

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHORANEN MIT DEM 1,3,2-DIOXA-4,5-NAPHTHOPHOSPHOL-RINGSYSTEM

Michael Well^a; Axel Fischerm^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Well, Michael , Fischerm, Axel , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1992) 'DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHORANEN MIT DEM 1,3,2-DIOXA-4,5-NAPHTHOPHOSPHOL-RINGSYSTEM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 3, 231 — 241

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208040641

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208040641>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHORANEN MIT DEM 1,3,2-DIOXA-4,5-NAPHTHOPHOSPHOL- RINGSYSTEM

MICHAEL WELL, AXEL FISCHER, PETER G. JONES und
REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig, Germany*

(Received February 17, 1992)

The reaction of naphthalene-2,3-diol **1** with PCl_3 was found to furnish the hydridophosphorane **3**; with PCl_5 the chlorophosphorane **4** was formed. The reaction of the fluorophosphoranes, RPF_4 [$\text{R}=\text{F}$, Pr , CH_2SiMe_3 , CH_2Cl , Ph] with the bis(trimethylsilyl) derivative of **1**, **2** yielded the corresponding spirocyclic phosphoranes, **5–9** by cleavage of the Si—O bond and elimination of Me_3SiF . The difluorophosphoranes, R_2PF_3 [$\text{R}=\text{Me}$, Ph] reacted with **2** to form the monocyclic phosphoranes, **10** and **11**, where the fluorine atom occupies an axial position at trigonal-bipyramidal (TBP) phosphorus. The structure of compound **11** was confirmed by single crystal X-ray analysis of its dichloromethane hemisolvate at -95°C . The geometry at phosphorus is trigonal-bipyramidal, whereby the naphthalenedioxy ligand spans an axial and an equatorial site. Me_2PF_3 reacted with tetrakis(1,2,4,5-trimethylsiloxy)benzene to form the bifunctional benzodioxo- λ^5 -phosphole, **12**.

Key words: Naphthalene-2,3-diol; NMR-investigations; X-ray structure; spiroposphoranes.

EINLEITUNG

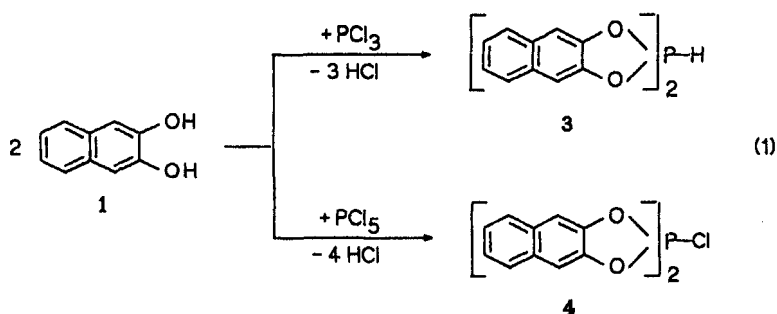
Phosphorverbindungen mit dem 1,3,2-Dioxa-4,5-naphthophosphol-Ringsystem sind bisher wenig beschrieben worden.¹ Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an benzoanalogen Phosphoranen interessierte uns die Synthese von Phosphoranen, bzw. Spirophosphoranen mit diesem Ringsystem.^{2,3} Diese Verbindungsklasse ist zum Beispiel durch Umsetzung des zum Brenzkatechin analogen 2,3-Dihydroxynaphthalins **1** mit Phosphortri- bzw. Phosphorpentachlorid darstellbar. In diesen Fällen entstehen die spirocyclischen Phosphorane mit Wasserstoff **3** bzw. Chlor **4** als Substituent am λ^5 -Phosphor.

Wir haben gefunden, daß sich substituierte Phosphorane aus leicht zugänglichen, bekannten Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors, den Organofluorophosphoranen, darstellen lassen. Heteroatomsubstituierte (Fluor-)Phosphorane sind nach anderen Methoden oft nicht oder nur schwierig erhältlich. Die Spaltungsreaktionen von Si—O mit Fluorophosphoranen Bindungen sind eingehend untersucht wurden.^{4–9} Der Vorteil dieses Reaktionsprinzips liegt in der oft quantitativen Umsetzung, dem protonenfreien Verlauf und der leichten Entfernbarkeit des Fluor-trimethylsilans aus dem Reaktionsgemisch.

