

Received May 24, 1984; accepted November 14, 1984

DIPHENYL(PENTAFLUORBENZOYLOXY)PHOSPHANOXID UND -SULFID

HEINZ-WERNER HENNIG* UND PETER SARTORI

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

ZUSAMMENFASSUNG

Diphenyl(pentafluorobenzoyloxy)phosphanchalkogenide $(C_6H_5)_2P(E)(OC(O)C_6F_5)$ [$E = O$ (2a); $E = S$ (2b)] wurden aus $(C_6H_5)_2P(E)Cl$ [$E = O$ (1a); $E = S$ (1b)] und überschüssigem Silberpentafluorbenzoat $AgOC(O)C_6F_5$ synthetisiert (1H -, ^{19}F - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und IR-Daten). Phosphino-Thiono-Phosphino-Thiolo-Umlagerungen werden unter Synthesebedingungen nicht beobachtet.

SUMMARY

Diphenyl(pentafluorobenzoyloxy) phosphane chalcogenides $(C_6H_5)_2P(E)(OC(O)C_6F_5)$ [$E = O$ (2a); $E = S$ (2b)] were prepared by treating $AgOC(O)C_6F_5$ with $(C_6H_5)_2P(E)Cl$ [$E = O$ (1a); $E = S$ (1b)] (1H -, ^{19}F - and $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- and IR- data). Phosphino-thiono- or phosphino-thiolo-rearrangements are not observed under conditions of synthesis.

* Teil der Dissertation von H.-W. Hennig

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über gemischte Anhydride von Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Säuren mit Carbonsäuren [1, 2] beschäftigten wir uns mit Derivaten der Diphenylphosphinsäure [3].

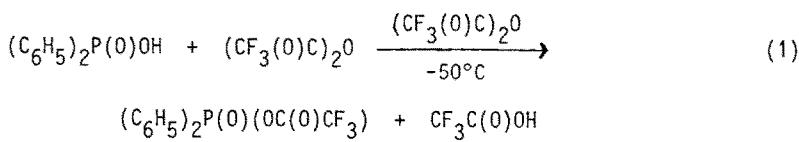
Carboxy-diphenylphosphonoxide [3, 4] sind von Interesse als Acylierungsreagenzien in der präparativen organischen Synthese [4g,h, 5] sowie als Kopplungsreagenzien mit spezifischen Eigenschaften in der Peptid-Synthese [4f, 6].

Über gemischte Anhydride der Diphenylphosphinsäure mit perfluorierten Carbonsäuren ist wenig bekannt. Erst kürzlich erhielten Lindner und Wuhrmann [4j] Diphenyltrifluoracetoxypophosphanoxid.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob die Umsetzung von Diphenyl(thio)phosphinsäurechlorid mit überschüssigen Silberperfluorcarboxylaten einen einfachen Zugang zu gemischten Anhydriden der Diphenyl(thio)phosphinsäure mit perfluorierten Carbonsäuren bietet.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Lindner und Wuhrmann [4j] erhielten Diphenyltrifluoracetoxypophosphanoxid aus Diphenylphosphinsäure und überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid bei -50°C (1).

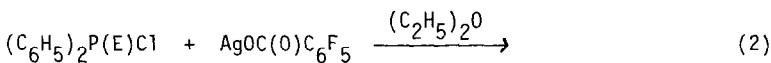


Sie erhielten diese Substanz damit analog der Reaktion von Venezky et al. [4a,b], allerdings bei sehr viel tieferer Temperatur. Die Reaktion (1) ist nicht in einfacher Weise auf höhere Homologe übertragbar, da die entsprechenden symmetrischen Perfluorcarbonsäureanhydride bei Reaktionstemperatur flüssig bzw. ausreichend vakuumflüchtig sein müssen.

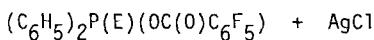
Wird Diphenylphosphinsäurechlorid bei Raumtemperatur mit Silbertrifluoracetat umgesetzt, so isoliert man nicht das gemischte Anhydrid Diphenyltrifluoracetoxypophosphanoxid, sondern nur symmetrische Anhydride im Gemisch [7].

Wird die Reaktion im Gegensatz dazu bei -50 bis -60°C durchgeführt, so lässt sich eine Substanz mit intensiver Carbonylabsorption im IR-Spektrum bei 1800 cm⁻¹ nachweisen. Die Isolierung reinen kristallinen Diphenyltrifluoracetoxyporphansäurechlorids gelingt mit einfachen Mitteln jedoch nicht. Eine ähnliche Situation ergibt sich bei der Umsetzung von Diphenylthiophosphinsäurechlorid mit Silbertrifluoracetat bei -50 bis -60°C; Carbonylabsorption im IR-Spektrum ebenfalls 1800 cm⁻¹.

