8-diamin (**5**) führten in mittleren bis guten Ausbeuten zu den sechsgliedrigen Phospha-Heterocyclen **6a-g**, die zu den Phosphorinen zählen [16–19] (Schema 2).

Für die Bildung dieser Verbindungen waren vergleichsweise höhere Reaktionstemperaturen erforderlich. Im Vergleich zum Benzol-1,2-diamin war hierbei die HCl-Freisetzung bei gleichen molaren Mengen der Edukte erst nach wesentlich längerer Zeit beendet. Die Diazaphosphorine **6a-g** besitzen mit den 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxiden **4a-q** vergleichbare physikalische und spektroskopische Eigenschaften, wie bei-

Schema 2



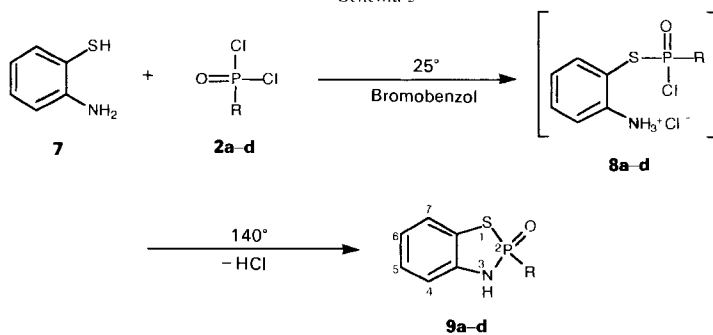
Dichlorid	Verbindung	R
2a	6a	Ph
2b	6b	4-Br-C ₆ H ₄
2c	6c	4-Cl-C ₆ H ₄
2d	6d	PhCH ₂
2e	6e	3-Br-C ₆ H ₄ CH ₂
2g	6f	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
2h	6g	Me

spielsweise Zersetzungsschmelzpunkt und eine geringe massenspektroskopische Fragmentierung. Der grösste Unterschied gegenüber den Verbindungen **4a–q** ist in den deutlich geringeren (P,H)-Kopplungskonstanten der jeweiligen Resonanzsignale der (N–H)-Bindungen zu sehen.

Die Reaktionen der Dichloride **2a–d** mit 2-Aminobenzolthiol (**7**) führten zu den sehr licht- und feuchtigkeitsempfindlichen benzokondensierten Thiazaphospholonen **9a–d** (Schema 3).

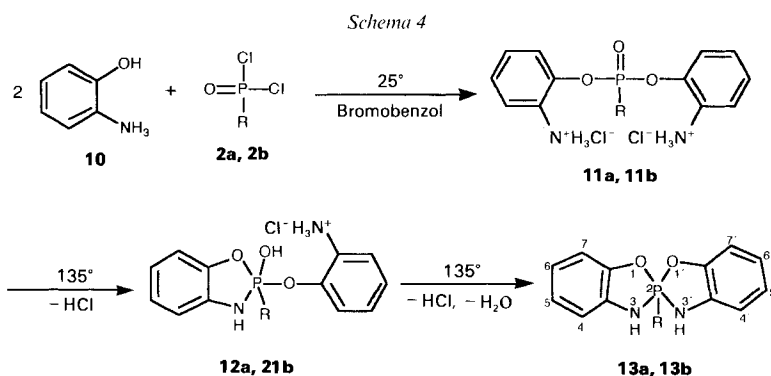
Die im Verlauf dieser Reaktionen nach Zugabe des jeweiligen Dichlorids zu beobachtende Niederschlagsbildung deutet auf einen zur Bildung der Verbindungen **4a–q** analogen Reaktionsverlauf hin. Aufgrund der Protonierbarkeit der NH₂-Gruppe sowie der

Schema 3



Dichlorid	Verbindung	R
2a	9a	Ph
2b	9b	4-Br-C ₆ H ₄
2c	9c	4-Cl-C ₆ H ₄
2d	9d	PhCH ₂

höheren Nucleophilie der SH-Gruppe resultiert der primäre Angriff am jeweiligen Säurechlorid durch die SH-Gruppe in der Bildung der entsprechenden Thioester-chloridhydrochloride **8a–d**, welche sich beim Erhitzen unter HCl-Freisetzung in gewohnter Weise weiter cyclisieren. Nicht in der erwarteten Weise verliefen die Reaktionen der Dichloride **2a** und **2b** mit 2-Aminophenol (**10**; *Schema 4*). Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen wurde bei diesen Reaktionen nach beendeter HCl-Freisetzung keine Kristallisations-Bildung in der erkalteten Reaktionslösung beobachtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde stattdessen ein dunkler, öliges Rückstand erhalten. Es konnten nach säulenchromatographischer Trennung die Spiro-Verbindungen **13a** und **13b** nachgewiesen und charakterisiert werden. Die Bildung dieser Verbindungen erklärt sich durch den gleichzeitigen Angriff zweier Moleküle 2-Aminophenol, die zur Bildung eines Diärylester-dihydrochlorids **12a** und **12b** führt. Beim Erhitzen wird eine stufenweise Cyclisierung erzwungen, wobei H₂O- und HCl-Eliminierung erfolgt.



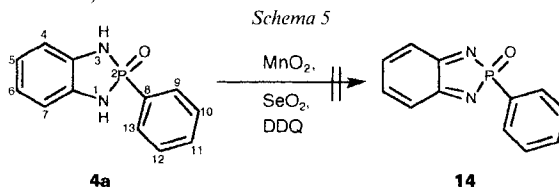
Dichlorid	Verbindung	R
2a	13a	Ph
2b	13b	4-Br-C ₆ H ₄

Die Bildung der Spiro-Verbindung **13a** ist schon von *Malavaud* und *Charbonnel* [20] [21] bei der Reaktion von 2-Aminophenol und Phenylphosphonigsäure-bis(*N,N*-dimethylamid) und nachfolgender Oxidation des Zwischenprodukts beobachtet worden. Den Autoren gelang jedoch die Isolierung der Verbindung **13a** nicht.

Verwandte Spiro[bi]oxazaphosphole, abgeleitet von Phosphorsäure-estern, wurden ausgehend von 2-Aminophenol und Phosphorsäure-arylester-dichloriden unter Zusatz von Et₃N erhalten [22]. Diese Verbindungen sind nach Autorenangaben wesentlich stabiler; die Wiederholung der Reaktionen der Dichloride mit 2-Aminophenol unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen führte jedoch nicht zu anderen Ergebnissen.

Abschliessend wurde die Möglichkeit untersucht, **4a** zu oxidieren, um dabei eine Verbindung der Struktur **14** zu erhalten, die nucleophilen Substitutionsreaktionen an C(4) bis C(7), ähnlich wie das von *Suschitzky* und Mitarbeitern untersuchte Spiro[2*H*-benzimidazol-2,1'-cyclohexan], zugänglich sein sollte [23] [24]. Als Oxidationsmittel wurden aktivierter Braunstein, SeO₂ oder DDQ eingesetzt. Bei zahlreichen Versuchen, bei

denen Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten variiert wurden, blieb **4a** unverändert, bei einigen vor allem bei höheren Temperaturen durchgeführten Versuchen trat Zersetzung ein. Verbindung **14** konnte bei keinem der Versuche nachgewiesen werden (Schema 5).



Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer, Dr. Zh. Sui und Dr. T. Eichinger, sowie den Damen U. Hertle und A. Schormann für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für die Anfertigung der IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. *ICN-Biomedicals*, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. auf einem Schmelzpunkt-Mikroskop der Fa. *Reichert*, Wien; nicht korrigiert. SC: Säulen gepackt mit Kieselgel der Fa. *ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege (Korngrösse: 0.063–0.2 mm). UV/VIS: *Carl-Zeiss DMR 4*. IR: *Perkin-Elmer-Gerät 325*. MS: *Varian MAT-311 A*. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: *Bruker WM 250*; chemische Verschiebungen in δ -Werten rel. zu TMS (= 0 ppm) als internem Standard; Unterscheidung der CH_n -Atome durch J -moduliertes 'spin-echo'. Elementaranalysen: *Heraeus*, autom. C-, H- und N-Analysator.

1,3-Dihydro-2-phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4a). Zur Lsg. von *Benzol-1,2-diamin (1a)* (0,83 g, 7,70 mmol) in 130 ml H_2O -freiem PhBr wird die Lsg. von *Phenylphosphonsäure-dichlorid (2a)* (1,50 g, 7,70 mmol) in 35 ml H_2O -freiem PhBr getropft. Man erhitzt auf 135° bis zur vollständigen HCl-Freisetzung, lässt abkühlen und bei 0° kristallisieren. Farblose Kristalle aus CHCl_3 : 1,72 g (96,8%). Schmp.: 275° (Zers.) ([η]: 277 – 278°). UV/VIS (MeCN): 206 (4,65), 285 (3,69). IR (KBr): 1180 (P=O), 1000 (P–N). ^1H -NMR (250,13 MHz, (D_6) DMSO): 6,66–6,73 (m, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,43–7,68 (m, 5 arom. H); 8,59 (d, $^2J(\text{P,H}) = 19,4$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, (D_6) DMSO): 109,4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10,7$, C(4), C(7)); 119,0 (s, C(5), C(6)); 128,4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 14,2$, C(3'), C(5')); 133,4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 163,8$, C(1')); 131,4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 10,7$, C(2'), C(6')); 131,8 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2,3$, C(4')); 133,2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 9,1$, C(3a), C(7a)). MS (80 eV): 230 (100, M^+), 153 (11, [$M - \text{C}_6\text{H}_5$] $^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OP}$ (230,20): C 62,61, H 4,82, N 12,17; gef.: C 62,21, H 4,78, N 12,09.

2-(4-Bromophenyl)-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4b). Aus **1a** (0,79 g, 7,3 mmol) in 120 ml H_2O -freiem PhBr und *(4-Bromophenyl)phosphonsäure-dichlorid (2b)*; 2,0 g, 7,3 mmol) in 30 ml H_2O -freiem PhBr analog **4a**: 1,90 g (84,4%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl_3) 201° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 228 (4,33), 283 (3,65). IR (KBr): 1170 (P=O), 1015 (P–N). ^1H -NMR (250,13 MHz, (D_6) DMSO): 6,67–6,75 (m, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,55 (dd, $^3J = 7,5$, $^3J(\text{P,H}) = 13,8$, H–C(1'), H–C(6')); 7,72 (dd, $^3J = 7,5$, $^4J(\text{P,H}) = 3,8$, H–C(3'), H–C(5')); 8,66 (d, $^2J(\text{P,H}) = 18,7$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, (D_6) DMSO): 109,5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11,0$, C(4), C(7)); 119,2 (s, C(5), C(6)); 127,8 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2,3$, C(4')); 131,6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 15,1$, C(3'), C(5')); 132,7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 165,0$, C(1')); 133,1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 9,1$, C(3a), C(7a)); 133,4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 11,9$, C(2'), C(6')). MS (80 eV): 308 (100, M^+), 153 (52, [$M - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] $^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{OP}$ (309,10): C 46,63, H 3,26, N 9,06; gef.: C 46,44, H 3,35, N 9,08.

2-(4-Chlorophenyl)-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4c). Aus **1a** (0,95 g, 8,7 mmol) in 150 ml H_2O -freiem PhBr und *(4-Chlorophenyl)phosphonsäure-dichlorid (2c)*; 2,0 g, 8,7 mmol) in 45 ml H_2O -freiem PhBr analog **4a**: 1,89 g (82,5%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl_3) 226° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 224 (4,29), 285 (3,63). IR (KBr): 1170 (P=O), 1015 (P–N). ^1H -NMR (250,13 MHz, (D_6) DMSO): 6,68–6,72 (m, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,54–7,66 (m, 5 arom. H); 8,62 (d, $^2J(\text{P,H}) = 20,0$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, (D_6) DMSO): 109,5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11,1$, C(4), C(7)); 119,2 (s, C(5), C(6)); 128,6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 15,1$, C(3'), C(5')); 132,3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 166,2$, C(1')); 133,0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 9,0$, C(3a), C(7a)); 133,2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 11,1$, C(2'), C(6'));

136,9 (d , $^4J(\text{P,C}) = 3,2$, C(4')). MS (80 eV): 264 (100, M^+), 153 (34, $[M - C_6H_4Cl]^+$). Anal. ber. für $C_{12}H_{10}ClN_2OP$ (264,65): C 54,45, H 3,81, N 10,59; gef.: C 54,55, H 3,84, N 10,31.

2-Benzyl-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4d). Aus **1a** (0,80 g, 7,2 mmol) in 120 ml H_2O -freiem PhBr und *Benzylphosphonsäure-dichlorid (2d)*; 1,5 g, 7,2 mmol) in 30 ml H_2O -freiem Brombenzol analog **4a**: 1,55 g (88,5%). Farblose Kristalle. Schmp. ($CHCl_3$) 207° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 294 (3,25). IR (KBr): 1180 (P=O), 1020 (P–N). 1H -NMR (250,13 MHz, $(D_6)DMSO$): 3,39 (d , $^2J(\text{P,H}) = 21,0$, 2H–C(8)); 6,51–6,59 (m , H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,11–7,30 (m , 5 arom. H); 8,20 (d , $^2J(\text{P,H}) = 18,4$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $(D_6)DMSO$): 39,0 (d , $^1J(\text{P,C}) = 117,3$, $PhCH_2$); 110,8 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,7$, C(4), C(7)); 120,6 (s , C(5), C(6)); 127,7 (s , C(4')); 129,4 (d , $^4J(\text{P,C}) = 3,4$, C(3'), C(5')), 130,8 (d , $^3J(\text{P,C}) = 6,3$, C(2'), C(6')); 133,7 (d , $^2J(\text{P,C}) = 9,4$, C(1')); 134,6 (d , $^2J(\text{P,C}) = 7,9$, C(3a), C(7a)). MS (80 eV): 244 (100, M^+), 153 (100, $[M - C_7H_7]^+$). Anal. ber. für $C_{13}H_{13}N_2OP$ (244,22): C 63,93, H 5,37, N 11,47; gef.: C 63,37, H 5,20, N 11,24.