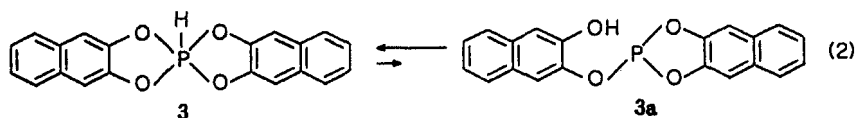
Im Folgenden soll über die Darstellung mono- und spirocyclischer Phosphorane mit dem 1,3,2-Dioxa-4,5-naphthophosphol-Ringsystem durch Umsetzung von 2,3-Dihydroxynaphthalin **1** mit Phosphorchloriden bzw. durch Si—O Bindungsspaltung im bis(trimethylsilylierten) Naphthol **2** mittels Fluorophosphoranen berichtet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung von 2,3-Dihydroxynaphthalin **1** mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis 2:1 liefert in guter Ausbeute das Hydridophosphoran **3** (Gleichung 1). Ähnliche Reaktionen von 1,2-Diolen mit Phosphor(III)verbindungen sind beschrieben worden.¹⁰⁻¹² **3** stellt einen hochschmelzenden Feststoff dar, der in den gängigen organischen Lösungsmitteln so schwer löslich ist, daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Voropai *et al.*¹ beschrieben die Bildung von **3** als Nebenprodukt ($\delta(\text{P}) - 21$ ppm), ohne die Verbindung zu isolieren.



Ein Infrarotspektrum von **3** (KBr-Pressling) zeigt die PH-Schwingung bei $\nu = 2365 \text{ cm}^{-1}$, die damit im typischen Bereich für Hydridophosphorane liegt.¹³ Eine OH-Schwingung, entsprechend Struktur **3a** wird im IR-Spektrum von **3** nicht beobachtet. Im Feststoff liegt **3** also vollständig in der Hydridoform vor (Gleichung 2):



Die Umsetzung von **1** mit Phosphorpentachlorid im Molverhältnis 2:1 liefert in guter Ausbeute **4** (Gleichung 1). Diese Synthesemethode entspricht der Darstellung der benzoanalogen Verbindung.^{14,15} Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das erwartete Singulett bei $\delta(\text{P}) - 9.50$ (Tabelle I).

Die spirocyclischen Phosphorane **5-9** wurden durch Umsetzung des bis(trimethylsilylierten) 2,3-Dihydroxynaphthalins **2** mit den entsprechenden Organotetrafluorphosphoranen im Molverhältnis 2:1 unter Eliminierung von Fluor-trimethylsilan dargestellt (Gleichung 3):

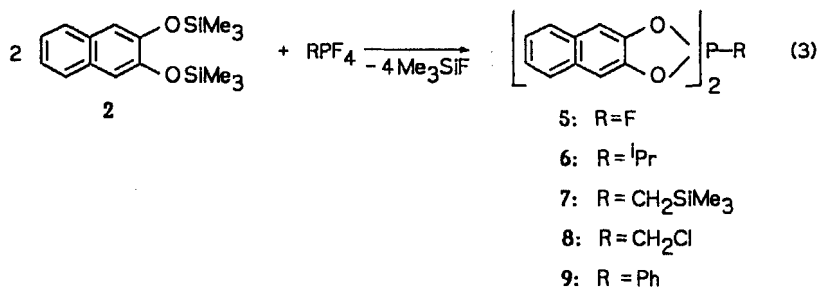


TABELLE I
 ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der spirocyclischen
 Phosphorane 3–9

| Nr. | ^{31}P $\delta(\text{P})$ | ^1H $\delta(\text{H})$ |
|----------------|---------------------------------------|--|
| 3 | a | a |
| 4 ^b | -9.50 | 7.12–8.23 [Np] |
| 5 ^c | a | 7.17–7.80 [Np] |
| 6 | 5.79 | 1.20 [dd, Me, $^3\text{J}(\text{PH}) = 23.6 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.15 \text{ Hz}$]; 2.59 [dsep, CH, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.15 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{PH}) = 3.33 \text{ Hz}$]; 7.31–7.79 [Np] |
| 7 | 5.62 | 0.10 [s, Me ₃ Si]; 1.79 [d, CH ₂ , $^2\text{J}(\text{PH}) = 20.61 \text{ Hz}$]; 7.32–7.84 [Np] |
| 8 | -8.97 | 4.07 [d, H ₂ CIC, $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.21 \text{ Hz}$]; 7.38–7.78 [Np] |
| 9 | 14.20 | 7.08–7.87 [Ph, Np] |

a. nicht registriert; b. in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; c. in CD_3CN

Die Verbindungen 5–9 sind farblose Feststoffe, die sich bei Feuchtigkeitseinfluß langsam zu braunen Ölen zersetzen. Die Produkte 5–9 wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. 5 wurde zusätzlich ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Die ^{31}P -Resonanzsignale von 6–9 liegen im für Tetraoxyphosphorane üblichen Bereich^{16a} (Tabelle I). 5 stellt einen extrem schwerlöslichen Feststoff dar, von dem kein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Erstaunlich ist der tief-feldverschobene $\delta(\text{P})$ -Wert von 14.20 ppm für 9. Die benzoanalogue Verbindung zeigt einen ähnlich niedrigen Wert.³ 8 mit der σ -Akzeptor-Gruppe CH_2Cl zeigt gegenüber den σ -Donatoren ^iPr und CH_2SiMe_3 eine typische Hochfeldverschiebung.

