

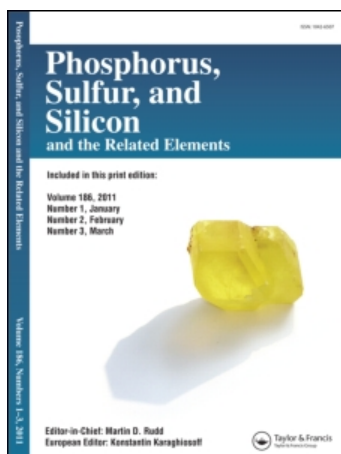
This article was downloaded by:

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>

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS N,N-DIALKYLAMIDO-PHOSPHORIGSÄUREDICHLORIDEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL

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

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der Universität Bremen, Bremen, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Hund, Rolf-Dieter and rösenthaller, Gerd-Volker(1992) 'TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS N,N-DIALKYLAMIDO-PHOSPHORIGSÄUREDICHLORIDEN UND 2-TRIFLUORACETYLPHENOL', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 301 — 304

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038360

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038360>

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.

Communication

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS N,N-DIALKYLAMIDO-PHOSPHORIGSÄUREDICHLORIDEN 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 August 26, 1991)

Tricyclic aminophosphoranes **3a–d** are formed in the reaction of 2-trifluoroacetylphenol **1** and the N,N-dialkylamidophosphorous acid dichlorides.

Key words: 2-Trifluoroacetylphenol; N,N-dialkylamidophosphorous acid dichlorides; tricyclic phosphoranes.

EINLEITUNG

2-Trifluoroacetylphenol¹ (**1**) ergibt mit Isocyanatophosphiten bicyclische Phosphorane.² Ein Tricyclus entsteht bei der Reaktion mit Phenylphosphonigsäuredichlorid.³ N,N-Dialkylamido-phosphorigsäure-dichloride, R_2NPCl_2 (**2**), sind bisher mit **1** nicht umgesetzt worden. Nur in einem Falle wurde über ein tricyclisches Produkt berichtet,⁴ das aus N,N-Dialkylamidophosphorigsäuredichlorid (**2b**) und dem nicht fluorhaltigen 2-Acetylphenol zugänglich wurde. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von R_2NPCl_2 (**2a**: R = Me, **2b**: R = Et, **2c**: R = iPr; **2d**: R – R = $CH_2(CH_2CMe_2)_2$) gegenüber **1** beschrieben.

DISKUSSION

In sehr guten Ausbeuten entstanden innerhalb einer Stunde farblose hydrolyseempfindliche Feststoffe, die tricyclischen Phosphorane **3a–d**, aus den Edukten **1** und **2a–d** in Gegenwart der entsprechenden Menge an Triethylamin als HCl-Fänger. Die Bildung von **3a–d** verläuft vermutlich über die Amidophosphit-Zwischenstufe A, die nicht gefaßt werden konnte. Im Falle des 2-Acetylphenols gibt es dagegen dafür NMR-spektroskopische Hinweise.⁴ Ein sterischer Einfluß der Reste R_2N , insbesondere bei der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidido-Gruppe, wurde nicht registriert. Nur jeweils ein Diastereomeres von **3a–d** lag vor, was eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten hervorgeht (siehe Tabelle I), da nur ein Satz von Signalen für jede Verbindung auftritt.

*Korrespondenzautor

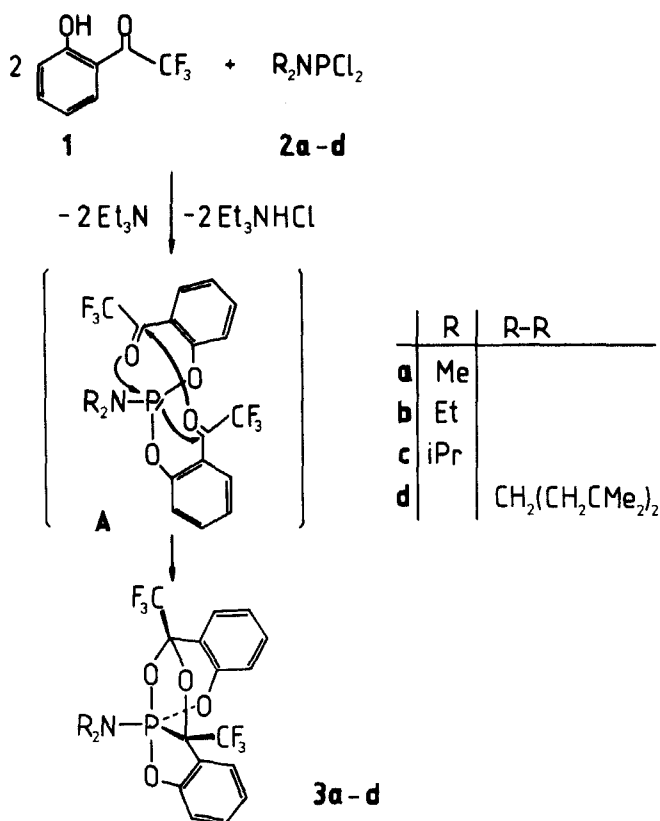


TABELLE I
¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen 3a-d (J in Hz)