2-(4-Bromobenzyl)-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4e). Aus **1a** (0,56 g, 5,2 mmol) in 80 ml H_2O -freiem PhBr und *(5-Bromobenzyl)phosphonsäure-dichlorid (2e)*; 1,5 g, 5,2 mmol) in 20 ml H_2O -freiem PhBr analog **4a**: 1,60 g (95,6%). Farblose Kristalle. Schmp. ($CHCl_3$) 245° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 285 (3,38). IR (KBr): 1180 (P=O), 1010 (P–N). 1H -NMR (250,13 MHz, $(D_6)DMSO$): 3,39 (d , $^2J(\text{P,H}) = 21,2$, 2H–C(8)); 6,54–6,58 (m , H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,22 (dd , $^3J = 8,4$, $^4J(\text{P,H}) = 2,9$, H–C(2'), H–C(6')); 7,42 (d , $^3J = 8,4$, H–C(3'), H–C(5')); 8,2 (d , $^2J(\text{P,H}) = 18,9$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $(D_6)DMSO$): 37,8 (d , $^1J(\text{P,C}) = 114,6$, $PhCH_2$); 109,3 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,2$, C(4), C(7)); 118,7 (s , C(5), C(6)); 119,3 (s , C(4')); 130,9 (d , $^4J(\text{P,C}) = 2,8$, C(3'), C(5')); 131,8 (d , $^3J(\text{P,C}) = 6,3$, C(2'), C(6')); 132,9 (d , $^2J(\text{P,C}) = 9,1$, C(1')); 133,5 (d , $^2J(\text{P,C}) = 8,7$, C(3a), C(7a)). MS (80 eV): 322 (22, M^+), 153 (100, $[M - C_7H_6Br]^+$). Anal. ber. für $C_{13}H_{12}BrN_2OP$ (323,12): C 48,32, H 3,74, N 8,67; gef.: C 48,15, H 3,79, N 8,82.

2-(2-Chlorobenzyl)-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4f). Aus **1a** (0,89 g, 8,3 mmol) in 140 ml H_2O -freiem PhBr und *(2-Chlorobenzyl)phosphonsäure-dichlorid (2f)* (2,0 g, 8,3 mmol) in 40 ml H_2O -freiem PhBr analog **4a**: 1,82 g (79,2%). Farblose Kristalle. Schmp. ($CHCl_3$) 203° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 284 (3,52). IR (KBr): 1180 (P=O), 1020 (P–N). 1H -NMR (250,13 MHz, $(D_6)DMSO$): 3,58 (d , $^2J(\text{P,H}) = 19,9$, 2 H–C(8)); 6,51–6,60 (m , H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 7,13–7,43 (m , H–C(3'), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')); 8,3 (d , $^2J(\text{P,C}) = 18,9$, H–N(1), H–N(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $(D_6)DMSO$): 35,9 (d , $^1J(\text{P,C}) = 115,3$, $PhCH_2$); 109,2 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,6$, C(4), C(7)); 118,7 (s , C(5), C(6)); 126,8 (s , C(4')); 128,1 (d , $^4J(\text{P,C}) = 3,7$, C(5')); 129,0 (d , $^4J(\text{P,C}) = 2,7$, C(3')); 131,5 (d , $^2J(\text{P,C}) = 9,2$, C(3a), C(7a)); 131,8 (d , $^3J(\text{P,C}) = 5,7$, C(6')); 133,2 (s , C(2')); 133,5 (d , $^2J(\text{P,C}) = 8,0$, C(1')). MS (80 eV): 278 (23, M^+), 153 (100, $[M - C_7H_6Cl]^+$). Anal. ber. für $C_{13}H_{12}ClN_2OP$ (278,68): C 55,97, H 4,34, N 10,05; gef.: C 55,68, H 4,44, N 10,08.

2-(4-Bromophenyl)-1,3-dihydro-5-nitro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4g). Zur Lsg. von *4-Nitrobenzol-1,2-diamin (1b)*; 1,68 g, 11,0 mmol) in 160 ml H_2O -freiem PhBr wird die Lsg. von *(4-Bromophenyl)phosphonsäure-dichlorid (2b)*; 3,0 g, 11,0 mmol) in 50 ml H_2O -freiem PhBr getropft. Man erhitzt auf 135° bis zur vollständigen HCl-Freisetzung, lässt dann abkühlen und bei 0° kristallisieren. Der Niederschlag wird in wenig DMSO gelöst und durch Zugabe von H_2O erneut langsam ausgefällt; 2,62 g (67,3%). Gelbe Kristalle. Schmp. 215° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 227 (4,32), 368 (4,07). IR (KBr): 1175 (P=O), 1015 (P–N). 1H -NMR (250,13 MHz, $(D_6)DMSO$): 6,90 (d , $^3J = 8,5$, H–C(6)); 7,53–7,63 (m , H–C(7), H–C(2'), H–C(6')); 7,74–7,81 (m , H–C(4), H–C(3'), H–C(5')); 9,34 (d , $^2J(\text{P,H}) = 19,9$, H–N(3)); 9,72 (d , $^2J(\text{P,H}) = 19,9$, H–N(1)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $(D_6)DMSO$): 104,2 (d , $^3J(\text{P,C}) = 11,5$, C(4)); 108,7 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,2$, C(7)); 117,2 (s , C(6)); 126,8 (d , $^4J(\text{P,C}) = 4,2$, C(4')); 131,1 (d , $^1J(\text{P,C}) = 166,4$, C(1')); 131,8 (d , $^3J(\text{P,C}) = 15,2$, C(3'), C(5')); 133,3 (d , $^2J(\text{P,C}) = 9,4$, C(3a)); 133,6 (d , $^2J(\text{P,C}) = 11,7$, C(2'), C(6')); 139,8 (d , $^2J(\text{P,C}) = 9,0$, C(7a)); 140,0 (s , C(5)). MS (80 eV): 353 (94, M^+), 307 (14, $[M - NO_2]^+$), 105 (100, $[C_6H_5N_2]^+$). Anal. ber. für $C_{12}H_9BrN_3O_3P$ (354,09): C 40,70, H 2,56, N 11,87; gef.: C 40,53, H 2,81, N 11,86.

2-(4-Chlorophenyl)-1,3-dihydro-5-nitro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4h). Aus **1b** (1,36 g, 8,7 mmol) in 150 ml H_2O -freiem PhBr und *(4-Chlorophenyl)phosphonsäure-dichlorid (2c)*; 2,0 g, 8,7 mmol) in 45 ml H_2O -freiem PhBr analog **4g**: 2,43 g (90,2%). Gelbe Kristalle. Schmp. 256° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 224 (4,30), 254 (4,14), 358 (3,94). IR (KBr): 1185 (P=O), 1020 (P–N). 1H -NMR (250,13 MHz, $(D_6)DMSO$): 6,89 (d , $^3J = 8,4$, H–C(6)); 7,53–7,78 (m , H–C(4), H–C(6), H–C(7), H–C(2'), H–C(3'), H–C(5'), H–C(6')); 9,28 (d , $^2J(\text{P,H}) = 20,0$ Hz, H–N(3)); 9,67 (d , $^2J(\text{P,H}) = 20,0$ Hz, H–N(1)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $(D_6)DMSO$): 104,2 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,9$, C(4)); 108,7 (d , $^3J(\text{P,C}) = 10,0$, C(7)); 117,2 (s , C(6)); 128,9 (d , $^3J(\text{P,C}) = 15,3$, C(3'), C(5')); 133,7 (d , $^1J(\text{P,C}) = 167,5$, C(1')); 133,3 (d , $^2J(\text{P,C}) = 8,6$, C(3a)); 133,5 (d , $^2J(\text{P,C}) = 12,1$, C(2'), C(6')); 137,7 (d , $^4J(\text{P,C}) = 3,1$, C(4')); 139,8 (d , $^2J(\text{P,C}) = 8,5$, C(7a)); 140,0 (s , C(5)). MS (80 eV): 309 (100, M^+), 263 (23, $[M - NO_2]^+$). Anal. ber. für $C_{12}H_9ClN_3O_3P$ (354,09): C 46,54, H 2,93, N 13,57; gef.: C 45,95, H 3,51, N 13,52.

