

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

SUBSTITUTIONSREAKTIONEN DES 4,5-BENZO-2-CHLOR-3-METHYL-6-OXO-1,3,2-OXAZAPHOSPHINANS; MOLEKÜLSTRUKTUREN VON $\gamma^3\text{P}$ -DERIVATEN

Axel Fischer^a; Ion Neda^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Fischer, Axel, Neda, Ion, Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1993)
'SUBSTITUTIONSREAKTIONEN DES 4,5-BENZO-2-CHLOR-3-METHYL-6-OXO-1,3,2-OXAZAPHOSPHINANS;
MOLEKÜLSTRUKTUREN VON $\gamma^3\text{P}$ -DERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 135
— 148

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034356

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034356>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

SUBSTITUTIONSREAKTIONEN DES 4,5-BENZO-2-CHLOR-3-METHYL-6-OXO-1,3,2-OXAZAPHOSPHINANS; MOLEKÜLSTRUKTUREN VON $\lambda^3\text{P}$ -DERIVATEN

AXEL FISCHER, ION NEDA, PETER G. JONES und
REINHARD SCHMUTZLER*

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

(Received July 14, 1993)

The previously known precursor 4,5-benzo-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinane **1** was additionally characterized by single crystal X-ray structure analysis. The reaction of **1** with excess dry sodium fluoride furnished **2**. The reaction of **1** with bromotrimethylsilane and iodotrimethylsilane, respectively, led to the products **3** and **4**. The reaction of **1** with dimethylaminotrimethylsilane yielded the dimethylamino derivative **5**. The derivatives **6–8** were prepared in a similar fashion via the appropriate trimethylsilyl precursors. The $\delta(^{31}\text{P})$ values of the halogen derivatives **1–4** increase with halogen size. The hydrolytic stability decreases in the order **2–1–3–4**. The structures of **2** and **8** were confirmed by single-crystal X-ray structure analysis. **1**, **2** and **8** all show envelope conformation with an exposed phosphorus atom.

Key words: 4,5-Benzo-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinane derivatives; halogen substitution; dialkylamino substituents; X-ray structures.

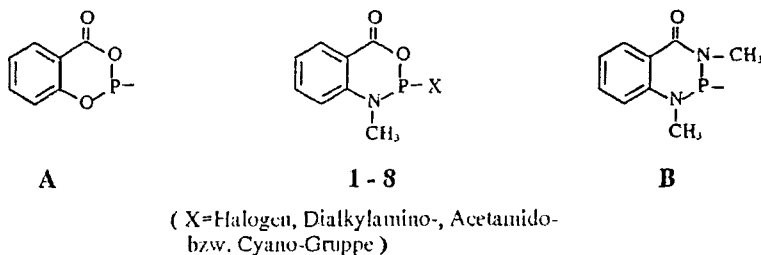
EINLEITUNG

Kuliev *et al.* berichteten 1984 erstmals über die Umsetzung von N-Methylanthränilsäure mit Phosphortrichlorid.¹ Die dabei isolierte Verbindung wurde aufgrund der Elementaranalyse und ^{31}P NMR-spektroskopischer Daten als 4,5-Benzo-2-chlor-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan **1** identifiziert. Umsetzungen mit Alkoholen unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase ergaben die entsprechenden Alkoxyderivate.

Das 4,5-Benzo-6-oxo-1,3,2-dioxaphosphinan-Ringsystem **A**, das sich formal durch Austausch der CH_3N -Gruppe in **1** durch ein Sauerstoffatom ableiten läßt, wurde erstmals 1887 von Anschütz² und später von Young,³ Cade^{4,5} und Pinkus^{6,7} beschrieben und von uns kürzlich eingehender untersucht.⁸ Einige der dabei untersuchten Umsetzungen ließen sich auf das vorliegende Ringsystem übertragen und boten Gelegenheit zu Vergleichen von NMR-spektroskopischen Daten.

Wird das Ringsauerstoffatom des 4,5-Benzo-2-chlor-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinans durch eine weitere N— CH_3 -Gruppe substituiert, so erhält man das ebenfalls kürzlich von uns untersuchte 4,5-Benzo-1,3-dimethyl-6-oxo-1,3,2-diazaphosphinan-Ringsystem **B**.⁹ Auch in dessen Chemie sind Analogien und Vergleichsmöglichkeiten zu den hier beschriebenen Befunden zu finden.

Die Reaktivität des Phosphoratoms in **1** wird durch die kinetische Labilität der P—Cl-Bindung einerseits und die stark elektronenziehenden Bindungspartner im Heterocyclus andererseits bestimmt. Die dem Phosphoratom direkt benachbarten



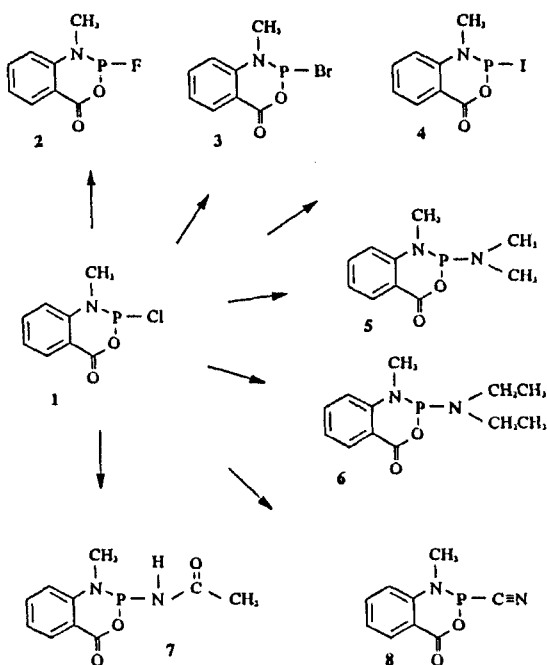
SCHEMA 1

N(CH₃)— und C(=O)O-Gruppierungen führen zu dessen elektronischer Entschirmung und erschweren Substitutions- und oxidative Additionsreaktionen.