Die ^1H -NMR-Spektren der Organospirophosphorane 6–9 zeigen das erwartete Aufspaltungsmuster. Die Methylgruppen der iso-Propylgruppe in 6 sind durch ein Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{PH}) = 26.6$ und $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$ charakterisiert. Die Resonanz des Methinprotons zeigt ein Dublett von Septetts mit $^2\text{J}(\text{PH}) = 3.3 \text{ Hz}$ (Tabelle I). Auffallend ist die hohe Kopplungskonstante $^2\text{J}(\text{PH}) = 20.6 \text{ Hz}$ in 7, im Vergleich zu $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.2 \text{ Hz}$ in 8.

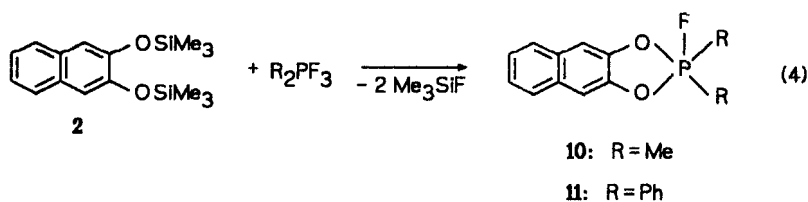
Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 5 zeigt ein Dublett bei $\delta -76.47$ (Tabelle II) mit einer Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{PF}) = 985.7 \text{ Hz}$. Der $\delta(\text{F})$ -Wert ist typisch für ein Fluoratom in äquatorialer Position am trigonal-bipyramidalen (TBP) Phosphor.¹⁷ In Konkurrenz zu der Apikophilizität (nach Trippett¹⁸ besitzt Fluor die höchste Apikophilizität) steht bei cyclischen Phosphoranen ein sterischer Effekt, der besagt, daß vier- oder fünfgliedrige Ringe auf Grund der Ringspannung axial-äquatoriale Anordnung am TBP Phosphor bevorzugen. Bei der zu 5 benzoanalogen Verbindung wurden ähnliche NMR-spektroskopische Ergebnisse durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.¹⁹

TABELLE II
¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der mono- und
 spirocyclischen Phosphorane **5** und **10–12**

| Nr. | ³¹ P | | ¹⁹ F | |
|-----------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| | δ(P) | ¹ J(PF) | δ(F) | ¹ J(PF) |
| 5 | a | – | –76.47 | 985.7 |
| 10 | 9.21 | 735.9 | –9.47 | 735.7 |
| 11 | –24.36 | 780.5 | –30.63 | 781.3 |
| 12 | 9.90 | 725.60 | –9.88 | 724.1 |
| | | | –10.24 | 726.4 |

a. nicht aufgenommen

Durch Umsetzung von **2** mit den Trifluorphosphoranen konnten **10** und **11** in guter Ausbeute dargestellt werden (Gleichung 4):



10 und **11** stellen farblose Feststoffe dar, die ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden. Auffallend ist der stark tieffeldverschobene δ(P)-Wert von 9.21 ppm für **10** (Tabelle II); verglichen mit dem von Me₂PF₃²⁰ liegt er nur um 2.2 ppm höher.

Zur Erklärung der δ(P)-Werte von Phosphoranen werden die Rückbindungstendenz der Liganden und die Polarisierung der σ-Bindung auf Grund von Elektronegativitätsdifferenzen herangezogen.^{16b} Für den δ(P) Wert von **10** ist wahrscheinlich das mangelnde Vermögen der äquatorialen Methylgruppen zur Rückbindung bestimmend, während der Austausch zweier F- gegen O-Atome keinen Einfluß hat.

Um Information über die Struktur der Verbindungen **10** und **11** zu erhalten, ist die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie von besonderem Interesse, da unterschiedliche Ligandenpositionen sich in den δ(F)-Werten und den Kopplungskonstanten ¹J(PF) widerspiegeln.¹⁷ Die ¹⁹F-NMR-Spektren deuten, wie erwartet, auf eine axiale Position der Fluoratome am TBP Phosphor hin (Tabelle II). Eine Röntgenstrukturuntersuchung an **11** bestätigt dieses Ergebnis.