2-(2-Chlorobenzyl)-1,3-dihydro-5-nitro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4j). Aus **1b** (0,95 g, 6,2 mmol) in 100 ml H_2O -freiem PhBr und *(2-Chlorobenzyl)phosphonsäure-dichlorid (2f)*; 1,5 g, 6,2 mmol) in 25 ml H_2O -freiem

PhBr analog **4g**: 1,27 g (63,4%). Gelbe Kristalle. Schmp. 270° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 253 (3,86), 368 (4,00). IR (KBr): 1195 (P=O), 1010 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 3,71 (d, ²J = 20,6, 2 H–C(8)); 6,72 (d, ³J = 8,3, H–C(6)); 7,18–7,42 (m, H–C(4), H–C(3'), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')); 7,62 (dd, ³J = 8,3, ⁴J(P,H) = 2,5, H–C(7)); 8,95 (d, ²J(P,H) = 20,6, H–N(3)); 9,39 (d, ²J(P,H) = 20,6, H–N(1)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 35,8 (d, ¹J(P,C) = 114,1, PhCH₂); 103,6 (d, ³J(P,C) = 10,6, C(4)); 108,2 (d, ³J(P,C) = 9,4, C(7)); 116,8 (s, C(6)); 126,9 (d, ⁴J(P,C) = 2,9, C(3')); 128,4 (d, ⁴J(P,C) = 3,9, C(5')); 129,1 (s, C(4')); 130,7 (d, ²J(P,C) = 9,7, C(1')); 131,9 (d, ³J(P,C) = 8,6, C(6')); 133,3 (d, ²J(P,C) = 7,6, C(3a)); 133,8 (d, ³J(P,C) = 9,1, C(2')); 139,5 (s, C(5)); 140,5 (d, ²J(P,C) = 7,7, C(7a)). MS (80 eV): 323 (42, M⁺), 125 (100, [C₇H₆Cl]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₁BrN₃O₃P (368,12): C 48,24, H 3,43, N 12,98; gef.: C 48,15, H 3,60, N 12,99.

1,3-Dihydro-5-nitro-2-(4-nitrophenyl)-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4j). Aus **1b** (1,27 g, 8,3 mmol) in 140 ml H₂O-freiem PhBr und (4-Nitrophenyl)phosphonsäure-dichlorid (**2g**; 2,0 g, 8,3 mmol) in 40 ml H₂O-freiem PhBr analog **4g**: 2,62 g (98,4%). Gelbe Kristalle. Schmp. 245° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 255 (4,09), 370 (4,04). IR (KBr): 1210 (P=O), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,95 (d, ³J = 6,0, H–C(6)); 7,60 (d, ⁴J(P,H) = 2,9, H–C(4)); 7,80 (d, ³J = 6,0, ⁴J(P,H) = 2,9, H–C(7)); 7,91 (dd, ³J = 8,8, ³J(P,H) = 12,5, H–C(2'), H–C(6')); 8,34 (dd, ³J = 8,8, ⁴J(P,H) = 3,2, H–C(3'), H–C(5)); 9,45 (d, ²J(P,H) = 19,4, H–N(3)); 9,84 (d, ²J(P,H) = 19,4, H–N(1)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 104,5 (d, ³J(P,C) = 11,9, C(4)); 109,0 (d, ³J(P,C) = 10,4, C(7)); 117,4 (s, C(6)); 123,6 (d, ³J(P,C) = 15,1, C(3'), C(5')); 133,0 (d, ²J(P,C) = 12,1, C(2'), C(6')); 133,3 (d, ²J(P,C) = 9,2, C(3a)); 138,7 (d, ¹J(P,C) = 185,1, C(1')); 139,7 (d, ²J(P,C) = 9,2, C(7a)); 140,2 (s, C(5)); 149,8 (d, ⁴J(P,C) = 4,5, C(11)). MS (80 eV): 320 (100, M⁺), 274 (19, [M – NO₂]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₉N₄O₅P (320,20): C 45,01, H 2,83, N 17,50; gef.: C 44,81, H 3,09, N 17,44.

1,3-Dihydro-5,6-dimethyl-2-phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4k). Aus *4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin (1c)*; 1,43 g, 10,3 mmol) in 160 ml H₂O-freiem PhBr und **2a** (2,0 g, 10,3 mmol) in 50 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 2,05 g (77,1%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 199° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 227 (4,02), 293 (3,55). IR (KBr): 1175 (P=O), 1000 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,11 (s, 2 CH₃), 6,50 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,47–7,66 (m, 4 arom. H); 8,33 (d, ²J(P,H) = 18,1, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,1 (s, 2 Me), 110,9 (d, ³J(P,C) = 9,9, C(4), C(7)); 125,8 (s, C(5), C(6)); 128,3 (d, ³J(P,C) = 14,6, C(3'), C(5')); 131,1 (d, ²J(P,C) = 9,2, C(3a)); 131,3 (d, ²J(P,C) = 10,4, C(2'), C(6')); 131,7 (d, ⁴J(P,C) = 2,6, C(4')); 133,7 (d, ¹J(P,C) = 163,1, C(1')). MS (80 eV): 258 (24, M⁺), 136 (100, [C₈H₁₂N₂]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₅N₂OP (258,26): C 65,11, H 5,85, N 10,85; gef.: C 64,83, H 5,99, N 10,93.

2-(4-Bromophenyl)-1,3-dihydro-5,6-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4l). Aus **1c** (1,0 g, 7,3 mmol) in 120 ml H₂O-freiem PhBr und **2b** (2,0 g, 7,3 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,55 g (63,0%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 193° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 288 (3,97), 292 (3,30). IR (KBr): 1160 (P=O), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,10 (s, 2 Me); 6,50 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,52 (dd, ³J = 8,1, ³J(P,H) = 13,8, H–C(2'), H–C(6')); 7,69 (dd, ³J = 8,1, ⁴J(P,H) = 3,8, H–C(3'), H–C(5')); 8,39 (d, ²J(P,H) = 18,7, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,1 (s, 2 Me); 111,0 (d, ³J(P,C) = 10,6, C(4), C(7)); 125,7 (d, ⁴J(P,C) = 4,3, C(4')); 126,0 (s, C(5), C(6)); 131,0 (d, ²J(P,C) = 9,3, C(3a), C(7a)); 131,5 (d, ³J(P,C) = 14,9 Hz, C(3'), C(5')); 133,1 (d, ¹J(P,C) = 164,7, C(1')); 133,3 (d, ²J(P,C) = 11,2, C(2), C(6')). MS (80 eV): 336 (2, M⁺), 136 (100, [C₈H₁₂N₂]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₄BrN₂OP (337,14): C 49,87, H 4,19, N 8,31; gef.: C 49,84, H 4,29, N 8,44.

