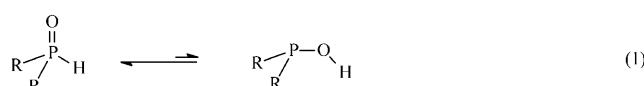


Tetrakis[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]diphosphoxan – das Anhydrid einer Phosphinigsäure**

Berthold Hoge* und Boris Kurscheid

Phosphinigsäuren, R_2POH , mit zwei organischen Resten R sind im allgemeinen nicht stabil gegenüber einer Tautomerisierung zu den entsprechenden Phosphanoxiden, $R_2P(O)H$ [Gl. (1)]. Burg und Griffiths zeigten 1960, dass die unge-



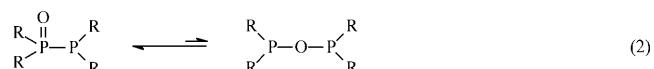
wöhnliche Form einer Phosphinigsäure durch stark elektronenziehende Trifluormethylgruppen stabilisiert werden kann.^[1]

Die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure, $(CF_3)_2POH$, existiert in der Gasphase als ein Gemisch aus zwei Rotationsisomeren. Bis heute ist sie die einzige bekannte Diorganophosphinigsäure, die gegenüber einer Tautomerisierung zum entsprechenden Phosphanoxid stabil ist.^[2]

Kürzlich gelang Cowley und Mitarbeitern die Stabilisierung eines formalen Phosphinigsäure-Derivats in Form eines β -Diketiminato-unterstützten Hydroxyporphoniumions.^[3]

Die ursprünglich^[4] als Bis(pentafluorphenyl)phosphinigsäure, $(C_6F_5)_2POH$, beschriebene Verbindung liegt sowohl im Festkörper als auch in $CHCl_3$ -, Toluol- oder CH_3CN -Lösung ausschließlich als Phosphanoxid vor.^[5] Das Phosphinigsäure-Tautomer kann nur in Lösungsmitteln mit hoher Donorzahl (z.B. DMF, THF) beobachtet werden.^[5] Stärker elektronenziehende Substituenten als die C_6F_5 -Gruppe, z.B. die *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppe,^[6] bewirken eine weitergehende Stabilisierung des Phosphinigsäure-Tautomers,^[5] während ein zunehmender Raumbedarf (z.B. bei der 2,4-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe, $2,4-(CF_3)_2C_6H_3$) die Phosphanoxid-Struktur begünstigt.^[7]

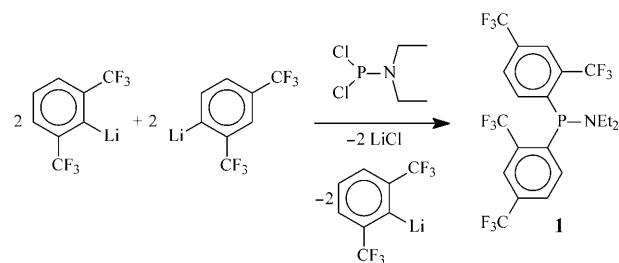
Die Anhydride von Phosphinigsäuren, $R_2P-O-PR_2$, weisen ein ähnliches Verhalten auf. Im Allgemeinen sind diese Verbindungen instabil gegenüber einer Isomerisierung zu den entsprechenden Diphosphanmonoxiden, $R_2P(O)-PR_2$ [Gl. (2)].



Wie von Phosphinigsäuren bekannt, kann auch das Anhydrid-Isomer durch elektronenziehende Substituenten wie die CF_3 -Gruppe stabilisiert werden.^[1] Obwohl sich Tetrakis(trifluormethyl)diphosphoxan, $(CF_3)_2P-O-P(CF_3)_2$, und $(CF_3)_2POH$ gegenüber einer Tautomerisierung zu den Phosphanoxid-Isomeren als stabil erweisen, handelt es sich doch um äußerst reaktive Verbindungen, die beispielsweise explosionsartig mit Luftsauerstoff reagieren.

Während sperrige Gruppen die Phosphinigsäure-Form destabilisieren, kann die Anhydrid-Form, wie Veits und Mitarbeiter 1976 zeigten,^[8] durch *t*Bu-Gruppen stabilisiert werden. Demnach sollte die elektronenziehende und sperrige 2,4-Bis(trifluormethyl)phenyl-Gruppe ideal geeignet sein, um die ungewöhnliche Form eines Diphosphoxan-Derivats – das Anhydrid einer Phosphinigsäure – zu stabilisieren.