Im Folgenden werden die modifizierte Darstellung und Reaktionen von **1** beschrieben. Weiterhin werden die Kristallstrukturanalysen von **1** und zwei seiner Derivate diskutiert. Abschließend erfolgt eine vergleichende Diskussion der massenspektrometrischen und der NMR-spektroskopischen Daten.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Verbindung **1** wurde als Ausgangssubstanz für alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen synthetisiert.¹ Auf die besondere Zugabe von Wasser wurde hierbei verzichtet, da katalytische Mengen davon aufgrund ungetrockneter Edukte vorhanden waren. Das nachfolgende Schema gibt einen Überblick über die besprochenen Reaktionen von **1**:

SCHEMA 2 Reaktionen von **1**

Das Fluorderivat **2** wurde durch eine Halogenaustauschreaktion erhalten. Obwohl die P-Cl- und P-F-Bindungsenthalpien sehr unterschiedlich sind und das Verhältnis thermodynamisch günstig ist (P-Cl 322 kJ/mol; P-F 503 kJ/mol,¹⁰ ist die Reaktion aufgrund des energiereichen Übergangszustandes kinetisch gehemmt und benötigt einen Überschuß an Fluoridionen, ein Lösungsmittel mit hinreichend hoher Dielektrizitätskonstante sowie mehrstündiges Erhitzen. In Vorversuchen zeigte **2** im Vergleich zu **1** eine hohe Komplexierungsneigung in bezug auf Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän und Dichloro(cycloocta-1,4-dien)platin; über diese Untersuchungen wird später berichtet.

Für die Darstellung der höheren Halogenanaloge **3** und **4** wird die hohe Triebkraft der Bildung des Chlortrimethylsilans ausgenutzt; als Reagentien zur Umsetzung mit **1** werden Brom- bzw. Iodtrimethylsilan eingesetzt. Zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten wird unter Kühlung gearbeitet; trotzdem werden nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt. Da das Brom-sowie das Iodatome im Gegensatz zum Fluoratom und ähnlich wie das Chloratom d-Orbitale betätigen können, sind die Phosphoratome im Fall der Verbindungen **1**, **3** und **4** leichter positiv polarisierbar und somit einer Hydrolyse eher zugänglich als im Fall des Fluoroderivats **2**. **2** stellt ein farbloses Öl dar, das unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß nahezu unbegrenzt stabil ist und nach mehreren Wochen zu einem hellgelben Feststoff erstarrt; **3** und **4** hingegen sind stets durch Verunreinigungen, z.B. freies Halogen, braun gefärbte amorphe Feststoffe, deren Kristallisation nicht gelang.

Die exocyclische P-N Bindungen enthaltenden Derivate **5**, **6** und **7** werden ebenfalls auf dem Wege der Umsetzung von **1** mit trimethylsilylsubstituierten Vorstufen erhalten. Die in hoher Ausbeute gebildeten Verbindungen **5** und **6** fallen in unter Kühlung zu führenden Umsetzungen als zunächst schwach gelb bis rosa gefärbte viskose Öle an, die sich auch unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß schnell dunkler färben. Das Fehlen von Reaktionspartnern sowie ³¹P-NMR-spektroskopische Studien, die keinen Hinweis auf λ³-Phosphor geben, lassen autokatalytische Radikalreaktionen an den Alkylaminoseitenketten vermuten. Das im Gegensatz zu **5** voluminösere **6** erstarrt nach einigen Tagen bei -30°C.

Das ähnlich wie **5** und **6**, allerdings ohne Kühlung synthetisierte Acetamido-derivat **7** stellt ein farbloses amorphes Pulver dar, das ebenfalls in hoher Ausbeute gewonnen wird und, anders als **5** und **6**, kaum zur Verfärbung neigt.

Der Versuch der Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylcyanid wurde, ausgehend von den Erfahrungen in bezug auf die Darstellung von **5** bis **7**, zunächst bei Raumtemperatur in Dichlormethan unternommen. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle nach 24 h ergab allerdings, daß unter diesen Bedingungen keine Umsetzung stattfand. Hingegen führt die Reaktionsführung in Toluol unter Rückfluß mit **1** im Unterschuß innerhalb weniger Stunden zur vollständigen Umsetzung von **1** zu **8**. Das bezüglich der Hydrolyseempfindlichkeit sich ähnlich wie das Fluorderivat verhaltende **8** ist ein hellbrauner Feststoff, der sich durch Temperaturniedrigung auf -30°C nach 2 d aus der Lösung kristallisieren läßt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen (Tabelle I)

Die Betrachtung der δ(P)-Werte der Halogenverbindungen **1** bis **4** zeigt die erwartete Tieffeldverschiebung vom Fluor- zum Iodderivat. Bei den analogen Verbindungen der Typen **A** und **B** ist dieser monotone Trend ebenfalls zu beobachten.

TABELLE 1
 ^{31}P -NMR δ -Werte

| Verbindung | B | 1-8 | A |
|----------------------------|----------|------------|----------|
| Substituent am Phosphor | | | |
| Cl | 128.6 | 142.0 | 148.9 |
| F | 122.1 | 125.6 | 111.8 |
| Br | 139.4 | 154.0 | 164.3 |
| I | 153.2 | 170.7 | 173.6 |
| NMe ₂ | 93.9 | 116.6 | 138.3 |
| NEt ₂ | | 115.5 | |
| NH-C(:O)-CH ₃ | 76.9 | 105.1 | |
| CN | | 80.5 | |

Die Chlor-, Brom- und Iodanaloga des Typs **A** zeigen relativ zu **2** bis **4** leicht tieffeldverschobene Werte (die Fluorverbindung läuft diesem Trend zuwider), während alle Halogenanaloga des Typs **B** relativ zu **1** bis **4** höhere $\delta(\text{P})$ -Werte besitzen und untereinander ebenfalls einen monotonen Trend zeigen. Bei gleichem dritten Substituenten X steigt die Entschirmung am Phosphoratom in den Ringsystemen **B**, **1-8** und **A** in der Reihenfolge $\text{N}_2\text{P-X} < \text{NOP-X} < \text{O}_2\text{P-X}$ an. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß ein Stickstoffatom am Phosphor aufgrund von Doppelbindungsanteilen weit weniger wirksam entschirmt als ein Sauerstoffatom. Der gleiche Effekt führt dazu, daß die $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **5** bis **7** zu höherem Feld verschoben sind als die der Halogenderivate **1** bis **4**. Eine noch größere Elektronendichte am Phosphoratom wird von der Cyanidgruppe verursacht, was sich am $\delta(\text{P})$ -Wert = 80.52 für **8** erkennen läßt.

