

Derivate der 5,6-Benzo-1,3-dialkyl-2-oxo-1,3,2λ⁴- diazaphosphorinan-4-one: Umsetzung mit Ketonen (Hexafluoraceton und Trifluoracetophenon); Einkristall- Röntgenstrukturanalysen von Konstitutionsisomeren

Ion Neda, Hans-Jürgen Plinta, Axel Fischer, Peter G. Jones, Reinhard Schmutzler *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland

Eingegangen am 7. Januar 1994; akzeptiert am 26. Mai 1994

Abstract

5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chloroethyl)-2-hydro-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-one (**2**) reacts with *p*-benzoquinone in a 1:1 molar ratio in the presence of triethylamine as a catalyst to give as the sole addition product 5,6-benzo-1-methyl-3-(2-chloroethyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-one (**3**). No reaction occurred between **2** and acetone, methyl *t*-butylketone or acetophenone in the presence of triethylamine, even at elevated temperature. The reaction of the 5,6-benzo-1,3-diorgano-2-hydro-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-ones **1** and **2** with hexafluoroacetone furnished the 2-hexafluoroisopropoxy-substituted compounds **4a** and **5a**. In both cases, the 2-bis(trifluoromethyl)hydroxymethyl-substituted structural isomers **4b** and **5b** were formed in low yield. Analogous reactions of **1** and **2** with trifluoroacetophenone, catalysed by triethylamine, furnished as the main products the 2-trifluoromethylphenylmethoxy-substituted compounds **6a** and **7a**, together with small amounts of the 2-trifluoromethylphenylhydroxymethyl-substituted isomers **6b** and **7b**. The unusual reaction of the acetylaminophosphorinanone **8** with hexafluoroacetone in a 1:2 molar ratio led to the formation of the 2-hexafluoroisopropoxy-substituted compound **4a** with *N*-acetyl-bis(trifluoromethyl)imine (**11**) as a by-product. A pathway for the formation of **4a** is proposed. Characterization of **3** and **4a–7a** was based on ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F and ³¹P NMR and mass spectra. The existence of **4a**, **5a**, **4b** and **5b** as enantiomeric pairs was established mainly by ¹⁹F NMR spectroscopy. The diastomeric pairs **6a** and **7a**, **6b** and **7b** were not observed in the ¹⁹F and ³¹P NMR spectra. X-ray structure analyses were carried out for **4a**, **5b** and **7a**. Compound **7a** crystallizes with two independent molecules, which are however closely similar. Intermolecular hydrogen bonds of the form P(=O)···H are observed for all compounds, leading to centrosymmetrical dimers. In **4a** the two trifluoromethyl substituents presumably make the carbon H atom more positive. The existence of hydrogen bonds is confirmed by infrared spectroscopic studies. In all structures the phosphorus atom exhibits a distorted tetrahedral coordination. The six-membered heterocycle of **4a** displays an envelope conformation with the phosphorus atom out of plane.

Zusammenfassung

5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-hydro-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**2**) reagiert mit *p*-Benzochinon im Molverhältnis 1:1, in Anwesenheit katalytischer Mengen Triethylamin, ausschließlich zum Additionsprodukt 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**3**). Beim Versuch der Umsetzung von **2** mit Aceton, Methyl-*t*-butyl-ke-ton und Acetophenon, unter Zusatz von Triethylamin, fand auch bei höheren Temperaturen keine Reaktion statt. Die Reaktion der 5,6-Benzo-1,3-dialkyl-2-hydro-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-one **1** und **2** mit dem perfluorierten Keton Hexafluoraceton lieferte die 2-hexafluoroisopropoxy-substituierten Verbindungen **4a** und **5a**. In beiden Fällen wurden die 2-bis(trifluor)hydroxymethyl-substituierten Strukturisomere **4b** und **5b** in kleinen Mengen gebildet. Analoge Reaktionen von **1** und **2** mit Trifluoracetophenon, in Anwesenheit katalytischer Mengen Triethylamin, führten zu den 2-trifluormethylphenylmethoxy-substituierten Verbindungen **6a** und **7a** als Hauptprodukten. Die 2-trifluormethylphenylhydroxymethyl-substituierten Strukturisomere **6b** und **7b** wurden ebenfalls in geringen Mengen erhalten. Bei der ungewöhnlichen Reaktion der Acetylaminophosphorinanon-Verbindung **8** mit Hexafluoraceton im Molverhältnis 1:2 wurden als Hauptprodukt die 2-hexafluoroisopropoxy-substituierte Verbindung **4a** und, als Nebenprodukt, *N*-Acetyl-bis(trifluormethyl)imin (**11**) nachgewiesen. Ein Reaktionsmechanismus zur Bildung von **4a** wird vorgeschlagen. Die Charakterisierung der Verbindungen **3** und **4a–7a** erfolgte anhand ihrer ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren und ihrer Massenspektren. Das Vorliegen der enantiomeren Paare **4a**,

* Autor für Korrespondenz.

5a, **4b** und **5b** wurde hauptsächlich durch die ^{19}F -NMR-Spektroskopie gesichert. Die diastereomeren Paare **6a** und **7a**, **6b** und **7b** wurden nicht in den ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet. Für die Verbindungen **4a**, **5b** und **7a** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Verbindung **7a** kristallisiert in zwei unabhängigen Molekülen, die sterisch leichte Unterschiede aufweisen. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Form $\text{P}(\text{:O})\cdots\text{H}$ werden für alle Verbindungen beobachtet, wobei zentrosymmetrische Dimere entstehen. In **4a** wird Kohlenstoffwasserstoffatom vermutlich durch die beiden Trifluoromethylsubstituenten positiviert. Die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen wird durch infrarotspektroskopische Studien bestätigt. Das Phosphoratom aller drei Verbindungen zeigt eine verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie. Der sechsgliedrige Heterocyclus von **4a** hat eine Briefumschlagkonformation, in der das Phosphoratom außerhalb der Ebene liegt.

Keywords: Hexafluoracetone; Trifluoroacetophenone; Benzodialkyloxodiazaphosphorinanone; Single-crystal X-ray structure analysis; Constitutional isomers

1. Einleitung

Von Coppola und Mansukhani [1] wurde erstmals die Umsetzung von N-substituierten Anthranilamiden mit Phosphortrichlorid beschrieben. Es wurden Benzodiazaphosphorinanone mit vierfach koordiniertem Phosphor erhalten. In der Folge wurden in der Literatur Derivate dieses heterocyclischen Systems nur zweimal erwähnt [2,3].

Umsetzungen von Phosphor(III)-Verbindungen mit Hexafluoraceton liefern aufgrund verschiedener Reaktionsmöglichkeiten (Insertion in eine aktivierte Einfachbindung, oxidative Addition an Phosphor(III)) eine Reihe von Produkten, die in mehreren Arbeiten beschrieben wurden [4,5]. Auf einen Review-Artikel [6] wird hingewiesen. Die Umsetzung von 5,6-Benzo-2-hydro-1,3,2, λ^4 -diazaphosphorinanonen mit Hexafluoraceton zu Derivaten dieses heterocyclischen Ringsystems ist, im Gegensatz zu denen der 2-Hydro-1,3,5,2 λ^4 -triazaphosphorinanone [7], bisher nicht beschrieben worden.