Die Reaktion von 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol mit *n*-Butyllithium führt zu einem Gemisch aus 2,6-Bis(trifluormethyl)- und 2,4-Bis(trifluormethyl)phenyllithium (Schema 1). Die Umsetzung von PCl_3 mit einem Überschuss der



Schema 1. Synthese von Bis[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]diethylaminophosphan (**1**).

lithiierten Bis(trifluormethyl)phenyl-Derivate führt zu einem komplexen Produktgemisch aus unterschiedlich substituierten 2,6-Bis(trifluormethyl)- und 2,4-Bis(trifluormethyl)phosphanen.^[9] Eine selektive Synthese eines Bis[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]phosphan-Derivats gelingt nach Einführung eines größeren Substituenten am Phosphorzentrum, um den Angriff der 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Einheit zu unterdrücken. Daher untersuchten wir die Reaktion von Dichlor-diethylaminophosphan, Cl_2PNEt_2 , mit einer Mischung aus 2,6- und 2,4-Bis(trifluormethyl)phenyllithium, die selektiv zu dem Aminophosphanderivat **1** führt.^[10]

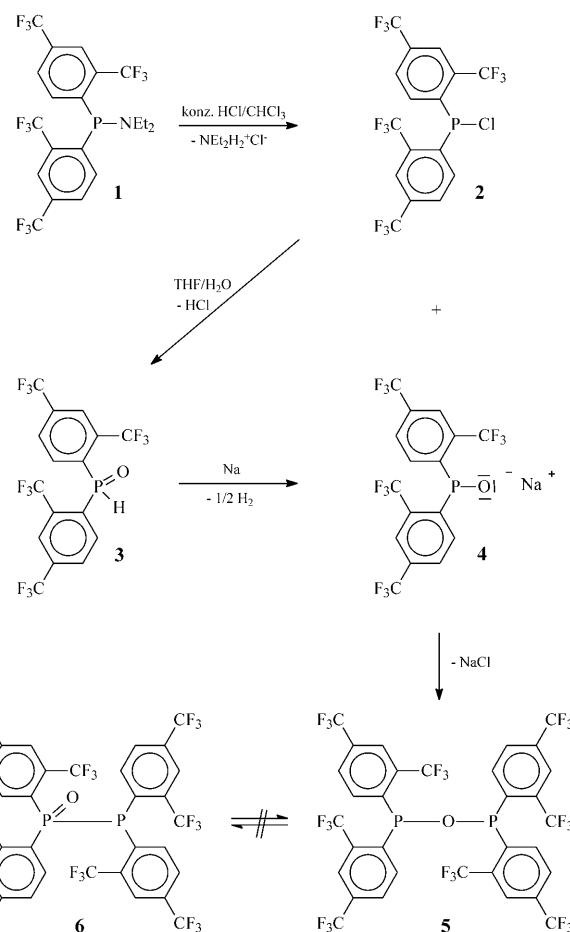
Durch Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure wird **1** selektiv in das entsprechende Chlorphosphan **2** überführt

[*] Dr. B. Hoge, B. Kurscheid

Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5196
E-Mail: b.hoge@uni-koeln.de
Homepage: <http://www.hoge.uni-koeln.de/>

[**] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. D. Naumann und Prof. Dr. G. Meyer für ihre großzügige Unterstützung. Der Firma Merck, Darmstadt, sei für die finanzielle Unterstützung gedankt. Wir danken Dr. W. Tyrra für hilfreiche Diskussionen.

(Schema 2), das in wasserhaltigem THF zum Phosphinoxid **3** hydrolysiert (83%). **3** reagiert mit einem Überschuss an Natrium glatt zum entsprechenden Phosphinitalsalz **4**.^[10]



Schema 2. Synthese von Tetrakis[2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl]diphosphoxan (**5**).

Die Reaktion des Phosphinitalsalzes **4** mit dem Chlorphosphoran **2** ergibt selektiv das Tetraorganodiphosphoxan-Derivat **5**. Das isomere Diphosphoxanmonoxid **6** wurde lediglich als Nebenprodukt erhalten und anhand der ³¹P-NMR-Resonanzen bei $\delta = 39.0$ ppm für das an das Sauerstoffatom gebundene Phosphoratom und $\delta = -32.5$ ppm für das trivale Phosphoratom identifiziert. Die Dublett-Aufspaltung liegt mit 247 Hz in dem für eine $^1J_{PP}$ -Kopplung erwarteten Bereich. In Abwesenheit von Säuren konnte bisher keine Umlagerung des Diphosphoxanmonoxids **6** in das Diphosphoxan **5** beobachtet werden.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **5** in CDCl₃ zeigt zwei Resonanzen, ein Singulett bei $\delta = -63.3$ ppm für die CF₃-Gruppe in *para*-Position und ein Multiplett bei $\delta = -57.1$ ppm für die CF₃-Gruppe in *ortho*-Position. Die Multiplett-Aufspaltung wird durch die Kopplung zu zwei magnetisch inequivalenten Phosphoratomen hervorgerufen. Sowohl das ¹⁹F- als auch das ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 1) weisen ein [AX₆]₂-Spinsystem höherer Ordnung ($A = ^{31}\text{P}$, $X = ^{19}\text{F}$) mit $^4J_{PF}$ - und $^6J_{PF}$ -Kopplungskonstanten von +60.8 bzw.