	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$				$\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$
	CH ₃ (n, ⁿ J _{PH})	CH ₂ (n, ⁿ J _{PH})	CH (n, ⁿ J _{PH})	C ₆ H ₄	CF ₃ (J _{FF} , ³ J _{PF})	CF ₃ (⁴ J _{PF} , ⁵ J _{FH})	
3a	2.73 (3,10.3)			6.33 – 7.39	– 78.98 (6.9; 7.4)	– 82.39 (1.8; 1.8)	– 29.6
3b	1.05 ^b	3.12 (3,9.7)		6.35 – 7.38	– 78.40 (6.8; 7.6)	– 82.36 (1.8; 1.8)	– 29.4
3c	1.18 ^b		3.99 (3,13.9)	6.32 – 7.39	– 78.32 (7.0; 7.4)	– 82.05 (1.9; 1.8)	– 24.6
3d	1.48 (4,13.5)	1.06 – 2.10		6.32 – 7.40	– 72.42 (6.9; 6.2)	– 82.33 (1.7; 1.8)	– 19.0

^aHochfeld von TMS, CCl₃F und 85% H₃PO₄ negativ angegeben. ^b ³J_{HH} = 6.9

Der Tricyclus ist offenbar an Phosphor so angeordnet, daß zwei Sauerstoffatome axial-, ein Sauerstoff- und das Kohlenstoffatom äquatorialständig sind. Die Molekülstruktur einer analogen Verbindung, aus Methylphosphonigsäuredichlorid und **1** erhältlich, zeigt dies, wobei außerdem die CF₃-Gruppen einander zugewandt sind.⁵ Diese räumliche Nähe erklärt die Raumkopplung J_{FF} von ca. 7 Hz, die sich als Quartettstruktur der CF₃-Signale manifestiert. Ein Wert dieser Größenordnung wird sicherlich nicht bei einer Kopplung über sechs Einfachbindungen auftreten.^{3,6} Die Signale für die PC-gebundenen CF₃-Gruppen sind bei $\delta_F = -78$ (aber $\delta_F(\mathbf{3d}) = -72.4$) mit einer PF-Kopplung von 6–7 Hz anzutreffen, die POC CF₃-Signale bei –82 ppm.

Die δ_P -Werte liegen im erwarteten Bereich, wobei offenbar die wachsende Raumfüllung der Reste R₂N eine Verschiebung zu tieferem Felde bewirkt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. IR-Spektren: IR-Spektrometer 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 (¹⁹F, Standard CCl₃F), 32.44 MHz (³¹P, Standard 85 proz. H₃PO₄). Verbindungen **1**, **2c** und **2d** wurden nach Literaturverfahren^{1,7,8} dargestellt.

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von 3a–d (siehe Tabelle II) Zu **1** und der entsprechenden Menge Triethylamin in 20 ml Diethylether wurde unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb 1h das jeweilige Amidophosphorigsäuredichlorid getropft. Nach Abfiltrieren des entstandenen Triethylammoniumchlorids und Abpumpen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die verbleibenden Feststoffe aus Petrolether umkristallisiert.

*3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluoromethyl)-1-dimethylamino-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo-[5.3.1.0^{1.5}] undecan (**3a**):* MS (Quellentemp. 110°C) m/z (%) = 453 (M⁺, 90), 434 (M⁺ – F, 5), 356 (M⁺ – CF₃CO, 5), 264 (M⁺ – OC₆H₄C(O)CF₃, 100), 249 (C₆H₅C(CF₃)OP(O)CO⁺, 8), 221

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

Produkt	Reaktanden [g (mmol)]	Smp. [°C]	Ausbeute [g (%)]
3a	1 3.20(17.0) 2a 1.24(8.5)	179	3.42 (88.8)
3b	1 2.56(13.4) 2b 1.17(6.7)	112	2.96 (91.8)
3c	1 3.08(16.2) 2c 1.64(8.1)	141	3.65 (88.5)
3d	1 1.05(5.6) 2d 0.67(2.8)	177 (Zers.)	1.38 (89.7)

($\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{CF}_3)\text{OPO}^+$, 15), 189 ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3^+$, 7), 94 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$, 32), 44 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$, 73) und andere Fragmente. - IR: $\bar{\nu}$ = 3052 cm^{-1} m, 2952 m, 2874 m, (CH); 2825 schw. (CN); 1608 st; 1588 st; 1464 st; 1350 st; 1309 sst; 1263 sst; 1220 sst; 1144 sst, (CF); 1064 st; 1035 st; 991 st; 966 st; 928 m; 895 st; 850 st; 793 m; 764 st; 719 sst; 650 st; 608 m; 563 m, 530 m.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ (453.3) Ber. C 47.70 H 3.11 F 25.1 P 6.83
Gef. C 47.61 H 3.22 F 24.8 P 6.89

