

This article was downloaded by:

On: 30 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>

SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN VON 2-FLUOR-TRIPHENYLPHOSPHINEN UND IHREN DERIVATEN

H. B. Stegmann^a; H. -M. Kühne^a; G. Wax^a; K. Scheffler^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen Auf der Morgenstelle, Tübingen, West Germany

To cite this Article Stegmann, H. B. , Kühne, H. -M. , Wax, G. and Scheffler, K.(1982) 'SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN VON 2-FLUOR-TRIPHENYLPHOSPHINEN UND IHREN DERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 3, 331 — 336

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081193

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081193>

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.

SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN VON 2-FLUOR-TRIPHENYLPHOSPHINEN UND IHREN DERIVATEN

H. B. STEGMANN, H.-M. KÜHNE, G. WAX und K. SCHEFFLER

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1, West Germany*

(Received May 7, 1982)

2-Fluorphenyllithium reacts with chloro-phenyl-phosphines $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$, $n = 1, 2, 3$ to give diphenyl-(2-fluorophenyl)phosphine **1**, bis-(2-fluorophenyl)phenyl-phosphine **2** and tris-(2-fluorophenyl)phosphine **3**. The new compounds and their oxides are characterized by ^{13}C -, ^{31}P -NMR and mass spectra. Reaction with bromine yields the dibromtriarylphosphoranes. These compounds form with *o*-aminophenols two permutation isomeric 2,2,2-triaryl-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphospholes.

2-Fluorphenyllithium reagiert mit Chlor-phenyl-phosphinen $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$, $n = 1, 2, 3$ zu Diphenyl-(2-fluorophenyl)phosphin **1**, Bis-(2-fluorophenyl)phenylphosphin **2** und Tris-(2-fluorophenyl)phosphin **3**. Die neuen Verbindungen und ihre Oxide werden durch die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-sowie die Massenspektren charakterisiert. Umsetzung mit elementarem Brom liefert die Dibromtriarylphosphorane, die sich mit *o*-Aminophenolen zu den entsprechenden permutationsisomeren 2,2,2-Triaryl-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphospholen umsetzen lassen.

EINFÜHRUNG

Im Zuge unserer Untersuchung permutationsisomerer 2,3-Dihydrobenzoxazaphosphole¹ benötigten wir 2-Fluortriphenylphosphine. In der Literatur war jedoch nur das Diphenyl-(2-fluorophenyl)phosphin² mit mäßigen Ausbeuten beschrieben, NMR-spektroskopische Daten wurden nicht angegeben. Wir haben deshalb drei 2-Fluorphenylphosphine dargestellt und diese zusammen mit einigen Derivaten NMR-spektroskopisch untersucht.

ERGEBNISSE

Phosphine

Diphenyl-(2-fluorophenyl)phosphin **1**, Bis-(2-fluorophenyl)phenylphosphin **2** und Tris-(2-fluorophenyl)phosphin **3** wurden durch Umsetzung von 2-Fluorphenyllithium mit den entsprechenden Chlorphosphinen bei -70°C dargestellt.

Die neuen Verbindungen wurden durch ^{13}C -Spektren charakterisiert. Die erhaltenen Daten wurden durch Vergleich mit Fluorbenzol und Triphenylphosphin wie in Tabelle I angegeben, zugeordnet. Die Bezifferung ist so gewählt worden, daß C_1 im 2-Fluorphenylring und C'_1 im unsubstituierten Phenylring mit dem Phosphor direkt verbunden ist (Tabelle I).

In den IR-Spektren von **1-3** findet sich jeweils bei 1210 cm^{-1} eine starke Absorption, die wir der C-F-Valenzschwingung zuordnen. Die Massenspektren der Phosphine zeigen zu den Molekülpeaks bei $m/e = 280, 298$ und 316 die erwarteten ^{13}C -

TABELLE I

¹³C-NMR-Daten der Phosphine 1–3. Chemische Verschiebungen bezogen auf TMS, Kopplungen in Hz.

Verb. ^a		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C' ₁	C' _{2,6}	C' _{3,5}	C' ₄
1	δ	125.5	164.7	115.8	132.1	125.4	134.7	136.2	134.4	129.4	129.9
	J _{C-F}	19	245	24	9	<2	<2	—	—	—	—
	J _{C-P}	19	14	<3	<3	3	10	12	21	7	<2
2	δ	124.0	164.9	115.5	131.4	124.7	134.5	135.9	134.4	128.9	129.5
	J _{C-F}	19	247	22	9	<2 ^b	5	—	—	—	—
	J _{C-P}	19	15	<3	<2	2 ^b	5	9	22	8	<2
3	δ	122.1	165.0	115.7	131.8	124.8	134.7	—	—	—	—
	J _{C-F}	19 ^b	246	23	8	<2	5	—	—	—	—
	J _{C-P}	18 ^b	16	<2	<2	2	7	—	—	—	—

^a Lösungsmittel für **1** D₆-Aceton, für **2** und **3** D₆-Benzol.^b Zuordnung unsicher.

