

Notizen

Dimerisierung von Diphenyl(trifluoracetyl)phosphinoxid

*Ekkehard Lindner** und *Hans Lesiecki*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

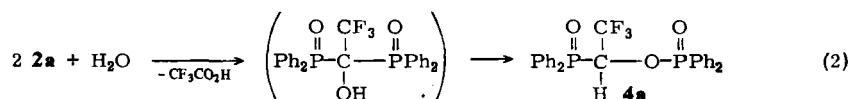
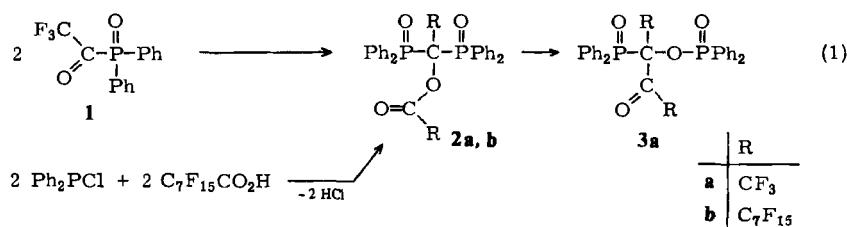
Eingegangen am 20. Juni 1978

Dimerization of Diphenyl(trifluoroacetyl)phosphane Oxide

At -25°C the phosphane oxide $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**1**) dimerizes to the trifluoroacetate $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PPh}_2]_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**2a**), which is sensitive to hydrolysis and, at 40°C is transformed irreversibly into the phosphinate $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PPh}_2][\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3a**). In contrast to **2a**, the thermally more stable homologous octanate $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}[(\text{O})\text{PPh}_2]_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**2b**) is obtained from Ph_2PCl and $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$.

Vor einiger Zeit konnten wir die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyl(diphenyl)-phosphanoxide $\text{RC}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) erstmals zugänglich machen¹⁻⁴⁾. Ihre Reaktivität ist so ausgeprägt, daß sie, falls kein geeigneter Partner vorhanden ist, dimerisieren²⁾.

Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß das Phosphinat **3a**²⁾ das Ergebnis einer sich der Dimerisierung von $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**1**) anschließenden Isomerisierung ist:



Kühlt man nämlich eine Etherlösung von **1** mehrere Tage auf -25°C , so erhält man zunächst das farblose Trifluoracetat **2a**, welches im IR-Spektrum eine $>\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1763 cm^{-1} aufweist. In der Schmelze ($>97^{\circ}\text{C}$) oder in Lösung (THF, Chloroform) tritt schon nach wenigen Minuten eine irreversible Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Phosphinat **3a** ein [Gl. (1)], welches oberhalb von 190°C quantitativ Diphenylphosphinsäureanhydrid abspaltet.

Im $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** beobachtet man zunächst ein Singulett, das auf die beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratome hinweist; dieses Signal verschwindet zugunsten zweier Doublets²⁾, entsprechend den unterschiedlichen P-Atomen in **3a**. Im Gegensatz zum Phosphinat **3a** wird das Trifluoracetat **2a** mit stöchiometrischen Mengen Wasser zum phosphorylierten Alkohol $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PPH}_2]_2\text{OH}$ ^{1,5)} hydrolysiert, der sich unter den hier gegebenen Bedingungen allerdings sofort zum Phosphinat $\text{CF}_3\text{C}[(\text{O})\text{PPH}_2][\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{H}$ (**4a**)^{1,5,6)} isomerisiert [Gl. (2)].

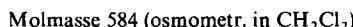
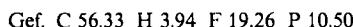
Die Umlagerung $\text{2a} \rightarrow \text{3a}$ stellt eine Analogie zur bereits bekannten Alkohol → Phosphinat-Umwandlung^{1,5,7–10)} dar. Die zu **2a** homologe, farblose, äußerst hygrokopische Verbindung **2b**, welche man aus Ph_2PCl und Perfluoroctansäure erhält [Gl. (1)], zeigt diese Isomerisierungstendenz nicht. Bei der Umsetzung von **2b** mit Wasser erhält man außer Diphenylphosphinsäure keine einheitlichen Hydrolyseprodukte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von Triphenylphosphan zu Dank verpflichtet.

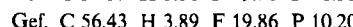
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH_4 , Molekularsieb) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. Zur Hydrophobierung der Oberfläche wurden alle Reaktionsgefäße mit Chlortrimethylsilan behandelt. — Massenspektren: MS 9 AEI Scientific Apparatus. — Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. — Mikroelementaranalyse: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. — IR-Spektren: Beckman IR 12. — ^{31}P -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell HFX-90 (Meßfrequenz 36.43 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure).