Dagegen lässt sich der Säurerest der Pentafluorbenzoësäure relativ problemlos einführen. Durch Umsetzung von Diphenyl(thio)phosphinsäurechlorid mit überschüssigem Silberpentafluorbenzoat in Diethylether bei -20 bis -25°C (-50 bis -60°C) wird Diphenyl(pentafluorbenzoyloxy)phosphinoxid 2a (-sulfid 2b) dargestellt (2).



1a, b



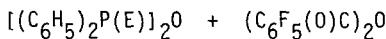
2a, b

a: E = O; b: E = S

2a, b sind bei Raumtemperatur thermisch relativ stabil und zerfallen nur langsam in die symmetrischen Anhydride.



2a, b



a, b: E = O, S

Wird die jeweils empirisch ermittelte Reaktionstemperatur überschritten, so gelingt die Isolierung der reinen gemischten Anhydride aufgrund des vermehrten Anfalls von Symmetrisierungsprodukten nicht mehr. Direkt aus dem Reaktionsmedium werden meist nur ölige Produkte erhalten. Bei 2b gelingt die Fällung mit Petrolether bei tiefer Temperatur, 2a neigt dabei zu starker Zersetzung. 2a lässt sich jedoch durch mehrfaches Aufnehmen in Diethylether und Kristallisation bei -78°C rein erhalten. Die reinen Verbindungen sind röntgenkristallin (Pulver-Aufnahmen s. experimenteller Teil).

Nerdel und Burghardt sagten für gemischte Anhydride mit Resten von gegenüber der Essigsäure stärkeren Carbonsäuren eine höhere thermische Stabilität voraus [8]. Gegen diese Annahme sprechen die Befunde sowohl von Peterson und Burg [9] als auch von Sartori und Thomzik [10]. Ebenfalls im Gegensatz dazu beschreiben Lindner und Wührmann [4j] Diphenyltrifluoracetoxyphosphanoxid als extrem instabil im Vergleich zu Acetoxydiphenylphosphanoxid [4a,b]. Bei Temper-Versuchen in evakuierten Kolben unter IR-spektroskopischer Verfolgung der Zersetzung in die symmetrischen Anhydride ergeben sich keine signifikanten Tendenzen beim Vergleich von $\underline{\underline{2a}}$, $\underline{\underline{2b}}$ und Benzoyloxydiphenylphosphanoxid [3]. Somit kann die Hypothese von Nerdel und Burghardt [8] nicht in ihrer Allgemeingültigkeit bestätigt werden.

$\underline{\underline{2a}}, \underline{\underline{2b}}$ sind wie auch andere gemischte Anhydride mit fluorierten Carbonsäuren [2i,j] stark hydrolyse-empfindlich.

Thermische und hydrolytische Stabilität von $\underline{\underline{2a}}, \underline{\underline{2b}}$ sind jedoch gegenüber vergleichbaren Bis(perfluorcarboxy)phosphanchalkogeniden [2i,j] erhöht.

Das Reaktionsverhalten der Diphenylphosphinsäurechloride gegenüber Silberpentafluorbenzoat ist grundsätzlich ähnlich dem gegenüber den Silbercarboxylaten unfluorierter Carbonsäuren [2g, 3]. Die empirisch ermittelte Reaktionstemperatur, die zur Isolierung eines reinen röntgenkristallinen Produktes notwendig ist, liegt für die Reaktion von Diphenylthiophosphinsäurechlorid mit einem gegebenen Silbercarboxylat stets signifikant niedriger als für die Reaktion von Diphenylphosphinsäurechlorid.

Der spektroskopische Vergleich von $\underline{\underline{2a}}, \underline{\underline{2b}}$ liefert keinerlei Anhaltspunkte für ein Auftreten von ohnehin sehr seltenen [11] Phosphino-Thionat-Thiolat-Umlagerungen unter Synthese- und Aufbewahrungsbedingungen der gemischten Anhydride.

IR-Spektroskopie

Beim Übergang vom Spektrum von $\underline{\underline{2a}}$ zum Spektrum von $\underline{\underline{2b}}$ beobachtet man das typische Verschwinden der P=O-Absorption sowie das Auftauchen von P=S-Absorptionen. Die Lage der C=O-Absorption ist für beide Verbindungen identisch.

Die Zuordnung der P=S-Absorptionen ist aufgrund der Möglichkeit von Störungen durch Schwingungen der P-C-Gruppierung unsicher.

