

Einfluss elektronenziehender Substituenten auf die Chemie des Phosphors: Tautomerisierung von Bis(s-triazinyl)phosphanen**

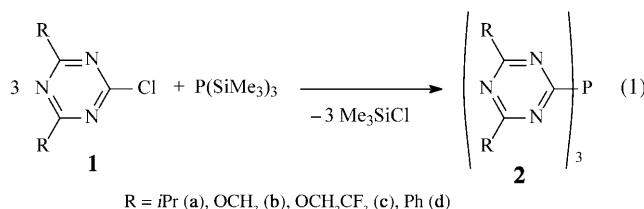
Berthold Hoge* und Waldemar Wiebe

Der Einfluss elektronenziehender Gruppen auf die Chemie des Phosphors ist von entscheidender Bedeutung für die Synthese von organischen elektronenleitenden Materialien^[1] und chiralen π -aciden Phosphanliganden^[2] sowie für die Stabilisierung phosphiniger Säuren^[3] und niedervalenter Phosphorverbindungen.^[4,5]

In 4,6-Position verschiedenartig substituierte 1,3,5-Triazin-2-yl-Gruppen (im Folgenden *s*-Triazinyl) sind stark elektronenziehende Substituenten. Ihre elektronenziehende Wirkung ist deutlich größer als die der Pentafluorphenyl-Gruppe, wie es durch den Vergleich der C-O- und C-N-Abstände der entsprechenden Phenolat- und Arylamid-Ionen ($\text{Ar}-\text{O}^-$ und $\text{Ar}-\text{NH}^-$) abgeleitet werden konnte.^[6] Obwohl monosubstituierte *s*-Triazinylphosphorverbindungen bereits seit mehr als 50 Jahren bekannt sind,^[7] existieren bis heute keine Beispiele für bis- oder gar trissubstituierte Derivate.

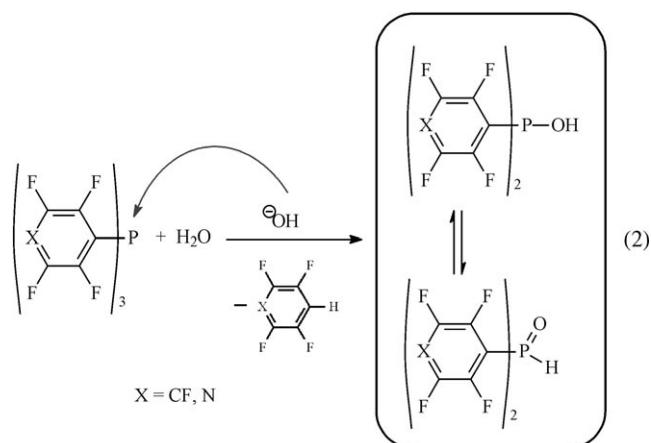
Die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit 2,4,6-Trichlor- oder 2,4,6-Trifluor-*s*-triazin führt zur Bildung von Mono-*s*-triazinylphosphanen ($\text{Me}_3\text{Si}_2\text{P}(\text{s-C}_3\text{N}_3\text{X}_2)$) mit $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$. Um einen Zugang zu den bis- und trissubstituierten Derivaten zu erhalten, untersuchten wir die Reaktion von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit in 4,6-Position disubstituierten 2-Chlor-*s*-triazinen [Gl. (1)]. Durch Rückflusserhitzen von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit einem Überschuss an 2-Chlor-*s*-triazinen in Diglyme-Lösung konnten erstmals Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate erhalten werden. Die leicht gelb bis orangefarbenen Feststoffe werden in Ausbeuten von bis zu 80% isoliert.^[8]

Alle Versuche, Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate durch Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit 2 Äquivalenten eines 2-Chlor-*s*-triazins **1a-d** zu erhalten, waren bislang erfolglos geblieben.

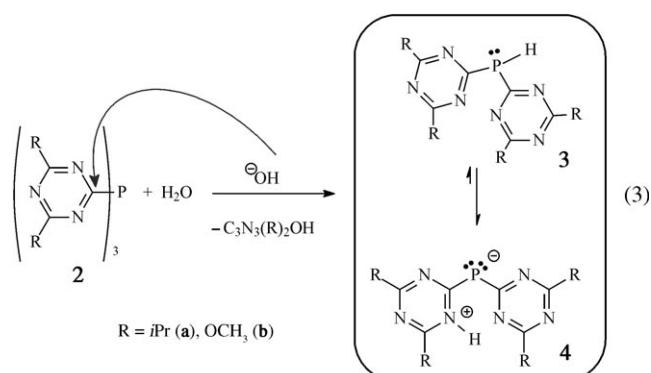


$\text{R} = \text{iPr (a)}, \text{OCH}_3 \text{ (b)}, \text{OCH}_2\text{CF}_3 \text{ (c)}, \text{Ph (d)}$

