

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>

BICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS ISOCYANATOPHOSPHITEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL

Rolf-Dieter Hund^a; Gerd-Volker Röschenhaler^a

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Hund, Rolf-Dieter and Röschenhaler, Gerd-Volker(1991) 'BICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS ISOCYANATOPHOSPHITEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 62: 1, 65 – 70

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108034459

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034459>

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.

BICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS ISOCYANATOPHOSPHITEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL

ROLF-DIETER HUND und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER†

*Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der
 Universität Bremen, Leobener Straße, D-2800 Bremen 33, Bundesrepublik
 Deutschland*

(Received April 26, 1991)

Bicyclic phosphoranes **3a–d** are obtained from the isocyanatophosphites **1a–d** and 2-trifluoroacetylphenol **2**. The bridgehead carbon occupies the apical position. There is no pseudorotation observed at ambient temperature.

Key words: Isocyanatophosphites; 2-trifluoroacetylphenol; tricyclic phosphoranes.

EINLEITUNG

Isocyanatophosphite $(R^1O)_2PNCO$ ($R^1 = \text{Me, Et; } R^1-R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CMe}_2\text{CMe}_2$) sind in der Lage mit geeigneten multifunktionellen "aktivierten" Ketoenolen, wie z.B. (Z)-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-hydroxy-3-buten-2-on, bicyclische Phosphorane zu bilden,¹ im Sinne einer "Doppelcycloaddition."² Der Bicyclus ist dabei äquatorial/axial (Brückenkohlenstoff)/äquatorial an dem $\lambda^5\sigma^5$ Phosphor angeordnet, was eine Röntgenstrukturanalyse und ^{13}C -NMR-Daten in Lösung bestätigen.¹ Die Pseudorotation ist "eingefroren."¹ Wir haben nun die Reaktionsweise von Isocyanatophosphiten $(R^1O)_2PNCO$ (**1a**: $R^1 = \text{Me}$, **1b**: $R^1 = \text{Et}$; **1c**: $R^1-R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2$, **1d**: $R^1-R^2 = \text{CMe}_2\text{CMe}_2$) mit 2-Trifluoracetylphenol **2** studiert, in dem das gleiche Strukturelement wie in der (Z)-Enolform von 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion vorliegt.



DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN BEFUNDE

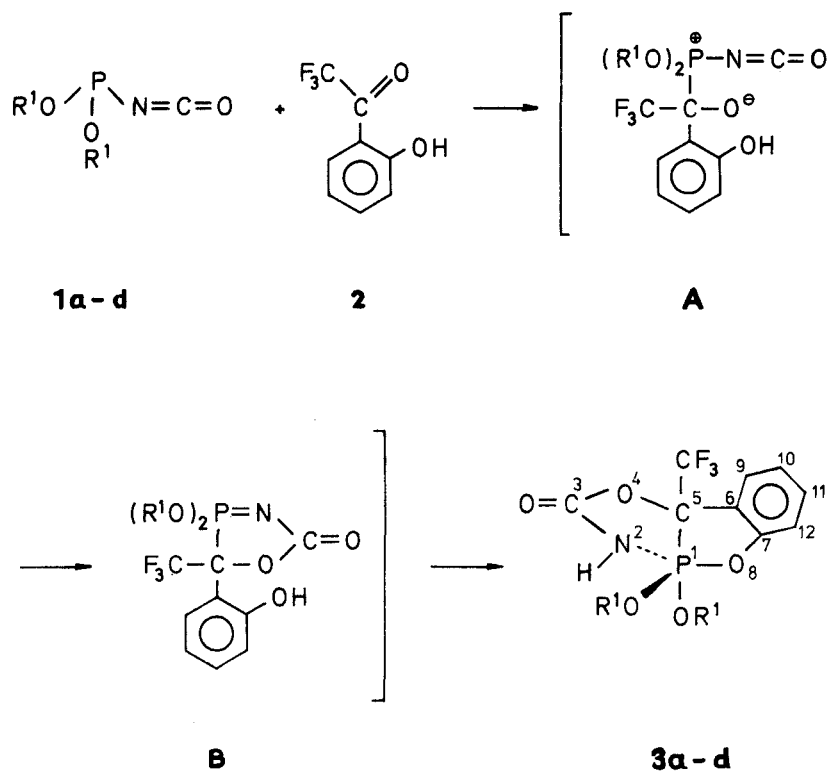
In der Tat entstanden aus den Phosphiten **1a–d** und dem Ketoenol **2** innerhalb einer Stunde farblose Feststoffe, nämlich die bicyclischen Phosphorane **3a–d**. Die Reaktion verläuft wohl über die Zwischenstufen¹ **A** und **B**, und zwar stereospe-

† Korrespondenzautor.