2. Ergebnisse und Diskussion

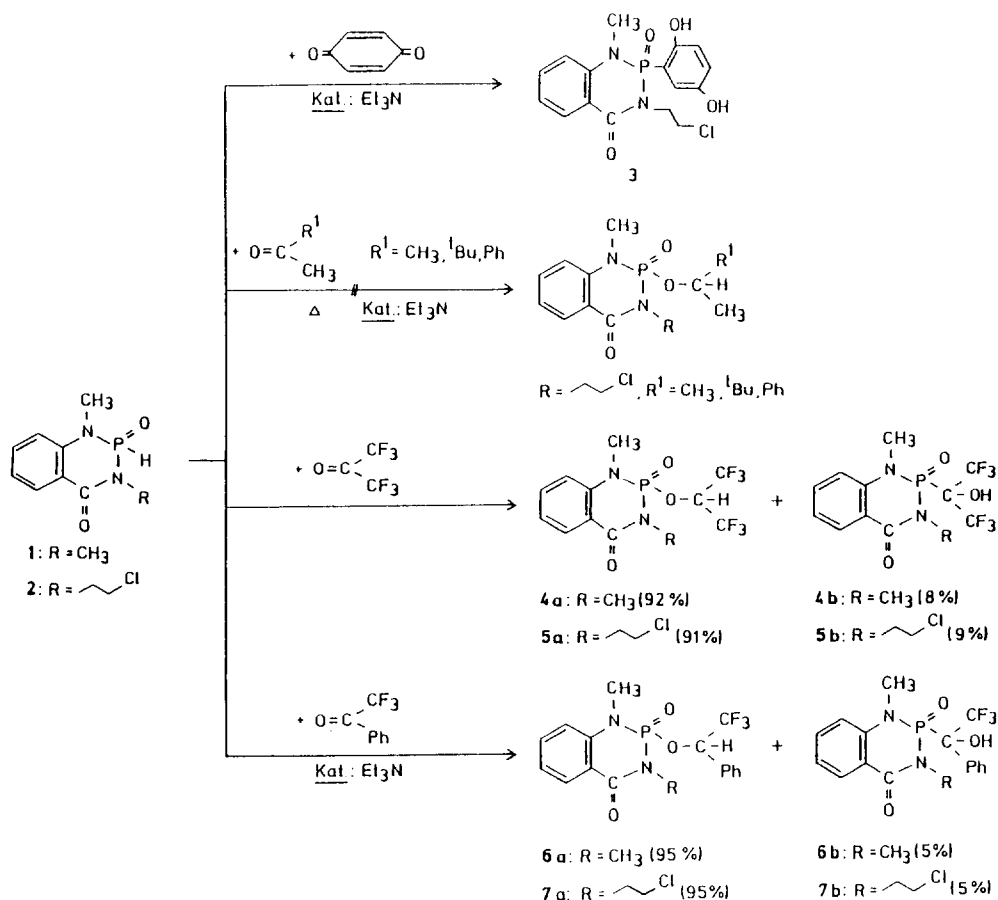
Bei der Umsetzung von **2** mit *p*-Benzochinon im Molverhältnis 1:1, in Anwesenheit katalytischer Mengen Triethylamin, bildete sich in guten Ausbeuten 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)-2-oxo-1,3,2, λ^4 -diazaphosphorinan-4-on (**3**) (s. Schema 1). Der Versuch der Umsetzung von **2** mit nichtfluorierten Ketonen ($\text{CH}_3\text{Cl}\text{:O}$ R; R = CH_3 , ^tBu , Ph), unter Zusatz von Triethylamin, führte auch bei höheren Temperaturen nicht zu einer Reaktion. Die Bildung von **3** ist thermodynamisch kontrolliert (Aromatisierung) [8]. Das Kohlenstoffatom der Ketogruppe der nichtfluorierten Ketone ist nicht elektrophil genug und damit nicht hinreichend reaktiv.

Von Interesse war im Folgenden die Umsetzung der 5,6-Benzo-1,3,2, λ^4 -diazaphosphorinanone **1** und **2** mit reaktiven fluorierten Ketonen. Dieser Typ einer Additionsreaktion ist gut untersucht [6,9–12] und es sollten

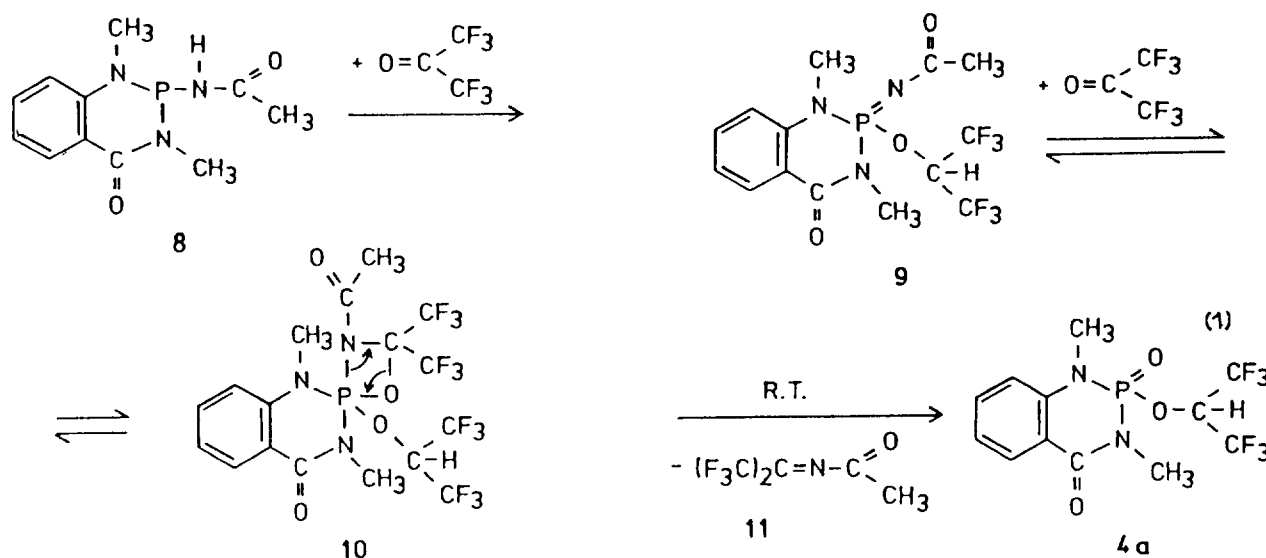
auf diesem Wege Aussagen über die Reaktivität von **1** und **2** erhalten werden. Die Umsetzung mit Hexafluoraceton und mit Trifluoroacetophenon lieferte bei milden Reaktionsbedingungen, in Anwesenheit katalytischer Mengen Triethylamin, in guten Ausbeuten die Additionsprodukte **4a–7a**. Die Strukturisomere **4b–7b** bildeten sich nur in geringen Mengen, deren quantitative Anteile aus den ^{31}P -NMR-Spektren bestimmt wurden (s. Schema 1).

Die Charakterisierung von **3** und **4a–7a** erfolgte anhand der ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie der Massenspektren. Für **4a**, **5b** und **7a** wurden Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Die beiden CF_3 -Gruppen in **4a** und **5a** bzw. **4b** und **5b** sind aufgrund des benachbarten asymmetrischen P-Atoms (chirales Zentrum, s. Schema 1) magnetisch inäquivalent [13,14], was in erster Linie in den ^{19}F -NMR-Daten reflektiert wird (s. Experimenteller Teil). Die $\delta(^{13}\text{C})$ - und $\delta(^{19}\text{F})$ -Werte der beiden CF_3 -Gruppen zeigen vermutlich infolge zufälliger Koinzidenz keine separaten Signale (theoretisch zwei Quartetts); sie erscheinen als Multipletts. Die Verbindungen **6a** und **7a** bzw. **6b** und **7b** zeigen trotz zweier chiraler Zentren (P- und C-Atom, s. Schema 1) keine diastereotopen Paare in den NMR-Spektren. In den ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen wird jeweils nur ein Singulett der Strukturisomere **6a**, **7a**, **6b** und **7b** beobachtet (s. Experimenteller Teil). Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu Literaturberichten ähnlicher Systeme [13,14]. Auffällig in den EI-Massenspektren ist, daß der Molekülpeak mit teilweise sehr hoher Intensität auftritt und für **3**, **4a** und **6a** jeweils den Basispeak (100%) darstellt.

Die Bildung einer P–O-Einfachbindung und die Wanderung des phosphorständigen Wasserstoffatoms an das Carbonyl-Kohlenstoffatom als Resultat der Additionsreaktion ist als Hauptreaktion anzusehen. Als Nebenreaktion wurde die Entstehung der isomeren Hydroxyverbindungen **4b–7b**, unter Bildung einer P–C-Bindung und Wanderung des PH-Wasserstoffatoms an das Carbonyl-Sauerstoffatom, wie z.B. in Lit. [9–12] beschrieben, beobachtet (s. Schema 1). Diese Strukturisomere wurden ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1).