Die Geometrie am Phosphor ist trigonal-bipyramidal (Abbildung 1); die axialen Substituenten sind das Fluoratom und ein Sauerstoffatom, die äquatorialen sind beide *ipso*-Kohlenstoffe der Phenylringe sowie das zweite Sauerstoffatom der Naphthylendioxy-Gruppe, die senkrecht zur Äquatorialebene liegt. Die maximale

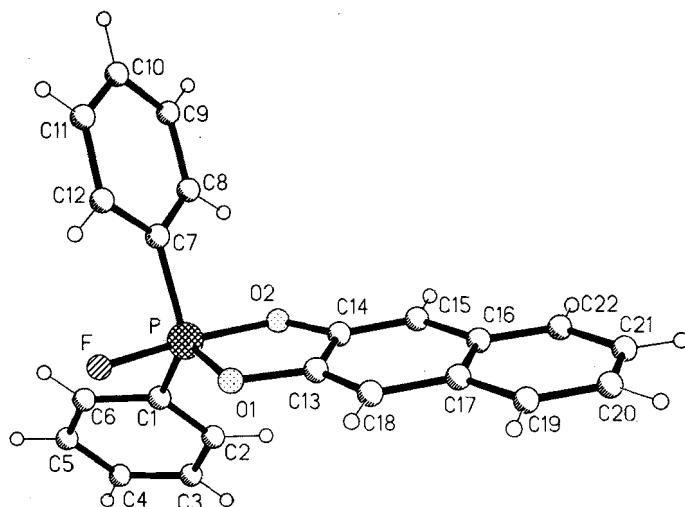
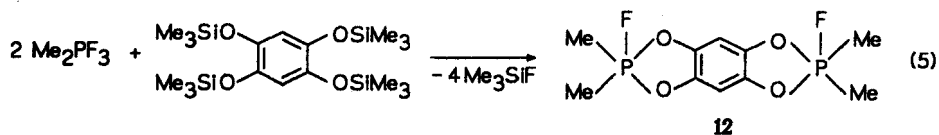


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung 11 im Kristall; Radien sind willkürlich.

Abweichung von den Idealwinkeln am Phosphor wird für F—P—O(2) (173.7°) beobachtet. Erwartungsgemäß ist die äquatoriale P—O-Bindung (164.4 ppm) kürzer als die axiale (174.1 pm). Die P—F—Bindungslänge (axial) beträgt 164.3 pm (Tabelle VI).

Die Umsetzung von Tetrakis(1,2,4,5-trimethylsiloxy)benzol mit Dimethyltrifluorphosphoran im Molverhältnis 1:2 liefert in guter Ausbeute das bifunktionelle Benzodioxaphosphol 12 (Gleichung 5):



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 12 zeigt ein Dublett und ähnelt dem von 10. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 12 zeigt dagegen zwei leicht unterschiedliche Fluoratome, die durch zwei Resonanzsignale und zwei $^1\text{J}(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten charakterisiert sind (Tabelle II). Da die ^{19}F -NMR-Spektroskopie empfindlicher auf die Molekülstruktur reagiert als die ^{31}P -NMR-Spektroskopie, kann diese Nichtäquivalenz auf eine schwach verzerrte Molekülstruktur der beiden trigonalen Bipyramiden zurückgeführt werden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 12 zeigen die Äquivalenz der Methylgruppen, die jeweils durch ein Dublett von Dubletts charakterisiert sind. Die Resonanzen der Aromatenprotonen und Kohlenstoffatome zeigen eine starke Signalverbreiterung, so daß keine Zuordnung der Signale möglich ist. Diese Signalverbreiterung ist möglicherweise auf Austauschvorgänge zurückzuführen. Die schlechte Löslichkeit von 12 bei tieferen Temperaturen verhinderte die Aufnahme von temperaturabhängigen NMR-Spektren.

In den Massenspektren der Verbindungen 3–12 ist das Molekülion $[\text{M}]^+$ nur für die Verbindungen 4 und 12 nicht zu beobachten (Tabelle III).

TABELLE III

Wichtigste Fragmente in den Massenspektren der mono- und spirocyclischen Phosphorane 3–12