2-(4-Chlorophenyl)-1,3-dihydro-5,6-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4m). Aus **1c** (0,90 g, 6,6 mmol) in 100 ml H₂O-freiem PhBr und **2c** (1,5 g, 6,6 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,05 g (54,8%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 228° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 292 (3,24). IR (KBr): 1160 (P=O), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,09 (s, 2 Me); 6,49 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,53–7,63 (m, H–C(2'), H–C(3'), H–C(5'), H–C(6')); 8,37 (d, ²J(P,H) = 18,5, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,1 (s, 2 Me); 111,0 (d, ³J(P,C) = 10,5, C(4), C(7)); 126,0 (s, C(5)); 128,5 (d, ³J(P,C) = 14,8, C(3'), C(5')); 131,0 (d, ³J(P,C) = 9,8, C(3a), C(7a)); 132,7 (d, ¹J(P,C) = 164,6, C(1')); 133,1 (d, ²J(P,C) = 11,8, C(2'), C(6')); 136,7 (d, ⁴J(P,C) = 4,0, C(4')). MS (80 eV): 292 (17, M⁺), 136 (100, [C₈H₁₂N₂]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₄ClN₂OP (292,69): C 57,45, H 4,82, N 9,57; gef.: C 57,41, H 4,89, N 9,67.

2-Benzyl-1,3-dihydro-5,6-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (4n). Aus **1c** (1,3 g, 9,6 mmol) in 110 ml H₂O-freiem PhBr und **2d** (2,0 g, 9,6 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,55 g (59,5%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 255° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 294 (3,70). IR (KBr): 1170 (P=O), 1000 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,02 (s, 2 Me); 3,35 (d, ²J(P,H) = 21,2, PhCH₂); 6,36 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,08–7,29 (m, 5 arom. H); 7,98 (d, ²J(P,H) = 18,4, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,0 (s, 2 Me); 38,5 (d, ¹J(P,C) = 114,4, PhCH₂); 110,8 (d, ³J(P,C) = 10,3, C(4), C(7)); 125,3 (s, C(5), C(6)); 126,0 (s, C(4')); 128,0 (d, ⁴J(P,C) = 2,6, C(3'), C(5)); 129,6 (d, ³J(P,C) = 6,3, C(2'), C(6')); 131,5 (d, ²J(P,C) = 8,2, C(3a), C(7a)); 133,5 (d, ²J(P,C) = 8,9, C(1')). MS (80 eV): 272 (70, M⁺), 182 (100, [C₈H₁₀N₂OP]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₇N₂OP (272,27): C 66,16, H 6,29, N 10,29; gef.: C 66,12, H 6,42, N 10,51.

2-(4-Bromobenzyl)-1,3-dihydro-5,6-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (**4o**). Aus **1c** (0,71 g, 5,2 mmol) in 80 ml H₂O-freiem PhBr und **2e** (1,5 g, 5,2 mmol) in 20 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,56 g (85,3%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 253° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 294 (3,54). IR (KBr): 1170 (P=O), 1010 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,02 (s, 2 Me); 3,41 (d, ²J(P,H) = 20,7, PhCH₂); 6,46 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,27 (dd, ³J = 7,5, ³J(P,H) = 3,2, H–C(2'), H–C(6')); 7,39 (d, ³J = 7,5, H–C(3'), H–C(5')); 7,96 (d, ²J(P,H) = 19,2, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,0 (s, 2 Me); 37,8 (d, ¹J(P,C) = 116,3, PhCH₂); 110,9 (d, ³J(P,C) = 10,3, C(4), C(7)); 125,4 (s, C(5), C(6)); 126,0 (s, C(4')); 130,9 (d, ⁴J(P,C) = 2,7, C(3'), C(5')); 131,4 (d, ²J(P,C) = 8,9, C(1')); 131,8 (d, ³J(P,C) = 6,4, C(2'), C(6')); 133,1 (d, ²J(P,C) = 9,2, C(3a), C(7a)). MS (80 eV): 350 (20, M⁺), 181 (100, [C₈H₁₀N₂OP]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₆BrN₂OP (351,17): C 51,30, H 4,59, N 7,98; gef.: C 51,43, H 4,63, N 7,95.

1,3-Dihydro-5,6-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (**4p**). Aus **1c** (0,85 g, 6,3 mmol) in 100 ml H₂O-freiem PhBr und **2g** (1,5 g, 6,3 mmol) in 25 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,68 g (88,7%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 255° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 288 (4,04). IR (KBr): 1200 (P=O), 1020 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,11 (s, 2 Me); 6,53 (s, H–C(4), H–C(7)); 7,84 (dd, ³J = 9,0, ³J(P,H) = 12,4, H–C(2'), H–C(6')); 8,31 (dd, ³J = 9,0, ⁴J(P,H) = 3,4, H–C(3'), H–C(5')); 8,55 (d, ²J(P,H) = 19,0, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 19,1 (s, 2 Me); 111,2 (d, ³J(P,C) = 10,6, C(4), C(7)); 123,4 (d, ³J(P,C) = 14,9, C(3'), C(5')); 126,3 (s, C(5), C(6)); 130,8 (d, ²J(P,C) = 9,2, C(3a), C(7a)); 132,4 (d, ²J(P,C) = 11,8, C(2'), C(6')); 140,5 (d, ¹J(P,C) = 160,2, C(1')); 149,3 (d, ⁴J(P,C) = 4,5, C(4')). MS (80 eV): 303 (100, M⁺), 181 (28, [C₈H₁₀N₂OP]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₄N₃O₃P (303,25): C 55,45, H 4,65, N 13,86; gef.: C 55,26, H 4,77, N 13,72.

2-(4-Bromophenyl)-1,3-dihydro-5-methyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (**4q**). Aus 4-methylbenzol-1,2-diamin (**1d**; 0,89 g, 7,3 mmol) in 120 ml H₂O-freiem PhBr und **2b** (2,0 g, 7,3 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **4a**: 1,60 g (67,8%). Farblose Kristalle. Schmp. (CHCl₃) 246° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 226 (4,30), 288 (3,67). IR (KBr): 1180 (P=O), 1010 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 2,19 (s, Me); 6,48–6,63 (m, H–C(4), H–C(6), H–C(7)); 7,53 (dd, ³J = 8,1, ³J(P,H) = 12,5, H–C(2'), H–C(6')); 7,71 (dd, ³J = 8,1, ⁴J(P,H) = 3,8, H–C(3'), H–C(5')); 8,47 (d, ²J(P,H) = 18,6, H–N(1)); 8,54 (d, ²J(P,H) = 18,6, H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 20,8 (s, Me); 109,2 (d, ³J(P,C) = 10,6, C(7)); 110,3 (d, ³J(P,C) = 10,5, C(4)); 119,3 (s, C(6)); 125,8 (d, ⁴J(P,C) = 4,4, C(3')); 127,9 (s, C(7a)); 130,8 (s, C(3a)); 131,5 (d, ³J(P,C) = 14,2, C(3'), C(5')); 131,9 (d, ¹J(P,C) = 154,1, C(1')); 133,3 (d, ²J(P,C) = 11,4, C(2'), C(6'), C(6')); 134,2 (s, C(5)). MS (80 eV): 322 (100, M⁺), 167 (28, [C₇H₈N₂OP]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₂BrN₂OP (323,13): C 48,27, H 3,75, N 8,69; gef.: C 48,09, H 3,89, N 8,67.

