

Experimentelles

N-Acetylhydrazide (S,R)-3: Zu einer Lösung von 10 mmol (S)-2 in 40 mL THF (Diethylether für R = Allyl) tropft man bei -100°C (R = Me, -70°C) unter Argon und unter Röhren 20 mmol der Organolithium-Lösung und läßt in 12 h auf 0°C aufwärmen. Anschließend kühlst man auf -70°C ab, gibt 30 mmol AcCl zu, röhrt 1 h bei dieser Temperatur und weitere 0.5–2 h bei 0°C . Es empfiehlt sich, das Ende der Reaktion dünnenschichtchromatographisch festzustellen, um Ausbeuteverluste zu vermeiden. Zur Hydrolyse gießt man in 80 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung, extrahiert dreimal mit Diethylether, trocknet über MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach Reinigung der gelb-braunen Rohprodukte durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Diethylether/Petrolether 1/1 bis 1/2) erhält man farbloses bis hellgelbe Flüssigkeiten.

N-Acetylhydrazide (S,R,R)-6: Zu einer Lösung von 10 mmol (S,R)-5 in 500 mL Toluol tropft man bei -40°C unter Argon und Röhren 50 mmol RMgBr (2 N in Diethylether) und läßt langsam in 12 h auf Raumtemperatur aufwärmen. Man gibt 100 mL THF zu, kühlst auf -30°C ab und tropft 75 mmol AcCl zu. In 2 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch ca. 2 h (DC-Kontrolle). Anschließend arbeitet man wie beschrieben auf und isoliert säulenchromatographisch (SiO_2 , Diethylether/Petrolether 1/3 bis 1/4) farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten. 6b fällt als farblose, kristalline Reinsubstanz an.

N-N-Spaltung zu den N-Acetylaminooalkoholen (R)-4 und (R,R)-7: Zu 25 mL flüssigem Ammoniak werden bei -70°C eine Lösung von 1 mmol der Acetylhydrazide 3a und 6 (3b und 3c werden vorher mit 1.5 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NF}$ in THF bei Raumtemperatur desilyliert) in 6 mL THF zugetropft und anschließend 10 mmol Na zugegeben. Dann wird unter Rückfluß (-33°C) erwärmt. Durch DC-Kontrolle wird der Endpunkt der Reaktion bestimmt und die Reaktionsmischung vorsichtig mit 1.5 g NH_4Cl versetzt. Der Ammoniak wird abgedampft, der zurückbleibende Feststoff dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert und dann abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Reinigung der hellgelben Flüssigkeiten durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Diethylether oder Diethylether/MeOH 6/1 bis 15/1) erhält man farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe.

Eingegangen am 4. Februar 1995 [Z 7695]

Stichworte: Aminoalkohole · Asymmetrische Synthesen · Hydrazone · Nucleophile Additionen · Statine

