

Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert und Peter Junkes¹⁾

Über das Verhalten von Trifluoracetyldiphenylphosphin gegenüber molekularem Sauerstoff

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 10. Dezember 1969)

Bei der Oxydation von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) mit O_2 in Toluol, Benzol, Hexadeuterobenzol oder n-Hexan entsteht gemäß Gl. (1) bei Raumtemperatur in einem durch die elektronenziehende CF_3 -Gruppe bedingten komplizierten Reaktionsablauf der Diphenylphosphinsäure-[1-diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluor-äthylester] (**2**) und CO_2 . Während die Summenformel der Verbindung aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum hervorgeht, lassen sich die wesentlichen Bestandteile von **2** durch alkalische Hydrolyse entsprechend den Gleichungen (2) und (3) ermitteln. Die Struktur von **2** ergab sich weiterhin durch ausführliche ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen.

The Behaviour of Trifluoroacetyldiphenylphosphine towards Molecular Oxygen

The oxidation of $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) with O_2 in toluene, benzene, hexadeuterobenzene or n-hexane at room temperature yields diphenylphosphinic acid (1-diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoroethyl) ester (**2**) and CO_2 according to equation (1). The course of the reaction is complicated because of the presence of the electron-attracting CF_3 -group. While the empirical formula of the compound is obtained from elementary analysis and mass spectra, the essential components of **2** are determined by means of alkaline hydrolysis according to equation (2) and (3). The structure of **2** was confirmed by extensive ^1H , ^{19}F , ^{31}P n. m. r. and i. r. spectroscopic investigations.

Während bei der Oxydation des schon früher dargestellten Acetyldiphenylphosphins, $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁾, mit Sauerstoff in Toluol Acetyldiphenylphosphinoxid, $\text{CH}_3\text{COPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entsteht, beobachtet man bei der Umsetzung des entsprechenden Trifluoracetyldiphenylphosphins (**1**)³⁾ im gleichen Lösungsmittel einen völlig anderen Reaktionsablauf. Überraschenderweise wird nämlich CO_2 gebildet, das sich als BaCO_3 nachweisen läßt. Zunächst wurde angenommen, daß diese CO_2 -Abspaltung auf den elektronenziehenden Effekt des CF_3 -Restes zurückzuführen ist, unter gleichzeitiger Bildung von $\text{CF}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁴⁾. Die ^{31}P -NMR- und Massenspektren des Oxydationsproduktes **2** sprechen jedoch gegen dieses Ergebnis und legen die Vermutung nahe, daß es sich um eine höhermolekulare Verbindung handelt.

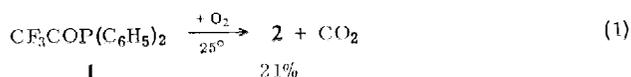
¹⁾ Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln.

²⁾ K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).

³⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

⁴⁾ E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. **22b**, 675 (1967).

Die Oxydation von **1** erfolgt bei Raumtemperatur mit trockenem Sauerstoff in Toluol, Benzol, 99proz. deuteriertem Benzol oder n-Hexan:



Das aus CCl_4 umkristallisierte **2** ist thermisch und gegenüber Säuren überraschend beständig und löst sich leicht in halogenierten Kohlenwasserstoffen und sonstigen polaren organischen Solventien. Der Strukturaufklärung des Oxydationsproduktes dienten folgende Methoden.

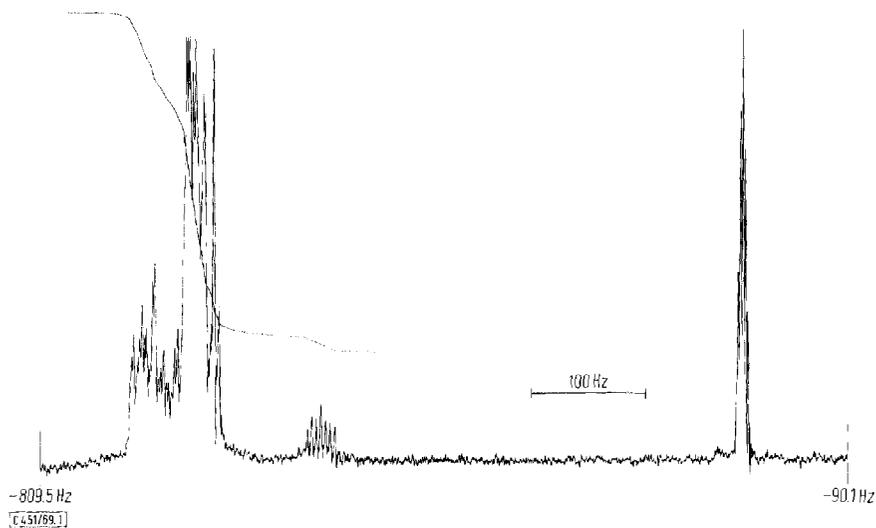
1. Massenspektrum des Oxydationsproduktes