Isotopenpeaks. Die Fragmentierung verläuft wie beim Triphenylphosphin über die zu erwartenden charakteristischen Ionen (Tabelle II); eine HF-Abspaltung wird nicht beobachtet.

Die ³¹P-NMR-Daten der Phosphine sind zusammen mit denen der Phosphinoxide in Tabelle III angegeben.

Phosphinoxide

Die Phosphine **1–3** lassen sich in Ethanol-Eisessig mit Wasserstoffperoxid ohne weiteres in die entsprechenden Phosphinoxide **4–6** überführen. Ihre IR-Spektren zeigen als charakteristisches Merkmal starke Absorptionen bei 1190 cm⁻¹, die den P=O-Valenzschwingungen entsprechen, während die C-F-Streckschwingung bei 1220 cm⁻¹ beobachtet wird und somit gegenüber den Phosphinen um 10 cm⁻¹ nach größeren Wellenzahlen verschoben ist.

Die Massenspektren der Phosphinoxide **4–6** zeigen die erwarteten Molekülpeaks bei m/e = 296, 314 bzw. 332 und die erwarteten Isotopenpeaks. Auffallend ist, wie beim Triphenylphosphinoxid, die hohe Intensität der (M-1)-Peaks. Analog zu den Phosphinen werden bevorzugt Phenyl- bzw. 2-Fluorphenylgruppen abgespalten (Tabelle IV).

Die aus den ³¹P-NMR-Untersuchungen gewonnenen Daten sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE II

Wichtigste Fragmentionen in den Massenspektren von Triphenylphosphin³ sowie **1** bis **3**. Angegeben sind die relativen Intensitäten in Prozent (M⁺ = 100%).

m/e	φ ₃ P	1	2	3	Zuordnung
219	—	—	—	11	[C ₁₂ H ₆ F ₂ P] ⁺
201	—	9	14	23	[C ₁₂ H ₇ FP] ⁺
183	100	29	14	—	[C ₁₂ H ₈ F] ⁺
170	—	—	—	7	[C ₁₂ H ₇ F] ⁺
152	18	7	11	27	Biphenylen ⁺ [C ₁₂ H ₈] ⁺
126	—	10	29	40	[C ₆ H ₄ FP] ⁺
108	46	16	—	—	[P—C ₆ H ₅] ⁺
77	14	—	—	—	[C ₆ H ₅] ⁺
51	27	—	—	—	[C ₄ H ₃] ⁺

TABELLE III

³¹P-NMR-Daten der Verbindungen 1–6. Chemische Verschiebungen bezogen auf H₃PO₄; ³J_{P-F} in Hz angegeben.

Verb.	1	2	3	4	5	6
δ	−19.75	−32.50	−44.63	20.41	15.6	11.09
³ J _{P-F}	53.0	56.6	59.3	~4	~4	~4

Für beide Verbindungsklassen wandert δ³¹P mit zunehmender Zahl der Fluorsubstituenten zu höherem Feld. Ein Vergleich mit den entsprechenden *p*-Fluorphenylphosphinen⁴ zeigt — z.B. Tris-(4-fluorphenyl)phosphin absorbiert bei −9 ppm —, daß elektronische Einflüsse nicht ausschlaggebend für die beobachtete Absorption bei hohem Feld sein können. Demgegenüber zeigen Tris-(2-methylphenyl)phosphin mit −30.2 ppm^{4,5} und Tris-(2-methoxyphenyl)phosphin⁴ mit −38.5 ppm durchaus vergleichbare Verschiebungen, so daß offenbar sterische Einflüsse und damit die Hybridisierung am Phosphoratom von ausschlaggebender Bedeutung sind. Diese Annahme wird durch das gleichsinnige Ansteigen von ³J_{P-F} gestützt. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind bei den Phosphinen linear miteinander korreliert. Demgegenüber zeigen die entsprechenden Phosphinoxide sehr kleine Fluorkopplungen, die aus den Spektren nur näherungsweise entnommen werden können.

