

Received May 3, 1984; accepted November 14, 1984

BIS (FLUOROBENZOYLOXY) METHYLPHOSPHANSULFIDE

HEINZ-WERNER HENNIG* UND PETER SARTORI

Fachgebiet Anorganische Chemie, Fachbereich 6,
Universität -Gesamthochschule- Duisburg,
Bismarckstr. 81, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(fluorbenzyloxy)methylphosphansulfide $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-2\text{-F}$ (1), $\text{C}_6\text{H}_4-3\text{-F}$ (2), $\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-F}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-F}_2$ (4), C_6F_5 (5) wurden aus $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und überschüssigen Silbercarboxylaten $\text{AgOC}(\text{O})\text{R}$ dargestellt und charakterisiert. Thermische und hydrolytische Stabilität sind im Vergleich zu Bis(fluorbenzyloxy)methylphosphanoxyden erhöht.

SUMMARY

Bis(fluorbenzyloxy)methyl phosphane sulfides $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-2\text{-F}$ (1), $\text{C}_6\text{H}_4-3\text{-F}$ (2), $\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-F}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-F}_2$ (4), and C_6F_5 (5)] were prepared by treating silver salts of carboxylic acids $\text{AgOC}(\text{O})\text{R}$ with $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ and characterised by IR- and NMR-spectroscopy. Compared to bis(fluorbenzyloxy)methylphosphane oxides, there is less tendency towards formation of symmetrical anhydrides and greater stability to hydrolysis.

* Teil der Dissertation von H.-W. Hennig

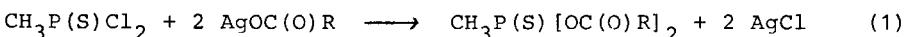
EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Arbeiten über gemischte Anhydride von (Thio-, Seleno-)Phosphonsäuren mit Carbonsäuren [1] konnten wir kürzlich Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphanoxide [2] isolieren und charakterisieren. Bereits früher [1c,d,e, 3] zeigten wir, daß mit Einführung am Phosphor doppelt gebundenen Schwefels in der Regel Stabilisierung der thermisch gegenüber einem Zerfall in symmetrische Anhydride labilen gemischten Anhydride erfolgt.

Gemischte Anhydride von Phosphor(V)säuren mit Carbonsäuren, die mehr als eine Carboxyfunktion besitzen, sind im allgemeinen extrem hydrolyseempfindlich [1a-d, 2, 4-7]. Carboxyphosphansulfide erweisen sich deutlich hydrolysestabiler [1e] als isologe Carboxyphosphanoxide. In Fortsetzung dieser Arbeiten wurden Derivate teil- und perfluorierter Carbonsäuren untersucht.

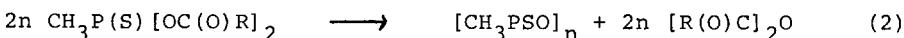
EXPERIMENTELLE ERGEBNISSESynthese, chemisches und thermisches Verhalten von 1-5

Durch Umsetzung von Methan thiophosphonsäuredichlorid mit überschüssigen Silbercarboxylaten werden die Titelverbindungen 1-5 erhalten (1).



R = C₆H₄-2-F (1), C₆H₄-3-F (2), C₆H₄-4-F (3), C₆H₃-2,6-F₂ (4), C₆F₅ (5)

1-5 zerfallen bei Raumtemperatur langsam im Sinne einer Symmetrisierung (2).



1-5

Methan thiophosphonsäuredichlorid reagiert schneller als Methan phosphonsäuredichlorid. Wird eine jeweils empirisch ermittelte Reaktionstemperatur überschritten, so gelingt die Isolierung der reinen kristallinen gemischten Anhydride (Pulveraufnahmen s. exp. Teil) durch Fällung aus dem Reaktions-

TABELLE 1
IR-Spektren von 1-5 Substanz

		Banden (cm ⁻¹)	Zuordnung bzw. Gruppierung
CH ₃ P(S) [OC(O)C ₆ H ₄ -2-F] ₂ (nV)	(1)	1751 ^b 1611, 1581 1301, 910 1160, 1120, 1105, 1011 779, 652	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P-O-C ^a P=S
CH ₃ P(S) [OC(O)C ₆ H ₄ -3-F] ₂ (nV)	(2)	1731 ^c 1586 1302, 902 1181, 1146, 1038, 1002 625	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P-O-C ^a P=S
CH ₃ P(S) [OC(O)C ₆ H ₄ -4-F] ₂ (nV)	(3)	1742 ^b 1600 1299, 902 1150, 1042, 1020, 1003 798, 636	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P-O-C ^a
CH ₃ P(S) [OC(O)C ₆ H ₃ -2,6-F ₂] ₂ (nV)	(4)	1753 ^b 1621, 1582 1301, 900 1065, 1008 (801) 778, 628 798, 636	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P-O-C ^a P=S
CH ₃ P(S) [OC(O)C ₆ F ₅] ₂ (nV)	(5)	1758 ^b 1641 (1321) 1300, (921) 901 1175, 1071, 1002	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P-O-C ^a

nV = neue Verbindung

^a Die Zuordnung in der Literatur ist nicht eindeutig [8]

