

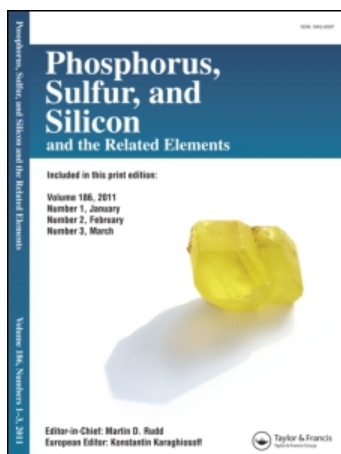
This article was downloaded by:

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>

PHOSPHORDERIVATE DES E-1,1,1,5,5,5-HEXAFLUOR-4-TRIMETHYLSILOXY-3-PENTEN-2-ONS

Rudolph Francke^a; Gerd-Volker Rösenthaller^a

^a Anorganische Chemie, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen, Bremen 33, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Francke, Rudolph and Rösenthaller, Gerd-Volker(1988) 'PHOSPHORDERIVATE DES E-1,1,1,5,5,5-HEXAFLUOR-4-TRIMETHYLSILOXY-3-PENTEN-2-ONS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 36: 1, 125 – 128

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079006

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079006>

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.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Um die Übertragung von Trimethylsilylresten auf die HO-Funktion von 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-hydroxy-3-penten-2-on als Nebenreaktion durch **1a–d** zu vermeiden,^{10,11} wurde direkt das E-4-Trimethylsiloxyderivat **2**¹² eingesetzt, das nach einem modifizierten Literaturverfahren aus Hexafluoropentadion und N-Trimethylsilylsuccinimid¹³ in über 90%iger Ausbeute hergestellt werden kann.

Die Silylphosphite **1a–d** reagierten glatt mit **2** unter Bildung der chiralen E-Phosphonate **3a–d**.

Der Mechanismus der Addition ist in Lit. 5 beschrieben. Die entstandenen Verbindungen waren hygroskopische, farblose Flüssigkeiten.

In den 70 eV-Massenspektren tritt für **3a–d** jeweils das Molekülion M^+ auf. Weitere charakteristische Fragmente sind $M^+ - CH_3$, $M^+ - (RO)_2PO$, $CF_3C(CO)CH=C(OSiMe_2)CF_3^+$, $(RO)_2POSiMe_3^+$ (**3a–d**, 100% für **3b**), $(Me_3SiO)_2P(O)H^+$ (**3d**, 100%), Me_3Si^+ (**3a–d**, 100% für **3a** und **3c**).

Die C=C-Valenzschwingungsbanden liegen bei 1579 (**3a**), 1677 (**3b**), 1680 (**3c**) und 1669 cm^{-1} (**3d**) in den IR-Spektren.¹⁴

Das chirale Zentrum an C-1, direkt an Phosphor gebunden, bewirkt die Inäquivalenz der beiden RO-Gruppen (Tabelle I), so daß dafür im 1H -NMR-Spektrum zwei Signalgruppen auftreten. Die Signale für die Methinprotonen beobachtet man fast lagekonstant bei 5.4 ppm mit $^3J_{PH} = 7.4$ –8.3 Hz. Die Trimethylsiloxy-Reste an C-1 bzw. C-3 zeigen einen unterschiedlichen δ_H -Wert. Zum Vergleich wurden die Werte für $CF_3C(O)CH=C(OSiMe_3)CF_3$ (**2**) mit δ_H ($SiMe_3$) = 0.28 ppm (diese Arbeit) herangezogen. Die Zuordnung der Fluorverschiebungswerte für die CF_3 -Reste an C-1 bzw. C-3 wurde vorläufig, aufgrund der Kopplungskonstante $^3J_{PF} = 3.6$ –4.0 Hz, vorgenommen, die mit fast gleichem Wert 3.8–4.2 Hz auch bei $(RO)_2P(O)CCF_3(CH_3)OSiMe_3$ ($R = Me, Et, Ph, SiMe_3$) auftritt. Der größere Wert von 5.2–5.8 Hz ($^5J_{PF}$) ist wahrscheinlich durch einen zusätzlichen Kopplungsmechanismus "through-space" $CF_3 \cdots P$ (in der

TABELLE I
 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **3a–d** (J in Hz)

Verbindung	$(CH_3)_3Si$ C-1	$(CH_3)_3Si$ C-3	δ_H^a CH_3 ($^nJ_{PH}$)	CH ($^3J_{PH}$)	δ_F^a $1-CF_3$ ($^3J_{PF}$)	$2-CF_3$ ($^5J_{PF}$)	δ_P^a
3a	0.16	0.23	3.73 ($n = 3, 10.5$) 3.76	5.36 (7.4)	-70.78 (3.6)	-72.16 (5.4)	13.7
3b^b	0.14	0.22	1.17 ^c ($n = 4, 0.7$) 1.18 ^c ($n = 4, 0.7$)	5.42 (7.5)	-70.73 (3.6)	-71.83 (5.2)	11.9
3c^d	0.22	0.35		5.64 (8.3)	-70.81 (4.0)	-71.57 (5.2)	3.3
3d^e	0.12	0.19		5.39 (7.7)	-70.88 (3.7)	71.14 (5.8)	-6.7

^a Hochfeld von TMS, CCl_3F und 85% H_3PO_4 negativ angegeben. ^b $\delta_H = 3.9$ –4.3 (CH_2 , 4H), zwei sich überlagernde A_3BB' -Spektren. ^c $^3J_{HH} = 7.1$. ^d $\delta_H = 7.3$ (Ph, 10 H), Multiplett. ^e $\delta_H = 0.20$ (Me_3SiOP , 9H) 0.23 (Me_3SiOP , 9 H).