Schema 1. Umsetzungen der 5,6-Benzo-1,3-dialkyl-2-hydroxy-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinane-4-one **1** und **2**.



Bei der Umsetzung des Acetylaminobenzodiazaphosphorinans **8** mit Hexafluoracetone im Molverhältnis 1:2 findet eine ungewöhnliche Reaktion statt [Gl. (1)]. Es wurde ausschließlich das 5,6-Benzo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinanon (**4a**) in guten Ausbeuten erhalten. Die Eliminierung von N-Acetyl-bis(trifluormethyl)imin

(**11**), das ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [15] führt vermutlich über die Zwischenprodukte 2-Hexafluoroisopropoxy-acetyl-imido-benzodiazaphosphorinanon (**9**) und das Spirophosphoran **10**. Die angenommenen Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Der mutmaßliche Reaktions-

Tabelle 1
 $\delta^{19}\text{F}$ - und $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Verbindungen **4b–7b**

Verbindung	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
4b	–71.81 (m)	14.62 (s)
5b	–70.45 (m)	14.47 (s)
6b	–74.49 (s)	7.11 (s)
7b	–75.71 (s)	7.02 (s)

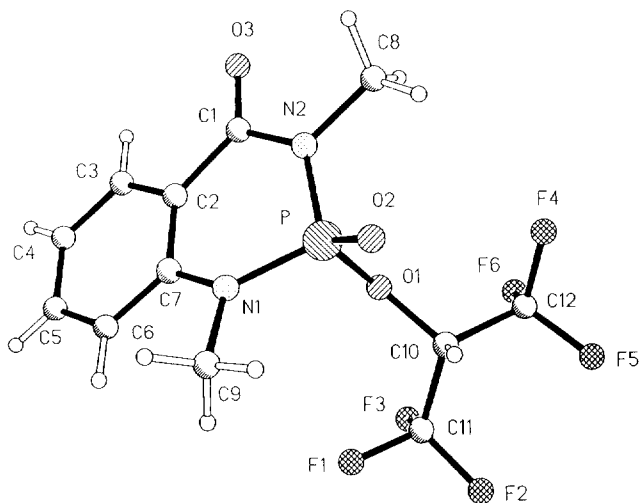


Abb. 1. Das Molekül von **4a** im Kristall. Die Kugelradien sind willkürlich gewählt.

mechanismus kann durch die Acidität der NH-Gruppe in **8** erklärt werden. Für acyclische Aminophosphine $\text{PX}_2(\text{NHR})$ ($\text{X}=\text{F}, \text{OPh}$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{'Bu}, \text{Ph}$) ist der vorgestellte Reaktionsablauf bekannt [6].

Die Verbindungen **4a**, **5b** und **7b** wurden aus Diethylether bei -20°C als farblose Einkristalle gewonnen, die kristallographisch untersucht wurden. Die Abb. 1–3 zeigen die Molekülstrukturen.

Atomkoordinaten sind in den Tabellen 2, 4 und 6, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Tabellen 3, 5 und 7 aufgeführt.

Alle drei röntgenographisch untersuchten Verbindungen zeigen vierfach koordinierte Phosphoratom, deren Koordinationsgeometrie entsprechend unterschiedlichen Ligandenvolumina verzerrt tetraedrisch ist. Die Verbindungen **4a** und **5b** (Abb. 1 und 2) zeigen beide Hexafluorisoropoxysubstituentengruppen am Phosphor; in **4a** liegt eine esterartige Bindungsknüpfung zwischen Phosphor und der $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe vor [$\text{P}-\text{O}1-\text{C}10$ $122.01(15)^\circ$], wohingegen in **5b** das 2-Kohlenstoffatom (C11) an Phosphor gebunden ist und das Sauerstoffatom hier Teil einer Hydroxylgruppe ist. Verbindung **4a** zeigt Briefumschlagkonformation des Heterocyclus, wobei das Phosphoratom 39.6 pm außerhalb einer Ebene durch N1, N2, C1, C2 und C7 liegt (mittlere Abweichung von der Ebene 3.9 pm). Bei **5b** hingegen liegen zwei Ringatome auf der gleichen Seite außerhalb einer Ebene: P 52.9 pm und N2 24.3 pm

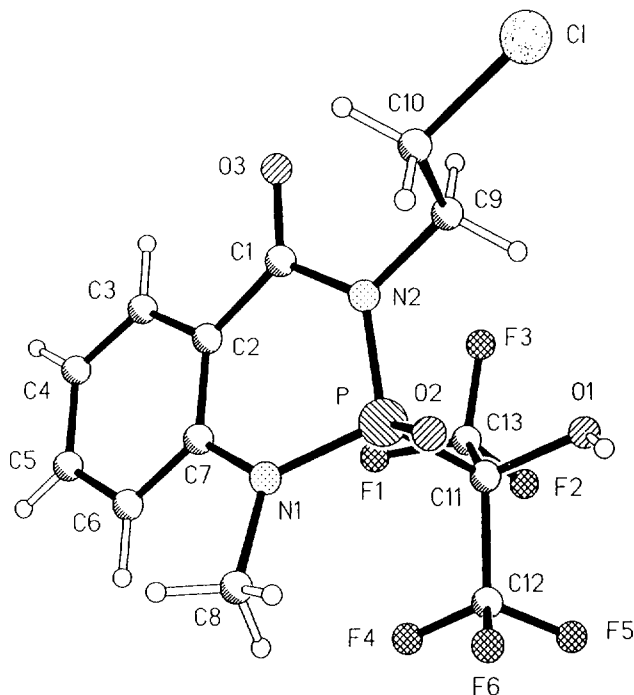


Abb. 2. Das Molekül von **5b** im Kristall. Die Kugelradien sind willkürlich gewählt.

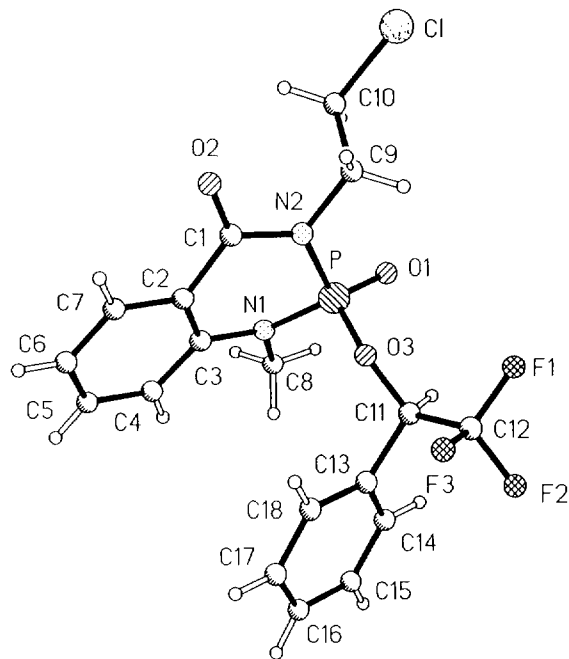


Abb. 3. Eines der zwei unabhängigen Moleküle von **7a** im Kristall. Die Kugelradien sind willkürlich gewählt.

(Ebene durch N1, C1, C2 und C3, mittlere Abweichung von dieser Ebene 3.9 pm). Der Trifluormethylphenylmethyl-Substituent in **7a** (Abb. 3) ist, ähnlich wie in **4a**, über das Sauerstoffatom an Phosphor gebunden [$\text{P}-\text{O}3-\text{C}11$ $119.40(11)^\circ$, $\text{P}'-\text{O}3'-\text{C}11'$ $119.90(11)^\circ$].