Um erstmals Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate zu synthetisieren, untersuchten wir die alkalische Hydrolyse der nach Gleichung (1) synthetisierten Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate **2a** und **2b**. Die Hydrolyse von Triarylphosphanen PR_3 mit elektronenziehenden Pentafluorphenyl- oder Tetrafluorpyridyl-Gruppen verläuft über einen nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions am zentralen Phosphoratom [Gl. (2)]. Die dabei gebildeten phosphinigen Säuren R_2POH existieren in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht mit den tautomeren Phosphanoxiden $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (mit $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ bzw. $p\text{-C}_5\text{NF}_4$).^[3]



Statt der erwarteten nucleophilen Substitution einer *s*-Triazinyl-Gruppe durch eine OH-Funktion verläuft die alkalische Hydrolyse von Tris(*s*-triazinyl)phosphanen **2** über einen nucleophilen Angriff eines Hydroxid-Ions am *ipso*-Kohlenstoffatom eines *s*-Triazinyl-Rings. Daraus resultiert die Bildung neuartiger Bis(*s*-triazinyl)phosphane **3** [Gl. (3)].



[*] Priv.-Doz. Dr. B. Hoge, Dr. W. Wiebe
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 danken Prof. D. Naumann und Prof. G. Meyer für ihre großzügige Förderung sowie der Firma Merck KGaA, Darmstadt, für die finanzielle Unterstützung. Dr. W. Tyrra, Dr. K. Glinka und J. Bader danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Diese sind jedoch nicht stabil gegen Tautomerisierung zu den zwitterionischen Isomeren **4**, in denen das Wasserstoffatom an ein Stickstoffatom einer *s*-Triazinyl-Gruppe gebunden ist.

NMR-spektroskopische Untersuchungen in gängigen organischen Lösungsmitteln weisen jeweils beide Isomere, **3a** und **4a**, nach. Dieses Gleichgewicht erinnert an die Keto-Enol-Tautomerie von Diacylphosphanen^[9] oder die Isomerisierung von Bis(benzothiazol-2-yl)phosphanen, die sowohl im Feststoff als auch in einer Ether-Lösung als N-H-Isomer existieren. Das P-H-Isomer von Bis(benzothiazol-2-yl)-Derivaten HP(bth)₂ kann zwar in THF-Lösung NMR-spektroskopisch detektiert werden, neigt aber zur Dismutierung zu P(bth)₃ und H₂P(bth).^[10] Demgegenüber erweisen sich die *s*-Triazin-Derivate **3a** und **4a** als stabil gegen eine Dismutierung.

Austausch-NMR-Spektroskopie ist eine sehr nützliche Methode, um das dynamische Gleichgewicht zwischen den Verbindungen **3** und **4** in Lösung zu untersuchen. Die Beobachtung von Kreuzsignalen zwischen den Resonanzen des Bis(*s*-triazinyl)phosphans **3a** und des zwitterionischen Tautomers **4a** im 2D-³¹P/³¹P-EXSY-NMR-Spektrum (Abbildung 1) beweist den dynamischen Austausch zwischen den

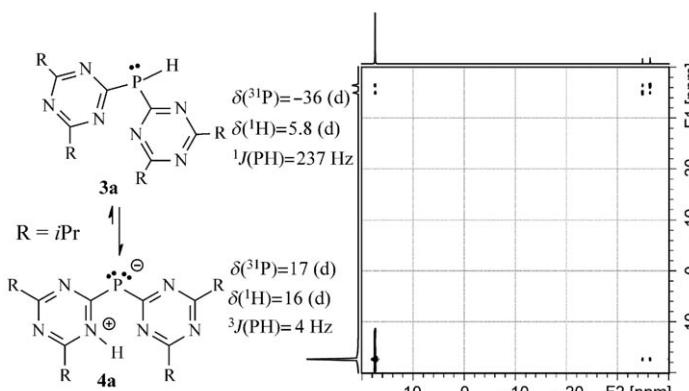


Abbildung 1. 2D-³¹P/³¹P-EXSY-NMR-Spektrum der Tautomere **3a** und **4a** (Raumtemperatur, [D₆]Toluol).

tautomeren Formen **3a** und **4a**. Das dynamische Verhalten wird außerdem durch 2D-¹H/¹H-EXSY-NMR-Spektren bestätigt.

