

SYNTHESE UND ^{31}P - SOWIE ^{19}F -NMR-UNTERSUCHUNGEN VON
2-FLUOR-2.2-DIPHENYL-BENZO-1.3.2-OXAZAPHOSPHOLINEN

Hartmut B. Stegmann⁺, Hansjörg V. Dumm und Karl B. Ulmschneider
Institut für Organische Chemie der Universität, D-74 Tübingen 1

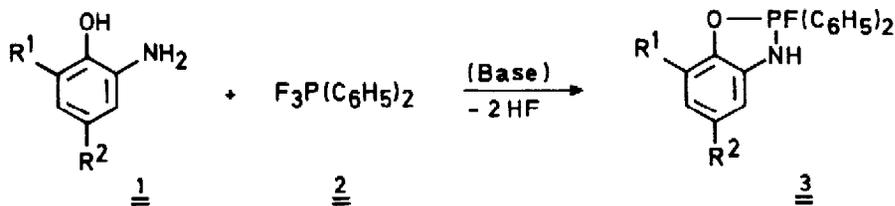
Auf der Morgenstelle 18

(Received in Germany 13 April 1976; received in UK for publication 6 May 1976)

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß N-(o-Hydroxy-phenyl)-triaryl-imino-phosphorane durch Kondensation von Dibromphosphoranen mit o-Aminophenolen darstellbar sind (1). Sie liegen in einem lösungsmittel- und temperaturabhängigen Tautomeren-Gleichgewicht zwischen der offenen Iminophosphoran-Struktur und dem Benzo-1.3.2-oxazaphospholin-System vor. Die Elektronendichte am Phosphor ist für die Lage des Gleichgewichts von wesentlicher Bedeutung: eine Verringerung läßt den Anteil des cyclischen Isomers anwachsen, während in Verbindungen mit elektronenreichem Phosphor die Iminophosphoran-Struktur begünstigt ist (2).

Infolgedessen ist bei Substitution eines P-Aryl-Restes durch ein Fluoratom eine stärkere Verlagerung zugunsten der Benzo-1.3.2-oxazaphospholin-Struktur zu erwarten. Die chemischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind Gegenstand unserer Untersuchungen.

Die Synthese der 2-Fluor-2.2-diphenyl-benzo-1.3.2-oxazaphospholine 3 gelingt durch direkte Umsetzung äquimolarer Mengen von o-Aminophenolen 1 mit Diphenyltrifluorphosphoran 2 in Anwesenheit eines Überschusses an Triäthylamin als Base. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur in wasserfreiem Benzol unter Stickstoff als Schutzgas. Da durch ^{31}P -NMR-Untersuchungen des Reaktionsgemisches nachgewiesen wurde, daß innerhalb weniger Minuten die Signale des Ausgangsphosphorans praktisch vollständig verschwunden sind, während dafür die Spektren der Oxazaphospholine 3 auftreten, verläuft diese Reaktion schnell und offenbar quantitativ. Es handelt sich bei den Verbindungen 3 a-f um weiße, kristalline Substanzen,



die in der Kälte und unter Wasserausschluß monatelang unverändert aufbewahrt werden können, während 3 g-j vorerst nur in Lösung nachgewiesen wurden. Die Charakterisierung von 3 a-f erfolgte durch Elementaranalyse und Infrarot-, ^1H -NMR- sowie Massenspektren. Die ^{31}P - und ^{19}F -PFT-NMR-Spektren liefern jeweils ein 1:1-Dublett.