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung **4a**

	x	y	z	U_{eq}
P	5257.8(8)	7202.0(8)	3141.6(6)	28.3(4)
O(1)	4982(2)	6713(2)	4322.5(15)	29.1(10)
O(2)	5705(2)	8967(2)	3639(2)	37.1(11)
O(3)	7744(2)	4664(2)	1383(2)	43.1(11)
N(2)	6803(2)	6595(2)	2597(2)	28.7(10)
N(1)	3507(3)	5913(3)	1917(2)	32.3(11)
C(1)	6498(3)	5015(3)	1614(2)	30.9(14)
C(2)	4636(3)	3829(3)	896(2)	31.3(14)
C(3)	4314(4)	2195(3)	19(3)	44(2)
C(4)	2619(5)	1003(4)	-689(3)	57(2)
C(5)	1222(4)	1437(4)	-515(3)	56(2)
C(6)	1495(4)	3046(4)	339(3)	46(2)
C(7)	3204(3)	4264(3)	1065(2)	32.4(14)
C(8)	8659(3)	7748(3)	3361(3)	42.4(14)
C(9)	2061(4)	6415(4)	1855(3)	52(2)
C(10)	4572(3)	7678(3)	5498(2)	32(2)
C(11)	2789(4)	6579(4)	5578(3)	46(2)
C(12)	6080(4)	8324(4)	6653(3)	48(2)
F(1)	1552(2)	6061(3)	4528(2)	79.2(10)
F(2)	2299(3)	7375(2)	6652(2)	86(2)
F(3)	2746(2)	5230(2)	5592(2)	62.7(12)
F(4)	7591(2)	9286(2)	6496(2)	73.1(12)
F(5)	5809(3)	9261(2)	7802(2)	74(2)
F(6)	6339(3)	7131(2)	6762(2)	60.0(13)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) der Verbindung **4a**

P–O(2)	146.0(2)	P–O(1)	161.2(2)
P–N(1)	162.9(2)	P–N(2)	165.2(2)
O(1)–C(10)	141.9(3)	O(3)–C(1)	121.8(3)
N(2)–C(1)	139.2(3)	N(2)–C(8)	148.0(3)
N(1)–C(7)	140.3(3)	N(1)–C(9)	147.6(3)
C(1)–C(2)	147.7(4)	C(2)–C(3)	139.4(4)
C(2)–C(7)	140.8(4)	C(6)–C(7)	139.5(4)
C(10)–C(11)	151.0(4)	C(10)–C(12)	151.6(4)
O(2)–P–O(1)	110.69(10)	O(2)–P–N(1)	115.43(11)
O(1)–P–N(1)	108.08(10)	O(2)–P–N(2)	116.55(11)
O(1)–P–N(2)	101.26(10)	N(1)–P–N(2)	103.58(11)
C(10)–O(1)–P	122.01(15)	C(1)–N(2)–C(8)	116.9(2)
C(1)–N(2)–P	125.8(2)	C(8)–N(2)–P	116.6(2)
C(7)–N(1)–C(9)	118.9(2)	C(7)–N(1)–P	122.3(2)
C(9)–N(1)–P	117.9(2)	O(3)–C(1)–N(2)	119.8(2)
O(3)–C(1)–C(2)	123.0(2)	N(2)–C(1)–C(2)	117.2(2)
C(3)–C(2)–C(7)	119.4(2)	C(3)–C(2)–C(1)	117.0(2)
C(7)–C(2)–C(1)	123.6(2)	C(6)–C(7)–N(1)	120.8(2)
C(6)–C(7)–C(2)	118.9(2)	N(1)–C(7)–C(2)	120.3(2)
O(1)–C(10)–C(11)	107.7(2)	O(1)–C(10)–C(12)	107.2(2)
C(11)–C(10)–C(12)	113.8(2)	F(3)–C(11)–F(2)	106.9(2)
F(3)–C(11)–F(1)	106.7(3)	F(2)–C(11)–F(1)	107.6(3)
F(3)–C(11)–C(10)	113.5(2)	F(2)–C(11)–C(10)	112.0(3)
F(1)–C(11)–C(10)	109.9(2)	F(6)–C(12)–F(5)	107.9(2)
F(6)–C(12)–F(4)	107.3(3)	F(5)–C(12)–F(4)	107.2(3)
F(6)–C(12)–C(10)	113.7(2)	F(5)–C(12)–C(10)	111.2(3)
F(4)–C(12)–C(10)	109.3(2)		

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung **5b**

	x	y	z	U_{eq}
P	6034(3)	3872(3)	7693(2)	28.5(13)
Cl	9951(3)	6617(3)	8408(3)	43(2)
O(1)	6979(8)	2950(8)	10175(6)	34(4)
O(2)	5207(8)	5273(8)	8253(6)	34(4)
O(3)	10075(9)	2990(10)	5669(7)	45(4)
N(1)	5102(9)	3510(9)	6417(7)	28(4)
N(2)	7937(10)	3716(10)	7132(8)	33(4)
F(1)	7350(8)	509(7)	7651(6)	48(4)
F(2)	7673(8)	18(7)	9735(6)	42(4)
F(3)	9151(7)	1105(8)	8735(6)	45(3)
F(4)	4201(8)	1483(7)	8539(6)	42(4)
F(5)	4676(8)	1609(8)	10603(6)	44(3)
F(6)	3399(7)	3535(7)	9458(6)	41(3)
C(1)	8677(12)	3001(12)	5972(9)	31(5)
C(2)	7674(13)	2354(13)	5204(10)	35(6)
C(3)	8467(14)	1488(13)	4168(10)	40(6)
C(4)	7648(16)	853(14)	3399(11)	49(8)
C(5)	5966(15)	1050(14)	3636(10)	46(7)
C(6)	5120(14)	1915(13)	4632(10)	41(6)
C(7)	5966(12)	2582(11)	5409(9)	31(5)
C(8)	3241(12)	4051(14)	6371(10)	40(5)
C(9)	8937(12)	4346(12)	7936(10)	34(5)
C(10)	8740(13)	5871(13)	7416(10)	38(6)
C(11)	6321(11)	2470(11)	9088(9)	28(5)
C(12)	4599(13)	2273(12)	9423(9)	32(6)
C(13)	7627(13)	1008(11)	8811(10)	33(6)

Die Elementarzelle von Verbindung **7a** zeigt zwei unabhängige Moleküle, die sterisch leichte Unterschiede aufweisen: Der Chlorethylsubstituent (N2–C9–C10–C1) liegt in einem Fall auf der Seite des Trifluormethylphenylmethoxy-substituenten, im anderen Fall (N2'–C9'–C10'–C1') jedoch auf der entgegengesetzten Seite. Bei dem einem unabhängigen Molekül zeigt der Heterocyclus eine Briefumschlagkonformation (P' liegt 63.9 pm außerhalb einer durch N1', N2', C1', C2' und C3' gelegten Ebene; mittlere Abweichung von der Ebene 2.6 pm), beim anderen liegen P 69.1 pm und N2 26.2 pm, ähnlich wie in **5b** außerhalb einer durch die restlichen vier Ringatome N1, C1, C2 und C3 gelegten Ebene (mittlere Abweichung von dieser Ebene 0.7 pm). Offenbar wird die Briefumschlagkonformation bei diesem Verbindungstyp dann bevorzugt, wenn die Ringsubstituenten sterisch wenig anspruchsvoll sind und alternierende *exo*- und *endo*-Konfiguration aufweisen. Sperrige Substituenten hingegen, die auf der gleichen Seite des Ringsystems angeordnet sind, scheinen dessen Verdrillung zu begünstigen. Verbindung **4a** zeigt aufgrund eines durch die zwei Trifluormethylsubstituenten positivierten Wasserstoffatoms eine C–H \cdots O-Wasserstoffbrücke mit folgenden Werten: C10 \cdots O2 (1–x, 2–y, 1–z) 312 pm, H10 \cdots O2 222 pm, C10–H10 \cdots O2 151°. In Verbindung **5b** wird von der Hydroxylgruppe zum Phosphorylsauerstoff eine