| | |
|-------------------------------------|--|
| $C_{20}H_{13}O_4P$ (348) 3 | 348 (15) $[M]^+$; 206 (18) $[NpO_2POH]^+$; 160 (100) $[Np(OH)_2]^+$ |
| $C_{20}H_{12}ClO_4P$ (382) 4 | 222 (7) $[M-Np(OH)_2]^+$; 160 (100) $[Np(OH)_2]^+$ |
| $C_{20}H_{12}FO_4P$ (366) 5 | 366 (100) $[M]^+$; 142 (28) $[NpO]^+$; 77 (18) $[Ph]^+$ |
| $C_{23}H_{19}O_4P$ (390) 6 | 390 (78) $[M]^+$; 347 (42) $[M-Pr]^+$; 189 (100) $[NpO_2P]^+$; 43 (12) $[Pr]^+$ |
| $C_{24}H_{23}O_4PSi$ (434) 7 | 434 (78) $[M]^+$; 292 (33) $[M-NpO]^+$; 270 (100) $[M-NpO_2+H]^+$; 160 (27) $[Np(OH)_2]^+$; 73 (20) $[Me_3Si]^+$ |
| $C_{21}H_{14}ClO_4P$ (396) 8 | 396 (22) $[M]^+$; 347 (26) $[M-H_2ClC]^+$; 254 (43) $[M-Np(OH)_2]^+$; 160 (100) $[Np(OH)_2]^+$; 77 (14) $[Ph]^+$ |
| $C_{28}H_{17}O_4P$ (424) 9 | 424 (100) $[M]^+$; 282 (38) $[NpO_2POPh]^+$; 189 (28) $[NpO_2P]^+$; 77 (5) $[Ph]^+$ |
| $C_{12}H_{12}FO_2P$ (238) 10 | 238 (100) $[M]^+$; 223 (14) $[M-Me]^+$; 208 (9) $[M-2Me]^+$; 77 (18) $[Me_2PO]^+$ |
| $C_{22}H_{16}FO_2P$ (362) 11 | 362 (<1) $[M]^+$; 201 (4) $[Ph_2PO]^+$; 160 (100) $[Np(OH)_2]^+$; 77 (18) $[Ph]^+$ |
| $C_{10}H_{14}F_2O_4P_4$ (298) 12 | 96 (45) $[Me_2POF]^+$; 80 (100) $[Me_2PF]^+$ |

Bei den Verbindungen 5 und 10 ist das Molekülion zudem auch Basispeak. Bei den Verbindungen 3, 4, 8 und 11 stellt das Fragmentation $[Np(OH)_2]^+$ den Basispeak dar (Np = Naphthyl). Das Massenspektrum von 12 ist arm an Fragmenten und trägt zur Strukturaufklärung durch das Fehlen von Fragmenten, die sich von der aromatischen Gruppe ableiten, wenig bei.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden²¹ getrocknet. -NMR: Bruker AC-200 (1H : 200 MHz; ^{31}P : 81 MHz; ^{13}C : 50 MHz; ^{19}F : 188 MHz). Als Standard dienten CD_3CN (1H , ^{13}C , intern), $CDCl_3$ (1H , ^{13}C , intern), $(CD_3)_2SO$ (1H , intern), 85% H_3PO_4 (^{31}P , extern) und CF_3Cl (^{19}F , extern). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Als Lösungsmittel für die Aufnahme der NMR-Spektren diente, wenn nicht anders vermerkt, $CDCl_3$. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. -Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung 'Massenspektrometrie' der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf den Geräten Varian MAT CH-7 und Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. -Das Infrarotspektrum von 3 wurde auf einem Beckman IR-4260 Spektrometer aufgenommen. -Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen) sowie Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: $C_{10}H_6-2,3-(OSiMe_3)_2$ ²²; $C_6H_2-1,2,4,5-(OSiMe_3)_4$ ²³; Me_2PF_3 ²⁴; $PhPF_4$ ²⁵; Ph_2PF_3 ²⁵; $PrPF_4$ ²⁶; $Me_3SiCH_2PF_4$ ²⁷; $H_2ClCPCF_4$ ²⁸.

Umsetzung von 2,3-Dihydroxynaphthalin 1 mit Phosphortrichlorid; Darstellung von 2-Hydrido-2,2'-spirobi-1,3,2-naphthodioxo- λ^5 -phosphol 3. Eine Lösung von 9.50 g (59 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin **1** in 50 ml Diethylether wurde innerhalb von 10 min mit 4.07 g (29 mmol) Phosphortrichlorid versetzt. Anschließend wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei **3** als weißer Feststoff ausfiel. **3** wurde abgetrennt und dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Ausbeute: 7.0 g (69.4%). Schmelzpunkt: 212°C.

$C_{20}H_{13}O_4P$ (348.27) Ber. C 68.96 H 3.76 P 8.89
Gef. C 68.88 H 4.03 P 7.93

NMR-Spektren konnten wegen der extremen Schwerlöslichkeit von **3** nicht aufgenommen werden. Infrarotspektrum (KBr-Pressling): 3070 cm^{-1} (Aryl-H Valenzschwingung); 2365 cm^{-1} (P—H); 1530 cm^{-1} (C=C Valenzschwingung); 1170 cm^{-1} (P—O—Aryl); 755 cm^{-1} (C—H Deformationsschwingung, 1,2-Substitution).²⁹

Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin 2 mit Phosphorpentachlorid; Darstellung von 2-Chloro-2,2'-spirobi-1,3,2-naphthodioxo- λ^5 -phosphol 4. Phosphorpentachlorid (12.95 g; 62 mmol) wurde in 80 ml Toluol suspendiert und unter starkem Rühren mit 19.92 g (124 mmol) 2,3-Hydroxy-naphthalin **1** versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich stark unter Freisetzung von Chlorwasserstoff. Anschließend wurde 1 h auf 100°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgetrennt und zweimal mit je 15 ml Toluol gewaschen. Ausbeute: 18.10 g (76.3%). Schmelzpunkt: >260°C.