2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazaphosphole

Die 2-Fluorphenylphosphine 1–3 lassen sich in Benzol durch Zugabe äquimolarer Mengen Brom in die entsprechenden Dibromtriarylphosphorane überführen und diese mit 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenol in guten Ausbeuten zu (2-Hydroxyphenylimino)-triarylphosphoranen^{6,7} bzw. den tautomeren⁸ 2,2,2-Triaryl-2,3-dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazaphospholen 7, 8 und 9 umsetzen. Während beim 2,2-Diphenyl-2-(2-fluorphenyl)-Derivat 7 bei Raumtemperatur beide Tautomeren nachweisbar sind, lassen sich bei der 2,2-Bis-(2-fluorphenyl)-2-phenyl-Verbindung 8 und der 2,2,2-Tris-(2-fluorphenyl)-Verbindung 9 nur noch die cyclischen Tautomeren nachweisen, deren ³¹P-NMR-Spektren Absorptionen bei hohem Feld zeigen.⁸ Diese Hochfeldsignale sind bei 7, 8 und 9 stark temperaturabhängig und zeigen bei ca.

TABELLE IV

Wichtige Fragmentionen in den Massenspektren von Triphenylphosphinoxid³ sowie von 4 bis 6. Angegeben sind die relativen Intensitäten in Prozent (M-1 = 100%).

m/e	φ ₃ P=O	4	5	6	Zuordnung
	51	41	42	57	M ⁺
235	—	—	6	10	[C ₁₂ H ₆ F ₂ PO] ⁺
221	—	—	—	16	[C ₁₂ H ₈ F ₂ P] ⁺
217	—	12	17	9	[C ₁₂ H ₇ FPO] ⁺
201	20	6	5	11	[C ₁₂ H ₇ FP] ⁺ [C ₁₂ H ₁₀ PO] ⁺
199	13	14	8	—	[C ₁₂ H ₈ PO] ⁺
185	9	—	—	—	[C ₁₂ H ₁₀ P] ⁺
183	14	12	12	—	[C ₁₂ H ₈ P] ⁺
170	—	—	6	7	[C ₁₂ H ₇ F] ⁺
152	8	13	15	14	[C ₁₂ H ₈] ⁺
77	30	9	6	—	[C ₆ H ₅] ⁺
51	10	8	8	—	[C ₄ H ₃] ⁺

210 K mehrere Linien, die nicht allein durch P-F-Kopplungen zu erklären sind. Während in allen bisher untersuchten Verbindungen^{1,9,10} nur dann mehrere Hochfeldsignale auftraten, wenn am Phosphor im zugrundeliegenden Phosphin unterschiedliche Substituenten vorhanden waren, zeigt **9** in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Spektren bei 210 K Absorptionen bei -65.5 und -68.4 ppm (Standard Trimethylphosphat in D₆-Aceton) vergleichbarer Intensität, die in Tetrahydrofuran bei ca. 250 K koaleszieren. Wir interpretieren diese Befunde damit, daß auch in diesem Falle Permutationsisomere auftreten; allerdings müßte bei **9** ein Wechsel $\text{O}_{\text{ax}} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{eq}}$ bzw. $\text{N}_{\text{eq}} \rightleftharpoons \text{N}_{\text{ax}}$ stattfinden. Untersuchungen mit ^{15}N -markierten Verbindungen zur Klärung des Problems sind geplant.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker HFX 90-NMR-Spektrometer bei 36.44 MHz-PFT-Betrieb (^1H -Breitbandentkopplung). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker WH 90-Multikern-Spektrometer bei 22.63 MHz breitbandentkoppelt oder "off resonance" aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 2-Fluorphenylphosphine 1–3. Die berechnete Menge einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wird unter N₂ mit Diethylether auf das in Tabelle V angegebene Volumen ergänzt. Bei -90°C wird die etherische Lösung von 1-Brom-2-fluorbenzol zugegeben und anschließend mit der entsprechenden Chlorphosphin-Lösung versetzt. Die Temperatur darf hierbei -70°C nicht übersteigen. Das beige bis rotbraune Reaktionsgemisch wird 20 min bei -70°C gerührt, danach langsam auf -50°C und schließlich durch Entfernen der Kühlung schneller auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter Sodalösung (einmal) und mit Wasser (dreimal) gewaschen. Die wäßrigen Auszüge werden mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Analytische Daten der Verbindungen 1–3 siehe Tabelle VI.

Synthese der Phosphin oxide 4–6. Zu 1.5 g des jeweiligen Phosphins in 100 ml Ethanol gelöst bzw. suspendiert wird unter leichter Kühlung und starkem Rühren ein Gemisch aus 2 ml Perhydrol, 1 ml Eisessig und 10 ml Ethanol so zugetropft, daß die Temperatur 20°C nicht übersteigt. Anschließend wird ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt und das Ethanol abgezogen. Das Produkt wird in Chloroform aufgenommen und einmal mit halbkonzentrierter Sodalösung sowie dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des über Na₂SO₄ getrockneten CHCl₃ wird der weiße Kristallbrei aus sehr wenig Toluol umkristallisiert.