Die ^{13}C -NMR-Daten von **2**, **3** und **5-7** zeigen jeweils ein Dublett für die $(\text{CH}_3)_3\text{NP}$ -Gruppierung mit $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten zwischen 35.0 und 42.0 Hz.

Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen

Obwohl sich die untersuchten Verbindungen nur durch einen Substituenten am Phosphor unterscheiden, sind sie kristallographisch nicht isostrukturell. Alle drei Heterocyklen (Abb. 1-3) liegen in Briefumschlagkonformationen vor, wobei jeweils das Phosphoratom die exponierte Position einnimmt. Tabelle 2 stellt den

TABELLE 2
Ebenen durch die Heterocyclen

| Verbindung | 1 | 2 | 8 |
|--|------|------|------|
| Ebenenabstand des P-Atoms (pm) | 83.2 | 78.5 | 82.2 |
| mittlere Abweichung von der Ebene (pm) | 3.2 | 3.8 | 4.9 |

TABELLE 3
Bindungswinkel an den Phosphoratomen von 1, 2 und 8

| Verbindung | 1 | 2 | 8 |
|--------------------|-----------|----------|----------|
| Winkel (°) | | | |
| O1-P-(Cl,F,C9) | 96.2 (1) | 96.0(1) | 95.5(1) |
| O1-P-(N,N1) | 100.3 (1) | 99.7(1) | 100.3(1) |
| (N,N1)-P-(Cl,F,C9) | 102.6 (1) | 101.0(1) | 101.0(1) |

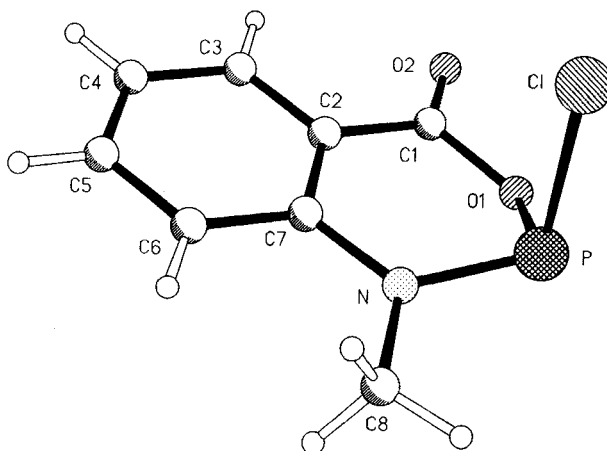


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung 1 im Kristall; Radien sind willkürlich

jeweiligen Abstand des Phosphoratoms von durch die übrigen Ringglieder gelegten Ebenen sowie deren durchschnittliche Abweichung dar.

Die Phosphoratome besetzen die apikalen Positionen verzerrter trigonaler Pyramiden. Erwartungsgemäß sind sämtliche Winkel kleiner als der ideale Tetraederwinkel, da das nichtbindende Elektronenpaar hier stets größeren Raumbedarf aufweist als die Substituenten. Die Tabelle 3 zeigt, daß die Winkelwerte nur un-

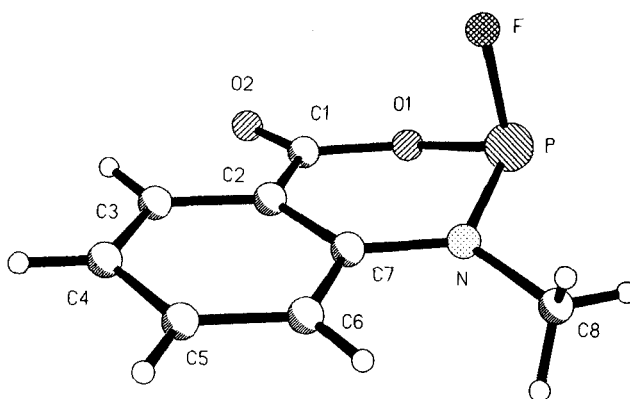


ABBILDUNG 2 Das Molekül von Verbindung **2** im Kristall; Radien sind willkürlich

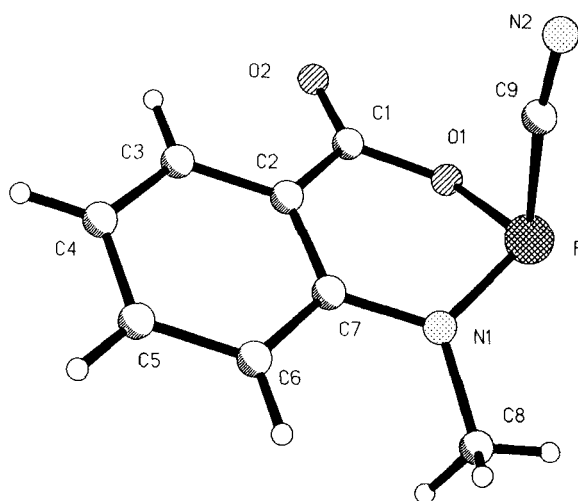


ABBILDUNG 3 Das Molekül von Verbindung **8** im Kristall; Radien sind willkürlich

wesentlich variieren und der Winkel O1-P-(C1, F, C9), der vom endocyclischen Sauerstoffatom und dem ersten Ligandenatom aufgespannt wird, jeweils den kleinsten Wert besitzt.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Molpeaks von signifikanter Intensität sind bei den Verbindungen **2**, **6**, **7** und **8** zu erkennen. Die am häufigsten auftretenden Fragmentationen sind: $[\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—P—N—CH}_3]^+$ (Verb. **5**, **6**, **7** und **8**); $[\text{CH}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O}]^+$ (Verb. **3**, **5** und **7**); $[\text{CH}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)}]^+$ und $[\text{CH}_3\text{N—C}_6\text{H}_4]^+$ (Verb. **2**, **3**, **5**, **6**, **7** und **8**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF AG) als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.¹¹ Im Untenstehenden bedeutet die Abkürzung "i.V." einen Druck von 0.05 mm Hg bei 25°C.