Die beiden ³¹P-NMR-Resonanzen von **3a** und **4a** unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um mehr als 50 ppm und können durch die unterschiedlichen ¹J(PH)- und ³J(PH)-Kopplungen von 237 bzw. 4 Hz eindeutig zugeordnet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts kann durch eine Integration der 1D-³¹P-NMR-Resonanzen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Mit steigender Temperatur nimmt die relative Intensität (Konzentration) des Phosphan-Tautomers **3a** zu, was darauf hinweist, dass die zwitterionische Verbindung **4a** energetisch günstiger ist. Abbildung 2 zeigt eine Van't Hoff-Auftragung der Gleichgewichtskonzentrationen bei acht Temperaturen. Anhand der Regressionsgerade im Temperaturbereich von 233 bis 333 K wird die Differenz der Standard-Bildungsenthalpien (ΔH°) von **4a** und **3a** zu $-24 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$

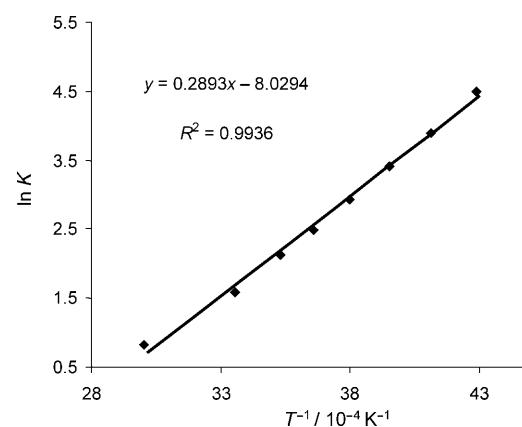


Abbildung 2. Van't Hoff-Auftragung des Tautomerengleichgewichts zwischen **3a** und **4a** in [D₆]Toluol-Lösung.

bestimmt. Das experimentell ermittelte Ergebnis wird prinzipiell durch quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau gestützt, die eine Stabilisierung der zwitterionischen Komponente um $\Delta H^\circ = -15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta E_{ZPC} = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorhersagen.^[11] Die Abweichung zwischen der experimentellen Enthalpedifferenz von $-24 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ in Toluol-Lösung und dem berechneten Wert von -15 kJ mol^{-1} für die isolierten Moleküle in der Gasphase ist nachvollziehbar, da die Gleichgewichtslage eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit aufweist. Wie in Tabelle 1 dargestellt, steigt die relative Konzentration der zwitterionischen Verbindung **4a** tendenziell mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels.

Die ¹H-NMR-Spektren der intensiv roten Lösungen der Isomere **3a** und **4a** weisen bei Raumtemperatur für jedes Isomer drei Resonanzen auf: jeweils zwei für die chemisch unterschiedlichen Protonen der Isopropyl-Gruppen und eins für das an das Phosphor- bzw. Stickstoffatom gebundene Proton. Eine Absenkung der Temperatur auf 233 K verringert – wie schon diskutiert –

Tabelle 1: Lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht der Tautomere **3a** und **4a** bei Raumtemperatur (R = iPr).

Lsgm. ^[a]	$\delta^{(31)\text{P}}$ 20–10; $^3\text{J}(\text{PH})$ 4–5 Hz	$\delta^{(31)\text{P}}$ –35; $^1\text{J}(\text{PH})$ 240 Hz
Pentan	42	58
Ether	25	75
Toluol	17	83
Chloroform	12	88
THF	8	92
DME	3	97
Aceton ^[b]	3	97
DMA	2	98

[a] THF = Tetrahydrofuran, DME = Dimethoxyethan, DMA = *N,N*-Dimethylacetamid. [b] Addukt-Bildung nicht berücksichtigt.

die relative Intensität (Konzentration) des Phosphan-Isoomers **3a**. Gleichzeitig weisen die Isopropyl-Resonanzen des zwittrionischen Isomers **4a** eine zunehmende Verbreiterung auf, gefolgt von einer Aufspaltung der Isopropyl-Resonanzen in zwei unterschiedliche Signalgruppen (**A** und **B** in Abbildung 3). Die Beobachtung zweier chemisch unterschiedlicher

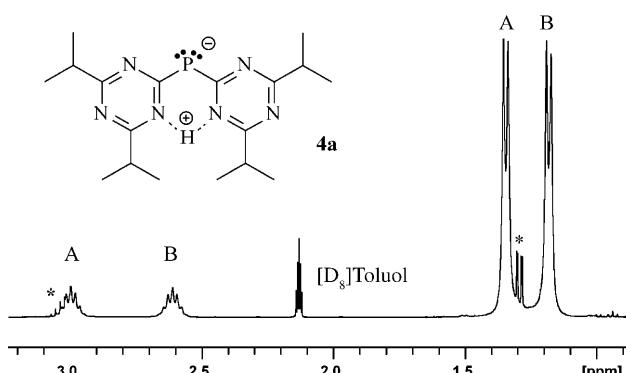


Abbildung 3. ^1H -NMR-Resonanzen der Isopropylgruppen von **4a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 233 K. Die Resonanzen von **3a** sind durch Sternchen gekennzeichnet.