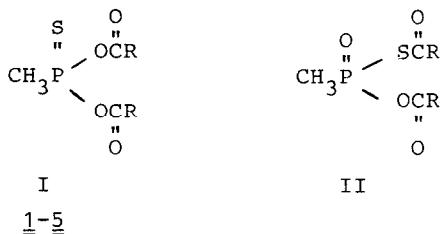
^b In Dichlormethan. ^c In Voltalef 3S(-CF₂-CFCl)_n.

Gerät: Perkin-Elmer 397, Wellenzahlen $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, ohne Lösungsmittel und Verreibungsmittelbanden.

medium aufgrund des vermehrten Anfalls von Symmetrisierungsprodukten nicht mehr. In kristalliner Form sind $\underline{1-5}$ bei -20°C monatelang haltbar. Hydrolyseempfindlichkeit und Zersetzungskinetik von Lösungen in Dichlormethan oder Chloroform sind deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Sauerstoff-Isologen. Die Isolierung der analysenreinen perfluorierten Verbindung $\underline{5}$ gelingt daher ebenfalls in einfacher Weise.

IR-Spektroskopie

C/H-Valenz- und Deformationsschwingungen erscheinen im Erwartungsbereich [8a]. Hinweise auf Umlagerungen vom Typ der bekannten Phosphoro- und Phosphono-Thionat-Thiolat-Umlagerungen [9] ergeben sich nicht. Die Lage der C=O-Absorptionen ist von der der Sauerstoff-Isologen nicht stark abweichend. Zudem wird im Einklang mit der Phosphonothionat-Struktur I stets nur eine Carbonyl-Absorption beobachtet, während zu einer Thiolat-Struktur II zwei Carbonyl-Absorptionen gehören.



Charakteristische Absorptionen und Zuordnungsvorschläge sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der P=S-Absorptionen ist unsicher, da Störungen durch P-C-Absorptionen auftreten können [8d].

^1H -, ^{31}P { ^1H }- und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen

1-5 zeigen im ^{31}P { ^1H } -NMR-Spektrum im Vergleich zu den isologen Sauerstoff-Verbindungen [2] die für Phosphansulfide typische [9a, 10] Tieffeldverschiebung. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren sind erwartungsgemäß denen der Isologen [2] sehr ähnlich.

Die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

TABELLE 2

NMR-spektroskopische Daten von 1-5

Subst.	^1H -NMR a δ in ppm, J in Hz	Integration ber. gef.	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - b NMR	^{19}F - c NMR
1	2,5 d $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15,2 6,9-8,2 m	3 3,0 8 8,0	85,6 s	-108,8 m
2	2,5 d $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15,2 7,0-8,0 m	3 2,7 8 8,0	86,6 s	-112,3 m
3	2,45 d $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15,6 6,9-7,45 m 7,9-8,35 m	3 2,9 8 8,0	86,0 s	-103,0 m
4	2,45 d $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15,3 6,75-7,85 m	3 2,9 6 6,0	84,2 s	-107,9 m
5	2,4 d $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 14,3		84,1 s	-160,3 m -144,9 m -136,3 m

Verschiebungen zu tieferem Feld werden einheitlich mit positivem Vorzeichen versehen.

a Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; Standard: TMS intern; Gerät: Jeol JNM-PM X 60 SI.

b Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: 85 %ige H_3PO_4 extern; Gerät: Bruker WP 80 SY WG; Meßtemperatur: 304 - 308 K.

c Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; Standard: CFCl_3 intern; Gerät: Perkin-Elmer R 12 B.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in scharf getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Metallcarboxylate wurden azeotrop entwässert. Lösungsmittel wurden bei Temperaturen kleiner 273 K im Vakuum entfernt, Umsetzung und Aufarbeitung unter weitestmöglichen Lichtausschluß.

Schmelzpunkt-Meßgerät: Büchi 510. Röhrchen abgeschlossen, unkorrigierte Angaben.