NMR-Spektren: AC 200 der Firma Bruker, ¹H: 200.1 MHz; ¹³C: 50.3 MHz; ¹⁹F: 188.3 MHz; ³¹P: 81.0 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in δ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (¹H, ¹³C, extern), CCl₄ (¹⁹F, extern), 85%ige Phosphorsäure (³¹P, extern), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt.

Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. Das Infrarotspektrum von **8** in [cm⁻¹] wurde auf einem Beckman-IR-4260-Spektrometer an einer Lösung in CH₂Cl₂ in einer 0.1 mm KBr-Küvette mit Kompensation des Lösungsmittels aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: Bromtrimethylsilan,¹² Iodtrimethylsilan,¹³ Dimethylaminotrimethylsilan,¹⁴ Diethylaminotrimethylsilan,¹⁴ N-Trimethylsilylacetamid¹⁵ und Cyanotrimethylsilan (Geschenk der BAYER AG). Natriumfluorid und Kronenether 15-Krone-5 waren kommerziell erhältlich.

4,5-Benzo-2-chlor-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan **1**

Die Darstellung von **1** erfolgte mit einer Ausnahme nach Literaturvorschrift.¹ Auf die Zugabe katalytischer Mengen Wasser wurde verzichtet.

Ansatz: N-Methylantranilsäure 31.0 g (0.21 mol), Phosphortrichlorid 94.2 g (0.69 mol). Kp.: 112–115°C/0.05 mm Hg, Fp.: 50–52°C; Ausbeute 39.3 g (89.0%).

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle durch Abkühlung (–30°C) einer Lösung von 0.8 g **1** in 12 ml Dichlormethan erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 1: Kristalldaten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Umsetzung von 1 mit Natriumfluorid: Darstellung von 4,5-Benzo-2-fluor-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 2.

In einem Schlenkrohr wurden 6.0 g (27.8 mmol) **1** mit 2.34 g (55.7 mmol) getrocknetem NaF und 5 Tropfen Kronenether 15-Krone-5 als Katalysator in 15 ml Acetonitril suspendiert und 1 d unter Rückfluß

TABELLE 4
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²)
für Verbindung **1**

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-------------|-----------|------------|-----------|
| P | 4317.8 (3) | 4970 (2) | 4936.0 (6) | 33.6 (4) |
| Cl | 4599.8 (3) | 1910 (2) | 6084.2 (6) | 44.8 (4) |
| O (1) | 3872.7 (7) | 5803 (4) | 5360 (2) | 34.8 (12) |
| O (2) | 3272.9 (8) | 4668 (5) | 5949 (2) | 45.6 (13) |
| N | 4032.2 (8) | 3174 (5) | 3874 (2) | 30.0 (13) |
| C (1) | 3486.0 (10) | 4146 (6) | 5335 (2) | 32 (2) |
| C (2) | 3367.5 (10) | 2023 (6) | 4531 (2) | 27.2 (14) |
| C (3) | 2965.4 (10) | 429 (6) | 4465 (2) | 34.8 (15) |
| C (4) | 2812.5 (11) | -1502 (6) | 3686 (3) | 41 (2) |
| C (5) | 3061.6 (11) | -1868 (7) | 2969 (2) | 39 (2) |
| C (6) | 3462.8 (10) | -341 (6) | 3020 (2) | 34 (2) |
| C (7) | 3625.5 (9) | 1626 (6) | 3806 (2) | 27.8 (14) |
| C (8) | 4292.4 (11) | 2763 (8) | 3100 (2) | 42 (2) |

TABELLE 5
Bindungslängen und -winkel von **1**

| | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| P-O (1) | 162.56 (21) | P-N | 166.36 (25) |
| P-Cl | 212.91 (13) | O (1) -C (1) | 139.09 (36) |
| O (2) -C (1) | 119.85 (34) | N-C (7) | 139.71 (36) |
| N-C (8) | 147.07 (36) | C (1) -C (2) | 146.23 (41) |
| C (2) -C (3) | 139.90 (40) | C (2) -C (7) | 140.90 (38) |
| C (3) -C (4) | 137.91 (44) | C (4) -C (5) | 137.91 (46) |
| C (5) -C (6) | 138.24 (43) | C (6) -C (7) | 140.07 (40) |
| O (1) -P-N | 100.32 (11) | O (1) -P-Cl | 96.22 (9) |
| N-P-Cl | 102.59 (10) | C (1) -O (1) -P | 125.38 (19) |
| C (7) -N-C (8) | 119.65 (25) | C (7) -N-P | 123.11 (19) |
| C (8) -N-P | 115.72 (20) | O (2) -C (1) -O (1) | 116.63 (28) |
| O (2) -C (1) -C (2) | 126.58 (29) | O (1) -C (1) -C (2) | 116.73 (24) |
| C (3) -C (2) -C (7) | 119.85 (27) | C (3) -C (2) -C (1) | 117.19 (25) |
| C (7) -C (2) -C (1) | 122.89 (26) | C (4) -C (3) -C (2) | 120.73 (29) |
| C (5) -C (4) -C (3) | 119.41 (29) | C (4) -C (5) -C (6) | 121.17 (30) |
| C (5) -C (6) -C (7) | 120.42 (29) | N-C (7) -C (6) | 121.19 (26) |
| N-C (7) -C (2) | 120.40 (25) | C (6) -C (7) -C (2) | 118.40 (26) |

gerührt. Nach einigen Stunden färbte sich das Reaktionsgemisch gelb. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wurden 20 ml Dichlormethan zugegeben und die feste Phase über eine Umkehrfritte abgetrennt. Der Feststoff wurde zweimal mit jeweils 5 ml Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.V. abgezogen und das zurückbleibende viskose hellgelbe Öl destilliert. Kp.: 105–108°C/0.1 mm Hg; Ausbeute 3.65 g (65.9%).

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3.16 ppm (dd, NCH₃, ³J(PH) = 13.4 Hz, ⁴J(HF) = 3.6 Hz), 6.85–8.02 ppm (m, C₆H₄, nicht aufgelöst). ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 32.34 ppm (d, NCH₃, ²J(PC) = 42.0 Hz), 113.77 ppm (d, C(=O)—C5, ³J(PC) = 5.8 Hz), 114.97 ppm, s, 122.06 ppm, s, 131.53 ppm, s, 136.19 ppm, s, C₆H₄, 143.35 ppm (d, P—N—C4, ²J(PC) = 5.2 Hz), 156.88 ppm (dd, C(=O), J(PC) = 9.6, 1.7 Hz). ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = –62.73 ppm (d, ¹J(PF) = 1182.2 Hz). ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 125.39 ppm (d, ¹J(PF) = 1182.5 Hz). MS: m/z (%) = 199 (65%, [M]⁺), 133 (80%, [M—F—P—O]⁺), 104 (97%, [M—FP(NCH₃)—O]⁺), 92 (12%, [C₆H₄NH₂]⁺), 50 (11%, [PF]⁺).