Isopropyl-Gruppen kann durch eine coplanare Anordnung der beiden *s*-Triazinyl-Ringe erklärt werden, die durch eine Wasserstoffbrücke verknüpft sind (Abbildung 3). Daraus resultiert eine gehinderte Rotation der beiden *s*-Triazinyl-Ringe und somit eine chemische Differenzierung der beiden Isopropyl-Gruppen an jedem *s*-Triazinyl-Ring.

Die in Lösung postulierte coplanare Anordnung der *s*-Triazinyl-Gruppen lässt sich im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der intensiv roten Kristalle von **4a**^[8] und **4b**^[12] belegen (Abbildung 4). Analoge Bis(*s*-triazinyl)amin-Derivate, $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_2)$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ ^[13] und NH_2 ,^[14] zeigen aufgrund der fehlenden Wasserstoffbrückenbindung eine Torsion der beiden *s*-Triazinyl-Ringe.

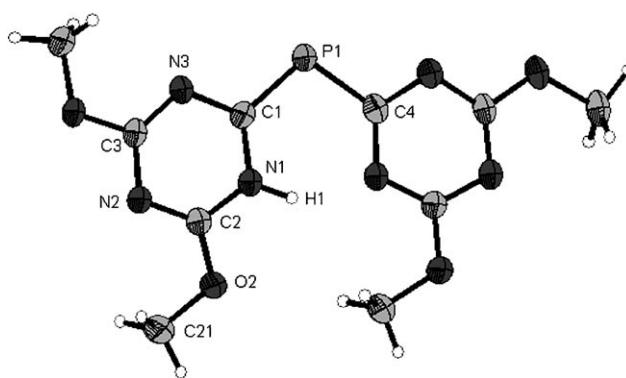
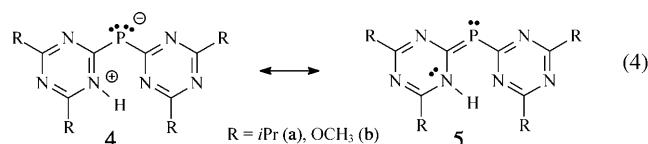


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4b/5b** (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-C1 174.5(3), P1-C4 179.4(3), N1-C2 134.6(4), N1-C1 137.9(3), N2-C2 130.3(3), N2-C3 136.0(3), N3-C3 131.3(3), N3-C1 136.9(3), C2-O2 132.0(3), O2-C21 145.3(4); C1-P1-C4 103.4(1), C2-N1-C1 120.4(2), C2-N2-C3 112.7(2), C3-N3-C1 116.5(2).

Das Methoxyderivat **4b** kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe *Pmn*b (Nr. 62), wobei alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome auf speziellen Lagen – der Spiegelebene des Moleküls – liegen. Die C-N-Abstände variieren in einem Bereich von 130 bis 138 pm. Die P-C-Abstände sind mit 174.5(3) und 179.4(3) pm ca. 10 bzw. 5 pm kleiner als im entsprechenden Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivat **2b** (184.9(2) pm).^[8] Die verkürzten P-C-Bindungen in **4b** können einem partiellen Doppelbindungscharakter zugeschrieben werden, wobei die signifikant unterschiedlichen P-C-Abstände in **4b** durch die Formulierung einer zusätzlichen mesomeren Grenzstruktur beschrieben werden können – der eines Phosphaalkens **5** [Gl. (4)]. Der P-C-Abstand von 174.5(3) pm liegt im Erwartungsbereich für C-Amino-Phosphaalkene.^[15]



Die beiden unterschiedlichen P-C-Abstände in **5b** zeigen mit 174.5(3) und 179.4(3) pm eine exzellente Übereinstimmung mit den auf B3PW91/6-311G(2d,p)-Niveau^[11] ermittelten Werten von 175.8 bzw. 181.6 pm.