Massenspektroskopische Untersuchungen erschienen zunächst von größter Bedeutung, um auf diesem Wege das exakte Molekulargewicht und einige wesentliche Bruchstücke von **2** zu ermitteln. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liegt der Molekülpeak bei der Massenzahl (MZ) 500. Berücksichtigt man noch die Elementaranalyse, so kommt dem Oxydationsprodukt **2** die Bruttoformel $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}_2$ zu.

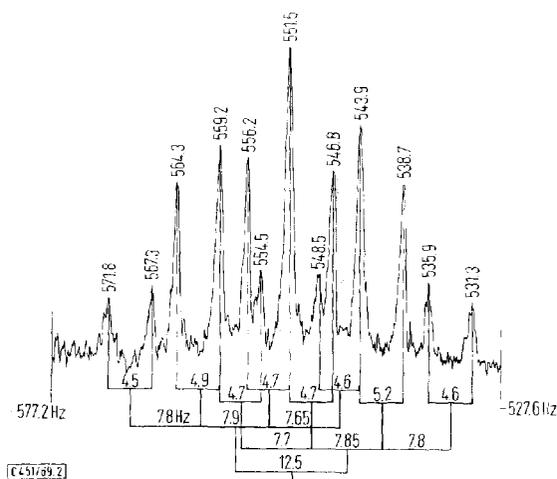
Tab. 1. Massenspektrum von $[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{OCHCF}_3$ (**2**) (*I* = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit *I* = 90)

MZ	<i>I</i>	Zuordnung	MZ	<i>I</i>	Zuordnung
500	8.3	$[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{OCHCF}_3^+$	185	5.1	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$
499	20.6	$[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{OCCF}_3^+$	183	11.5	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$
481	0.4	$[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{OCHCF}_2^+$	154	5.9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$
480	0.8	$[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{OCCF}_2^+$	152	6.7	$(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$
424	6.7	?	108	6.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$
423	32.0	$(\text{OP})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OCHCF}_3^+$	95	9.1	?
402	1.6	$[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^+$	77	63.7	C_6H_5^+
341	10.7	?	69	5.1	CF_3^+
325	19.0	$(\text{OP})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$	67	10.0	?
299	4.8	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCHCF}_3^+$	58	11.1	?
282	60.2	$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	51	32.8	CF_2H^+ ?
277	3.1	?	47	15.0	PO^+
262	37.6	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCCF}_2^+$?	43	46.3	CP^+
220	3.6	?	32	62.5	PH^+ ?
219	10.3	?	29	23.4	CHO^+
201	90.0	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	28	88.8	CO^+
199	12.6	$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}^+$	27	12.0	?

Tab. 1 gibt einen Überblick über das gesamte Massenspektrum mit einer Zuordnung der wichtigsten Peaks. Hierbei ist vor allem die MZ 201 charakteristisch, der die größte Intensität des gesamten Spektrums zukommt und die dem Bruchstück $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ zugeordnet wird. Mit gleicher Intensität tritt die MZ 28 auf, die einer CO^+ -Gruppierung entspricht. Auffallend ist weiterhin ein Peak bei 282, der MZ von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ (relative Intensität 60.2), woraus geschlossen wird, daß in **2** die Atomanordnung eines $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Moleküls erhalten bleibt. Auch der CF_3^+ -Rest (MZ 69) läßt sich einwandfrei identifizieren (relative Intensität 5.1). Entscheidend ist jedoch der Peak bei der MZ 29 (relative Intensität 23.4), der nur als CHO^+ -Grup-