Zuordnungsvorschläge für charakteristische Banden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Charakteristische IR-Banden und Zuordnungsvorschläge von
Diphenyl(pentafluorbenzoyloxy)phosphanoxid und -sulfid

Substanz	Banden in cm^{-1}	Zuordnung bzw. Gruppierung
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC(O)C}_6\text{F}_5)$ $\underline{\underline{\alpha}}$	1751 1645, 1589 1438, 1002 1240 1180, 1125, 1105, 1081	C=O C-C aromatisch P-C ₆ H ₅ P=O P-O-C
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})(\text{OC(O)C}_6\text{F}_5)$ $\underline{\underline{\beta}}$	1751 1645, 1593 1439, 1001 1182, 1103, 1074 778, 640	C=O C-C aromatisch P-C ₆ H ₅ P-O-C P=S

Gerät: Perkin-Elmer 397, Wellenzahlen $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, Lösungsmittel
Dichlormethan (ohne Lösungsmittelbanden).

NMR-Spektroskopie

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\underline{\underline{\alpha}}$ und $\underline{\underline{\beta}}$ sind wenig charakteristisch und unterscheiden sich nur in der Feinstruktur der Aryl-Protonen-Multipletts. Die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zeigen die für die Pentafluorbenzoësäurereste erwartete Aufspaltung. Die Verschiebung der Säurerest-Signale ist erwartungsgemäß vom doppelt gebundenen Chalkogen E nicht signifikant abhängig. $\underline{\underline{\beta}}$ zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die für Phosphansulfide typische Tieffeldverschiebung gegenüber $\underline{\underline{\alpha}}$. Die chemischen Verschiebungen liegen im Erwartungsbereich für Phosphor(V)verbindungen. Die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

NMR-spektroskopische Daten von 2a und 2b

Substanz	^1H -NMR ^a δ in ppm	^{19}F -NMR ^b	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c
<u>2a</u>	7,0-8,1 m	-160,6 m -146,1 m -137,1 m	32,6 s
<u>2b</u>	7,1-8,2 m	-160,8 m -146,4 m -137,4 m	82,1 s

Verschiebungen zu tieferem Feld werden einheitlich mit positivem Vorzeichen versehen.

^a ^1H : in CH_2Cl_2 , TMS intern, Gerät: Jeol JNM-PM X60 SI.

^b ^{19}F : in CH_2Cl_2 , CFCl_3 intern, Perkin-Elmer R 12 B.

^c ^{31}P : in CDCl_3 , 85%ige H_3PO_4 extern, Bruker WP 80 SY WG

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in scharf getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Silberperfluorcarboxylate waren azeotrop entwässert. Bei der Lagerung und den Umsetzungen wurde auf weitestmöglichen Lichtausschluß geachtet. Filtrationen wurden mit Vakuumfritten in geschlossenen Apparaturen ausgeführt. Lösungsmittel wurden stets im Vakuum (< 1 Torr) und Temperaturen unterhalb 273 K entfernt.

Diphenylphosphinsäurechlorid wurde durch Umsetzung von Diphenylphosphinsäure mit Thionylchlorid hergestellt und im Vakuum destilliert. Diphenylthiophosphinsäurechlorid wurde aus Diphenylphosphinigsäurechlorid und Schwefel in Gegenwart katalytischer Mengen wasserfreien Aluminiumtrichlorids dargestellt und im Diffusionspumpenvakuum destilliert.

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

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

Arbeitsvorschrift

5 mmol in etwa 30 ml Diethylether gelöstes Diphenyl(thio)phosphinsäurechlorid werden innerhalb von 45 Minuten zu einer Suspension eines 20 - 30 %igen Überschusses Silberpentafluorbenzoat in etwa 50 ml Diethylether bei -20 bis -25°C (-50 bis -60°C) zugetropft. Nach insgesamt 5,0 Stunden (5,5 Stunden) magnetischen Rührrens bei gleicher Temperatur wird die Suspension mit einer Vakuumfritte aufgetrennt und die durchgelaufene Lösung auf etwa 10 ml eingeengt. 2a wird durch mehrfaches Aufnehmen in Diethylether und Auskristallisieren bei -78°C isoliert, 2b durch Fällung mit 40 ml Petrolether bei -20°C.