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Verbindung 5b

P–O(2)	145.8(8)	P–N(1)	163.5(8)
P–N(2)	166.8(8)	P–C(11)	189.9(10)
Cl–C(10)	178.3(11)	O(1)–C(11)	140.7(11)
O(3)–C(1)	121.9(12)	N(1)–C(7)	142.6(13)
N(1)–C(8)	149.1(12)	N(2)–C(1)	142.6(13)
N(2)–C(9)	147.3(12)	C(1)–C(2)	146.4(14)
C(2)–C(3)	140(2)	C(2)–C(7)	140.6(14)
C(6)–C(7)	138.8(14)	C(9)–C(10)	153(2)
C(11)–C(13)	153.2(15)	C(11)–C(12)	156.7(13)
O(2)–P–N(1)	115.3(4)	O(2)–P–N(2)	112.2(4)
N(1)–P–N(2)	103.3(4)	O(2)–P–C(11)	106.7(4)
N(1)–P–C(11)	112.3(4)	N(2)–P–C(11)	106.7(4)
C(7)–N(1)–C(8)	117.9(8)	C(7)–N(1)–P	123.4(7)
C(8)–N(1)–P	118.4(7)	C(1)–N(2)–C(9)	118.1(8)
C(1)–N(2)–P	125.7(7)	C(9)–N(2)–P	116.2(7)
O(3)–C(1)–N(2)	118.6(9)	O(3)–C(1)–C(2)	124.2(9)
N(2)–C(1)–C(2)	117.2(8)	C(3)–C(2)–C(7)	118.1(10)
C(3)–C(2)–C(1)	117.4(9)	C(7)–C(2)–C(1)	124.4(9)
C(6)–C(7)–C(2)	12.3(10)	C(6)–C(7)–N(1)	120.2(9)
C(2)–C(7)–N(1)	119.6(9)	N(2)–C(9)–C(10)	109.9(8)
C(9)–C(10)–Cl	109.2(7)	O(1)–C(11)–C(13)	103.9(8)
O(1)–C(11)–C(12)	111.5(7)	C(13)–C(11)–C(12)	110.0(8)
O(1)–C(11)–P	107.8(7)	C(13)–C(11)–P	114.0(6)
C(12)–C(11)–P	109.6(6)	F(6)–C(12)–F(4)	108.8(8)
F(6)–C(12)–F(5)	107.9(8)	F(4)–C(12)–F(5)	108.3(8)
F(6)–C(12)–C(11)	110.8(8)	F(4)–C(12)–C(11)	110.9(8)
F(5)–C(12)–C(11)	110.0(8)	F(2)–C(13)–F(3)	106.9(8)
F(2)–C(13)–F(1)	108.0(8)	F(3)–C(13)–F(1)	106.0(8)
F(2)–C(13)–C(11)	112.4(8)	F(3)–C(13)–C(11)	111.3(8)
F(1)–C(13)–C(11)	111.8(8)		

intermolekulare Wasserstoffbrücke ausgebildet: O1···O2 (1–x, 1–y, 2–z) 265.8 pm, H1···O2 195 pm, O1–H1···O2 142°. In den beiden unabhängigen Molekülen von Verbindung 7a liegen ebenfalls, ähnlich wie in 5b, intermolekulare Brückenbindungen vor: C11···O1 (1–x, 1–y, 1–z) 345 pm, H11···O1 253 pm, C11–H11···O1 155°; C11'···O1' (1–z, 1–y, 1–z) 308 pm, H11···O1 264 pm, C11–H11···O1 107°. Alle Wasserstoffbrücken führen zur Bildung zentrosymmetrischer Dimere.

Das Vorliegen intermolekularer P(:O)···H–C–Wasserstoffbrücken in 4a und 7a und P(:O)···H–O–Brücken in 5b wurde zusätzlich IR-spektroskopisch bestätigt. Es wurde eine bathochrome Verschiebung der P(:O)- bzw. der O–H-Absorptionsbande sowie eine Verbreiterung dieser Banden beobachtet [16–19]. Die bathochromen Absorptionsfrequenzen der P(:O)-Gruppe von 4a, 5b und 7a liegen im Bereich von 1203–1232 cm⁻¹, die der O–H-Gruppe von 5b bei 3321 cm⁻¹.

3. Experimenteller Teil

Die Arbeitsbedingungen entsprachen den in Lit. [20] angegebenen. Lösungsmittel wurden nach den üblichen

Tabelle 6

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm²×10⁻¹) der Verbindung 7a

	x	y	z	U _{eq}
P	1132.6(2)	5052.2(2)	5598.3(3)	22.9(2)
Cl	1575.3(3)	7205.5(2)	6666.3(4)	53.5(4)
F(1)	913.1(6)	5603.9(5)	3252.6(8)	50.1(9)
F(2)	608.0(5)	4806.9(6)	2505.7(7)	43.0(7)
F(3)	1538.7(5)	4902.5(6)	3097.5(7)	42.1(6)
O(1)	561.2(5)	5370.4(6)	5527.3(8)	30.3(7)
O(2)	2693.8(6)	5497.2(6)	6825.4(10)	39.9(7)
O(3)	1302.7(5)	4930.4(6)	4689.7(7)	27.1(6)
N(1)	1187.2(6)	4408.8(7)	6123.2(10)	26.2(7)
N(2)	1732.5(6)	5439.5(6)	6088.0(9)	25.4(8)
C(1)	2267.0(8)	5176.8(8)	6520.8(12)	28.5(9)
C(2)	2278.1(8)	4505.3(8)	6588.6(11)	28.1(9)
C(3)	1758.4(8)	4141.0(8)	6410.9(11)	26.4(9)
C(4)	1811.9(9)	3514.8(9)	6542.0(13)	34.2(11)
C(5)	2372.3(10)	3257.0(9)	6827.2(14)	41.2(13)
C(6)	2885.6(10)	3610.9(10)	6996.8(14)	42.9(11)
C(7)	2837.5(9)	4230.7(10)	6884.3(13)	37.3(10)
C(8)	638.4(8)	4039.2(9)	6075.6(13)	34.0(10)
C(9)	1717.6(9)	6108.4(8)	5998.8(12)	30.3(10)
C(10)	1587.9(10)	6399.0(8)	6795.6(14)	37.5(12)
C(11)	852.2(8)	4686.6(8)	3999.5(11)	26.5(9)
C(12)	980.1(9)	5002.6(9)	3209.7(12)	31.3(10)
C(13)	879.8(8)	4003.9(8)	3932.8(11)	27.0(9)
C(14)	345.9(9)	3684.6(9)	3692.1(13)	36.6(10)
C(15)	355.8(11)	3060.1(10)	3579.2(14)	45.5(13)
C(16)	896.6(11)	2755.8(10)	3701.9(14)	46(2)
C(17)	1428.0(11)	3069.2(10)	3964(2)	47.9(13)
C(18)	1422.5(9)	3692.9(9)	4079.7(14)	38.0(10)
P'	4977.8(2)	6079.1(2)	5936.6(3)	24.7(2)
Cl'	6971.3(3)	6678.1(4)	5451.3(5)	73.8(3)
F(1')	4321.9(6)	5703.8(6)	2871.8(7)	47.1(7)
F(2')	5180.7(5)	6045.6(7)	3535.2(8)	53.3(6)
F(3')	4410.8(6)	6633.5(6)	3302.3(8)	49.0(8)
O(1')	5272.0(6)	5487.9(6)	6042.1(9)	33.5(7)
O(2')	5487.2(7)	7688.3(6)	6471.5(10)	44.3(8)
O(3')	4759.8(5)	6281.7(5)	4966.2(8)	26.2(6)
N(1')	4413.2(7)	6154.0(7)	6424.1(10)	27.4(8)
N(2')	5415.2(7)	6665.7(7)	6299.5(10)	27.9(7)
C(1')	5169.9(9)	7237.9(8)	6391.4(12)	31.0(10)
C(2')	4519.2(9)	7258.6(8)	6409.5(12)	30.3(10)
C(3')	4164.5(8)	6738.0(8)	6454.2(11)	28.2(10)
C(4')	3565.6(9)	6811.0(9)	6523.7(12)	33.7(10)
C(5')	3324.7(10)	7385.3(10)	6537.4(14)	42.2(11)
C(6')	3666.8(10)	7896.3(10)	6483.8(15)	46.4(13)
C(7')	4258.0(10)	7832.7(9)	6421.1(14)	40.1(12)
C(8')	4086.8(9)	5610.8(9)	6624.1(14)	36.9(11)
C(9')	6065.0(8)	6625.0(9)	6297.3(13)	34.2(9)
C(10')	6185.6(10)	6738.4(12)	5422.1(15)	49.5(11)
C(11')	4444.3(8)	5854.4(8)	4345.2(11)	26.8(9)
C(12')	4589.0(9)	6062.5(10)	3510.7(12)	35.6(10)
C(13')	3777.3(8)	5838.4(8)	4331.3(11)	27.3(9)
C(14')	3479.0(9)	5285.6(9)	4221.4(14)	39.3(10)
C(15')	2867.0(10)	5259.9(11)	4203(2)	48.8(12)
C(16')	2554.8(9)	5782.1(11)	4306.4(14)	44.1(10)
C(17')	2849.5(9)	6334.0(10)	4418.2(13)	38.2(10)
C(18')	3462.1(8)	6364.0(9)	4430.2(12)	31.0(10)