Tabelle 1 Daten der ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Untersuchungen der 2-Fluor-2.2-diphenyl-benzo-1.3.2-oxazaphospholine 3 bei 298°K

Verbindung 3	Lösungs- mittel	^{31}P -NMR-Daten ⁺		^{19}F -NMR-Daten ⁺⁺	
		δ_{P}	$J_{\text{P-F}}$ (Hz)	δ_{F}	$J_{\text{F-P}}$ (Hz)
a) $\text{R}_1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{R}_2 = -\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Benzol- d_6	41,5	668,9	28,2	669,6
	Aceton- d_6	41,3	667,7	28,4	667,0
b) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = -\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Benzol- d_6	43,4	678,0	29,5	676,8
	Benzol- d_6	42,6	679,5	29,6	678,6
c) $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = -\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Benzol- d_6	40,8	656,0	26,9	663,3
	Aceton- d_6	41,0	662,0	27,1	663,3
d) $\text{R}_1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$	Benzol- d_6	40,5	664,8	26,3	660,6
	Benzol- d_6	41,0	663,4	26,2	664,2
e) $\text{R}_1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	Aceton- d_6	40,9	661,8	27,0	662,4
	Benzol/ Et_3N	43,4	670,7	28,1	669,6
f) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	Benzol/ Et_3N	42,3	670,7	28,4	671,4
	Benzol/ Et_3N	40,1	676,5	29,0	675,0
g) $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$	Benzol/ Et_3N	40,1	676,5	29,0	675,0
	Aceton/ Et_3N	32,6	716,2	38,8	714,8
h) $\text{R}_1 = \text{NO}_2$ $\text{R}_2 = \text{NO}_2$	Aceton/ Et_3N	32,6	716,2	38,8	714,8

⁺ ^{31}P -NMR: δ -Werte in ppm bezogen auf 1 m H_3PO_4 als externen Standard

⁺⁺ ^{19}F -NMR: δ -Werte in ppm bezogen auf CCl_3F als internen Standard. Positives Vorzeichen für die δ -Werte bedeutet, daß die Substanzen bei höherem Feld als der Standard absorbieren.

Der Abstand weist in beiden Fällen denselben Wert im Bereich von 656-716 Hz auf. Damit ist dieses Dublett nicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, sondern einer Spin-Spin-Kopplung zuzuordnen. Da die ^{31}P -NMR-Spektren protonen-rauschenkoppelt aufgenommen wurden, handelt es sich bei dieser Aufspaltung um eine ^{31}P - ^{19}F -Kopplung. Die ^{31}P -Spektren liefern mit δ_{P} -Werten (s. Tab. 1), die pentavalentem Phosphor zuzuordnen sind (2), den Hinweis auf das ausschließliche Vorliegen des cyclischen Partners im obengenannten Gleichgewicht. Bekräftigt wird diese Aussage durch zusätzliche temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Untersuchungen, bei denen in einem Bereich von -80 bis $+90^{\circ}\text{C}$ keine Signale, die tetrakoordiniertem Phosphor und damit der offenen Iminophosphoran-Struktur entsprechen, aufzufinden waren. Somit bestätigen die vorliegenden Ergebnisse den erwarteten Einfluß der Fluorsubstituenten auf die Lage des Gleichgewichtes. Der Kopplungsbeitrag deutet darauf hin, daß sich das F-Atom in der axialen Position eines trigonal-bipyramidal hybridisierten Phosphors befindet (3).

Auf einem prinzipiell anderen Weg, nämlich durch Umsetzung der entsprechenden trimethylsilylierten o-Phenylen-Verbindungen mit Fluorphosphoranen, lassen sich die analogen cyclischen Phosphor-Fluor-Verbindungen, 1.3.2-Benzodioxaphosphole (4), 1.3.2-Benzodithiaphosphole (5) und 1.3.2-Benzothiazaphosphole (5), herstellen. Alle diese fünfgliedrigen Phosphorheterocyclen zeigen ähnliche ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten, so daß es sich hierbei offenbar um strukturell gleichartige Verbindungen handeln muß.