TABELLE I
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3a–d** (J in Hz, hochfeld von $\delta(\text{TMS})$ negativ angegeben)

	CH_3 (n, J_{CP})	$\text{P}-\text{C}$ ($^1J_{\text{CP}}, ^2J_{\text{CP}}$)	CF_3 ($^1J_{\text{CF}}, ^2J_{\text{CF}}$)	$\text{C}=\text{O}$ ($^2J_{\text{CP}}$)	C7 ($^2J_{\text{CP}}$)	C6 ($^2J_{\text{CP}}$)	C9 ($^3J_{\text{CP}}, ^4J_{\text{CP}}$)	C10	C11 ($^4J_{\text{CP}}$)	C12 ($^2J_{\text{CP}}$)
3a	53.6, 57.2 (2.9, 6.2, 15.9)	83.8 (123.2, 30.5)	125.2 (282.3, 2.0)	153.8 (31.5)	153.1 (5.8)	121.9 (14.0)	128.2 (10.8, 1.2)	124.5	132.6 (1.9)	113.5 (15.6)
3b^a	16.1, 16.5 (2.7, 9.2, 10.0)	84.6 (123.0, 30.4)	125.9 (280.0, 2.2)	154.6 (30.5)	153.3 (5.5)	122.6 (14.1)	128.2 (10.5, 1.4)	124.5	133.1 (—)	114.1 (14.9)
3c^b		83.5 (117.9, 31.0)	125.5 (271.7, —)	152.9 (33.1)	154.2 (7.0)	122.6 (13.8)	128.2 (11.0, 1.5)	124.9	133.7 (1.5)	114.8 (15.0)
3d^c	23.1, 24.1 3.8, 7.3, 10.9 (24.4, 24.5) (3.4, 8; 3.5, 5)	83.5 (115.2, 31.5)	125.5 (281.1, 2.0)	153.0 (32.3)	154.0 (6.0)	122.5 (13.8)	128.1 (10.8, —)	124.1	133.4 (—)	114.5 (15.7)

^a $\delta = 62.4, 68.0$ ($-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 10.1, 15.1$); ^b $\delta = 61.6, 65.4$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 4.2, 2.9$); ^c $\delta = 81.1, 86.3$ ($-\text{CMe}_2-\text{CMe}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 2.9, 2.9$).



	R ¹	R ¹ - R ¹
a	CH ₃	
b	C ₂ H ₅	
c		CH ₂ - CH ₂
d		CMe ₂ - CMe ₂

zifisch. Trotz zweier chiraler Zentren in **3** wurde nur ein Diastereomeres gebildet. Anhand von Modellen der Zwischenstufen zeigte sich auch, daß nur diese eine Form möglich ist.

Die ¹³C-NMR-Daten (Tabelle I) machen zweierlei deutlich, einmal die äquatorial/axial/äquatoriale Anordnung¹ des Bicyclus mit Kohlenstoff in axialer Position mit den direkten P-C-Kopplungen³ von 123.2 bis 115.2 Hz und zum anderen die rigide Struktur der trigonalen Bipyramide mit unterschiedlichen äquatorial- und axial-ständigen R¹O-Gruppen. Die δ_c-Werte zu niedrigerem Feld sind den äqua-

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

	NH (² <i>J</i> _{PH})	C ₆ H ₄	δ _H ^a	CH ₂ (³ <i>J</i> _{HH})	CH ₃ (<i>n</i> , ⁿ <i>J</i> _{PH})	δ _F ^a CF ₃ (³ <i>J</i> _{PF})	δ _P ^a
3a	7.50 (7.6)	6.85–7.40			3.70 (2,11.2) 3.55 (2,10.0)	–76.3 (3.5)	–46.8
3b	7.50 (7.0)	6.50–7.15		3.83 ^b (7.0) 3.61 (7.0)	1.25 (4,1.2) 0.87 (4,1.4)	–75.3 (3.0)	–49.3
3c	7.52 (8.2)	6.75–7.48		3.98 ^c 4.18 ^c		–75.3 (3.4)	–29.0
3d	6.49 (9.1)	6.85–7.50			1.28 (4,1.9) 1.20	–75.3 (3.1)	–35.9

^a Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben; ^b ³*J*_{PH} = 1.5; ^c AA'BB'X-Spektrum.