C₈H₇FNO₂P (199.11): Gef. C 48.41, H 3.77, N 6.58%
Ber. C 48.25, H 3.55, N 7.04%

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abkühlen (–30°C) einer Lösung von 1 g **2** in einem Gemisch aus 10 ml Dichlormethan und 4 ml Diethylether farblose Prismen erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 2: Kristalldaten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Umsetzung von 1 mit Bromtrimethylsilan: Darstellung von 4,5-Benzo-2-brom-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan **3**.

In einem Schlenkkolben wurden 2.2 g (10.2 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren bei 0°C innerhalb 1 h eine Lösung von 1.56 g (10.2 mmol) Bromtrimethylsilan in 5 ml Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und 24 h bei –30°C aufbewahrt. Eine Kristallbildung setzte nicht ein. Der amorphe hellbraune Niederschlag wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur über eine Umkehrfritte abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend i.V. getrocknet. Die Abkühlung der mit der Mutterlauge vereinigten Waschwässer erbrachte ebenso wie ein Umkristallisationsversuch aus Diethylether keine Einkristalle. Fp.: 70–72°C; Ausbeute 1.91 g (72%).

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3.15 ppm (d, NCH₃, ³J(PH) = 16.82 Hz), 6.97–8.19 ppm (m, C₆H₄, nicht aufgelöst). ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 32.56 ppm (d, NCH₃, ²J(PC) = 37.99 Hz), 114.48–144.75 ppm (m, C₆H₄, nicht aufgelöst), 156.90 ppm (m, C(=O), nicht aufgelöst). ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 154.02 ppm (s, Br—P). MS: m/z (%) = 182 (47%) [M – Br]⁺, 151 (100%) [M –

TABELLE 6
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung 2

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|------------|------------|---------|
| P | 5920.9 (7) | 1878.5 (5) | 1907.3 (4) | 282 (1) |
| F | 4531 (2) | 677 (1) | 1527 (1) | 345 (4) |
| O (1) | 5162 (2) | 2032 (1) | 3236 (1) | 325 (4) |
| O (2) | 2955 (2) | 2240 (1) | 4544 (1) | 359 (4) |
| N | 4924 (2) | 3239 (2) | 1297 (1) | 246 (4) |
| C (1) | 3454 (2) | 2485 (2) | 3569 (2) | 260 (5) |
| C (2) | 2422 (2) | 3276 (2) | 2700 (1) | 220 (5) |
| C (3) | 654 (2) | 3686 (2) | 3000 (2) | 273 (5) |
| C (4) | -347 (3) | 4522 (2) | 2275 (2) | 319 (6) |
| C (5) | 441 (3) | 4979 (2) | 1241 (2) | 298 (6) |
| C (6) | 2169 (3) | 4575 (2) | 915 (2) | 263 (5) |
| C (7) | 3185 (2) | 3692 (2) | 1625 (2) | 214 (5) |
| C (8) | 5769 (3) | 3767 (2) | 216 (2) | 304 (6) |

TABELLE 7
Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) für Verbindung 2

| | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| P-F | 161.4 (1) | P-O (1) | 162.6 (1) |
| P-N | 167.0 (2) | O (1) - C (1) | 138.0 (2) |
| O (2) - C (1) | 119.8 (2) | N - C (7) | 140.0 (2) |
| N - C (8) | 147.6 (2) | C (1) - C (2) | 147.0 (2) |
| C (2) - C (3) | 139.7 (3) | C (2) - C (7) | 141.2 (2) |
| C (3) - C (4) | 137.7 (3) | C (4) - C (5) | 139.1 (3) |
| C (5) - C (6) | 137.7 (3) | C (6) - C (7) | 140.0 (3) |
| F - P - O (1) | 96.0 (1) | F - P - N | 101.0 (1) |
| O (1) - P - N | 99.7 (1) | P - O (1) - C (1) | 126.7 (1) |
| P - N - C (7) | 122.5 (1) | P - N - C (8) | 116.5 (1) |
| C (7) - N - C (8) | 119.7 (1) | O (1) - C (1) - O (2) | 118.0 (2) |
| O (1) - C (1) - C (2) | 116.6 (1) | O (2) - C (1) - C (2) | 125.3 (2) |
| C (1) - C (2) - C (3) | 117.5 (2) | C (1) - C (2) - C (7) | 122.6 (2) |
| C (3) - C (2) - C (7) | 119.9 (2) | C (2) - C (3) - C (4) | 121.0 (2) |
| C (3) - C (4) - C (5) | 118.9 (2) | C (4) - C (5) - C (6) | 121.3 (2) |
| C (5) - C (6) - C (7) | 120.5 (2) | N - C (7) - C (2) | 120.2 (2) |
| N - C (7) - C (6) | 121.5 (2) | C (2) - C (7) - C (6) | 118.3 (2) |

P-Br], 138 (38%) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NP}]^+$, 135 (40%) $[\text{M} - \text{Br}-\text{P}-\text{O}]^+$, 106 (88%) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})]^+$, 79 (7%) $[\text{Br}]^+$

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrNO}_2\text{P}$ (260.02): Gef. C 36.87, H 2.92, N 5.29%
Ber. C 36.95, H 2.72, N 5.39%

Umsetzung von 1 mit Iodtrimethylsilan: Darstellung von 4,5-Benzo-2-iod-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 4.