E-Form möglich) zu erklären. Die δ_p -Werte von **3a–d** haben einen ähnlichen Gang wie die von $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$,⁸ wobei die Phenyl- und Trimethylsilylgruppe die große Abschirmung des Phosphors bewirken.

EXPERIMENTELLES

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. IR-Spektren wurden als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten an einem Perkin-Elmer-577-Spektrometer aufgenommen (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). Massenspektren wurden an einem Varian-MAT-CH-7-Gerät bei 70 eV erhalten. NMR-Spektren wurden an dem Spektrometer AW-80 der Firma Bruker bei 80.0 MHz (^1H , Standard TMS), 75.0 MHz (^{19}F , Standard CCl_3F) und 32.3 MHz (^{31}P , Standard 85% H_3PO_4) vermessen.

Die Verbindungen N-Trimethylsilylsuccinimid,¹³ **1a–d**^{1–4} wurden nach Literaturverfahren dargestellt.

*E-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-trimethylsiloxy-3-penten-2-on*¹² (**2**). 30.87 g (0.18 Mol) N-Trimethylsilylsuccinimid in 50 ml Diethylether wurden unter Rühren mit 30.00 g Hexafluoropentandion versetzt und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete Succinimid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation bei 129°C ergab 36.84 g (91.3%) **2**.

NMR: ^1H : δ = 0.28 (Me_3Si), 6.27 (CH); ^{19}F : δ = -75.16 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})=$), -80.6 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})-$).

[E-4,4,4-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1,3-bis(trimethylsiloxy)-2-butenyl]dimethylphosphonat (**3a**). 2.50 g (0.014 Mol) **1a** und 3.84 g (0.014 Mol) **2** wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Bei 80°C/0.2 Torr wurden 5.55 g (87.6%) **3a** erhalten.

IR: 2962 m, 2909 schw, 2860 schw (ν_{CH}); 1679 m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1457 schw, 1407 m (δ_{CH}); 1315 m, 1277 st, 1258 sst, 1191 sst, 1163 st, 1140 st (ν_{CF} und ν_{PO}); 1063 st, 1040 st, 977 schw, 917 m, 851 sst, 801 m, 763 m, 738 schw, 726 schw [cm^{-1}].

MS (Quellentemp. 20°C): m/e (%): 462 (M^+ , 1), 447 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 17), 353 ($\text{M}^+ - (\text{MeO})_2\text{PO}$, 21), 265 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CF}_3^+$, 23), 211 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CF}_3^+ - \text{CF}_3$, 47), 182 ($(\text{MeO})_2\text{POSiMe}_3^+$, 75), 167 ($(\text{MeO})_2\text{POSiMe}_3^+ - \text{CH}_3$, 61), 109 ($(\text{MeO})_2\text{PO}^+$, 20), 93 ($(\text{MeO})_2\text{P}^+$, 7), 89 (Me_3SiO^+ , 3), 73 (Me_3Si^+ , 100) und andere Fragmente.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{O}_5\text{PSi}_2$ Ber. C 33.76 H 5.45 F 24.65
(462.47) Gef. C 33.59 H 5.40 F 24.90

[E-4,4,4-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1,3-bis(trimethylsiloxy)-2-butenyl]diethylphosphonat (**3b**). 5.15 g (0.025 Mol) **1b** und 6.86 g (0.025 Mol) **2** wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Bei 60°C/0.1 Torr wurden 10.04 g (83.5%) **3b** erhalten.

IR: 2986 m, 2965 m, 2939 m, 2909 m, 2875 schw (ν_{CH}); 1677 m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1481 schw, 1447 m, 1406 st (δ_{CH}); 1372 m, 1313 st, 1259 sst, 1191 sst, 1164 sst, 1142 sst (ν_{CF} und ν_{PO}); 1100 st, 1057 sst, 1030 sst, 978 st, 953 m, 917 m, 851 st, 797 m, 761 st [cm^{-1}].

MS (Quellentemp. 30°C): m/e (%): 490 (M^+ , 4), 475 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 28), 353 ($\text{M}^+ - (\text{EtO})_2\text{PO}$, 23), 265 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CF}_3^+$, 15), 211 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CF}_3^+ - \text{CF}_3$, 48), 210 ($(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3^+$, 100), 195 ($(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3^+ - \text{CH}_3$, 21), 138 ($\text{C}_4\text{HF}_3\text{O}^+$, 32), 121 ($(\text{EtO})_2\text{P}^+$, 11), 73 (Me_3Si^+ , 77), 69 (CF_3^+ , 4) und andere Fragmente.