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **2** im Bereich von -809.5 bis -90.1 Hz mit TMS als innerem Standard



Abbild. 2. Hochauflösungs- ^1H -NMR-Spektrum von **2** im Bereich von -577.2 bis -527.6 Hz mit Kopplungsschema (in Hz)

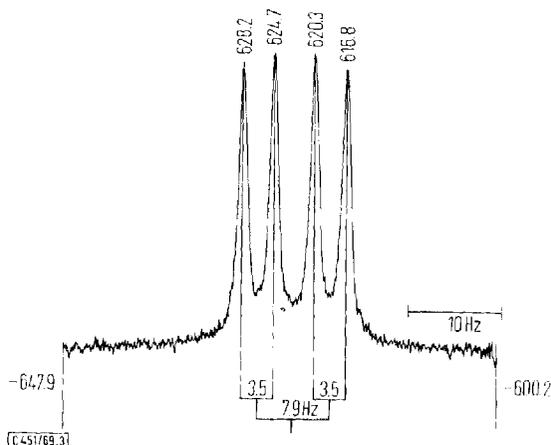
Für das fragliche Wasserstoffatom kommt das Auflösungsschema einer first-order-Kopplung in Frage, nämlich ein Dublett von Quartetts von Dubletts. Die Kopplungskonstanten ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} 2J_{\text{HP}} &= 12.5 \text{ Hz} \\ 3J_{\text{HP}^*} &= 4.7 \text{ Hz} \\ 3J_{\text{HF}} &= 7.8 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Das Dublett mit der kleineren Konstanten ($3J_{\text{HP}^*} = 4.7$ Hz) ist wahrscheinlich auf die Kopplung H-C-O-P* zurückzuführen.

Um ganz sicher zu gehen, daß keine P—O—H-Gruppierung vorliegt, wurde versucht, das Proton durch Deuterium zu ersetzen⁶⁾. Acide Protonen sollten in Gegenwart von D₂O zumindest teilweise gegen D⁺ ausgetauscht werden, was sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen läßt. Aus dem negativen Verlauf der Untersuchungen können diese jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

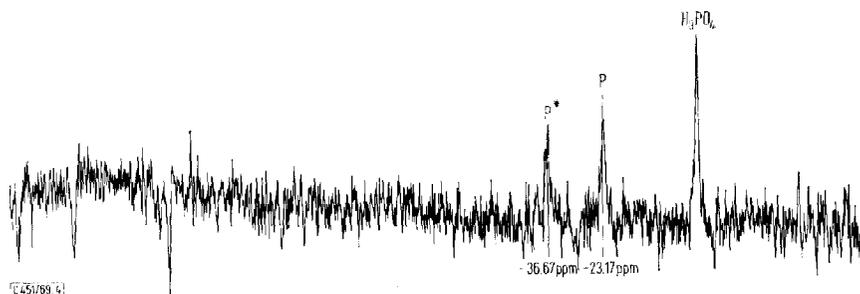
2. ¹⁹F-NMR-Spektrum von 2



Abbild. 3. ¹⁹F-NMR-Spektrum von 2 im Bereich von -647.0 bis -600 Hz mit Kopplungsschema (in Hz) (CF₃CO₂H als Standard)

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 3) zeigt ein Dublett von Dubletts mit der chemischen Verschiebung $\delta = 10.375$ ppm (CF₃CO₂H als Standard). Während die Kopplungskonstante des größeren Dubletts mit der aus dem Protonenspektrum erhaltenen H-C-C-F-Kopplung übereinstimmt (Kopplungskonstante $^3J_{\text{HF}} = 7.8$ Hz), entspricht das Dublett mit der kleineren Konstante wahrscheinlich der F-C-C-P-Kopplung. Die F-C-C-O-P*-Wechselwirkung ist schließlich nicht mehr auflösbar.