1,3-Dihydro-2-phenyl-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (**6a**). Zur Lsg. von Naphthalin-1,8-diamin (**5**, 1,63 g, 10,3 mmol) in 150 ml H₂O-freiem PhBr wird die Lsg. von **2a** (2,0 g, 10,3 mmol) in 40 ml H₂O-freiem PhBr getropft. Man erhitzt auf 150° bis zur vollständigen HCl-Freisetzung, lässt abkühlen und bei 0° kristallisieren. Farblose Kristalle aus CHCl₃: 2,00 g (69,0%). Schmp. 252° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 230 (4,60), 330 (4,05). IR (KBr): 1195 (P=O), 1040 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,67 (dd, ³J = 5,9, ⁴J(P,H) = 1,8 Hz, H–C(4), H–C(9)); 7,18–7,25 (m, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8)); 7,41–7,71 (m, 5 arom. H); 8,84 (d, ²J(P,H) = 7,1 Hz, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 108,2 (d, ³J(P,C) = 9,2 Hz, C(4), C(9)); 112,6 (d, ³J(P,C) = 7,6 Hz, C(9b)); 118,7 (s, C(6), C(7)); 127,3 (s, C(5), C(8)); 128,5 (d, ³J(P,C) = 13,8, C(3'), C(5')); 130,5 (d, ²J(P,C) = 10,6, C(2'), C(6')); 131,4 (s, C(4')); 134,9 (s, C(6a)); 135,9 (d, ¹J(P,C) = 159,8, C(1')); 138,7 (s, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 280 (100, M⁺), 203 (4, [M – C₆H₅]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₁₃N₂OP (280,27): C 68,55, H 4,69, N 10,00; gef.: C 68,32, H 4,79, N 9,98.

2-(4-Bromophenyl)-1,3-dihydro-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (**6b**). Aus **5** (1,15 g, 7,3 mmol) in 120 ml H₂O-freiem PhBr und **2b** (2,0 g, 7,3 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **6a**: 1,98 g (75,6%). Farblose Kristalle. Schmp. 238° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 229 (4,69), 330 (4,09). IR (KBr): 1200 (P=O), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,68 (dd, ³J = 6,9, ⁴J(P,H) = 2,0, H–C(4), H–C(9)); 7,18–7,25 (m, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8), H–C(2'), H–C(3'), H–C(5'), H–C(6')); 8,91 (d, ²J(P,H) = 7,9, H–N(1), H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 108,3 (d, ³J(P,C) = 9,6, C(4), C(9)); 112,5 (d, ³J(P,C) = 7,6 Hz, C(9b)); 118,9 (s, C(6), C(7)); 125,3 (d, ⁴J(P,C) = 4,4, C(4')); 127,3 (s, C(5), C(8)); 131,6 (d, ²J(P,C) = 13,9, C(3'), C(5')); 132,4 (d, ²J(P,C) = 11,9, C(2'), C(6')); 135,2 (d, ¹J(P,C) = 160,2, C(1')); 135,3 (s, C(6a)); 138,4 (s, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 358 (100, M⁺), 203 (13, [M – C₆H₄Br]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₁₂BrN₂OP (359,15): C 53,49, H 3,37, N 7,82; gef.: C 53,18, H 3,61, N 8,03.

2-(4-Chlorophenyl)-1,3-dihydro-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (**6c**). Aus **5** (1,05 g, 6,6 mmol) in 115 ml H₂O-freiem und **1c** (1,5 g, 6,6 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **6a**: 1,50 g (72,8%). Farblose Kristalle. Schmp. 278° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 231 (4,70), 332 (4,11). IR (KBr): 1190 (P=O), 1020 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,67–6,70 (m, H–C(4), H–C(9)); 7,21–7,29 (m, H–C(5), H–C(6), H–C(7),

H–C(8)); 7,52 (*dd*, $^3J = 7,4$, $^4J(\text{P,H}) = 3,4$, H–C(3'), H–C(5')); 7,64 (*dd*, $^3J = 7,4$, $^3J(\text{P,H}) = 13,1$, H–C(2'), H–C(6')); 8,90 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 7,0$, H–N(1), H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 108,3 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 9,2$, C(4), C(9)); 112,5 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,1$, C(9b)); 118,9 (*s*, C(6), C(7)); 127,3 (*s*, C(5), C(8)); 128,7 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 14,0$, C(3'), C(5')); 132,3 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 11,9$, C(2'), C(6')); 134,9 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 160,5$, C(1')); 134,9 (*s*, C(6a)); 136,3 (*d*, $^4J(\text{P,C}) = 4,4$, C(4')); 138,4 (*s*, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 314 (100, M^+), 203 (5, $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OP}$ (314,70): C 61,06, H 3,84, N 8,90; gef.: C 60,97, H 3,97, N 8,86.

2-Benzyl-1,3-dihydro-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (6d). Aus **5** (1,20 g, 7,2 mmol) in 120 ml H_2O -freiem PhBr und **2d** (1,5 g, 7,2 mmol) in 30 ml H_2O -freiem PhBr analog **6a**: 1,59 g (75,3%). Farblose Kristalle. Schmp. 276° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 230 (4,51), 331 (3,99). IR (KBr): 1200 (P=O). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 3,21 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 18,8$, PhCH_2); 6,59 (*d*, $^3J(\text{P,H}) = 7,1$ Hz, H–C(4), H–C(9)); 7,07–7,19 (*m*, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8), H–C(2'), H–C(3'), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')); 8,48 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 7,5$, H–N(1), H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 38,1 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 111,4$, PhCH_2); 108,0 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 9,1$, C(4), C(9)); 112,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,5$, C(9b)); 118,4 (*s*, C(6), C(7)); 126,0 (*s*, C(4')); 127,4 (*s*, C(5), C(8)); 127,9 (*d*, $^4J(\text{P,C}) = 2,8$, C(3'), C(5')); 129,8 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 6,0$, C(2'), C(6')); 133,1 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 9,1$ Hz, C(1')); 134,8 (*s*, C(6a)); 138,8 (*s*, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 294 (100, M^+), 203 (98, $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OP}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OP}$ (294,28): C 69,38, H 5,14, N 9,52; gef.: C 69,11, H 5,25, N 9,61.

2-(4-Bromobenzyl)-1,3-dihydro-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (6e). Aus **5** (0,82 g, 5,2 mmol) in 100 ml H_2O -freiem PhBr und **2e** (1,5 g, 5,2 mmol) in 20 ml H_2O -freiem PhBr analog **6a**: 1,25 g (64,2%). Farblose Kristalle. Schmp. 281° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 229 (4,63), 330 (3,97). IR (KBr): 1200 (P=O), 1010 (P–N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 3,21 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 19,7$, PhCH_2); 6,59 (*d*, $^3J(\text{P,H}) = 6,4$, H–C(4), H–C(9)); 7,07–7,33 (*m*, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8), H–C(2'), H–C(3'), H–C(5'), H–C(6')); 8,50 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 7,6$, H–N(1), H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 37,5 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 108,7$, PhCH_2); 108,1 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 9,1$, C(4), C(9)); 112,8 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,7$, C(9b)); 118,5 (*s*, C(6), C(7)); 119,3 (*s*, C(4')); 127,0 (*s*, C(5), C(8)); 130,7 (*d*, $^4J(\text{P,C}) = 2,9$, C(3'), C(5')); 131,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 5,8$, C(2'), C(6')); 132,6 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 9,2$, C(1')); 134,7 (*s*, C(6a)); 138,7 (*s*, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 372 (13, M^+), 203 (44, $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OP}]^+$), 183 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{OP}$ (373,17): C 54,70, H 3,78, N 7,51; gef.: C 54,87, H 3,97, N 7,40.