In einem Schlenkkolben wurden 0.74 g (3.4 mmol) **1** in 10 ml Acetonitril vorgelegt und bei -30°C innerhalb 30 min mit 0.69 g (3.4 mmol) Iodtrimethylsilan versetzt. Das Lösungsmittel mit allen flüchtigen Bestandteilen wurde i.V. abgezogen und der Rückstand mit 5 ml Acetonitril versetzt. Danach wurde 1 h bei -30°C gerührt, wobei ein gelbbrauner Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die Reaktionsmischung i.V. auf ca. 30% ihres Volumens eingeeengt; hierbei und beim folgenden 30 minütigen Rühren fiel weiterer Feststoff aus. Danach wurde der Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt, zweimal mit jeweils 8 ml Diethylether gewaschen und i.V. getrocknet. Wie bei der Darstellung von **3** beschrieben, gelangen auch hier keine Umkristallisationsversuche zur Bildung von Einkristallen. Das Produkt mußte aufgrund seiner Instabilität bei allen Manipulationen gekühlt werden; bis auf eine ^{31}P -NMR-spektro-

skopische Untersuchung scheiterten alle Analysen an der kinetischen Instabilität von **4**, die durch die leichte Hydrolysierbarkeit der P-I-Bindung verursacht wird. Eine fortschreitende Braunfärbung durch elementares Iod ist bei einer auf -30°C gekühlten Probe nach Stunden, bei Raumtemperatur nach einigen Minuten festzustellen. Ausbeute 0.59 g (56%).

^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 170.67$ (s, $\underline{\text{P-I}}$)

Umsetzung von 1 mit Dimethylaminotrimethylsilan: Darstellung von 4,5-Benzo-2-(N,N-dimethylamino)-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 5.

Einer Lösung von 5.6 g (26 mmol) **1** in 25 ml Dichlormethan wurde bei -10°C innerhalb 30 min eine Lösung von 3.11 g (26.50 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Die sofort einsetzende Reaktion war an der Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 min gerührt; anschließend wurden das Lösungsmittel, überschüssiges Dimethylaminotrimethylsilan und alle sonstigen flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Das zurückbleibende hellrote Öl wurde 1 h i.V. getrocknet. **5** wurde zur Vermeidung von unerwünschten Reaktionen der Dimethylaminoseitenkette (sichtbar an fortschreitender Rotfärbung) gekühlt manipuliert. Ausbeute 5.59 g (96%)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 2.53$ ppm (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 9.4$ Hz), 2.95 ppm (d, NCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 11.1$ Hz), 6.76–8.03 ppm (m, C_6H_4 , nicht aufgelöst). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 32.65$ ppm (d, NCH_3 , $^2J(\text{PC}) = 35.0$ Hz), 36.48 ppm (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 18.3$ Hz), 112.07 ppm (d, $\text{C}(\text{=O})-\underline{\text{C5}}$, $^3J(\text{PC}) = 5.2$ Hz), 113.16 ppm, s, 118.86 ppm, s, 131.66 ppm, s, 135.75 ppm, s, C_6H_4 , 147.48 ppm (d, $\text{P}-\text{N}-\underline{\text{C4}}$, $^2J(\text{PC}) = 6.3$ Hz), 160.83 ppm (d, $\text{C}(\text{=O})$, $^2J(\text{PC}) = 12.8$ Hz). ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 116.59$ ppm (s.). MS: m/z (%) = 180 (64%) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$, 149 (24%) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{P}$] $^+$, 133 (100%) [$\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{P}-\text{O}$] $^+$, 106 (88%) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=O})$] $^+$, 105 (54%) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)$] $^+$, 44 (17%) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (224.17): Gef. C 53.20, H 5.99, N 12.32% Ber. C 53.58, H 5.85, N 12.50%

Umsetzung von 1 mit Diethylaminotrimethylsilan: Darstellung von 4,5-Benzo-2-diethylamino-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 6.

Zu einer Lösung von 6.06 g (28.1 mmol) **1** in 25 ml Dichlormethan wurde bei -10°C innerhalb 30 min eine Lösung von 4.16 g (28.6 mmol) Diethylaminotrimethylsilan in 22 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung färbte sich orange. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 min gerührt; anschließend wurden das Lösungsmittel, überschüssiges Diethylaminotrimethylsilan und weitere flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Das zurückbleibende rosafarbene Öl wurde 1 h i.V. getrocknet. **6** wurde ebenso wie **5** gekühlt gehandhabt. Nach 10 d Aufbewahrung bei -30°C erstarrte **6** zu orangefarbenen Kristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren. Ausbeute 6.72 g (95%); Fp.: $43-45^{\circ}\text{C}$

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 0.91$ ppm (t, NCH_2-CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz), 2.77–3.16 ppm (m, NCH_2-CH_3 , NCH_3 , nicht aufgelöst), 6.69–7.96 ppm (m, C_6H_4 , nicht aufgelöst). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 14.59$ ppm (d, NCH_2-CH_3 , $^3J(\text{PC}) = 3.5$ Hz), 32.40 ppm (d, NCH_3 , $^2J(\text{PC}) = 35.8$ Hz), 39.65 ppm (d, NCH_2-CH_3 , $^2J(\text{PC}) = 20.2$ Hz), 111.65 ppm (d, $\text{C}(\text{=O})-\underline{\text{C5}}$, $^3J(\text{PC}) = 5.2$ Hz), 113.13 ppm, s, 118.55 ppm, s, 131.33 ppm, s, 135.58 ppm, s, C_6H_4 , 147.27 (d, $\text{P}-\text{N}-\underline{\text{C4}}$, $^2J(\text{PC}) = 6.4$ Hz), 160.59 ppm (d, $\text{C}(\text{=O})$, $^2J(\text{PC}) = 13.5$ Hz). ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 115.46$ (s). MS: m/z (%) = 252 (40%) [M] $^+$, 237 (4%) [$\text{M} - \text{CH}_3$] $^+$, 223 (9%) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_3$] $^+$, 180 (49%) [$\text{M} - \text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] $^+$, 133 (47%) [$\text{M} - \text{O}-\text{P}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] $^+$, 105 (100%) [$\text{M} - \text{C}(\text{=O})-\text{O}-\text{P}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] $^+$, 72 (33%) [$\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] $^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (252.25): Gef. C 56.57, H 6.75, N 10.62%
Ber. C 57.14, H 6.79, N 11.11%

Umsetzung von 1 mit N-Trimethylsilylacetamid: Darstellung von 4,5-Benzo-2-N-acetylamino-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 7.