- [1] Übersichten zur Synthese und Verwendung von 1,2-Aminoalkoholen: a) R. Henning, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 460–464; b) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1559–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1531–1545; c) Y. Ohfune, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 360–366; d) T. Yokomatsu, Y. Yuasa, S. Shibuya, *Heterocycles* **1992**, *33*, 1051–1078; e) A. Golebiowski, J. Jurczak, *Synlett* **1993**, 241–245; f) T. Kunieda, T. Ishizuka in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, New York, **1993**, S. 411.
- [2] Übersichtsartikel: a) D. H. Rich in *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Bd. 2 (Hrsg.: C. Hansch, P. G. Sammes, J. B. Taylor), Pergamon, New York, **1990**, S. 391; b) J. Gante, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1780–1802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1699–1720.
- [3] a) H. Umezawa, T. Aoyagi, H. Morishima, M. Matsuzaki, M. Hamada, T. Takeuchi, *J. Antibiotics* **1970**, *23*, 259–265; b) H. Morishima, T. Takita, T. Aoyagi, T. Takeuchi, H. Umezawa, *ibid.* **1970**, *23*, 263–265.
- [4] a) D. H. Rich, E. T. Sun, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 27–33; b) S. Omura, N. Imamura, K. Kawakita, Y. Mori, Y. Yamazaki, R. Masuma, Y. Takahashi, H. Tanaka, L.-Y. Huang, H. B. Woodruff, *J. Antibiot.* **1986**, *39*, 1079–1085.
- [5] Asymmetrische Synthesen: a) D. Enders, U. Jegelka, B. Dürker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 423–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 423–425; b) S. Kanemasa, T. Mori, A. Tatsukawa, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8293–8296; c) A. G. M. Barrett, M. A. Seefeld, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7857–7870; d) K. Hattori, H. Yamamoto, *ibid.* **1994**, *50*, 2785–2792; e) M. E. Brunnage, A. J. Burke, S. G. Davies, C. J. Goodwin, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 203–206; f) A. M. Kanazawa, J.-N. Denis, A. E. Greene, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1238–1240; asymmetrische Synthesen primärer 1,2-Aminoalkohole: g) Y. Ukaji, K. Kume, T. Watai, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* **1991**, 173–176; h) J. Schwerdtfeger, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1547–1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1505–1508; i) S. Matsubara, H. Ukita, T. Kodama, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1994**, 831–834; j) O. Lingibe, B. Grafe, M.-C. Sacquet, G. Lhommet, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1469–1472.
- [6] Übersichtsartikel zur Statin-Synthese: a) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, **1991**, S. 365; b) Lit. [1d]; jüngere Statin-Synthesen: c) A. Bernardi, F. Michelini, D. Potenza, C. Scolastico, R. Villa, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4949–4952; d) D. Misti, G. Zappa, *ibid.* **1990**, *31*, 7359–7362; e) T. Ohta, S. Shiokawa, R. Sakamoto, S. Nozoe, *ibid.* **1990**, *31*, 7329–7332; f) K. Shinozaki, K. Mizuno, H. Oda, Y. Masaki, *Chem. Lett.* **1992**, 2265–2268; g) Y. Lu, C. Miet, N. Kunesch, J. E. Poisson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 893–902; h) J. W. B. Cooke, S. G. Davis, A. Naylor, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7955–7966; i) U. Schmidt, B. Riedl, G. Haas, H. Griesser, A. Vetter, S. Weinbrenner, *Synthesis* **1993**, 216–220, zit. Lit.; j) K. Otsuka, T. Ishizuka, K. Kimura, T. Kunieda, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 748–750; asymmetrische Statin-Synthesen: l) T. Ishizuka, S. Ishibuchi, T. Kunieda, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1841–1852 zit. Lit.; m) L. Bertelli, R. Fiaschi, E. Napolitano, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 521–524; n) K.-J. Hwang, C.-M. Yu, N.-K. Choi, K.-H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 525–526.
- [7] Übersichten zur SAMP/RAMP-Methode: a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 B (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 275; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173–202; c) D. Enders, M. Klatt in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, im Druck; Beispiele zur α -Alkylierung: d) D. Enders, J. Tiebes, N. De Kimpe, M. Keppens, C. Stevens, G. Smaghe, O. Betz, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4881–4884; e) D. Enders, U. Reinhold, *Synlett* **1994**, 792–795; zur 1,2-Addition an Hydrazone: f) D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *ibid.* **1994**, 795–797 zit. Lit.; zur 1,2-Addition an α -Hydroxyaldehyd-Hydrazone: g) D. A. Claremon, P. K. Lumma, B. T. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8265–8266; h) C. Nübling, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1987**; i) W. R. Baker, S. L. Condon, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3277–3284.
- [8] Allyllithium wurde durch Transmetallierung von Allyltri-n-butylstannan mit n-Butyllithium in Diethylether hergestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- [9] S. Hanessian, P. Lavalée, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2975–2977.
- [10] S. E. Denmark, O. Nicaise, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6219–6223.
- [11] Chirale stationäre Phasen: Heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin/Poly-siloxan (25 m, 0.25 mm Innendurchmesser) für 4a und 4c sowie Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin/Poly-siloxan (25 m, 0.25 mm Innendurchmesser) für 4b. Bei den NMR-Verschiebungsexperimenten wurde als chirales Cosolvens (–)-(R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol verwendet.
- [12] D. Enders, R. Funk, M. Klatt, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 418–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 418–420.
- [13] S. Fernández, R. Brieva, F. Rebolledo, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2885–2889.
- [14] D. Enders, H. Kipphardt, P. Gerdes, L. J. Breña-Valle, V. Bushan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 691–704.
- [15] a) A. Alexakis, N. Lensen, J.-P. Tranchier, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4563–4565. b) Bei der 1,2-Addition von Grignard-Reagentien in Toluol an die Hydrazone 2 werden im Vergleich zu denen von Organolithium-Verbindungen niedrigere Induktionen erreicht ($\delta < 90\%$).
- [16] a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543–2549; b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519.
- [17] J. A. Marshall, A. W. Garofalo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3675–3680.
- [18] Zur Schutzgruppenabstaltung und anschließenden Ionentauschchromatographie (Dowex AG50 WX8, 0.1 M pH5-Puffer (Essigsäure/Pyridin)): a) R. Steulmann, H. Klostermeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2245–2250; b) W.-S. Liu, S. C. Smith, G. I. Glover, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 577–579.
- [19] (R,R)-9: $[\alpha]_D^{25} = +18.4$ ($c = 0.43$ in H_2O), $[\alpha]_D^{\text{RT}} = +19$ bis +20 ($c = 0.55$ –1.0 in H_2O) [18b] zit. Lit. (RT = Raumtemperatur); Schmp. 198–199 °C (Zersetzung, $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$), 200–202 °C, 234–236 °C [18b] zit. Lit.
- [20] Alle neuen Verbindungen geben entsprechende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS) und korrekte Elementaranalysen oder exakte Massen durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie.