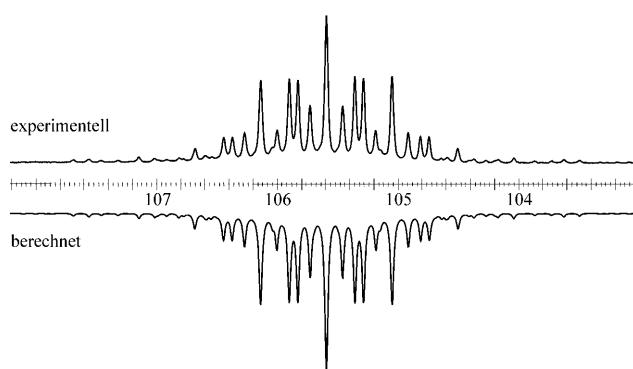


Abbildung 1. Experimentelles und berechnetes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **5**.

+5.4 Hz auf. Da die langreichweitige F,F-Kopplung der *ortho*-CF₃-Gruppen über die P–O–P-Einheit einen Wert nahe Null aufweist, konnten nur die relativen Vorzeichen der $^4J_{PF}$ - und $^6J_{PF}$ -Kopplung bestimmt werden. Nach einer Iteration der ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Resonanzen wurde ein Betrag von 172.3 Hz für die $^2J_{PP}$ -Kopplung ermittelt.

Wie zu erwarten ist das Diphosphoxan **5** hydrolyseempfindlich. NMR-spektroskopische Untersuchungen in CDCl₃ zeigten stets das Phosphinoxid **3** als das Produkt der Hydrolyse. Farblose Kristalle von Diphosphoxan **5** können jedoch ohne Anzeichen von Zersetzung kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Das Diphosphoxan **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome sind jeweils synperiplanar zu den gegenüberliegenden P–O-Bindungen ausgerichtet, woraus eine annähernd C₂-symmetrische Molekülstruktur resultiert (Abbildung 2). Das entsprechende trifluormethylierte Stickstoffderivat (CF₃)₂N–O–N(CF₃)₂ weist eine vergleichbare Struktur auf.^[11] Die P–O-Abstände im Diphosphoxan **5** liegen mit 165.6(3) und 166.1(3) pm im Bereich für P–O-Einfachbindungen.

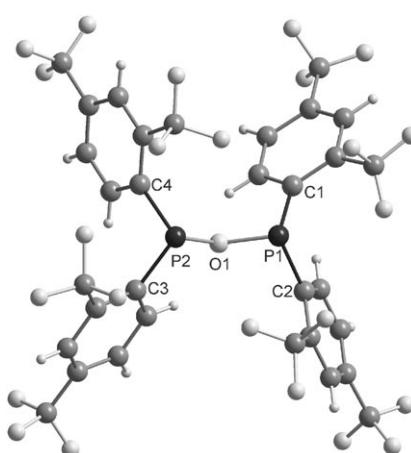


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-O1 165.6(3), P2-O1 166.1(3), P1-C1 185.3(4), P1-C2 186.7(4), P2-C3 184.8(4), P2-C4 187.1(4); P1-O1-P2 119.7(2), C1-P1-C2 100.0(2), C3-P2-C4 99.4(2).

Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure, $(CF_3)_2POH$, weist mit 166.1(4) pm eine ähnliche Bindungslänge auf.^[2]

Die sperrige, stark elektronenziehende 2,4-($CF_3)_2C_6H_3$ -Gruppe ist ideal, um die außergewöhnliche Form eines Diphosphoxans – das Anhydrid einer Phosphinigsäure – zu stabilisieren. Der größere Raumbedarf der 2,6-($CF_3)_2C_6H_3$ -Gruppe verhinderte bisher die selektive Synthese eines Diphosphoxanderivates mit einer 2,4- und einer 2,6-($CF_3)_2C_6H_3$ -Gruppe an jedem Phosphoratom.