1,3-Dihydro-2-(4-nitrophenyl)-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (6f). Aus **5** (0,98 g, 6,3 mmol) in 110 ml H_2O -freiem PhBr und **2g** (1,5 g, 6,3 mmol) in 25 ml H_2O -freiem PhBr analog **6a**: 1,92 g (94,6%). Farblose Kristalle. Schmp. 202° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 228 (4,53), 313 (3,92). IR (KBr): 1210 (P=O), 1020 (P–N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 6,68–6,77 (*m*, H–C(4), H–C(9)); 7,24–7,32 (*m*, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8)); 7,88 (*dd*, $^3J = 8,9$, $^3J(\text{P,H}) = 12,3$, H–C(2'), H–C(6')); 8,28 (*dd*, $^3J = 8,9$, $^4J(\text{P,H}) = 3,4$, H–C(3'), H–C(5')); 9,11 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 8,0$, H–N(1), H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,90 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 108,7 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 9,2$, C(4), C(9)); 112,4 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 6,5$, C(9b)); 119,3 (*s*, C(6), C(7)); 123,6 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 14,5$, C(3), C(5)); 127,3 (*s*, C(5), C(8)); 131,7 (*d*, $^2J(\text{P,C}) = 11,9$, C(2'), C(6')); 134,9 (*s*, C(6a)); 138,0 (*s*, C(3a), C(9a)); 143,4 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 155,6$, C(1')); 149,1 (*d*, $^4J(\text{P,C}) = 3,0$, C(13)). MS (80 eV): 325 (100, M^+), 203 (26, $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OP}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$: 325,0616; gef.: C 325,0616 (MS).

1,3-Dihydro-2-methyl-1,3,2-naphtho[1,8-cd]diazaphosphol-2-oxid (6g). Aus **5** (1,19 g, 7,5 mmol) in 120 ml H_2O -freiem PhBr und *Methylphosphonsäure-dichlorid* (**2h**, 1,0 g, 7,5 mmol) in 30 ml H_2O -freiem PhBr analog **6a**: 1,06 g (64,5%). Farblose Kristalle. Schmp. 257° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 212 (4,40), 335 (3,62). IR (KBr): 1190 (P=O), 1040 (P–N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 1,59 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 15,9$, Me); 6,63 (*d*, $^3J(\text{P,H}) = 6,8$, H–C(4), H–C(9)); 7,15–7,26 (*m*, H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8)); 8,49 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 7,6$, H–N(1), H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 16,9 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 117,5$, Me); 108,0 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 9,0$, C(4), C(9)); 112,9 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 7,6$, C(9b)); 118,4 (*s*, C(6), C(7)); 127,2 (*s*, C(5), C(8)); 135,0 (*s*, C(6a)); 138,5 (*s*, C(3a), C(9a)). MS (80 eV): 218 (100, M^+), 203 (22, $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OP}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OP}$ (218,20): C 60,55, H 5,08, N 12,84; gef.: C 59,93, H 5,12, N 12,62.

2-Phenyl-3H-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-oxid (9a). Zur Lsg. von **1a** (1,0 g, 5,1 mmol) in 100 ml H_2O -freiem PhBr wird die Lsg. von *2-Aminobenzolthiol* (**7**, 0,63 g, 5,1 mmol) in 35 ml H_2O -freiem PhBr getropft, auf 140° erhitzt, bis kein HCl mehr entweicht, dann lässt man abkühlen und bei –20° kristallisieren. Der Niederschlag wird aus CHCl_3 umkristallisiert; 0,54 g (43,3%). Farblose Kristalle. Schmp. 190° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 218 (4,61), 286 (3,33). IR (KBr): 1190 (P=O), 1025 (P–N). $^1\text{H-NMR}$ (250,13 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 6,44 (*dt*, $^3J = 7,2$, $^4J = 1,6$, H–C(6)); 6,74 (*dd*, $^3J = 7,2$, $^4J = 1,6$, H–C(4)); 7,01 (*dd*, $^3J = 7,2$, $^4J = 1,6$, H–C(7)); 7,09 (*dt*, $^3J = 7,2$, $^4J = 1,6$, H–C(5)); 7,40–7,52 (*m*, H–C(3'), H–C(4'), H–C(5')); 7,63–7,73 (*m*, H–C(2'), H–C(6')); 9,77 (*d*, $^2J(\text{P,H}) = 12,8$, H–N(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 114,9 (*s*, C(4)); 116,2 (*s*, C(6)); 116,6 (*s*, C(3a)); 128,1 (*d*, $^3J(\text{P,C}) = 13,9$, C(3'), C(5')); 130,5 ($^1J(\text{P,C}) = 9,3$, C(2'), C(6')); 130,9 (*s*, C(4')); 131,1 (*s*, C(5)); 131,3 (*d*, $^1J(\text{P,C}) = 180,6$, C(8)); 135,4 (*s*, C(7)); 149,6 (*s*, C(7a)). MS (80 eV): 247 (26, M^+), 170 (25, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NOPS}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NOPS}$ (247,25): C 58,29, H 4,08, N 5,67; gef.: C 58,31, H 4,25, N 5,81.

2-(4-Bromophenyl)-3H-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-oxid (**9b**). Aus **2b** (1,5 g, 5,5 mmol) in 110 ml H₂O-freiem PhBr und **7** (0,68 g, 5,5 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **9a**: 0,96 g (53,7%). Farblose Kristalle. Schmp. 176° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 220 (4,31), 296 (3,31). IR (KBr): 1190 (P=O), 1010 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,46 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(6)); 6,75 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(4)); 7,01 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(7)); 7,10 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(5)); 7,54–7,68 (*m*, H–C(2'), H–C(3'), H–C(5'), H–C(6')); 9,82 (*d*, ²*J*(P,H) = 11,5, H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 114,8 (*s*, C(4)); 116,1 (*s*, C(6)); 116,5 (*s*, C(3a)); 124,7 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 3,6, C(4')); 131,1 (*s*, C(5)); 131,1 (*d*, ³*J*(P,C) = 14,3, C(3'), C(5')); 132,5 (*d*, ²*J*(P,C) = 10,6, C(2')); 133,5 (*d*, ¹*J*(P,C) = 181,5, C(8)); 135,3 (*s*, C(7)); 149,6 (*s*, C(7a)). MS (80 eV): 325 (99, M⁺), 170 (40, [C₆H₅NOPS]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₉BrNOPS (326,14): C 44,19, H 2,78, N 4,29; gef.: C 42,78, H 3,02, N 4,02.

2-(4-Chlorophenyl)-3H-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-oxid (**9c**). Aus **2c** (1,5 g, 6,5 mmol) in 120 ml H₂O-freiem PhBr und **7** (0,82 g, 6,5 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr analog **9a**: 0,98 g (53,4%). Farblose Kristalle. Schmp. 185° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 210 (4,58), 289 (3,33). IR (KBr): 1200 (P=O), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,43 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,8, H–C(6)); 6,72 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,8, H–C(4)); 7,02 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,8, H–C(7)); 7,08 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,8, H–C(5)); 7,50–7,69 (*m*, H–C(3'), H–C(5')); 7,71–7,83 (*m*, H–C(2'), H–C(6')); 9,83 (*d*, ²*J*(P,H) = 12,8, H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 114,8 (*s*, C(4)); 116,1 (*s*, C(6)); 116,5 (*s*, C(3a)); 128,2 (*d*, ³*J*(P,C) = 15,1, C(3'), C(5')); 131,1 (*s*, C(5)); 132,4 (*d*, ²*J*(P,C) = 10,6, C(2')); 133,1 (*d*, ¹*J*(P,C) = 181,7, C(8)); 135,4 (*s*, C(7)); 135,8 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 4,2, C(4')); 149,6 (*s*, C(7a)). MS (80 eV): 281 (100, M⁺), 170 (28, [C₆H₅NOPS]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₉ClNOPS (281,63): C 51,17, H 3,22, N 4,97; gef.: C 49,96, H 3,67, N 4,99.