Die Synthese von Tris(perfluoralkyl)-phosphanen **

Joel J. Kampa, John W. Nail und Richard J. Lagow*

Es gibt viele Veröffentlichungen und Übersichten zur Synthese, Charakterisierung und Reaktivität hochfluorierter Phosphane^[1, 2]. Große Aufmerksamkeit fand die Tatsache, daß fluorierte Phosphane mit Übergangsmetallen Komplexe bilden. Die erste Verbindung der Fluorophosphanreihe, das Phosphortrifluorid PF_3 , erwies sich als Analogon von Kohlenmonoxid, wobei es in seinen Reaktionen mit Übergangsmetallen auch elektronisch CO sehr ähnlich ist. Andere hochfluorierte Phosphor(III)-Verbindungen reagieren wie PF_3 und unsere jüngsten Arbeiten ha-

[*] Prof. R. J. Lagow, Dr. J. J. Kampa, Dr. J. W. Nail
Department of Chemistry, University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-8648

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (F49620-92-0104) und dem U.S. Department of Energy (DE-FG05-91ER12119) gefördert.

ben gezeigt, daß $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ mit zahlreichen Übergangsmetallen Komplexe bildet^[3].

Tris(trifluormethyl)phosphoran $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ ist schon seit Jahren bekannt^[4], jedoch ist dessen Synthesemethode mit Trifluormethyliodid nicht auf Phosphane mit höheren Perfluoralkylgruppen übertragbar. Auf diesem Weg entstehen nämlich nicht die trisubstituierten Verbindungen mit höheren Alkylgruppen, sondern lediglich die dialkylierten Produkte in geringer Ausbeute^[5, 6]. Gelegentlich wird über perfluorierte Trialkylphosphane, beispielsweise $[(\text{CF}_3)_2\text{PCF}(\text{CF}_3)_2]$, berichtet^[7–9], jedoch sind die Synthesemethoden nicht allgemein auf fluorierte Phosphane übertragbar.

Zahlreiche Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane unterschiedlichen Strukturtyps wurden durch direkte Reaktionen mit elementarem Fluor in Lösung hergestellt. Die Entwicklung von Methoden, mit denen organische Substrate ohne Sicherheitsrisiko mit elementarem Fluor umgesetzt werden können, ermöglicht es, komplexe und einheitliche neue Verbindungen zu synthetisieren^[10]. Der neuste Fortschritt dieser Technik besteht in der Verwendung inerter Lösungsmittel, wodurch die Selektivität der Reaktionen erhöht und Fragmentierungs- und Seitenreaktionen eingeschränkt werden^[11]. Wir haben Organophosphane in Freon direkt mit elementarem Fluor umgesetzt, wobei die Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane **1–7** in guten Ausbeuten entstanden.