Experimentelles

5: Bis[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]phosphanoxid (1.2 g, 2.6 mmol) wurde in DME (15 mL) gelöst und mit einem Überschuss an Natrium 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach dem Filtrieren unter Inertgas wurde eine Lösung von Chlorbis[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]phosphan (1.1 g, 2.1 mmol) in Diethylether (30 mL) zu der leicht orangefarbenen Lösung gegeben. Nach 3 Minuten Röhren bei Raumtemperatur wurden durch die Zugabe von Hexan (200 mL) die anorganischen Salze vollständig ausgefällt. Anschließende Filtration unter Inertgas und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben das Produkt **5** (1.7 g, 1.8 mmol; 86%). Einkristalle von **5** wurden durch Umkristallisation aus Diethylether bei -30°C erhalten. C,H-Analyse (%) berechnet für **5**: C 41.31, H 1.30; gefunden: C 41.14, H 1.35. MS (20 eV; $R = C_6H_3(CF_3)_2$): m/z (%): 930 (100) [M^+], 911 (10) [M^+-F], 861 (4) [M^+-CF_3], 670 (26) [PR_3^+], 473 (100) [M^+-PR_2]. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 7.4–8.0 ppm (m). ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 141.7 (m, C1), 133.8 (m, C2), 123.8 (s, br, C3), 133.1 (q, $^2J_{FC} = 33.9$ Hz, C4), 128.3 (q, $^3J_{FC} = 3.5$ Hz, C5), 132.4 (s, br, C6), 123.0 (q, $^1J_{FC} = 275.8$ Hz, C7), 122.8 ppm (q, $^1J_{FC} = 272.8$ Hz, C8). ^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$, 25°C, $CFCl_3$): δ = -63.3 (s, 12F), -57.1 ppm (m, X-Teil eines $[AX_6]_2$ -Spinsystems mit A = ^{31}P). ^{31}P -NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C, H_3PO_4): δ = 105.6 ppm (m, A-Teil eines $[AX_6]_2$ -Spinsystems mit X = ^{19}F).

Die Sammlung der Einkristallstrukturdaten erfolgte an einem STOE-IPDS-II-Diffraktometer mit $MoK\alpha$ -Strahlung (71.073 pm, Graphitmonochromator). Die Daten wurden für Lorenz- und Polarisationseffekte korrigiert. Eine numerische Absorptionskorrektur basierend auf der Optimierung der Kristallgestalt wurde für alle Daten durchgeführt (*X-Shape 2.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 2001). Die verwendeten Programme sind: Stoe X-Area (*X-Area 1.16*, Stoe & Cie GmbH Darmstadt, 2003), mit X-RED und X-Shape zur Datenreduktion und numerischen Absorptionskorrektur (*X-RED32 1.03, Stoe Data Reduction Program*, Stoe & Cie GmbH Darmstadt, 2002), und X-Step32 (*X-STEP32 1.06f*, Stoe & Cie GmbH Darmstadt, 2000), mit SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, 1998) und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*,

Universität Göttingen, 1997) zur Strukturlösung und -verfeinerung. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mithilfe eines Reitermodells verfeinert.

Die letzten Verfeinerungszyklen ergaben Atompositionen für alle Atome, anisotrope thermische Parameter für alle Nicht-Wasserstoffatome und isotrope thermische Parameter für alle Wasserstoffatome. **5** ($C_{32}H_{12}F_{24}OP_2$; 930.36 g mol⁻¹): $T = 298$ K; farblose transparente Plättchen; monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15); $a = 2468.7(1)$, $b = 934.5(6)$, $c = 3188.4(2)$ pm, $\beta = 94.897(5)$ °, $V = 7.328$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{berechnet}} = 1.686$ g cm⁻³, $\mu(MoK\alpha) = 0.269$ cm⁻¹, $F(000) = 3664$; 45929 Reflexe mit $3.12 < 2\theta < 54.2$ °, 8000 unabhängig bei Strukturlösung und -verfeinerung für 532 Parameter, R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$) = 0.078, wR_2 (alle Daten) = 0.228, $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + [0.1666(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2\}$. CCDC-678308 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 3. März 2008

Online veröffentlicht am 25. Juli 2008

Stichwörter: Anhydride · Diphosphoxane · Phosphinigsäure · Phosphinites · Phosphor

- [1] J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1507–1508; J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3442–3450.
- [2] B. Hoge, P. Garcia, H. Willner, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3567–3574.
- [3] Z. Lu, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2008**, 184–186.
- [4] D. D. Magnelli, G. Tesi, J. U. Lowe, W. E. McQuistion, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 457–461.
- [5] B. Hoge, W. Wiebe, S. Neufeind, S. Hettel, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2382–2387, zit. Lit.
- [6] B. Hoge, J. Bader, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 857–861; B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 831–851.
- [7] B. Hoge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] V. L. Foss, Yu. A. Veits, V. A. Solodenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, *46*, 46–47.
- [9] L. Heuer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 243–254.
- [10] B. Hoge, B. Kurscheid, S. Peuker, W. Tyrra, H. T. M. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1679–1685.
- [11] S. Reinemann, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1579–1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1518–1519.