$C_{20}H_{12}ClO_4P$ (382.72) Ber. C 62.76 H 3.16 P 8.09
Gef. C 62.79 H 3.30 P 8.28

Darstellung der spirocyclischen Phosphorane 5–9: Die Verbindungen wurden durch Umsetzung von **2** mit den entsprechenden Fluorophosphoranen unter Eliminierung von Fluortrimethylsilan dargestellt. Die Synthese von **5** wird als typisches Beispiel beschrieben:

Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin 2 mit Phosphorpentafluorid; Darstellung von 2-Fluoro-2,2'-spirobi-1,3,2-naphthodioxo- λ^5 -phosphol 5. In einem Bombenrohr aus Glas mit Teflon®-Spindelhahn wurden bei –196°C auf eine Lösung von 8.70 g (28.6 mmol) 2,3-Trimethylsilyloxynaphthalin **2** in 40 ml Dichlormethan 1.80 g (14.3 mmol) Phosphorpentafluorid kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fiel **5** als amorpher Feststoff aus. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abkondensiert und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Ausbeute: 4.93 g (94.3%).

Die Phosphorane **6–9** wurden ähnlich dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle IV angegeben; NMR-Daten in Tabelle I.

Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin 2 mit Dimethyltrifluorphosphoran; Darstellung von 2-Fluoro-2,2'-dimethyl-1,3,2-naphthodioxo- λ^5 -phosphol 10. Eine Lösung von 13.4 g (44 mmol) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin **2** in 60 ml Dichlormethan wurde mit 5.19 g (44 mmol) Dimethyltrifluorphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 4 h unter Rückfluss erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann im Vakuum abkondensiert. Das dabei verbleibende Rohprodukt wurde unter Erwärmen in 15 ml Toluol aufgenommen und von ungelösten Bestandteilen abgetrennt. **10** kristallisierte als farbloser Feststoff aus. Ausbeute: 7.44 g (71%).

Schmelzpunkt: 65°C

$C_{12}H_{12}FO_2P$ (238.17) Ber. C 60.51 H 5.07 P 13.00
Gef. C 60.57 H 5.11 P 12.82

¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 1.97 [dd, \underline{Me}_2P , ²J(PH) = 15.55 Hz, ³J(FH) = 11.96 Hz]; δ 7.02–7.67 [m, \underline{Np}].

Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin 2 mit Diphenyltrifluorphosphoran; Darstellung von 2-Fluoro-2,2'-diphenyl-1,3,2-naphthodioxo- λ^5 -phosphol 11. Eine Lösung von 6.6 g (27 mmol) Diphenyltrifluorphosphoran in 60 ml Toluol wurde mit 8.29 g (27 mmol) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)naphthalin **2** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluss erwärmt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus 20 ml Petrolether (60/70) umkristallisiert. Ausbeute: 8.1 g (82.9%).

Schmelzpunkt: 138°C.

$C_{22}H_{16}FO_2P$ (362.30) Ber. C 72.92 H 4.45 P 8.54
Gef. C 72.52 H 4.52 P 8.66

¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 7.20–8.08 [m, \underline{Ph}_2P , \underline{Np}].

TABELLE IV
Präparation der Verbindungen 5-9 (Experimentelles)