Die Ergebnisse der ^{19}F -NMR-Untersuchungen an **1–7** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Signallagen, die Multiplizität und die Intensitäten stimmen mit den postulierten Verbindungen überein^[12]. Die Spin-Spin-Kopplung zwischen den ^{31}P - und ^{19}F -Kernen liefert genaue Strukturinformationen. Sowohl die zwei an die Phosphorzentren gebundenen Fluoratome in **1–7** als auch die drei Perfluoralkylgruppen sind äquivalent, was auf eine trigonal-bipyramidale Konfiguration mit σ -gebundenen Fluoratomen in der axialen und den Alkylgruppen in den äquatorialen Positionen hinweist^[13]. Bezuglich der NMR-Zeitskala wurde kein fluktuierendes Verhalten festgestellt. Die

^{31}P -NMR-Spektren von **1–7** (Tabelle 1) zeigen jeweils ein Tripllett von Septetts; das Spektrum von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Tripllett entsteht durch die ^1J -Kopplungen von ca. 1000 Hz, und jedes Signal des Triplets spaltet durch die ^2J -Kopplungen (ca. 125 Hz) zwischen dem Phosphorkern und den sechs, an die α -Kohlenstoffatome der drei Alkylgruppen gebundenen Fluoratome in ein Septett auf.

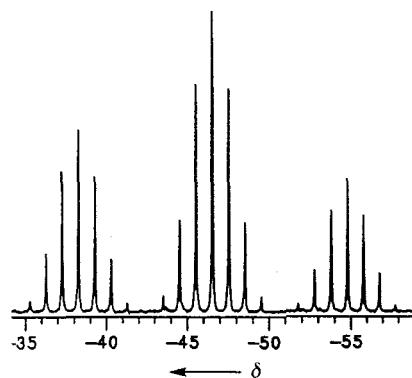


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von Disfluortris(pentafluorethyl)phosphoran **1**.

Die Massenspektren der Perfluorphosphorane **1–7** liefern zusätzliche Hinweise auf die vorgeschlagenen Zusammensetzungen. Das beobachtete Hauptfragmentierungsmuster deckt sich mit dem thermischen Zersetzungsmuster, das Mahler für $\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_3)_3$ erhielt^[14]. Die $[M^+ - \text{F}]$ -Fragmente in den hochauflösten Massenspektren bestätigen die postulierte Zusammensetzung der Phosphorane (Tabelle 1).

Die vorsichtige Reduktion der Phosphor(v)-Verbindungen **1–7** zu den Phosphor(III)-Verbindungen **8–14**, bei der die beiden, direkt am Phosphoratom gebundenen, axialen Fluoratome selektiv entfernt werden, führt zu den vorher unzugänglichen

Tabelle 1. Die spektroskopischen Daten der Phosphorane **1–7**.

Verbindung	^{19}F -NMR $\delta(^{19}\text{F})$	^{31}P -NMR $\delta(^{31}\text{P})$	HR-MS [a] ber. gef.
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ <i>a b c</i> 1	<i>a</i> : -51.1 (d von m)/ <i>b</i> : -115.1 (d) <i>c</i> : -83.5 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1001$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 122$	-45.6 406.948215 406.950753
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ <i>a b c d</i> 2	<i>a</i> : -47.5 (d von m)/ <i>b</i> : -110.3 (d) <i>c</i> : -125.7 (s)/ <i>d</i> : -82.2 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1041$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 124$	-41.8 556.938635 556.937623
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ <i>a b c d e</i> 3	<i>a</i> : -47.0 (d von m)/ <i>b</i> : -109.4 (d) <i>c</i> : -121.9 (s)/ <i>d</i> : -127.6 (s) <i>e</i> : -83.3 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1050$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 126$	-39.6 706.929054 706.929362
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ <i>a b c d e f</i> 4	<i>a</i> : -46.8 (d von m)/ <i>b</i> : -108.8 (d) <i>c</i> : -120.7 (s)/ <i>d</i> : -123.4 (s) <i>e</i> : -127.4 (s)/ <i>f</i> : -82.5 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1050$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 126$	-37.6 856.919474 856.918693
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ <i>a b c d e f g</i> 5	<i>a</i> : -47.0 (d von m)/ <i>b</i> : -109.4 (d) <i>c</i> : -121.1 (s)/ <i>d</i> : -123.3 (s) <i>e</i> : -124.5 (s)/ <i>f</i> : -128.3 (s) <i>g</i> : -83.6 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1051$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 123$	-40.0 1006.909893 1006.908234
$\text{F}_2\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ <i>a b c d e f g</i> 6	<i>a</i> : -49.8 (d von m)/ <i>b</i> : -114.8 (d) <i>c</i> : -83.6 (s)/ <i>d</i> : -110.3 (d) <i>e</i> : -121.7 (s)/ <i>f</i> : -127.8 (s) <i>g</i> : -83.5 (s)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 1017$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 122$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 127$	-43.8 506.941828 506.941224
$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{P}(\text{F})_2\text{CF}_2]_2$ <i>a b c d</i> 7	<i>a</i> : -82.4 (s)/ <i>b</i> : -113.9 (d) <i>c</i> : -48.4 (d von m)/ <i>d</i> : -107.3 (d)	$^2\text{J}_{\text{FCP}} = 121$ $^1\text{J}_{\text{PF}} = 1030$ $^2\text{J}_{\text{FCP}} = 123$	-43.0 694.904415 694.907036