Tabelle 7
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Verbindung 7a

P–O(1)	146.01(14)	P–O(3)	160.19(14)
P–N(1)	164.0(2)	P–N(2)	166.3(2)
Cl–C(10)	178.9(2)	O(2)–C(1)	121.9(2)
O(3)–C(11)	144.8(2)	N(1)–C(3)	141.5(2)
N(1)–C(8)	147.9(2)	N(2)–C(1)	139.6(2)
N92)–C(9)	148.1(2)	C(1)–C(2)	148.4(3)
C(2)–C(3)	140.8(3)	C(9)–C(10)	150.9(3)
C(11)–C(13)	151.1(3)	C(11)–C(12)	152.2(3)
P'–O(1')	145.84(15)	P'–O(3')	159.50(14)
P'–N(1')	164.1(2)	P'–N(2')	166.2(2)
Cl'–C(10')	178.2(2)	O(2')–C(1')	121.8(2)
O(3')–C(11')	144.9(2)	N(1')–C(3')	141.0(2)
N(1')–C(8')	147.7(2)	N(2')–C(1')	139.9(2)
N(2')–C(9')	148.1(2)	C(1')–C(2')	148.6(3)
C(2')–C(3')	141.2(3)	C(9')–C(10')	150.2(3)
C(11')–C(12')	151.1(3)	C(11')–C(13')	151.2(2)
O(1)–P–O(3)	112.67(7)	O(1)–P–N(1)	115.36(8)
O(3)–P–N(1)	108.26(8)	O(1)–P–N(2)	114.91(8)
O(3)–P–N(2)	100.80(7)	N(1)–P–N(2)	103.47(8)
C(11)–O(3)–P	119.40(11)	C(3)–N(1)–C(8)	119.70(15)
C(3)–N(1)–P	119.73(12)	C(8)–N(1)–P	118.36(12)
C(1)–N(2)–C(9)	117.46(15)	C(1)–N(2)–P	124.62(12)
C(9)–N(2)–P	117.71(12)	O(2)–C(1)–N(2)	120.0(2)
O(2)–C(1)–C(2)	123.3(2)	N(2)–C(1)–C(2)	116.7(2)
C(3)–C(2)–C(1)	122.5(2)	C(4)–C(3)–N(1)	120.4(2)
C(2)–C(3)–N(1)	120.3(2)	N(2)–C(9)–C(10)	110.2(2)
C(9)–C(10)–Cl	108.97(14)	O(3)–C(11)–C(13)	112.98(14)
O(3)–C(11)–C(12)	103.83(14)	C(13)–C(11)–C(12)	112.28(15)
F(2)–C(12)–F(3)	106.8(2)	F(2)–C(12)–F(1)	107.7(2)
F(3)–C(12)–F(1)	107.0(2)	F(2)–C(12)–C(11)	111.0(2)
F(3)–C(12)–C(11)	112.6(2)	F(1)–C(12)–C(11)	111.6(2)
C(14)–C(13)–C(11)	118.6(2)	C(18)–C(13)–C(11)	121.8(2)
O(1')–P'–O(3')	114.01(8)	O(1')–P'–N(1')	114.81(8)
O(3')–P'–N(1')	108.49(8)	O(1')–P'–N(2')	115.26(8)
O(3')–P'–N(2')	99.65(7)	N(1')–P'–N(2')	103.05(8)
C(11')–O(3')–P'	119.90(11)	C(3')–N(1')–C(8')	120.63(15)
C(3')–N(1')–P'	117.77(12)	C(8')–N(1')–P'	119.84(13)
C(1')–N(2')–C(9')	118.31(15)	C(1')–N(2')–P'	121.01(13)
C(9')–N(2')–P'	118.57(13)	O(2')–C(1')–N(2')	120.4(2)
O(2')–C(1')–C(2')	122.9(2)	N(2')–C(1')–C(2')	116.7(2)
C(7')–C(2')–C(3')	119.0(2)	C(7')–C(2')–C(1')	117.0(2)
C(3')–C(2')–C(1')	123.8(2)	C(4')–C(3')–N(1')	120.8(2)
N(1')–C(3')–C(2')	120.2(2)	N(2')–C(9')–C(10')	111.3(2)
C(9')–C(10')–Cl'	109.6(2)	O(3')–C(11')–C(12')	104.06(14)
O(3')–C(11')–C(13')	112.32(14)	C(12')–C(11')–C(13')	113.10(15)
F(1')–C(12')–F(2')	107.6(2)	F(1')–C(12')–F(3')	107.3(2)
F(2')–C(12')–F(3')	106.5(2)	F(1')–C(12')–C(11')	110.5(2)
F(2')–C(12')–C(11')	111.4(2)	F(3')–C(12')–C(11')	113.3(2)
C(14')–C(13')–C(11')	119.0(2)	C(18')–C(13')–C(11')	121.2(2)

Verfahren getrocknet [21]. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 ermittelt. NMR-Spektren: Bruker AC-200 (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{19}F : 188.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in δ (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (^1H , ^{13}C), 85-proz. Phosphorsäure (^{31}P) bzw. Trichlorfluormethan (CFCl_3) (^{19}F) angegeben. Die chemische Verschiebung erhält ein positives Vorzeichen, wenn die Absorption, relativ zum Standard,

zu tieferem Feld erfolgt. ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Massenspektren: Finnigan MAT 8430. IR-Spektren: Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer, Aufnahme in 0.02 molarer Lösung in Dichlormethan. Unter 'im Vakuum' (abgekürzt 'i.V.'), ohne weitere Angaben, ist ein Druck von 0.05 mm Hg bei 25 °C zu verstehen.

Die Ausgangsverbindungen wurden zum Teil nach Literaturvorschriften synthetisiert: 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-hydro-2-oxo-1,3,2 λ^4 -diazaphosphorinan-4-on (1) [1]; 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-hydro-2-oxo-1,3,2 λ^4 -diazaphosphorinan-4-on (2) [1]; 2-Acetyl-amino-5,6-benzo-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinan-4-on (8) [20]. Aceton, Methyl-t-butylketon, Acetophenon, Trifluoracetophenon und *p*-Benzochinon waren kommerziell erhältlich. Hexafluoracetone war ein Geschenk der Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan. Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

3.1. 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chloroethyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)-2-oxo-1,3,2 λ^4 -diazaphosphorinan-4-on (3)

Einer Lösung von 2.0 g (9.5 mmol) 2 in 40 ml Toluol wurden 1.04 g (9.6 mmol) *p*-Benzochinon und 0.10 g (1.0 mmol) Triethylamin zugegeben. Es wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die Lösung i.V. auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, der Feststoff über eine Umkehrfritte (Porosität 4) abfiltriert, dreimal mit je 4 ml Diethylether gewaschen und i.V. getrocknet. Man erhielt 2.82 g (7.7 mmol, 81%) 3 als gelben Feststoff vom Schmp. 188 °C.