Analytische Daten der Verbindungen 4–6 siehe Tabelle VI.

Synthese der 2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazaphosphole 7–9. Diese Verbindungen wurden nach der in der Literatur beschriebenen Arbeitsvorschrift⁷ dargestellt.

Analytische Daten der Verbindungen 7–9 siehe Tabelle VI.

TABELLE V

Eingesetzte Substanzmenge bei den Synthesen von 1–3

Verb.	Vorlage	2-F-Brombenzol	PR ₃
1	120 ml Gesamtvolumen 0.044 mol <i>n</i> -Butyllithium	7 g (0.044 mol) in 45 ml Ether	ClP(C ₆ H ₅) ₂ 8.83 g (0.04 mol) in 100 ml Ether
2	200 ml Gesamtvolumen 0.087 mol <i>n</i> -Butyllithium	14 g (0.088 mol) in 75 ml Ether	Cl ₂ PC ₆ H ₅ 7.16 g (0.04 mol) in 100 ml Ether
3	250 ml Gesamtvolumen 0.13 mol <i>n</i> -Butyllithium	21 g (0.132 mol) in 100 ml Ether	PCl ₃ 5.49 g (0.04 mol) in 130 ml Ether

TABELLE VI
Analytische Daten der dargestellten Verbindungen 1-9.

Nr.	Verbindung	Summenformel	Ausb. (%)	Fp.	Molmasse		C	H	Analyse F	P	N
					Ber.	Gef.					
<i>-phosphin</i>											
1	Diphenyl-(2-fluorphenyl)-	$C_{18}H_{14}F_2P$	62	90	280.28	280	77.14	5.03	—	—	—
2	Bis-(2-fluorphenyl)phenyl-	$C_{18}H_{13}F_2P$	50	118	298.27	298	77.74	5.21	—	—	—
3	Tris-(2-fluorphenyl)-	$C_{18}H_{12}F_3P$	60	147	316.26	316	72.48	4.39	—	—	—
							72.28	4.32	—	—	—
							68.36	3.82	—	—	—
							68.42	3.83	—	—	—
<i>-phosphinoxid</i>											
4	Diphenyl-(2-fluorphenyl)-	$C_{18}H_{14}F_2OP$	82	133	296.28	296	72.97	4.76	6.41	10.46	—
5	Bis-(2-fluorphenyl)phenyl-	$C_{18}H_{13}F_2OP$	85	149	314.27	314	73.33	4.94	6.40	10.60	—
6	Tris-(2-fluorphenyl)-	$C_{18}H_{12}F_3OP$	91	157	332.26	332	68.79	4.17	12.09	9.86	—
							68.85	3.98	12.20	9.86	—
							65.07	3.64	17.15	9.33	—
							65.10	3.46	17.00	9.40	—
7	-2,3-dihydro-1,3,2λ ⁵ - benzoxazaphosphol 2,2-di-tert.-butyl-2,2- diphenyl-2-(2-fluorphenyl)-	$C_{32}H_{35}F_2NOP$	64 aus Ethanol/ Essig- ester 10:1	158	499.61	499	76.93	7.06	—	—	2.80
							77.14	7.25	—	—	2.81
8	5,7-Di-tert.-butyl-2-phenyl- 2,2-bis-(2-fluorphenyl)-	$C_{32}H_{34}F_2NOP$	58 aus Ethanol	174	517.60	517	74.26	6.62	—	—	2.71
							74.31	6.80	—	—	2.68
9	5,7-Di-tert.-butyl-2,2,2- tris-(2-fluorphenyl)-	$C_{32}H_{33}F_3NOP$	47 aus Ethanol	185	535.59	535	71.76	6.21	—	—	2.62
							71.24	5.96	—	—	2.57

LITERATUR

1. R. Haller, K. Scheffler, H. B. Stegmann und W. Winter, *Chem. Ber.*, **114**, 447 (1981).
2. W. E. McEwen, A. B. Janes, J. W. Knapczyk, V. L. Kyllingstad, W.-I. Shian, S. Shore und J. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7304 (1978).
3. E. Stenhagen, S. Abrahamsson und F. W. McLafferty, *Registry of Mass Spectra Data*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
4. G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compound III*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1969).
5. R. P. Pinnel, C. A. Megerle, S. L. Manatt und P. A. Kroon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 977 (1973).
6. H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, *Phosphorus*, **5**, 207 (1975).
7. H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, *Phosphorus*, **4**, 165 (1974).
8. H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **110**, 3817 (1977).
9. H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **114**, 14 (1981).
10. K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller und H. B. Stegmann, *Chem. Ber.*, **114**, 23 (1981).