[a] Die Werte beziehen sich auf das $[M^+ - \text{F}]$ -Fragment.

Tabelle 2. Die spektroskopischen Daten der Phosphane 8–14.

Verbindung	¹⁹ F-NMR $\delta(^{19}\text{F})$	¹⁹ F-NMR J [Hz]	³¹ P-NMR $\delta(^{31}\text{P})$	HR-MS [a] ber.	HR-MS [a] gef.
P(CF ₂ CF ₃) ₃ <i>a b</i> 8	<i>a</i> : -107.9 (d)/ <i>b</i> : -84.5 (d)	² <i>J</i> _{PCF} = 48/ ³ <i>J</i> _{PCCF} = 16	13.7	387.948726	387.949812
P(CF ₂ CF ₂ CF ₃) ₃ <i>a b c</i> 9	<i>a</i> : -103.2 (d)/ <i>b</i> : -122.7 (d) <i>c</i> : -81.0 (s)	² <i>J</i> _{PCF} = 37 ³ <i>J</i> _{PCCF} = 30	23.3	537.942122	537.940232
P(CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃) ₃ <i>a b c d</i> 10	<i>a</i> : -103.3 (d)/ <i>b</i> : -120.1 (d) <i>c</i> : -128.0 (s)/ <i>d</i> : -83.7 (s)	² <i>J</i> _{PCF} = 32 ³ <i>J</i> _{PCCF} = 30	23.7	687.930651	687.930651
P(CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃) ₃ <i>a b c d e</i> 11	<i>a</i> : -103.1 (d)/ <i>b</i> : -119.3 (s) <i>c</i> : -124.2 (s)/ <i>d</i> : -128.2 (s) <i>e</i> : -83.5 (s)	² <i>J</i> _{PCF} = 31	26.8	837.921532	837.921071
P(CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃) ₃ <i>a b c d e f</i> 12	<i>a</i> : -102.8 (d)/ <i>b</i> : -118.8 (d) <i>c</i> : -123.2 (s)/ <i>d</i> : -124.3 (s) <i>e</i> : -128.0 (s)/ <i>f</i> : -83.2 (s)	² <i>J</i> _{PCF} = 25 ³ <i>J</i> _{PCCF} = 11	25.0	987.913714	987.911490
P(CF ₂ CF ₃) ₂ (CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃) ₂ <i>a b c d e f</i> 13	<i>a</i> : -107.4 (d)/ <i>b</i> : -83.2 (d) <i>c</i> : -103.5 (d)/ <i>d</i> : -119.8 (d) <i>e</i> : -127.6 (s)/ <i>f</i> : -84.1 (s)	² <i>J</i> _{PCF} = 48/ ³ <i>J</i> _{PCCF} = 12 ² <i>J</i> _{PCF} = 40/ ² <i>J</i> _{PCF} = 40	7.6	488.950608	488.951250
(CF ₃ CF ₂) ₂ PCF ₂ CF ₂ P(CF ₂ CF ₃) ₂ <i>a b c</i> 14	<i>a</i> : -84.0 (d)/ <i>b</i> : -107.2 (d) <i>c</i> : -107.1 (d)	³ <i>J</i> _{PCCF} = 23/ ² <i>J</i> _{PCF} = 48 ² <i>J</i> _{PCF} = 48	4.7	638.917668	638.917030

[a] Die Werte beziehen sich auf das $[M^+ - \text{F}]$ -Fragment.

(Perfluoralkyl)phosphanen. Frühere Arbeiten hatten gezeigt, daß Diphenyltrimethylphosphan ein effektives Reduktionsmittel für Fluorophosphorane ist^[15], wobei als leicht entfernbares, flüchtiges Nebenprodukt Trimethylsilylfluorid gebildet wird. Bei unseren Untersuchungen wurde Tris(trimethylsilyl)phosphan als Reduktionsmittel verwendet. Während den Reaktionen entstand eine schwarze, nicht flüchtige Substanz unbestimmter Zusammensetzung, bei der es sich wahrscheinlich um trimethylsilylsubstituierte Polyphosphanen handelt.