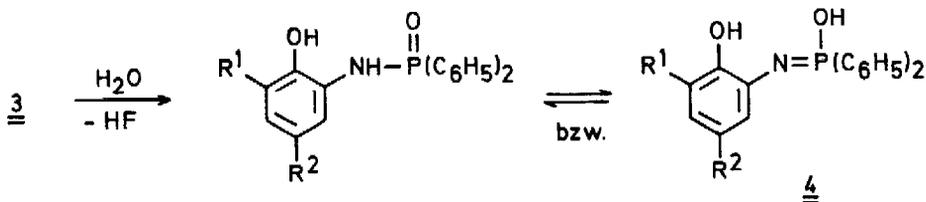
Ein Vergleich von 3 mit den in der Literatur beschriebenen Reaktionsprodukten aus Halogenphosphoranen und o-Aminophenolen (6)(7)(8) zeigt die relativ große Stabilität unserer Monofluorverbindungen. Werden Diaryl-chlordibromphosphorane (6), Dialkyltrichlorphosphorane (7), Alkyltetrachlorphosphorane (8) oder Phosphorpentachlorid mit o-Aminophenolen entsprechend unseren Reaktionsbedingungen, also in Anwesenheit von Triäthylamin als Base, umgesetzt, so erhält man lediglich die halogenfreien Benzo-1.3.2-oxazaphosphole (6)(7) bzw. deren Dimere (8)(9)(10), so daß die Reaktivität der P-Halogenbindung in diesen Fällen groß ist.

Demgegenüber können wir trotz mehrtägigem Erhitzen unseres Reaktionsansatzes auf 70 - 80°C in Anwesenheit der dreifachen zur Gesamtabspaltung des Halogenwasserstoffs notwendigen Menge Triäthylamin immer noch die P-F-substituierten Verbindungen 3 isolieren.

In Abwesenheit der Base entstehen dagegen auch bei Umsetzung von Chlorphosphoranen mehr oder weniger stabile Spezies der 2-Chlor-benzo-1.3.2-oxaza-phosph(V) olin-Stufe, die schon vor einiger Zeit NMR-spektroskopisch untersucht wurden (7)(8)(10). Diese Arbeiten berichten jedoch nicht über die unseren Verbindungen 3 weitgehend analogen 2-Chlor-2.2-diaryl-1.3.2-oxazaphospholine, deren Synthese wir aus Vergleichsgründen planen.

In Lösung zeigen die Verbindungen 3 in Abhängigkeit von den Substituenten R_1 und R_2 unterschiedliche Hydrolysestabilität. Die Spezies mit $R_2 = -C(C_6H_5)_3$ weisen in der angegebenen Reihenfolge 3 a-g die größte Beständigkeit auf. Sie sind nur durch längeres Kochen in wasserhaltigen Lösungsmitteln in die Hydrolyseprodukte 4 zu überführen, deren Struktur noch nicht endgültig gesichert ist. Bei abnehmender Substituentengröße erfolgt die Hydrolyse unter HF-Abspaltung jedoch schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit.

Über das Auftreten von 4 wurde auch an anderer Stelle berichtet (7).



Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeiten unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

Literatur

- (1) H.B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus 1974, 4, 165.
- (2) H.B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, Phosphorus 1975, 5, 207.
- (3) R. Schmutzler in "Halogen Chemistry", Edit. V. Gutmann, Vol. 2, Academic Press, London and New York, S. 31 ff. (1967).
- (4) G.O. Doak und R. Schmutzler, J.Chem.Soc. A, 1971, 1295.
- (5) M. Eisenhut, Dissertation Universität Braunschweig 1972.
- (6) H.B. Stegmann und G. Bauer, Synthesis 1973, 162.
- (7) M.I. Kabachnik, N.A. Tikhonina, B.A. Korolev, V.A. Gilyarov, Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 204, 1352 (1972).
- (8) A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus 1974, 5, 55.
- (9) M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov, N.A. Tikhonina, A.E. Kalinin, V.G. Adrianov, Yu. T. Struchkov und G.I. Timofeeva, Phosphorus 1975, 5, 65.
- (10) N.A. Tikhonina, G.I. Timofeeva, E.I. Matrosov, V.A. Gilyarov und M.I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 45 (107) (1975) 11, 2424.