TABELLE III
 Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **3a–d**

Produkt	Reaktanden [g(mmol)]	Smp. [°C]	Ausbeute [g(%)]
3a^a	1a 1.89(14) 2 2.66(14)	181 (Zers.)	4.21 (92.5)
3b^b	1b 2.61(16) 2 3.04(16)	91	5.45 (96.5)
3c^a	1c 2.00(15) 2 2.85(15)	204	4.63 (95.5)
3d^a	1d 2.65(14) 2 2.66(14)	235	5.18 (97.6)

^a Aus Et₂O umkristallisiert; ^b Aus Benzol umkristallisiert.

torialen, zu höherem Feld den axialen Positionen⁴ zuzuordnen. Im Falle von **4d** wurden, wie erwartet, vier magnetisch unterschiedliche Methylreste registriert. Auch die ¹H-NMR-Spektren (Tabelle II) zeigen magnetisch nicht äquivalente R¹O-Gruppen. Die δ_P-Werte weisen den "Ethylgruppeneffekt" auf (Verschiebung zu hohem Feld gegenüber dem entsprechenden Methylderivat¹). Bei tieferem Feld sind die Signale der 1,3,2 λ⁵σ⁵-Dioxaphospholane anzutreffen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. —Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. —IR Spek-

trometer FT-IR FTS 7-80 der Fa. Bio-Rad; Messungen an KBr-Preßlingen. —MS: Spektrometer CH-7A der Fa. Varian-MAT bei 70 eV. —NMR: Spektrometer AC 80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (^1H , Standard TMS), 75.39 MHz (^{19}F , Standard CCl_3F), 32.44 MHz (^{31}P , Standard 85 proz. H_3PO_4) und Spektrometer WH 360 der Fa. Bruker bei 90.54 MHz (^{13}C , Standard TMS). —Die Phosphite **1a–d** und Verbindung **2** wurden nach Literaturverfahren dargestellt.^{5,6,7}

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von 3a–d: Zu **2** in 10 ml Diethylether wurde unter Rühren innerhalb 1 h das entsprechende Isocyanatophosphit **1** getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Rohprodukte umkristallisiert.

1,1-Dimethoxy-5-trifluormethyl-6,7-benzo-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo [3.3.0] oct-6-en-3-on (3a): MS (Quellentemp. 90°C): m/z (%) = 325(M^+ , 8), 294($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 40), 282($\text{M}^+ - \text{HNCO}$, 100), 267($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CH}_3$, 23), 263($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{F}$, 10), 228($\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CO}$, 58) 200($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CF}_3 - \text{CH}_3$, 31), 196($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CF}_3\text{OH}$, 25), 168($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CF}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 22), 93($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 90), 69(CF_3^+ , 11), 63(CF_2CH^+ , 30) 44(CO_2^+ , 30), 31(CH_3O^+ , 18), und andere Fragmente. IR: $\tilde{\nu}$ = 3467 cm^{-1} m; 3210 st(NH); 3111 m(C—H); 2974 m, 2861 schw, 2971 schw(CH); 1756 sst(CO); 1335 st(NH und CH); 1279 st; 1148 sst(CF); 1027 st; 902 st; 820 st; 749 st; 699 st; 649 m; 575 st.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ (325.2) Ber. C 40.63 H 3.41 F 17.53 P 9.53
Gef. C 40.51 H 3.42 F 17.70 P 9.53