Die Tris(perfluoralkyl)phosphanen 8–14 wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 2). Das Dublett von komplexen Multipletts, der Phosphoran-Ausgangsverbindungen 1–7, das den axial gebundenen Fluoratomen zugeordnet werden kann, tritt in den ¹⁹F-NMR-Spektren von 8–14 nicht mehr auf. Darüber hinaus wird das jeweilige Resonanzsignal der α -Fluoratome der Perfluoralkylgruppen etwas zu tieferem Feld verschoben. Die spektroskopischen Daten der perfluorierten Phosphanen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Für das Tris(pentafluorethyl)phosphan 8 wurde das ³¹P-NMR-Spektrum simuliert, wobei die ²*J*_{PCF}- und ³*J*_{PCCF}-Werte (48 bzw. 16 Hz) aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum verwendet wurden.

Die überlappenden Signale mit den entsprechenden Intensitäten ergaben ein Muster aus 28 Peaks im Abstand von jeweils 16 Hz, mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 1:9:36:90:180:342:603:927:1305:1785:2286:2664:2961:3195:3195:2961:2664:2286:1785:1305:927:603:342:180:90:36:9:1. Vernachlässigt man die vier äußeren Signale auf jeder Seite ergibt sich ein Muster aus 20 Signalen mit den relativen Intensitäten 1:1.9:3.3:5.2:7.2:10:12.8:15:6.7:17.8:17.8:16.7:15:12.8:10:7.2:5.2:3.3:1.9:1.

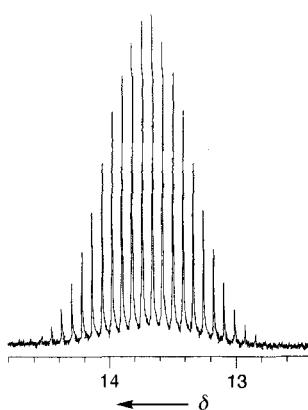


Abb. 2. ³¹P-NMR-Spektrum von Tris(pentafluorethyl)phosphan 8.

(Abb. 2). Die ³¹P-NMR-Spektren der Perfluorphosphanen 9–14 zeigen nicht diese Überlappung der Kopplungskonstanten.

Im Gegensatz zu den Phosphoran-Ausgangsverbindungen bildet jedes der Perfluorphosphanen 8–14 unter Elektronenstoß-Bedingungen ein positives Mutterion mit überraschend geringer Fragmentierung. Die hochauflösten Spektren dieser Mutterionen von 8–14 bestätigen die postulierte Zusammensetzung (Tabelle 2).

Experimentelles

Die Massenspektren wurden mit folgenden Massenspektrometern aufgenommen: HR-MS (hochauflösende MS): VG analytical ZAB2-E, CI-MS (chemische Ionisations-MS): Finnigan MAT TSQ-70, EI-MS (Elektronenstoß-MS): Bell und Howell 21–491 (70 eV). Die ¹⁹F-NMR-Spektren wurden auf einem Nicolet-NT-360-Spektrometer erhalten. Die Proben wurden unter Luftausschluß gehandhabt und für die NMR-Untersuchungen in Teflonröhrchen abgefüllt. CFCl₃ (δ = 0.0) diente für alle Spektren als externer Standard, wobei der höhere Feldbereich als negativ festgelegt wurde. Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem General-Electric-QE-300-Spektrometer bei 121.5 MHz aufgenommen mit 85 proz. wäßrige H₃PO₄ (δ = 0.0) als externem Standard. Die Spektrenparameter wurden so gewählt, daß die digitale Auflösung mindestens einen Datenpunkt pro Hz ergab.

Alkylphosphan: Die Trialkylphosphan-Ausgangsverbindungen wurden aus drei Äquivalenten der entsprechenden Alkyl-Grignard-Verbindung mit PCl₃ hergestellt. PEt₃Bu wurde aus Et₂PCl (hergestellt nach der Methode von Issleib et al. [16]) und BuLi (2.5 M in Hexan; Aldrich) synthetisiert. Es wurde in gewohnter Weise aufgearbeitet und durch Destillation gereinigt. 1,2-Bis(diethylphosphano)ethan (Strem) wurde in der gelieferten Qualität eingesetzt.