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluoromethyl)-1-diethylamino,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecan (3b): MS (Quellentemp. 90°C) m/z (%) = 481 (M^+ , 100), 446 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15), 410 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4$, 25), 292 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, 80), 272 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4 - 2\text{CF}_3$, 28), 264 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3 - \text{CO}$, 23), 220 ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)\text{OP}^+$, 8), 189 ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3^+$, 15), 118 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NP}(\text{O})\text{CO}^+$, 48), 74 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, 22), 28 (CO^+ , 46) und andere Fragmente. IR: $\bar{\nu}$ = 3053 cm^{-1} m, 2997 m, 2967 m, 2876 m, (CH); 1612 st; 1588 m; 1467 sst; 1385 m; 1359 st; 1287 sst; 1214 sst; 1178 sst; 1141 st, (CF_3); 1115 st; 1050 st; 995 st; 964 st; 927 m; 883 m; 851 m; 801 st; 750 sst; 714 st; 701 st; 655 m; 605 m; 571 m; 525 m.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ (481.3) Ber. C 49.86 H 3.77 F 23.7 P 6.44
Gef. C 49.97 H 3.78 F 23.9 P 6.30

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluoromethyl)-1-bis(1-methylethyl)amino-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecan (3c): MS (Quellentemp. 90°C) m/z (%) = 509 (M^+ , 83), 466 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 67), 452 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CHN}$, 40), 409 ($\text{M}^+ - [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}$, 10), 278 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3 - \text{C}_3\text{H}_6$, 100) 262 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3 - \text{C}_3\text{H}_6$, 38), 190 ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3^+$, 67), 121 ($(\text{CH}_3)_3\text{CHNP}(\text{O})\text{OH}^+$, 93), 86 ($[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2^+$, 48) 43 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$, 55) und andere Fragmente. IR: $\bar{\nu}$ = 3070 cm^{-1} m, 3022 m, 2972 st, 2932 st, 2876 m (CH); 1611 st; 1591 st; 1490 st; 1463 st; 1384 st; 1308 st; 1258 st; 1138 sst, (CF); 1111 sst; 1034 st; 969 st; 930 m; 898 m; 850 st; 789 m; 752 m; 752 st; 691 st; 647 st; 610 m; 577 st; 538 m.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ (509.4) Ber. C 51.91 H 4.36 F 22.4 P 6.09
Gef. C 51.86 H 4.58 F 22.1 P 6.04

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluoromethyl)-1-tetramethylpiperidino-2,6,10,11-tetraoxa-1-phospha(V)tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecan (3d): MS (Quellentemp. 130°C) m/z (%) = 549 (M^+ , 25), 534 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 11), 425 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{16}$, 34), 409 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}$, 12), 360 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, 6), 344 ($\text{M}^+ - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3 - \text{CH}_4$, 30), 236 ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)\text{OPO}^+$, 66), 190 ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}_3^+$, 29), 172 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NPH}^+$, 43), 124 ($\text{C}_9\text{H}_{16}^+$, 52), 109 ($\text{C}_8\text{H}_{13}^+$, 92), 69 (CF_3^+ , C_5H_9^+ 100), 58 ($\text{C}_4\text{H}_{10}^+$, 36), 41 (C_3H_5^+ , 60), 28 (CO^+ , 44) und andere Fragmente. IR: $\bar{\nu}$ = 3044 cm^{-1} m, 2985 m, 2951 st, 2873 m, (CH); 1610 st; 1590 st; 1464 st; 1392 m; 1358 st; 1306 m; 1263 sst; 1213 sst; 1150 sst, (CF); 1118 st; 1038 st; 993 st; 966 st; 931 m, 894 st; 854 st; 808 m; 792 st; 758 st; 723 sst; 685 m; 663 st; 622 m; 609 m; 570 m; 521 m.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ (549.4) Ber. C 54.65 H 4.77 F 20.7 P 5.64
Gef. C 54.70 H 4.98 F 21.0 P 5.63

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn R.-M. Schoth für die Mithilfe bei der Darstellung von **3a** und **3b**. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATUR

1. S. Matsumoto, H. Kobayashi und K. Keno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 960 (1969).
2. R.-D. Hund und G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **62**, 65 (1991).
3. S. D. Harper and A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2497 (1982).
4. E. E. Korshin und F. S. Mukhametov, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 961 (1986).
5. R.-D. Hund, U. Behrens, G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch.*, zur Publikation eingereicht.
6. R. Bohlen, J. Heine, W. Kuhn, W. Offermann, J. Stelten, W. G. Bentrude und G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus & Sulfur*, **27**, 313 (1986).
7. R. B. King und N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **15**, 149 (1985).
8. G.-V. Rösenthaller und R. Starke, *Synthesis*, **1977**, 580.