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{O}_5\text{PSi}_2$ Ber. C 36.73 H 5.96 F 23.24
(490.53) Gef. C 36.88 H 5.99 F 22.70

[E-4,4,4-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1,3-bis(trimethylsiloxy)-2-butenyl]diphenylphosphat (**3c**). 2.00 g (0.007 mol) **1c** und 1.83 g (0.007 Mol) **2** wurden für 24 Stunden auf 80°C erwärmt. Die zweimalige Umkristallisation aus Diethylether ergab 3.23 g (84.3%) **3c** (Schmp. 41–42°C).

IR: 2986 m, 2966 m (ν_{CH}); 1680 m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1491 st, 1459 schw, 1403 m (δ_{CH}); 1315 m, 1293 m, 1256 sst, 1201 sst, 1186 sst, 1159 sst (ν_{CF} und ν_{PO}); 1124 m, 1070 schw, 1036 schw, 1025 schw, 1009 schw, 987 schw, 965 schw, 051 st, 928 m, 902 m, 849 st, 825 m, 813 schw, 788 schw, 767 st, 754 m, 737 schw, 728 schw, 688 m, 651 m, 605 m [cm^{-1}] und andere Banden.

MS (Quellentemp. 60°C): m/e (%): 586 (M^+ , 1), 571 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 10), 353 ($\text{M}^+ - (\text{PhO})_2\text{PO}$, 21), 306 ($(\text{PhO})_2\text{POSiMe}_3^+$, 42), 291 ($(\text{PhO})_2\text{POSiMe}_3^+ - \text{CH}_3$, 21), 265 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_2)\text{CF}_3^+$, 17), 234 ($(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}^+$, 5), 213 (PhOPOSiMe_3^+ , 55), 73 (Me_3Si^+ , 100) und andere Fragmente.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{O}_5\text{PSi}_2$ Ber. C 47.09 H 4.98 F 19.43
(586.61) Gef. C 47.12 H 5.07 F 19.80

[E-4,4,4-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1,3-bis(trimethylsiloxy)-2-butenyl]bis(trimethylsilyl)phosphonat (**3d**). 5.00 g (0.017 Mol) **1d** und 4.69 g (0.017 Mol) **2** wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Die Destillation bei 87°C/0.1 Torr ergab 7.39 g (76.5%) **3d**:

IR: 2965 m, 2906 schw (ν_{CH}); 1669 m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1457 schw, 1415 schw (δ_{CH}); 1387 schw; 1313 m, 1260 sst, 1201 sst, 1192 sst, 1177 sst, 1162 sst, 1152 sst (ν_{CF} und ν_{PO}); 1079 sst, 1033 st, 971 m, 878 st, 851 sst, 764 st, 738 m, 711 schw, 675 m [cm^{-1}].

MS (Quellentemp. 65°C): m/e (%): 578 (M^+ , 1), 563 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 29), 353 ($\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{PO}$, 19), 298 ($(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{P}^+$, 73), 265 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_2)\text{CF}_3^+$, 33), 226 ($(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}^+$, 100), 211 ($(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} - \text{CH}_3$, 51), 73 (Me_3Si^+ , 61) und andere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{O}_5\text{PSi}_4$ Ber. C 35.42 H 6.40 F 16.50
(578.78) Gef. C 35.28 H 6.44 F 16.64

DANKSAGUNG

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und Dr. B. Wilkes (Kalichemie AG, Hannover) für die freundliche Überlassung von 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dion.

LITERATUR

1. E. A. Chernyshev, E. F. Bygerenko, A. S. Akatjeva und A. P. Naumov, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 242 (1975).
2. L. V. Nesterov und N. A. Aleksandrov, *Zh. Obshch. Khim.* **54**, 47 (1984) und dort zitierte Literatur.
3. J. Choynowski, M. Cypryk und J. Michalski, *J. Organomet. Chem.* **215**, 355 (1981).
4. M. Sekine, K. Okimoto, K. Yamada und T. Hata, *J. Org. Chem.* **46**, 2097 (1981).
5. A. M. Kibardin, T. Kh. Gazizov und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 1932 (1976).
6. J. Heine und G.-V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
7. R. Bohlen, R. Francke, J. Heine, R. Schmutzler und G.-V. Röschenthaler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 18 (1986).
8. R. Francke und G.-V. Röschenthaler, *Chemiker-Ztg.* **111**, 307 (1987).
9. J. L. Burdett und M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2105 (1964).
10. E. Kh. Ofitserova, O. E. Ivanova, E. N. Ofitserov, I. V. Konovalova und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **51**, 505 (1981).
11. R. Francke und G.-V. Röschenthaler, unveröffentlichte Untersuchungen.
12. J. A. McClarin, A. Schwarts und T. J. Pinnavaia, *J. Organomet. Chem.* **188**, 129 (1980).
13. L. Birkofer und H. Dickopp, *Chem. Ber.* **101**, 2585 (1968).
14. R. L. Belford, A. F. Marshall, und M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 11 (1956).