1–7: Die Alkylphosphanen wurden in einem Flüssigphasenreaktor, der an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde [17], fluoriert. Der Reaktor wurde mit einem Gemisch aus Freon 11 und 113 (Verhältnis 1:1) gefüllt, auf -60 °C gekühlt und ca. 15 h mit 100 cm³ min⁻¹ Helium durchströmt. Anschließend wurden 5 g des Organophosphans in den Reaktor eingespritzt und unter den in der Tabelle 3 beschriebenen Bedingungen fluoriert. Der Inhalt des Reaktors wurde anschließend filtriert und überschüssiges Freon durch Überleiten von wasserfreiem Argon über die Oberfläche der Lösung entfernt.

Das Reduktionsmittel P(SiMe₃)₃ wurde nach geringfügig geänderten Literaturangaben [18] synthetisiert und durch einfache Destillation gereinigt.

8–14: Normalerweise wurden 5 mmol Difluorophosphoran mit einem Überschuß (20%) an P(SiMe₃)₃ umgesetzt. Die Reagentien wurden ohne Lösungsmittel mit einem Magnetrührer heftig gerührt (um die beiden Reagentien zu durchmischen) und mit einem Ölbad auf 100 °C erhitzt. Ohne Röhren entmischt sich die beiden Substanzen sehr schnell, wobei die dichteren fluorierten Substanzen eine klare untere Phase bildete. Das Nebenprodukt (CH₃)₃SiF wurde gelegentlich aus dem Reak-

Tabelle 3. Bedingungen bei der Fluorierung der Alkylphosphane 1–7.

t [h]	F ₂ [cm ³ min ⁻¹]	He [cm ³ min ⁻¹]	T [°C]
12	0	100	–60
4	5	50	–60
8	10	50	–40
12	15	50	–20
12	15	15	0
12	15	15	+25
12	0	15	[a]

[a] Raumtemperatur.

tionsgefäß entfernt, um einen Überdruck zu vermeiden. Die Bildung von SiMe₃F wurde mit ¹H-, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektroskopie EI-MS nachgewiesen. Die Reaktionszeiten erhöhen sich mit steigenden Kettenlängen der Perfluoralkylgruppen. **8** war nach ca. 3 d vollständig reduziert, für jedes weitere Kohlenstoffatom in der Alkylkette wurde ein zusätzlicher Tag benötigt. So wurde **12** schließlich eine ganze Woche lang erhitzt. Nach Reaktionsende wurden die beiden nicht mischbaren Phasen separiert. Die in >90% Reinheit (NMR) erhaltene untere Perfluorphosphaphase wurde dann von den schwarzen, nicht flüchtigen Resten des Reduktionsmittels getrennt.

Eingegangen am 14. September 1994 [Z 7315/7316]

Stichworte: Fluorverbindungen · Massenspektrometrie · NMR-Spektroskopie · Phosphorverbindungen

- [1] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 363.
- [2] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 41.
- [3] S. L. Battle, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1993**.
- [4] F. W. Bennett, H. J. Emeleus, R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1565.
- [5] T. Mahmood, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3128.
- [6] H. J. Emeleus, J. D. Smith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 375.
- [7] A. Haas, C. Limberg, S. R. Sterlin, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 71.
- [8] K. G. Sharp, I. Schwager, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1697.
- [9] P. Cooper, R. Fields, R. N. Hazeldine, G. H. Mitchell, S. N. Nona, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 317.
- [10] a) N. J. Maraschin, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1459; b) T.-Y. Lin, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**; c) E. K. S. Liu, R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 167; d) *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 618; e) W. H. Lin, R. J. Lagow, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *50*, 15; f) T. E. Mlsna, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**.
- [11] a) S. Modena, P. Calini, G. Gregorio, G. Moggi, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *40*, 349; b) F. R. Feher, P. W. Foerst, P. H. Liu, D. J. Kalots, J. S. McConaghay, Jr., *Eur. Pat. Appl.* **332601**, **1989**; c) A. C. Sievert, W. R. Tong, M. J. Nappa, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 397; d) G. B. Rutherford, MA Thesis, University of Texas at Austin, **1990**.
- [12] C. H. Dungan, J. R. Van Wazer, *Compilation of Reported F-19 NMR Chemical Shifts – 1951–1967*, Wiley, New York, **1970**.
- [13] R. G. Cavell, J. A. Gibson, K. I. The, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7841.
- [14] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 230.
- [15] G. V. Rosenthaler, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 611.
- [16] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681.
- [17] J. J. Kampa, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**.
- [18] G. W. Parshall, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6273.