Eine Lösung von 10.44 g (48.4 mmol) **1** in 45 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur innerhalb 90 min mit einer Lösung von 5.58 g (48.4 mmol) N-Trimethylsilylacetamid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Etwa 1 h nach Beginn des Zutropfens begann ein farbloser Niederschlag auszufallen. In Abständen von 10 min wurde das entstehende Chlortrimethylsilan abgezogen. Anschließend wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h bei -30°C wurde der Feststoff über eine Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge wurde mit 20 ml Diethylether versetzt und weitere 24 h bei -30°C aufbewahrt. Der hierbei anfallende Niederschlag wurde wie oben behandelt. Einkristalle konnten weder durch nochmalige Zugabe von Diethylether zur Mutterlösung und anschließendes Kühlen noch durch Umkristallisation des Feststoffes

aus Diethylether bzw. Dichlormethan/Diethylether gewonnen werden. Ausbeute: 8.23 g (71.3%); Fp.: 110–112°C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 1.94 ppm (s, C(=O)—CH₃), 3.24 ppm (d, NCH₃, ³J(PH) = 13.1 Hz), 6.88–7.98 ppm (m, C₆H₄, nicht aufgelöst). ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 23.42 (s, C(=O)—CH₃), 34.45 ppm (d, NCH₃, ²J(PC) = 40.6 Hz), 114.29 ppm (d, C(=O)—C5, ³J(PC) = 5.4 Hz), 115.60 ppm, s, 121.40 ppm, s, 132.04 ppm, s, 136.18 ppm, s, C₆H₄, 145.39 ppm (d, P—N—C4, ²J(PC) = 5.9 Hz), 160.05 ppm (d, O—C(=O), nicht aufgelöst), 175.12 (d, C(=O), nicht aufgelöst). ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 105.07 ppm (s). MS: m/z (%) = 238 (23%) [M]⁺, 180 (10%) [M — N(H)—C(=O)—CH₃]⁺, 151 (9%) [M — P—N(H)—C(=O)—CH₃]⁺, 133 (80%) [M — O—P—N(H)—C(=O)—CH₃]⁺, 105 (100%) [M — C(=O)—O—P—N(H)—CH₃]⁺, 57 (21%) [N—C(=O)—CH₃]⁺.

C₁₀H₁₁N₂O₃P (238.19): Gef. C 50.62, H 4.74, N 11.61%
Ber. C 50.42, H 4.66, N 11.76%

TABELLE 8
Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope
Auslenkungsparameter (pm²) für Verbindung 8

| | x | y | z | U (eq) |
|-------|------------|------------|------------|---------|
| P | 9503.0 (6) | 9197.8 (4) | 1696.1 (8) | 268 (2) |
| O (1) | 8861 (2) | 9975.0 (9) | 2827 (2) | 279 (5) |
| O (2) | 7407 (2) | 10333 (1) | 4641 (2) | 342 (6) |
| N (1) | 7770 (2) | 8875 (1) | —87 (3) | 271 (6) |
| N (2) | 10117 (2) | 7831 (1) | 4929 (3) | 379 (7) |
| C (1) | 7516 (2) | 9882 (1) | 3306 (3) | 256 (7) |
| C (2) | 6278 (2) | 9256 (1) | 2045 (3) | 238 (6) |
| C (3) | 4883 (2) | 9177 (1) | 2470 (3) | 293 (7) |
| C (4) | 3609 (2) | 8681 (2) | 1224 (4) | 362 (8) |
| C (5) | 3690 (2) | 8270 (2) | —471 (4) | 369 (8) |
| C (6) | 5055 (2) | 8331 (1) | —925 (3) | 325 (7) |
| C (7) | 6373 (2) | 8816 (1) | 341 (3) | 247 (7) |
| C (8) | 7714 (3) | 8673 (2) | —2145 (3) | 370 (8) |
| C (9) | 9772 (2) | 8352 (1) | 3691 (3) | 267 (7) |

TABELLE 9
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung 8

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| P—O (1) | 164.5 (2) | P—N (1) | 166.9 (2) |
| P—C (9) | 185.4 (2) | O (1)—C (1) | 138.1 (3) |
| O (2)—C (1) | 119.9 (3) | N (1)—C (7) | 140.2 (3) |
| N (1)—C (8) | 146.8 (3) | N (2)—C (9) | 113.2 (3) |
| C (1)—C (2) | 148.0 (3) | C (2)—C (3) | 140.0 (3) |
| C (2)—C (7) | 140.7 (3) | C (3)—C (4) | 137.9 (3) |
| C (4)—C (5) | 137.7 (4) | C (5)—C (6) | 138.4 (4) |
| C (6)—C (7) | 139.8 (3) | | |
| O (1)—P—N (1) | 100.3 (1) | O (1)—P—C (9) | 95.5 (1) |
| N (1)—P—C (9) | 101.0 (1) | P—O (1)—C (1) | 123.0 (1) |
| P—N (1)—C (7) | 121.0 (1) | P—N (1)—C (8) | 119.0 (2) |
| C (7)—N (1)—C (8) | 120.0 (2) | O (1)—C (1)—O (2) | 118.2 (2) |
| O (1)—C (1)—C (2) | 116.7 (2) | O (2)—C (1)—C (2) | 125.1 (2) |
| C (1)—C (2)—C (3) | 117.2 (2) | C (1)—C (2)—C (7) | 123.1 (2) |
| C (3)—C (2)—C (7) | 119.3 (2) | C (2)—C (3)—C (4) | 120.5 (2) |
| C (3)—C (4)—C (5) | 120.1 (2) | C (4)—C (5)—C (6) | 120.8 (2) |
| C (5)—C (6)—C (7) | 120.0 (2) | N (1)—C (7)—C (2) | 120.1 (2) |
| N (1)—C (7)—C (6) | 120.7 (2) | C (2)—C (7)—C (6) | 119.2 (2) |
| P—C (9)—N (2) | 172.0 (2) | | |