| Nr. | Reaktanden | Reaktionsbedingungen | Ausbeute g (%) | Schmp. °C | Molmasse | Analyse C/H/P; ber./gef. |
|-----|--|---|----------------|-----------|----------|--------------------------------------|
| 5 | 2 (8.70 g; 28.6 mmol) PF ₅ (1.80 g; 14.3 mmol) | -196°C auf 25°C innerhalb 1 h; 1 h rühren bei 25°C; mit CH ₂ Cl ₂ waschen | 4.93 (94) | 290-292 | 366.25 | 65.58/66.25; 3.30/3.34; 8.45/8.16 |
| 6 | 2 (7.58 g; 25 mmol) IPtPF ₄ 1.87 g; 12.5 mmol) | 50 ml CH ₂ Cl ₂ ; 4 h bei 70°C im Bombenrohr; kristallisiert aus CH ₂ Cl ₂ | 4.43 (91) | 212 | 390.35 | 70.76/70.92; 4.90/4.92; 7.93/7.94 |
| 7 | 2 (4.95 g; 16.2 mmol) Me ₃ SiCH ₂ PF ₄ (1.58 g; 8.1 mmol) | 35 ml Toluol; 3 h Rückfluss; kristallisiert aus Toluol | 2.85 (80) | 148 | 434.47 | 66.34/66.13; 5.33/5.55; 7.13/7.18 |
| 8 | 2 (10.45 g; 34.3 mmol) H ₂ CICPF ₄ (2.68 g; 17.2 mmol) | 80 ml CH ₂ Cl ₂ ; 1 h bei 25°C; zweimal mit je 10 ml CH ₂ Cl ₂ waschen | 6.35 (94) | 192 | 396.74 | 63.57/63.37; 3.56/3.65; 7.80/7.63 |
| 9 | 2 (5.80 g; 19 mmol) PhPF ₄ (1.75g; 9.5 mmol) | 40 ml Toluol; 2 h Rückfluss; kristall- siert aus CH ₂ Cl ₂ | 7.07 (76) | 258 | 424.74 | 73.58/73.54; 4.03/4.32; 7.29/7.72 |

Röntgenstrukturbestimmung von Verbindung 11 (als Dichlormethan-Hemisolvat)

Kristalldaten: $C_{22.5}H_{17}ClFO_2P$, $M = 404.8$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2970.4(9)$, $b = 823.4(3)$, $c = 2089.4(7)$ pm, $\beta = 131.54(2)^\circ$, $U = 3.825 \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $D_x = 1.406 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K_\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, $\mu = 0.30 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1672$, $T = -95^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. $0.6 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT2-Tiefteperaturzusatz). Bis $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$ wurden 3782 Reflexe gemessen, von denen 3382 unabhängig und 2385 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich $2\theta 20\text{--}23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem 'Siemens SHELXTL PLUS' wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.039 (wR 0.043) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Dichlormethan-Molekül ist über das Symmetriezentrum 0.25, 0.75, 0 ungeordnet. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$. 257 Parameter; S 1.3; max. Δ/σ 0.001; max. $\Delta\rho$ $0.29 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tabelle V zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (vollständige Bindungslängen und -winkel, H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbh, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Depositionnummer CSD 56253 angefordert werden.

Umsetzung von Tetrakis-(1,2,4,5-trimethylsiloxy)benzol mit Dimethyltrifluorphosphoran; Darstellung

TABELLE V

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung 11

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-----------|-----------|-----------|----------|
| P | 4407.0(3) | 1720.3(8) | 5600.4(4) | 265(4) |
| F | 4340.4(6) | 2540(2) | 6251.1(8) | 309(9) |
| O(1) | 3768.9(7) | 2655(2) | 4850(1) | 292(11) |
| O(2) | 4418.3(7) | 1006(2) | 4827(1) | 301(10) |
| C(1) | 5133(1) | 2663(3) | 6179(2) | 270(15) |
| C(2) | 5325(1) | 3272(3) | 5770(2) | 334(17) |
| C(3) | 5883(1) | 3991(3) | 6234(2) | 450(22) |
| C(4) | 6263(1) | 4097(4) | 7111(2) | 502(21) |
| C(5) | 6082(1) | 3496(4) | 7527(2) | 477(18) |
| C(6) | 5519(1) | 2793(3) | 7067(2) | 353(17) |
| C(7) | 4402(1) | -306(3) | 5926(1) | 268(15) |
| C(8) | 4131(1) | -642(3) | 6257(2) | 334(17) |
| C(9) | 4126(1) | -2212(3) | 6493(2) | 420(20) |
| C(10) | 4401(1) | -3447(3) | 6422(2) | 455(21) |
| C(11) | 4683(1) | -3116(3) | 6118(2) | 459(22) |
| C(12) | 4680(1) | -1567(3) | 5861(2) | 361(17) |
| C(13) | 3519(1) | 2306(3) | 4023(1) | 254(15) |
| C(14) | 3902(1) | 1333(3) | 4020(1) | 254(14) |
| C(15) | 3747(1) | 846(3) | 3273(2) | 279(16) |
| C(16) | 3182(1) | 1367(3) | 2491(2) | 281(15) |
| C(17) | 2795(1) | 2352(3) | 2510(2) | 304(16) |
| C(18) | 2977(1) | 2829(3) | 3305(2) | 312(16) |
| C(19) | 2232(1) | 2836(3) | 1724(2) | 424(18) |
| C(20) | 2064(1) | 2388(4) | 964(2) | 534(20) |
| C(21) | 2446(1) | 1449(4) | 945(2) | 508(19) |
| C(22) | 2990(1) | 940(3) | 1688(2) | 380(17) |
| Cl(1) | 2372(1) | 5630(3) | 477(1) | 613(12) |
| Cl(2) | 2311(1) | 6891(5) | 136(2) | 816(20) |
| C(100) | 2260(7) | 7640(19) | 143(11) | 1314(78) |

TABELLE VI
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung 11.