2a: $C_{19}H_{10}F_5O_3P$ (412,26) ber. C 55,36 H 2,45 P 7,51
gef. C 55,37 H 2,47 P 7,48

Ausbeute: 30 - 60 %

Schmelzpunkt: 78 - 80°C (Zersetzung, bei 95°C erneutes Schmelzen)

2b: $C_{19}H_{10}F_5O_2PS$ (428,32) ber. C 53,28 H 2,35 P 7,23
gef. C 53,20 H 1,98 P 7,18

Ausbeute: 50 - 70 %

Schmelzpunkt: 77 - 79°C

Röntgenographische Pulver-Aufnahmen

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

2a:

1187 (10); 812 (100); 547 (15); 486 (40); 458 (15);
370 (90); 347 (20); 307 (5).

2b:

1011 (20); 574 (70); 523 (100); 404 (50); 375 (60).

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. Bollmacher, Dissertation, Duisburg 1981.
- b H. Bollmacher und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 106 (1982) 391.
- c H. Bollmacher und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 121.
- 2a H.-W. Hennig, Diplomarbeit, Duisburg 1982.
- b H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 257.
- c H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 291.
- d H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 363.
- e H.-W. Hennig und P. Sartori, Z. Naturforsch. 39b (1984) 31.
- f H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 108 (1984) 101.
- g H.-W. Hennig, P. Sartori und U. Steinbrecht, Z. Naturforsch. 39b (1984) 284.
- h H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 108 (1984) 137.
- i H.-W. Hennig und P. Sartori, J. Fluorine Chem., zur Publikation einger.
- j H.-W. Hennig und P. Sartori, J. Fluorine Chem., zur Publikation einger.
- 3 H.-W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 108 (1984) 7.
- 4a D. L. Venezky und C. F. Poransky, J. Org. Chem. 32 (1967) 838.
- b US 3,639,473, 01. Feb. 1972, Appl. 713,299, 15. Mar. 1968, Erf. D. L. Venezky; CA 76 85919y.
- c D. L. Venezky und J. E. Quick, J. Chem. Eng. Data 17 (1972) 23.
- d G. Sosnovsky und D. J. Rawlinson, Chem. and Ind. (London) 1967 120.
- e G. Sosnovsky und D. J. Rawlinson, J. Org. Chem. 33 (1968) 2325.
- f A. G. Jackson, G. W. Kenner, G. A. Moore, R. Ramage und W. D. Thorpe, Tetrahedron Lett. 1976 3627.
- g A. S. Kende, D. Scholz und J. Schneider, Synth. Commun. 8 (1978) 56.
- h M. Regitz, G. Weise und U. Felcht, Liebigs Ann. d. Chem. 1980 1232.
- i E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. 112 (1979) 1456.
- j E. Lindner und J. C. Wuhrmann, Chem. Ber. 114 (1981) 2272.
- k E. Lindner und J. C. Wuhrmann, Z. Naturforsch. 36b (1981) 297.
- 5a D. Scholz und D. Eigner, Monatsh. Chem. 110 (1979) 759.
- b S. Bernasconi, A. Comini, A. Corbelli, P. Gariboldi und M. Sisti, Synthesis 1980 385.
- 6a J. H. Jones in 'The Peptides', E. Gross und J. Meienhofer (eds.), Academic Press, New York 1979, Volume I, S. 75 - 77.
- b R. Ramage in 'Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis', J. I. G. Cadogan (ed.), Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco 1979, S. 511 - 535.
- c R. Ramage, B. Atrash und M. J. Parrott, ACS Symp. Ser. 171 (1981) 199.

- d I. J. Galpin, A. E. Robinson und R. G. Tyson in 'Peptides 1980: Proceedings of the 16th European Peptide Symposium', K. Brunfeldt (ed.), publ. 1981, S. 169 - 173.
- e R. Ramage, C. Ashton, B. Atrash, D. Hopton und M. J. Parrott in 'Peptides 1982: Proceedings of the 17th European Peptide Symposium', publ. 1983, 157.
- f I. J. Galpin und A. E. Robinson, Tetrahedron 40 (1984) 627.
- 7 E. Lindner, H. D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. 104 (1971) 3121
- 8a F. Nerdel, Dissertation, TH Berlin 1958.
- b F. Nerdel und B. Burghardt, Naturwiss. 47 (1960) 178.
- c G. Gattow und H. Schwank, Z. anorg. allg. Chem. 382 (1971) 49.
- 9 L. K. Peterson und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 2587.
- 10 P. Sartori und M. Thomzik, Z. anorg. allg. Chem. 394 (1972) 157.
- 11a T. A. Mastryukova, T. A. Melent'eva und M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 35 (1965) 1197.
- 11b P. C. Crofts in 'Organic Phosphorus Compounds', G. H. Kosolapoff und L. Maier (eds.), John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973, Volume VI, S. 49.