1. *Dimerisierung von 1 zu 1,1-Bis(diphenylphosphinyl)-2,2-trifluorethyl-trifluoracetat (2a):* 4.77 g (16 mmol) **1** werden in 250 ml Ether 36 h bei -25°C gerührt. Ausgefallenes **2a** wird abfiltriert (D 3) und mit kaltem (-25°C) n-Hexan gewaschen. Ausb. 4.2 g (88%). Schmelzbereich: 97–106 °C. — IR (fest/KBr): 1763 m-st ($>\text{C=O}$); 1187 sst, 1156 sst, 1135 cm^{-1} sst [$\nu(\text{P=O}) + \nu(\text{CF}_3)$]. — $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 36.3$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 201$ (100%, $(\text{O})\text{PPH}_2^+$); 185 (57%, PPH_2^+); 113 (53%, $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3^+$); 77 (68%, Ph^+); 69 (72%, CF_3^+).



2. *Isomerisierung von 2a zum 3-Diphenylphosphinyl-1,1,4,4,4-hexafluor-3-hydroxy-2-butanon-diphenylphosphinat (3a):* 2.39 g (4 mmol) **2a** in 50 ml THF werden 10 min bei 40°C gerührt und mit 200 ml n-Hexan versetzt. Ausgefallenes **3a** wird abfiltriert (D 3) und umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (92%). Schmp. 129 °C (aus CCl_4) [Lit.²⁾ 129 °C]. — $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 39.6$ (d, $J = 16.5$ Hz; PCOP); 31.9 (d, $J = 16.5$ Hz; POCP) [Lit.²⁾ 39.4 (16.5); 31.6 (16.5)].



3. *Hydrolyse von 2a zum 1-Diphenylphosphinyl-2,2-trifluorethyl-diphenylphosphinat (4a):* 1.0 g (1.7 mmol) **2a** werden mit einer Mischung aus 100 ml CHCl_3 und 31 mg (1.7 mmol) Wasser versetzt und 30 min bei 20°C gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 20 ml werden 200 ml n-Hexan hinzugefügt. Das bei -18°C anfallende Phosphinat wird abfiltriert (D 3) und umkristallisiert. Ausb. 360 mg (72%). Schmp. 168–169 °C (aus CCl_4) [Lit.⁶⁾ 169–170 °C]. — $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ -NMR

(CHCl₃): δ = 38.4 (d, J = 11.5 Hz; POCP); 25.1 (dq, J = 11.5 Hz; PCOP; J = 3 Hz; PCCF₃) [Lit.²⁾ 38.2 (11.5); 24.8 (11.5, 3)].

4. 1,1-Bis(diphenylphosphinyl)perfluorooctyl-perfluorooctanat (2b): Ein Gemisch aus 1.8 g (8 mmol) Ph₂PCl und 3.3 g (8 mmol) C₇F₁₅CO₂H wird in 200 ml Ether 12 h bei -35°C gerührt. Ausgefallenes **2b** wird abfiltriert (D 3) und mit n-Hexan gewaschen. Ausb. 2.7 g (55%). Zers.-P. 133°C. — IR (fest/KBr): 1808 m-st (>C=O); 1152 st-sst, 1135 cm⁻¹ st [v(P=O) + v(CF)]. — ³¹P-{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 28.7 (s). — MS (70 eV): m/e = 1196 (8%, M⁺); 827 (31%, M - C₇F₁₅); 369 (54%, C₇F₁₅⁺); 201 (100%, (O)PPh₂⁺).

C₄₀H₂₀F₃₀O₄P₂ (1196.5) Ber. C 40.15 H 1.69 F 47.64 P 5.18
Gef. C 40.32 H 1.64 F 48.07 P 5.10

Literatur

- ¹⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 267 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- ²⁾ G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979), vorstehend.
- ³⁾ H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, (1979), im Druck.
- ⁴⁾ E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- ⁵⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, Angew. Chem. **88**, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 41 (1976).
- ⁶⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. **103**, 1364 (1970).
- ⁷⁾ S. J. Fitch und K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1876 (1962).
- ⁸⁾ A. F. Janzen und T. G. Smyrl, Can. J. Chem. **50**, 1205 (1972).
- ⁹⁾ A. F. Janzen und O. Ch. Vaidya, Can. J. Chem. **51**, 1136 (1973).
- ¹⁰⁾ E. Evangelidou-Tsolis und F. Ramirez, Phosphorus Sulfur **4**, 121 (1974).

[235/78]