Experimentelles

Synthese von **4a**: 3.8 g (7.3 mmol) Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan werden in 40 mL THF gelöst und mit 20 mL einer 1M Natriumhydroxid-Lösung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 40 mL konzentrierter NaCl-Lösung wird die organische Phase abgetrennt, und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Pentan extrahiert und im Vakuum aufkonzentriert. Durch Kühlen der intensiv roten Pentan-Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 424$ nm) auf -28°C kristallisieren 2.1 g (78%) **4a** in Form intensiv roter Kristalle (Schmp.: 110°C). Elementaranalyse (%) ber. für **4a**: C 59.98, N 23.32 H 8.11; gef.: C 60.10, N 23.31, H 8.51. MS (20 eV): m/z (%) 524 (4) [$\text{P}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{iPr})_2)_3^+$], 360 (100) [M^+], 345 (15) [$M^+ - \text{CH}_3$], 222 (26) [$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{iPr})_2]\text{PHCN}^+$], 166 (7) [$[\text{HC}_3\text{N}_3(\text{iPr})_2]\text{H}^+$].

NMR-Daten von **5a**: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 16.0$ (d, $^3J(\text{HP}) = 4$ Hz, 1H), 2.8 (sept, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 4H), 1.2 ppm (d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 24H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 194.5$ (d, $^1J(\text{PC}) = 33.9$ Hz), 179.7 (br.s), 36.6 (s, CH) 20.2 ppm (s, CH_3); ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, H_3PO_4): $\delta = 17.4$ ppm (d, $^3J(\text{HP}) = 4$ Hz).

NMR-Daten von **3a**: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 5.8$ (d, $^1J(\text{HP}) = 237$ Hz, 1H), 3.0 (sept, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 4H), 1.28/1.27 ppm (d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, diastereotope CH_3 -Gruppen, 12/12 H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 181.9$ (d, $^1J(\text{PC}) = 13$ Hz), 181.8 (d, $^3J(\text{PC}) = 5$ Hz), 37.1 (s, CH) 20.6/20.5 ppm (s, diastereotope CH_3 -Gruppen); ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, H_3PO_4): $\delta = -35.6$ ppm (d, $^1J(\text{HP}) = 237$ Hz).

CCDC 692201 (**5b**) 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 19. Juni 2008
Online veröffentlicht am 16. September 2008

Stichwörter: Phosphaalkene · Phosphor · Triazine · Zwitterionen

- [1] B. Hoge, S. Hettel, N. Rehmann, K. Meerholz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [2] Zum Beispiel: B. Hoge, P. Panne, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9025–9035.
- [3] B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2382–2387.
- [4] M. Yam, C.-W. Tsang, D. P. Gates, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3719–3723.
- [5] Zum Beispiel: K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guilhouzo, V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, V. Lavallo, V. D. Romanenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2289–2300.
- [6] B. Hoge, J. Bader, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 857–861.
- [7] D. C. Morrison, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 444.
- [8] B. Hoge, W. Wiebe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 77–90; G. Becker, M. Rössler, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 73–88; G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 7–23; G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 33–42; G. Becker, M. Niemeyer, O. Mundt, W. Schwarz, M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstrac, J. Feijenc, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2605–2621.
- [10] T. Stey, M. Pfeiffer, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3636–3642.
- [11] Gaussian03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [12] Die Sammlung der Einkristallstrukturdaten erfolgte an einem Diffraktometer STOE IPDS II unter Verwendung von Mo_{Kα}-Strahlung (71.073 pm, Graphit-Monochromator). Die Daten wurden um 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 2001 STOE & Cie GmbH Darmstadt). Die verwendeten Programme sind: X-Area 1.16, Stoe & Cie GmbH Darmstadt, 2003 (beinhaltet X-RED32 1.03 und X-Shape zur Datenreduktion und numerischen Absorptionskorrektur) und X-STEP32 1.06f (beinhaltet 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).
- [13] Die letzten Verfeinerungszyklen beinhalteten Atompositionen für alle Atome, anisotrope thermische Parameter für alle Nichtwasserstoffatome und isotrope thermische Parameter für alle Wasserstoffatome. Intensitätsdaten für **5b**, C₁₀H₁₃N₆O₄P (313.23 g mol⁻¹), gesammelt bei 170(2) K, rote Polyeder, orthorhombische Raumgruppe Pmnb (Nr. 62); *a* = 663.5(1), *b* = 839.9(1), *c* = 2420.3(4) pm, *V* = 1.3487(3) nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.538 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.232 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 648$; 20608 Reflexe mit $3.4 < 2\theta < 54.7^\circ$, 1651 unabhängig bei Strukturlösung und -verfeinerung für 158 Parameter, $R_1(I \geq 2\sigma(I)) = 0.049$, wR_2 (alle Daten) = 0.136, $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + [0.0946(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2\}$.
- [14] S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2373–2376.
- [15] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4956–4968.
- [16] Ein Überblick über C-Amino-Phosphaalkene: L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441.