3. ³¹P-NMR-Spektrum



Abbild. 4. ³¹P-NMR-Spektrum von 2 mit H₃PO₄ als Standard

⁶⁾ Herrn Dr. K. Geibel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir an dieser Stelle für die Ausführung dieses Versuches.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 4) treten zwei etwa gleich starke Signale mit den chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{P}} = -23.17$ ppm und $\delta_{\text{P}^*} = -36.67$ ppm auf (H_3PO_4 als Standard). Die beiden Signale sind auf zwei Phosphoratome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung zurückzuführen.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten, die sich aus den NMR-Spektren ergeben, lassen sich zwanglos mit der aufgrund des Massenspektrums aufgestellten Strukturformel **2** in Einklang bringen. Der Übersicht halber sind die Parameter sämtlicher NMR-Spektren in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Parameter der ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren

Kern	Kopplungskonstante in Hz	chem. Verschiebung δ in ppm
^1H	$^2J_{\text{HP}}$ 12.5	- 6.128
	$^3J_{\text{HP}^*}$ 4.7	
	$^3J_{\text{HF}}$ 7.8	
^{19}F	$^3J_{\text{HF}}$ 7.8	10.375
	$^3J_{\text{PF}}$ 3.5	
^{31}P		- 23.170
$^{31}\text{P}^*$		- 36.670

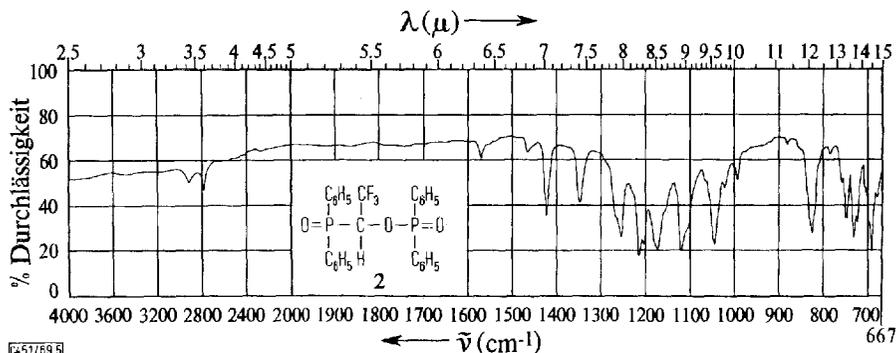
4. IR-Spektrum von **2**

In Tab. 3 (vgl. auch Abbild. 5) sind einige charakteristische IR-Frequenzen von **2** angegeben.

Tab. 3. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von **2** (fest in KBr)

Wellenzahl	Intensität	Zuordnung
3066	s	
3035	ss	$\nu(\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H})$
3000	ss	
2924	s—m	$\nu(\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H})$
1369	m	$\delta(\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H})$
1280	m—st	
1270	st	
1226	sst	$\nu(\text{CF}_3) + \nu(\text{P}=\text{O})$
1216	st	
1190	st	
1183	st—sst	
1128	sst	$\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$
1052	st—sst	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{aliph.}})$
827	st	$\delta(\text{CF}_3)$
693	st	
681	m	$\nu_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) + \Phi(\text{C}-\text{C})^*)$
575	m	
550	st	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph.}})$
525	m	$\gamma(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$
452	s	
417	s—m	$\nu_3(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$

*) $\Phi(\text{C}-\text{C})$ out of plane-Ringdeformationsschwingung.



Abbild. 5. IR-Spektrum von **2** im Bereich von 670 bis 4000/cm (fest in KBr)

Hierbei fällt die scharfe Bande bei 2924/cm auf, die der aliphatischen C—H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die bei 1369/cm auftretende Absorption dürfte wohl vorwiegend einer C—H-Deformationsschwingung der aliphatischen CH-Gruppierung entsprechen.

Recht schwierig sind die CF₃- und P=O-Valenzschwingungen zuzuordnen, da Kopplungseffekte nicht auszuschließen sind. Aufgrund eines Vergleichsspektrums des Trifluoräthanol (**5**) können die beiden Banden bei 1280 und 1270/cm wahrscheinlich auf CF₃-Absorption zurückgeführt werden. Die folgenden Banden, die aus zwei Dubletts bestehen, besitzen sowohl CF₃- als auch P=O-Anteile. Charakteristisch ist das intensive Minimum bei 1050/cm, welches für die asymmetrische P—O—C-Valenzschwingung festgelegt werden kann. Die bei 827/cm auftretende starke Bande entspricht einer CF₃-Deformationsschwingung. Tab. 3 enthält weiterhin die substituentenabhängigen Schwingungen der Phenylkerne $\nu_{1-3}(P-C_{\text{aromat}})$, sowie $\gamma(P-C_{\text{aromat}})$; die zu erwartende $\nu(P-C_{\text{aliphatic}})$ absorbiert im langwelligen Bereich bei 550/cm.