TABELLE 10
Kristalldaten von 1, 2 und 8

| Verbindung | 1 | 2 | 8 |
|---|-----------------|---------------------|---------------------|
| Formel | $C_8H_7ClNO_2P$ | $C_8H_7FNO_2P$ | $C_9H_7N_2O_2P$ |
| M_r | 238.0 | 199.1 | 206.1 |
| Kristallhabitus | Farblose Nadel | Farbloses Prisma | Orange Tafel |
| Kristallgröße (mm) | 1.0 x 0.3 x 0.1 | 0.65 x 0.4 x 0.4 | 0.9 x 0.6 x 0.15 |
| Raumgruppe | $C2/m$ | $P2_12_12_1$ | $P2_1/c$ |
| Temperatur (°C) | -95 | -100 | -100 |
| Gitterkonstanten : | | | |
| a (pm) | 2935.2(6) | 732.1(2) | 899.6(2) |
| b (pm) | 493.4(2) | 978.0(2) | 1516.6(3) |
| c (pm) | 1331.0(3) | 1144.8(2) | 706.7(2) |
| β (°) | 107.67(2) | | 112.00(2) |
| V (nm ³) | 1.8366 | 0.8197 | 0.8939 |
| Z | 8 | 4 | 4 |
| Refl. f. Zellverf. | 50 | 50 | 46 |
| 2θ | 20-24 | 20-26 | 20-23 |
| D_x (Mg m ⁻³) | 1.559 | 1.614 | 1.532 |
| $F(000)$ | 880 | 408 | 424 |
| μ (mm ⁻¹) | 0.55 | 0.31 | 0.28 |
| $2\theta_{max}$ (°) | 50 | 55 | 55 |
| Zahl der Reflexe : | | | |
| gemessen | 2534 | 2155 | 3387 |
| unabhängig | 1615 | 1893 | 2060 |
| für Verf. verwendet | 1613 | $1708 > 4\sigma(F)$ | $1515 > 4\sigma(F)$ |
| R_{int} | 0.041 | 0.017 | 0.028 |
| $wR(F)$ (alle Refl.) | - | 0.034 | 0.045 |
| $wR(F^2)$ (alle Refl.) | 0.108 | - | - |
| $R(F)$ (beob. Refl.) | 0.036 | 0.028 | 0.037 |
| Zahl der Parameter | 119 | 121 | 130 |
| S | 1.1 | 1.3 | 1.5 |
| Max. Δ/σ | <0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ x 10 ⁶) | 0.35 | 0.4 | 0.27 |

Umsetzung von 1 mit Cyanotrimethylsilan: Darstellung von 4,5-Benzo-2-cyano-3-methyl-6-oxo-1,3,2-oxazaphosphinan 8.

Eine Lösung aus 1.80 g **1** (8.4 mmol) und 1.06 g (10.7 mmol) Cyanotrimethylsilan in 10 ml Toluol wurde 24 h unter Rückfluß gerührt. Beim Abkühlen der orangefarbenen Reaktionslösung setzte Niederschlagsbildung ein. Bei Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch 5 ml Diethylether zugegeben, worauf weiterer Niederschlag ausfiel. Der hellbraune Feststoff wurde mit einer Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und i.V. getrocknet. Die Mutterlauge wurde mit 2 ml Petrolether (Sdp. 30–40°C) versetzt und 30 d bei –30°C aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatten sich orangefarbene Tafeln gebildet, von denen eine einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. Ausbeute: 1.12 g (65%); Fp.: 107–109°C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3.33 ppm (d, NCH₃, ³(PH) = 14.9 Hz), 6.91–8.19 ppm (m, C₆H₄, nicht aufgelöst). ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 80.52 ppm (s). MS: m/z (%) = 206 (100%) [M]⁺, 180 (13%) [M – C–N]⁺, 133 (45%) [M – O–P–C–N]⁺, 105 (84%) [M – C(=O)–O–P–C–N], 73 (9%) [O–P–C–N]⁺, 57 (6%) [P–C–N]⁺. IR-Spektrum: 2167 (w) [C≡N], 1746 (sst) [C=O], 1603 (st), 1576 (m), 1518 (w), 1474 (sst), 1457 (w), 1309 (sst), 1217 (m), 1201 (m), 1166 (w), 1122 (w), 1078 (m), 1036 (st) [NCH₃], 1004 (w), 954 (w).

C₉H₇N₂OP (206.13): Gef. C 52.89, H 3.63, N 13.20%
Ber. C 52.44, H 3.42, N 13.59%

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 8: Kristalldaten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Datensammlung und-reduktion:

Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) auf den Goniometerkopf montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3-Diffraktometer mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Orientierungsmatrizes wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im 2θ-Bereich 20–23° verfeinert. Die Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gemessen.

Strukturlösung und -verfeinerung:

Die Programmsysteme "Siemens SHELXTL PLUS" sowie "SHELXL 92" wurden verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert; bei Verbindung **1** wurde auf F², sonst auf F verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Bei **2** wurde die absolute Struktur nachträglich mit einer x-Verfeinerung bestätigt (x = –0.06(10)). Atomkoordinaten sind in den Tabellen 4, 6 und 8, Bindungslängen und -winkel in den Tabellen 5, 7 und 9 sowie weitere Kristalldaten in Tabelle 10 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atomkoordinaten, Thermalparameter und Strukturaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummern CSD 390002 (**1**) bzw. CSD 57707 (**2** und **8**) angefordert werden.

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, E. B. Sakhnovskaya und T. V. Zykova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **54**, 1671 (1984).
2. R. Anschütz und W. O. Emery, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **239**, 301 (1887).
3. R. W. Young, *J. Am. Soc.*, **74**, 1672 (1952).
4. J. A. Cade und W. Gerrard, *Chem. Ind.*, **1954**, 402.
5. J. A. Cade und W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1249.
6. A. G. Pinkus, P. G. Waldrep und W. J. Collier, *J. Org. Chem.*, **26**, 682 (1961).
7. A. G. Pinkus, P. G. Waldrep und S. Y. Ma, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 357 (1965).
8. R. Gast, T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 867 (1993).

9. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 271 (1993).
10. G. H. Aylward und T. J. V. Findlay, Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, 2., neubearb. Auflage; VCH, Weinheim, 1986.
11. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo und Toronto, 2. Aufl. **1988**.
12. H. Gross, C. Böck, B. Costisella und J. Gloede, *J. Prakt. Chem.*, **320**, 344 (1978).
13. L. Birkofer und E. Krämer, *Chem. Ber.*, **100**, 2776 (1967).
14. M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **18**, 180 (1978).
15. L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, *Chem. Ber.*, **96**, 1473 (1963).