2-Benzyl-3H-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-oxid (**9d**). Aus **2d** (1,5 g, 7,2 mmol) in 140 ml H₂O-freiem PhBr und **7** (0,90 g, 7,2 mmol) in 40 ml H₂O-freiem PhBr analog **9a**: 0,69 g (36,7%). Farblose Kristalle. Schmp. 144° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 215 (4,58), 286 (3,28). IR (KBr): 1180 (P=O), 1030 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 3,18 (*d*, ²*J*(P,H) = 20,6, 2 H–C(8)); 6,43 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(6)); 6,81 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(4)); 6,94 (*dd*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(7)); 7,01 (*dt*, ³*J* = 7,2, ⁴*J* = 1,7, H–C(5)); 7,15–7,37 (*m*, H–C(2'), H–C(3'), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')); 9,31 (*d*, ²*J*(P,H) = 11,7, H–N(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 35,6 (*d*, ¹*J*(P,C) = 120,7, C(8)); 114,9 (*s*, C(4)); 115,4 (*s*, C(3a)); 116,1 (*s*, C(6)); 126,7 (*s*, C(4')); 128,1 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 2,4, C(3'), C(5')); 130,1 (*d*, ³*J*(P,C) = 6,5, C(2'), C(6')); 131,3 (*s*, C(5)); 133,2 (*d*, ²*J*(P,C) = 8,7, C(1')); 135,2 (*s*, C(7)); 149,9 (*s*, C(7)). MS (80 eV): 261 (41, M⁺), 170 (54, [C₆H₅NOPS]⁺), 91 (100, [C₇H₇]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₂NOPS: 261,0377; gef.: 261,0375 (MS).

2-Phenyl-2,2'-(3H,3'H)-spirobil[1,3,2-benzoxazaphosphol] (**13a**) [21]. Zur Lsg. von **2a** (2,0 g, 10,3 mmol) in 100 ml H₂O-freiem PhBr wird die Lsg. von 2-Aminophenol (**10**; 2,24 g, 20,6 mmol) in 30 ml H₂O-freiem PhBr zugegeben. Man erhitzt auf 140°, bis kein HCl mehr entweicht, lässt abkühlen und rotiert ein. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, AcOEt/MeOH 5:1) isoliert man 0,75 g (45,0%) **13a** als dunkles, feuchtigkeitsempfindliches Öl. UV/VIS (MeCN): 232 (3,97), 287 (3,62). IR (Film): 1435 (P–Ph), 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,50–6,79 (*m*, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), H–C(7')); 7,31–7,44 (*m*, H–C(3''), H–C(4''), H–C(5'')); 7,67–7,74 (*m*, H–C(2''), H–C(6'')); 8,31 (*d*, ²*J*(P,H) = 21,4, H–N(3), H–N(3')). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 114,9 (*s*, C(7), C(7')); 116,2 (*s*, C(6), C(6')); 119,1 (*s*, C(4), C(4')); 119,3 (*s*, C(5), C(5')), 127,9 (*d*, ²*J*(P,C) = 13,9, C(3''), C(5'')); 130,5 (*d*, ²*J*(P,C) = 9,4, C(2''), C(6'')); 130,8 (*s*, C(4'')); 132,6 (*s*, C(3a), C(3'a)); 134,3 (*d*, ¹*J*(P,C) = 165,3, C(1'')); 145,6 (*s*, C(7a), C(7'a)). MS (80 eV): 322 (3, M⁺), 245 (2, [C₁₂H₁₀N₂O₂P]⁺), 109 (100, [C₆H₇NO]⁺). Anal. ber. für C₁₈H₁₅N₂O₂P: 322,0873; gef.: 322,0864 (MS).

2-(4-Bromophenyl)-2,2'-(3H,3'H)-spirobil[1,3,2-benzoxazaphosphol] (**13b**). Aus **2b** (2,0 g, 7,3 mmol) in 80 ml H₂O-freiem PhBr und **10** (1,6 g, 14,6 mmol) in 20 ml H₂O-freiem PhBr analog **13a**. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, AcOEt/MeOH 5:1) isoliert man 0,51 g (34,6%) **13b** als dunkles, feuchtigkeitsempfindliches Öl. UV/VIS (MeCN): 231 (4,22), 286 (3,72). IR (Film): 1015 (P–N). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 6,48–6,75 (*m*, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), H–C(7')); 7,47–7,66 (*m*, H–C(2''), H–C(3''), H–C(5''), H–C(6'')); 8,39 (*d*, ²*J*(P,H) = 21,5, H–N(3), H–N(3')). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 114,8 (*s*, C(7), C(7')); 116,0 (*s*, C(6), C(6')); 118,4 (*s*, C(4), C(4')); 119,4 (*s*, C(5), C(5')); 123,9 (*d*, ⁴*J*(P,C) = 3,8, C(4'')); 130,9 (*d*, ³*J*(P,C) = 12,6, C(3''), C(5'')); 132,7 (*d*, ²*J*(P,C) = 9,4, C(2''), C(6'')); 133,8 (*s*, C(3a), C(3'a)); 135,4 (*d*, ¹*J*(P,C) = 167,3, C(1'')); 145,1 (*s*, C(7a), C(7'a)). MS (80 eV): 400 (14, M⁺), 245 (1, [C₁₂H₁₀N₂O₂P]⁺), 138 (100, [C₆H₅NOP]⁺). Anal. ber. für C₁₈H₁₄BrN₂O₂P: 399,9982; gef.: 399,9976 (MS).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Buseck, Dissertation, Universität Heidelberg, 1992.
- [2] W. Autenrieth, O. Hildebrand, *Chem. Ber.* **1898**, 31, 1111.
- [3] W. Autenrieth, E. Bölli, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 2144.
- [4] W. Autenrieth, W. Meyer, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 848.
- [5] R. L. Dannley, P. L. Wagner, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3995.
- [6] V. Gutmann, D. E. Hagen, K. Utvary, *Monatsh. Chem.* **1962**, 93, 627.
- [7] J. H. Lister, G. M. Timmis, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 819.
- [8] J. M. Barendt, G. E. Bent, R. C. Haltiwanger, C. A. Squier, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4425.
- [9] G. O. Doak, L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5658.
- [10] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 181, 314.
- [11] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, 293, 242.
- [12] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, 292, 225.
- [13] G. O. Doak, L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1621.
- [14] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437.
- [15] A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 306.
- [16] E. E. Nifantev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, V. V. Kurochkin, L. I. Moiseeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, 49, 64.
- [17] E. E. Nifantev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, I. V. Gustova, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 1960.
- [18] E. E. Nifantev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, L. A. Vorobeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, 46, 1184.
- [19] E. E. Nifantev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, *Chem. Ztg.* **1980**, 104, 63.
- [20] C. Malavaud, Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 497.
- [21] C. Malavaud, J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3077.
- [22] C. D. Reddy, S. Sreerami Reddy, M. S. R. Naidu, *Synthesis* **1980**, 1004.
- [23] J. A. L. Herbert, B. Iddon, A. G. Robinson, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 991.
- [24] G. V. Garner, R. Garner, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 825.