4. Diskussion der Ergebnisse

Das Auftreten der CHO-Gruppe im Diphenylphosphinsäure-[1-diphenylphosphoryl]-2,2,2-trifluor-äthylester (**2**) ist insofern bemerkenswert, als nicht ohne weiteres einzusehen ist, woher das H-Atom stammt, nachdem der gesamte Wasserstoff von **1** an die Phenylgruppen gebunden ist und diese im Oxydationsprodukt **2** erhalten bleiben. Alle bisher durchgeführten Versuche deuten daraufhin, daß bei der Reaktion das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle spielt, zumal bei Verwendung von CCl₄ **2** nicht entsteht. Weitere, eingehende Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind im Gange; über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet.

Herrn Professor Dr. Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt weiterhin den Herren Professoren Dr. F. Fehér und Dr. Th. Kruck, die uns die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ermöglichten. Schließlich sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die großzügige finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme des Massenspektrums diente ein Massenspektrometer, Modell CH 4 der Firma Varian MAT GmbH, Bremen. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 25° mit einem Kerninduktionsspektrometer KIS-2 der Firma Spectrospin AG, Zürich, aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 90 MHz, die ¹⁹F-NMR-Spektren bei 60 MHz und die ³¹P-Spektren bei 30 MHz vermessen, wobei die Verbindung als gesättigte Lösung in Aceton oder Nitromethan vorlag.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl-Gitteroptik. Für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

I. Oxydation von 1

Darstellung des Diphenylphosphinsäure-[1-diphenylphosphoryl-2.2.2-trifluor-äthylesters] (2): In ein Reaktionsgefäß werden 4 g (15 mMol) **1** in 10 ccm Toluol, Benzol, Hexadeuterobenzol oder n-Hexan eingetragen. Der Sauerstoff-Strom wird so reguliert, daß drei Blasen/Sek. durch die Lösung perlen, wobei Erwärmung der Reaktionslösung auf 40–50° eintritt. Nach 15 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand (**2**) in 50 ccm Äther aufgenommen, mit Petroläther ausgefällt und filtriert (G 4). Beim vorsichtigen Einengen des Filtrats scheidet sich noch weiteres **2** aus. Die vereinigten Niederschläge werden aus CCl₄ umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 169–170°. Ausb. ca. 21%.

C₂₆H₂₁F₃O₃P₂ (500.4) Ber. C 62.41 H 4.23 F 11.39 P 12.38
 Gef. C 62.56 H 4.27 F 12.79 P 12.45
 Mol.-Gew. 500 (massenspektroskop.)

II. Alkalische Hydrolyse von 2

1. *Qualitativer Nachweis der Abbauprodukte 3 und 5:* In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 100 mg (0.2 mMol) **2** mit 10 ccm 2*n* KOH zum Sieden erhitzt, nach 10 Min. hat sich alles gelöst. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit H₃PO₄, filtriert von **3** (G 3) und destilliert mit einer Mikroapparatur etwa 2 ccm Flüssigkeit, die **5** enthält, ab. Im Destillat läßt sich **5** gaschromatographisch nachweisen. Ausb. an **3** 100%. Aus Äthanol schmilzt **3** bei 193°.

C₁₂H₁₁O₂P (218.2) Ber. C 66.06 H 5.08 P 14.19 Gef. C 65.78 H 5.06 P 14.51

2. *Quantitative Durchführung der alkalischen Hydrolyse:* Eine genau abgewogene Menge **2** wird wie bei 1. hydrolysiert und **3** auf einer Fritte (G 4) gesammelt, gewogen und in der Parrbombe aufgeschlossen. Der so bestimmte P-Gehalt wird auf den hydrolysierbaren Anteil der Einwaage von **2** umgerechnet. Einwaage 507.3 mg **2**, hydrolysierbarer Anteil 499.7 mg (1 mMol) = 98.5%. Auswaage 446.0 mg (2 mMol) **3** = 102% d. Th. (Ber. P 12.38, Gef. P 12.59).

[451/69]