C/H-Elementaranalysen führte die Firma Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr, durch.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Bei Reaktionstemperatur (s. Tabelle 3) wird innerhalb von 15-30 Minuten die in Tabelle 3 angegebene Menge Methanthiophosphonsäuredichlorid, gelöst in etwa 20 ml Diethylether, zu einer Suspension des Silbercarboxylates (Überschuß 10-30 %) in etwa 40 ml des gleichen Lösungsmittels zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird während der angegebenen Zeit magnetisch gerührt. Die Suspension wird anschließend mit einer Vakuumfritte aufgetrennt und die durchgelaufene Lösung auf weniger als 10 ml eingeengt. Nach Zusatz von etwa 40 ml Petrolether wird bei -20°C etwa 30 Minuten kaltgestellt, dann gegebenenfalls bei gleicher Temperatur im Vakuum eingeengt, dann ausgefallenes Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphansulfid kalt abgefiltert und im Vakuum getrocknet.

Röntgenographische Pulver-Aufnahmen

Debye-Scherrer-Kamera, Belichtungszeit 60 Minuten, Cu-Kα-Strahlung, abgeschmolzene Probenröhren. Nachfolgend werden die d-Werte in pm aufgeführt, visuell abgeschätzte Intensitäten in Klammern.

1 936 (60); 753 (65); 613 (5); 514 (75); 485 (80); 428 (5);
347 (95); 330 (100); 302 (5); 271 (2).

2 999 (80); 703 (70); 480 (100); 440 (90); 405 (10); 351 (30);
314 (40); 279 (10); 215 (2).

3 744 (30); 686 (30); 545 (20); 476 (70); 366 (100); 333 (15);
298 (5).

4 720 (60); 649 (10); 601 (5); 547 (100); 344 (75); 323 (70).

5 1236 (20); 773 (25); 546 (50); 481 (100); 407 (60); 375 (40);
336 (65); 298 (30); 271 (30); 240 (5).

TABLE 3
Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphansulfide - Darstellung und Eigenschaften

Verbindung	Mol-menge	Gesamt-reaktionszeit h	Reaktions-temperatur °C	Ausbeute %	Fp °C	ber. gef.	C H H	P P
1	2,5	1,7	5	30-60	93-95	50,57 50,73	3,11 3,27	8,69 8,46
2	2,5	2,5	5	50-70	75-77	50,57 50,69	3,11 3,19	8,69 8,68
3	2,5	2,5	5	60-80	107- 108	50,57 50,61	3,11 3,08	8,69 8,62
4	1,25	2,0	5	40-70	108- 109	45,93 45,95	2,31 2,40	7,90 7,82
5	2,5	4,5	-50 bis -60	50-70	83-86	36,02 36,53	0,60 0,72	6,19 6,11

DANKSAGUNG

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1a H.W. Hennig und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* 107 (1983) 257.
- b H.W. Hennig und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* 107 (1983) 291.
- c H.W. Hennig und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* 107 (1983) 363.
- d H.W. Hennig und P. Sartori, *Z. Naturforsch.* 39 b (1984) 31.
- e H.W. Hennig und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 2 H.W. Hennig und P. Sartori, *J. Fluorine Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 3 H.W. Hennig, P. Sartori und U. Steinbrecht, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 4 H.W. Hennig und P. Sartori, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 5 F. Lynen, *Chem. Ber.* 73 (1940), 367.
- 6a DAS 1084 265 (1958), N.V. Philips Gloeilampenfabriken, Erf. C.J. Schoot, K.H. Klaassens und J.J. Ponjée; CA 56 (1962) 3418g.
- b C.J. Schoot, J.J. Ponjée und K.H. Klaassens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 1084.
- 7 A. Ungureanu und C. Liteanu, *Rev. Roum. Chim.* 20 (1975) 721.
- 8a H. Volkmann, 'Handbuch der IR-Spektroskopie', Verlag Chemie, Weinheim, 1972, 329 ff.
- b D.E.C. Corbridge, 'The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds', in 'Topics of Phosphorus Chemistry' Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, Sydney, Toronto, 1969, S. 235 ff.
- c M. Halmann, 'Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds', John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1972, 189.
- d L.C. Thomas, 'Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds', Heyden & Son Ltd., London, New York, Rheine, 1974, 51 ff.

- 9a H. Teichmann und G. Hilgetag, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1077.
- b K.H. Worms und M. Schmidt-Dunker, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (eds.), 'Organic Phosphorus Compounds', John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, Vol VII, 1976, S. 39.
- c D.E. Ailman und R.J. Magee, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (eds.), 'Organic Phosphorus Compounds', John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, Vol. VII, 1976, S. 503, S. 553-555.
- d W.J. Stec, B. Uznanski und J. Michalski, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1291.
- e Y. Yamada, K. Mukai, H. Yoshioka, Y. Tamari und Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 1979 5015.
- f H. Teichmann und G. Schramm, *American Chem. Soc. Symp. Ser.* 171 (1981) 235.
- g Y. Tamari, Z. Yoshida, Y. Yamada, K. Mukai und H. Yoshioka, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1293.
- 10 F. Eckstein, *Angew. Chem.* 95 (1983) 431.