Konkurrierende Reaktionswege bei der Reaktion von Bis(pentafluorphenyl)boran mit Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium: Methan-Eliminierung oder Methyl-Hydrid-Austausch und ein Beispiel für fünfach koordinierten Kohlenstoff**

Rupert E. von H. Spence, Daniel J. Parks, Warren E. Piers*, Mary-Anne MacDonald, Michael J. Zaworotko und Steven J. Rettig

Die Kombination gewinkelten Metallocene von Metallen der Gruppe 4 mit Lewis-Säuren von Elementen der Gruppe 13 führt häufig zu Verbindungen, die die Polymerisation von Olefinen durch Ringöffnungs-Metathese-Reaktionen^[1] oder nach Ziegler-Natta-ähnlichen Mechanismen^[2] katalysieren können. Die Aktivierung der letztgenannten Systeme beinhaltet häufig eine Behandlung der Dichlorometallkomplexe [Cp₂MCl₂] mit Methylaluminoxan (MAO) im Überschub. Das sich dabei bildende Kation in [Cp₂MCH₃]⁺[MAO][–] wird als die aktive Spezies der Katalysatoren angesehen^[3]. Alternativ hat sich die Alkyl-Abstraktion durch Reaktion von Komplexen des Typs [Cp₂ZrR₂] (R = H, Alkyl) mit äquimolaren Mengen an B(C₆F₅)₃^[3b, 4] als effektiver Zugang zu Systemen mit aktiven Zentren erwiesen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, die Mengen an Cokatalysator auf ein Minimum zu reduzieren.

Diese Befunde haben uns angeregt, Synthesemethoden für das elektrophile Boran HB(C₆F₅)₂ **1** zu entwickeln^[5]. Dieses dient als Reagens zur Einführung von B(C₆F₅)₂-Einheiten in das Strukturgerüst von Hilfsliganden zur Stabilisierung löslicher Ziegler-Natta-Katalysatoren. Während der Untersuchungen zeigte sich, daß das Boran **1** schon mit einfachen Alkylzirconiumkomplexen reagiert, wie die Reaktion mit [Cp₂Zr(CH₃)₂] **2** zeigt. **1** induziert dabei nicht nur Methyl-Wasserstoff-Austauschprozesse^[6], sondern auch die Eliminierung von Methan aus **2**. Das führt schließlich zur Bildung einer der seltenen Verbindungen mit einem fünfach koordinierten Kohlenstoffatom. Schema 1 zeigt einen Überblick über die hier diskutierten Reaktionen. Bei der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent **2** in Benzol erhält man eine nicht zu trennende Mischung mehrerer Zirconium- und/oder B(C₆F₅)₂-haltiger Produkte. Dieselbe Reaktion in Hexan führt im Gegensatz dazu zur Bildung von Methan, welches ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, und zu nur einem Produkt **3**, einem ziegelroten Feststoff, der in 86% Ausbeute isoliert wurde.

3 zersetzt sich bei Raumtemperatur in Benzol innerhalb von ein bis zwei Stunden zu einer Reihe von Abbauprodukten. Mit PMe₃ bildet es ein stabiles 1:1-Addukt, **3** · PMe₃. Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß **3** ein vierfach koordiniertes Boratom enthält^[7] (¹¹B-NMR, $\delta = -1.1$), eine Zr-H-B-Gruppe (¹H-NMR, $\delta = -0.75$, breit; IR, $\tilde{\nu} = 102$ cm^{–1}) sowie

[*] Prof. W. E. Piers, Dr. R. E. von H. Spence, D. J. Parks
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
Guelph Campus, Department of Chemistry and Biochemistry
University of Guelph
Guelph, Ontario, N1G 2W1 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/766-1499
M.-A. MacDonald, Prof. M. J. Zaworotko
Department of Chemistry, Saint Mary's University
Halifax (Kanada)
Dr. S. J. Rettig
Department of Chemistry, University of British Columbia
Vancouver (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Novacor Research and Technology Corporation of Calgary, Alberta, sowie vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada durch ein Postgraduierten-Stipendium für D.J.P. finanziell gefördert.