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| P-F | 164.3 (2) | P-O(1) | 164.4 (2) |
| P-O(2) | 174.1 (3) | P-C(1) | 180.6 (3) |
| P-C(7) | 180.6 (3) | O(1)-C(13) | 138.5 (3) |
| O(2)-C(14) | 135.6 (2) | | |
| | | | |
| F-P-O(1) | 84.4(1) | F-P-O(2) | 173.7(1) |
| O(1)-P-O(2) | 89.6(1) | F-P-C(1) | 90.9(1) |
| O(1)-P-C(1) | 123.2(1) | O(2)-P-C(1) | 91.0(1) |
| F-P-C(7) | 91.8(1) | O(1)-P-C(7) | 120.0(1) |
| O(2)-P-C(7) | 92.7(1) | C(1)-P-C(7) | 116.7(1) |
| P-O(1)-C(13) | 114.7(2) | P-O(2)-C(14) | 112.6(2) |

von 12. Eine Lösung von 1.65 g (3.83 mmol) Tetrakis-(1,2,4,5-trimethylsiloxy)benzol in 25 ml Dichlormethan wurde mit 0.90 g (7.66 mmol) Dimethyltrifluorphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss gekocht und die flüchtigen Komponenten im Vakuum abkondensiert. Der feste Rückstand wurde aus einer Mischung von 15 ml Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Ausbeute: 0.71 g (62%).

Schmelzpunkt: 162–164°C (Zers.)

C₁₀H₁₄F₂O₄P₂ (298.13) Ber. C 40.28 H 4.73 P 20.77

Gef. C 40.13 H 4.77 P 20.87

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃; 200.1 MHz): δ 1.86 [dd, Me₂P, ²J(PH) = 15.55 Hz, ³J(FH) = 12.00 Hz]; δ 6.20–6.85 [Ph]. ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃; 50.3 MHz): δ 26.61 [dd, Me₂P, ¹J(PC) = 136.21 Hz, ²J(FC) = 31.86 Hz]; δ 94–96; 132–142 [br, Ph].

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

REFERENZEN

1. L. M. Voropai, N. G. Ruchkina, E. E. Milliaresi and E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, **55**, 65 (1985).
2. G. O. Doak and R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 476 (1970).
3. G. O. Doak, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A*, 1245 (1971).
4. R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, 4551 (1964).
5. S. C. Peake, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 665 (1968).
6. G. I. Drozd, S. Z. Ivin, M. A. Sokalskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 1177 (1969).
7. S. C. Peake, M. Fild, M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **10**, 2723 (1971).
8. H. Koop, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **1**, 252 (1971/72).
9. M. Well, W. Albers, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **125**, in press (1992).
10. L. Anschütz, W. Broecker, R. Neher, A. Ohnheiser, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **76**, 218 (1943).
11. L. V. Nesterov, R. A. Sabirova, N. E. Krepysheva, R. I. Mutalapova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **148**, 1085 (1963).
12. R. Burgada, H. Germa, M. Willson, F. Mathis, *Tetrahedron*, **27**, 5833 (1971).
13. L. C. Thomas, The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds, 1974; Academic Press, London, New York, San Francisco, Seite 73 ff.
14. L. Anschütz, H. Broecker, F. Wenger, *Liebigs Ann.*, **454**, 71 (1927).
15. F. Ramirez, A. J. Bigler, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 5041 (1968).
- 16a. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer, in "Topics in Phosphorus Chemistry," Herausg. M. Grayson und E. J. Griffith, Bd. 5, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, 1967, Seite 434.
- 16b. ebenda, Seite 169 ff.
17. R. Schmutzler, in "Halogen Chemistry" (Herausg. V. Gutmann), Vol. 2, Academic Press, London, New York, 1967, Seite 31 ff.

18. S. Trippett, *Phosphorus and Sulfur*, **1**, 89 (1976).
19. H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler, M. Wieber, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 32 (1974).
20. R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **77**, 530 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 496 (1965).
21. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
22. R. C. Finch, H. V. Post, *J. Org. Chem.*, **24**, 969 (1959).
23. T. Meyer, Technische Universität Braunschweig, unveröffentlichte Ergebnisse.
24. R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **9**, 67 (1967).
25. R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **9**, 63 (1967).
26. R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton*, 17 (1976).
27. R. Kurpat, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 1975.
28. R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **9**, 66 (1967).
29. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl. 1987, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, Seite 49.