1,1-Diethoxy-5-trifluormethyl-6,7-benzo-4,8-dioxa-2-aza-1- $\lambda^5\sigma^5$ -phosphabicyclo [3.3.0] oct-6-en-3-on (3b): MS (Quellentemp. 90°C): m/z (%) = 353(M^+ , 53), 325($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6) 310($\text{M}^+ - \text{HNCO}$, 44), 308($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$, 78), 280($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CO}$, 73), 259($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 30), 253($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{C}_4\text{H}_9$, 32), 234($\text{F}_2\text{CCHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$, 100), 121($\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$, 65), 94($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$, 63), 65(CF_2CH_3^+ , 67), 29(C_2H_5^+ , 58) und andere Fragmente. —IR: $\tilde{\nu}$ = 3460 cm^{-1} schw(NH); 3210 st(NH); 3107 m(CH); 2976 schw, 2904 m, 2870 m(CH); 1747 sst(CO); 1334 st(NH und CH); 1188 st; 1150 st(CF); 1067 sst; 940 st; 811 st; 727 st; 699 m; 585 m; 527 m.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ (353.2) Ber. C 44.20 H 4.28 F 16.1 P 8.77
Gef. C 45.21 H 4.51 F 16.1 P 8.44

Spiroverbindung 3c: MS (Quellentemp. 140°C): m/z (%) = 323(M^+ , 1), 322($\text{M}^+ - \text{H}$, 2), 293($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 2), 280($\text{M}^+ - \text{HNCO}$, 100), 263($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 42), 254($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 42) 253($\text{M}^+ - \text{HCF}_3$, 75), 220($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 15), 211($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CF}_3$, 10), 203($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4((\text{O})\text{CO}^+$, 30), 183($(\text{CH}_2\text{O})_2\text{POC}_6\text{H}_4^+$, 22), 167($(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PC}_6\text{H}_4^+$, 27), 104($\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$, 20), 91($(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}^+$, 78), 76(C_6H_4^+ , 17), 69(CF_3^+ , 8), 65(H_3PO_4^+ , 38), 47(PO^+ , 46), 43(HNCO^+ , 50), und andere Fragmente. —IR: $\tilde{\nu}$ = 3452 cm^{-1} schw(NH); 3210 sst(NH); 3111 m(CH); 2973 m, 2856 m, 2791 m(CH); 1756 sst(CO); 1335 st(NH) und CH; 1181 st; 1149 st(CF); 1068 sst; 939 st; 820 st; 749 st; 699 m; 57.55 st; 546 m.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ (323.2) Ber. C 40.91 H 2.81 F 17.6 P 9.6
Gef. C 40.70 H 2.88 F 17.9 P 9.6

Spiroverbindung 3d: MS(Quellentemp. 230°C): m/z (%) = 380($\text{M}^+ + \text{H}$, 1), 364($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1), 336($\text{M}^+ - \text{HNCO}$, 5), 321($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CH}_3$, 1), 263($\text{M}^+ - (\text{OCMe}_2)_2$, 10), 254($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{C}_6\text{HF}_{13}$), 234($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, 8) 167($\text{M}^+ - \text{HNCO} - \text{CF}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, 3), 89(POCMe_2 , 31), 83(CF_3CH_2 , 100), 45($\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$, 100), 28(CO^+ , 10) und andere Fragmente. —IR: $\tilde{\nu}$ = 3484 cm^{-1} schw(NH); 3204 sst(NH); 3090 st(CH); 2986 st, 2880 m, 2759 m(CH); 1753 sst(CO); 1341 st(NH und CH); 1195 st; 1144 st(CF); 1069 st; 975 st; 903 st; 835 st; 755 st; 640 st.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ (379.3) Ber. C 47.50 H 4.52 F 15.03 P 8.17
Gef. C 47.45 H 4.58 F 15.40 P 8.32

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

LITERATUR

1. R. Francke, W. S. Sheldrick und G.-V. Rösenthaller, *Chem. Ber.*, **122**, 301 (1989).
2. A. Schmidpeter, W. Zeiß, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **92**, 860 (1980).

3. R. G. Cavell, *Methods in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade und L. D. Quin, Eds.), Bd. 8, S.236, VCH Publishers, Weinheim 1987.
4. G. Buono und J. R. Llinas, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4532 (1981).
5. I. V. Konovalova, R. D. Gareev, L. A. Burnaeva, N. K. Novikova, T. A. Faskhutdinova und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 1451 (1980).
6. Zh. M. Ivanova, E. A. Stukato und G. J. Derkach, *Zh. Obshch. Khim.*, **38**, 551 (1969).
7. S. Matsumoto, H. Kobayashi und K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 960 (1969).