^1H -NMR [(CD_3) $_2\text{S}(\text{:O})$] δ : 2.98 (d, 3H, $^3J(\text{PH})=8.45$ Hz, CH_3NP); 3.11–4.07 (m, 4H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$); 6.55–8.04 (m, 4H, C_6H_4); 7.06–7.26 (m, 3H, C_6H_3); 9.19 (s, 1H, 5- HOC_6H_3); 9.74 (s, 1H, 2- HOC_6H_3) ppm. ^{13}C -NMR [(CD_3) $_2\text{S}(\text{:O})$] δ : 30.0 (d, 1C, $^2J(\text{PC})=6.50$ Hz, CH_3NP); 40.33 (s, 1C, ClCH_2); 42.38 (d, 1C, $^2J(\text{PC})=5.33$ Hz, CH_2NP); 111.95–152.97 (12s, 12C, C_6H_3 und C_6H_4); 163.36 (d, 1C, $^2J(\text{PC})=2.88$ Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{NP}$) ppm. ^{31}P -NMR [(CD_3) $_2\text{S}(\text{:O})$] δ : 16.17 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 366 (100) $[\text{M}]^+$; 331 (20) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 304 (25) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}+\text{H}]^+$; 288 (19) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}-\text{CH}_3]^+$; 195 (26) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})\text{NP}(\text{:O})\text{NCH}_3+\text{H}]^+$; 180 (10) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})\text{NP}(\text{:O})\text{N}+\text{H}]^+$; 133 (34) $[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})]^+$; 132 (52) $[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})-\text{H}]^+$; 109 (20) $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]^+$; 105 (30) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$; 104 (24) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})]^+$; 77 (33) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$; 63 (11) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 57 (57) $[\text{NC}(\text{:O})\text{CH}_3]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}$ (366.76): Ber.: C, 52.39; H, 4.41; N, 7.64%. Gef.: C, 52.14; H, 4.39; N, 7.40%.

3.2. 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-hexafluorisopropoxy-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**4a**) und 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-hexafluorisopropoxy-2-oxo-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**5a**): Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem starkwandigen Glasrohr mit Teflon[®]-Spindelhahn wurde die Phosphorylverbindung bzw. das λ³-Acetylaminobenzodiazaphosphorinan **8** in Dichlormethan vorgelegt. Bei –196 °C wurde Hexafluoraceton aufkondensiert und das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt, danach wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i.V. entfernt. Der Rückstand wurde aus 45 ml Diethylether bei –20 °C umkristallisiert, abgetrennt und i.V. getrocknet. Im Falle der Umsetzung des λ³-Acetylaminobenzodiazaphosphorinans **8** mit 2 Äquivalenten Hexafluoraceton wurde im Kondensat Hexafluormethylacetylamin (**11**) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen [15] (Tabelle 8).

Charakterisierung von **4a**: IR ν (cm⁻¹): 2951 (w) (CH); 1680 (sst), 1605 (st) (C(:O)); 1203 (br,st) (P(:O)). ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.25 (d, 3H, ³J(PH)=8.25 Hz, CH₃NP); 3.30 (d, 3H, ³J(PH)=9.29 Hz, CH₃NC(:O)); 5.23–5.35 (m, 1H, CH(CF₃)₂); 7.05–8.23 (m, 4H, C₆H₄) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 27.97 (d, 1C, ²J(PC)=1.30 Hz, CH₃NP); 30.97 (d, 1C, ²J(PC)=1.99 Hz, CH₃NC(:O)); 70.40–73.30 (m, 1C, CH(CF₃)₂); 114.52–140.85 (6s, 6C, C₆H₄; m, 2C, (CF₃)₂); 163.39 (d, 1C, ²J(PC)=4.92 Hz, C(:O)NP) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : –74.62 (m, 6F, (CF₃)₂CH) ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃) δ : 9.06 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 376 (100) [M]⁺; 347 (9) [M–NCH₃]⁺; 225 (5) [M–(CF₃)₂CH]⁺; 210 (8) [M–(CF₃)₂CO]⁺; 209 (11) [M–OC(H)(CF₃)₂]⁺; 166 (14) [(CF₃)₂CO]⁺; 132 (22) [N(CH₃)–C₆H₄C(:O)–H]⁺; 105 (27) [C₆H₄NCH₃]⁺; 104 (12) [C₆H₄C(:O)]⁺; 77 (13) [C₆H₅]⁺. C₁₂H₁₁F₆N₂O₃P (376.22): Ber.: C, 38.31; H, 2.95; N, 7.45%. Gef.: C, 38.26; H, 3.03; N, 7.33%.

Charakterisierung von **5a**: IR ν (cm⁻¹): 2949 (w) (CH); 1678 (sst), 1601 (st) (C(:O)); 1204 (br,st) (P(:O)). ¹H-NMR (CD₃CN) δ : 3.27 (d, 3H, ³J(PH)=8.41 Hz, CH₃NP); 3.30–3.91 (m, 4H, C₂H₄Cl); 5.24–5.38 (m, 1H, CH(CF₃)₂); 7.01–8.21 (m, 4H, C₆H₄) ppm. ¹³C-NMR (CD₃CN) δ : 32.25 (d, 1C, ²J(PC)=1.29 Hz, CH₃NP);

41.78 (s, 1C, CH₂Cl); 44.39 (s, 1C, CH₂NP); 70.21–73.10 (m, 1C, CH(CF₃)₂); 116.74–142.30 (6s, 6C, C₆H₄; m, 2C, (CF₃)₂); 164.14 (s, 1C, C(:O)NP) ppm. ¹⁹F-NMR (CD₃CN) δ : –73.96 (m, 6F, (CF₃)₂CH) ppm. ³¹P-NMR (CD₃CN) δ : 9.07 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 424 (30) [M]⁺; 389 (8) [M–Cl]⁺; 375 (28) [M–CH₂Cl]⁺; 362 (85) [M–C₂H₄Cl+H]⁺; 258 (14) [M–(CF₃)₂CO]⁺; 257 (100) [M–OC(H)(CF₃)₂]⁺; 195 (12) [M–(CF₃)₂CO–C₂H₄Cl]⁺; 132 (24) [N(CH₃)C₆H₄C(:O)–H]⁺; 105 (15) [C₆H₄NCH₃]⁺; 104 (17) [C₆H₄C(:O)]⁺; 77 (15) [C₆H₅]⁺; 63 (5) [C₂H₄Cl]⁺. C₁₃H₁₂ClF₆N₂O₃P (424.69): Ber.: C, 36.76; H, 2.85; N, 6.60%. Gef.: C, 36.91; H, 2.97; N, 6.82%.

3.3. 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-oxo-2-(trifluormethylphenyl)-methoxy-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**6a**) und 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2-chlorethyl)-2-oxo-2-(trifluormethylphenyl)-methoxy-1,3,2λ⁴-diazaphosphorinan-4-on (**7a**): Allgemeine Arbeitsvorschrift

Einem Gemisch, bestehend aus der Phosphorylverbindung bzw. **2** und Trifluoracetophenon in Dichlormethan wurden bei 0 °C unter Rühren 0.10 g (1.0 mmol) Triethylamin als Katalysator hinzugefügt. Es trat eine Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, die nach ca. 35 min abgeklungen war. Es wurde noch 2 d bei Raumtemperatur gerührt; darauf wurden die flüchtigen Bestandteile der Lösung i.V. entfernt. Man erhielt einen festen Rückstand, der in Diethylether gelöst wurde. Bei –20 °C kristallisierte die Produkte aus, die anschließend abfiltriert und i.V. getrocknet wurde.

Charakterisierung von **6a**: IR ν (cm⁻¹): 2962 (br,w) (CH); 1671 (sst), 1602 (st) (C(:O)); 1232 (br,st) (P(:O)). ¹H-NMR (CD₃CN) δ : 3.19 (d, 3H, ³J(PH)=8.98 Hz, CH₃NP); 3.24 (d, 3H, ³J(PH)=9.61 Hz, CH₃NC(:O)); 5.66 (q, 1H, ³J(FH)=9.61 Hz, C(H)CF₃); 7.08–8.12 (m, 9H, C₆H₄ und C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (CD₃CN) δ : 28.11 (d, 1C, ²J(PC)=2.82 Hz, CH₃NP); 31.59 (d, 1C, ²J(PC)=3.66 Hz, CH₃NC(:O)); 75.91–76.47 (m, 1C, CH(CF₃)₂); 116.26–142.62 (6s, 6C, C₆H₄); 116.26–142.62 (12s, 12C, C₆H₄ und C₆H₅; m, 1C, CF₃); 164.31 (s, 1C, C(:O)NP) ppm. ¹⁹F-NMR (CD₃CN) δ : –77.06 (s, 3F, CF₃C(H)Ph) ppm. ³¹P-NMR (CD₃CN) δ : 6.61 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 384 (100) [M]⁺; 162 (7)

Tabelle 8

Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen **4a** und **5a**

Verbindung	4a	4a	5a
Ansatz [g (mmol)]	1.01 (4.8) 1	1.40 (5.6) 8	1.09 (4.2) 2
	1.64 (9.9) Hexafluoraceton	1.89 (11.4) Hexafluoraceton	1.51 (9.1) Hexafluoraceton
Lösungsmittel	25 ml Dichlormethan	25 ml Dichlormethan	30 ml Dichlormethan
Farbe des Produktes	farblos	farblos	farblos
Ausbeute g (mmol, %)	1.24 (3.3, 68)	1.64 (4.4, 78)	1.23 (2.9, 70)
Schmp. (°C)	135	135	170

Tabelle 9

Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen **6a** und **7a**

Verbindung	6a	7a
Ansatz [g (mmol)]	0.90 (4.3) 1	0.98 (3.8) 2
Lösungsmittel	2.25 (12.9) Trifluoracetophenon	1.99 (11.4) Trifluoracetophenon
Farbe des Produktes	20 ml Dichlormethan	25 ml Dichlormethan
Ausbeute g (mmol, %)	farblos	farblos
Schmp. (°C)	1.11 (2.9, 67)	1.13 (2.6, 69)
	192	136

Tabelle 10

Kristalldaten der Verbindungen **4a**, **5b** und **7a**

Verbindung	4a	5b	7a
Formel	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ N ₂ O ₃ P	C ₁₃ H ₁₂ ClF ₆ N ₂ O ₃ P	C ₁₈ H ₁₇ ClF ₃ N ₂ O ₃ P
M _r	238.0	424.7	432.8
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farbloser Block
Kristallgröße (mm)	0.6 × 0.3 × 0.10	0.45 × 0.25 × 0.05	1.0 × 1.0 × 0.7
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c
Temperatur (°C)	–130	–100	–100
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> (pm)	835.2(3)	847.8(5)	2273.3(5)
<i>b</i> (pm)	983.6(3)	982.8(5)	2203.7(5)
<i>c</i> (pm)	1142.8(4)	1016.9(4)	1600.8(4)
α (°)	115.22(3)	87.86(4)	
β (°)	92.05(3)	89.47(4)	101.76(2)
γ (°)	112.06(3)	70.75(4)	
V (nm ³)	0.7654	0.7994	7.8512
Z	2	2	16
D _x (mg m ⁻³)	1.632	1.764	1.464
F(000)	380	428	3552
μ (mm ⁻¹)	0.26	0.42	0.33
2θ _{max} (°)	55	50	50
Zahl der Reflexe:			
gemessen	3777	4989	8579
unabhängig	3496	2807	6936
R _{int}	0.020	0.079	0.017
wR(F ²) (alle Refl.)	0.117	0.393	0.091
R(F) (beob. Refl.)	0.044	0.111	0.033
Zahl der Parameter	219	237	507
S	1.0	1.2	1.1
Max. Δ/σ	<0.001	<0.001	<0.001
Max. Δρ (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	0.3	1.4	0.4

[M–P(:O)OC(H)(Ph)CF₃]⁺; 134 (2) [C₆H₄C(:O)NCH₃+H]⁺; 57 (7) [C(:O)NCH₃]. C₁₇H₁₆F₃N₂O₃P (384.32): Ber.: C, 53.13; H, 4.20; N, 7.29%. Gef.: C, 52.71; H, 4.12; N, 6.94%.

Charakterisierung von **7a**: IR ν (cm⁻¹): 2961 (br,w) (CH); 1670 (sst), 1604 (st) (C(:O)); 1203 (br,st) (P(:O)). ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.24 (d, 3H, ³J(PH)=8.92 Hz, CH₃NP); 3.40–3.91 (m, 4H, C₂H₄Cl); 5.54 (q, 1H, ³J(FH)=6.42 Hz, C(H)CF₃); 6.97–8.22 (m, 9H, C₆H₄ und C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 30.85 (d, 1C, ²J(PC)=2.01 Hz, CH₃NP); 40.11 (s, 1C, CH₂Cl); 42.76 (d, 1C, ²J(PC)=3.12 Hz, CH₂NP); 76.12–77.24 (m, 1C, C(H)(CF₃)Ph); 114.49–141.76 (12s, 12C, C₆H₄ und C₆H₅; m, 1C, CF₃); 163.44 (d, 1C, ²J(PC)=4.91 Hz, C(:O)NP) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ: –77.01 (s, 3F, CF₃C(H)Ph) ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃) δ: 6.62 (s) ppm. EI-MS *m/z*

(%): 432 (94) [M]⁺, 412 (12) [M–F–H]⁺; 383 (14) [M–CH₂Cl]⁺; 369 (32) [M–C₂H₄Cl]⁺; 350 (34) [M–C₂H₄Cl–F]⁺; 273 (6) [M–C(H)CF₃Ph]⁺; 257 (18) [M–OC(H)CF₃Ph]⁺; 195 (15) [M–OC(H)–CF₃Ph–C₂H₄Cl+H]⁺; 159 (100) [C(H)CF₃Ph]⁺; 105 (10) [C₆H₄NCH₃]⁺; 104 (8) [C₆H₄C(:O)]⁺; 77 (12) [C₆H₅]⁺; 63 (4) [C₂H₄Cl]⁺. C₁₈H₁₇ClF₃N₂O₃P (432.79): Ber.: C, 49.95; H, 3.97; N, 6.47%. Gef.: C, 49.25; H, 4.27; N, 6.52%.

3.4. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **4a**, **5b** und **7a**

Datensammlung und -reduktion

Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den

Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3-Diffraktometer mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Orientierungsmatrices wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–24° verfeinert. Die Kristalldaten der Verbindungen **4a**, **5b** und **7a** sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 (Programm SHELXL-92, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD-400875/6/7 angefordert werden.

Dank

Den Firmen BASF AG, Bayer AG, Degussa AG und Hoechst AG wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine finanzielle Beihilfe gedankt. I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

Literatur

- [1] G.M. Coppola und R.I. Mansukhani, *J. Heterocycl. Chem.*, **15** (1978) 1169.
- [2] R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, (1989) 618.
- [3] R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, (1990) 137.
- [4] H.-B. Eikmeier, K.C. Hodges, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2077.
- [5] G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch.*, **33b** (1978) 311.
- [6] M. Witt, K.S. Dhatathreyan und H.W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **30** (1986) 223.
- [7] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 860.
- [8] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. überarbeitete Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 322.
- [9] M. Well und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **72** (1992) 171.
- [10] A.F. Janzen und R. Pollit, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 1987.
- [11] A.F. Janzen und T.G. Smyrl, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 1205.
- [12] A.F. Janzen und O.C. Vaidya, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 1136.
- [13] A.A. Kadyrov, I. Neda, Th. Kaukorat, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **127** (1994).
- [14] I. Neda, V.A. Pinchuk, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **70** (1995) 127.
- [15] A.Yu. Aksinenko, V.B. Sokolov, O.V. Korenchenko, A.N. Chekhlov, E.A. Fokin und I.V. Martynov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1989) 2815.
- [16] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982, S. 42.
- [17] M. Hesse, H. Meier und B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. überarbeitete Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991, S. 43.
- [18] R. Mathis, M. Barthelat, R. Kraemer, J. Navech und F. Mathis, *Spectrochim. Acta*, **29A** (1973) 63.
- [19] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1986, I 235.
- [20] I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 333.
- [21] D.D. Perrin und W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1988.