

*Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert und Armin Haag*¹⁾

Über Perdeuterotriphenylphosphin und Trifluoracetyl-decadeuterodiphenylphosphin sowie dessen Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

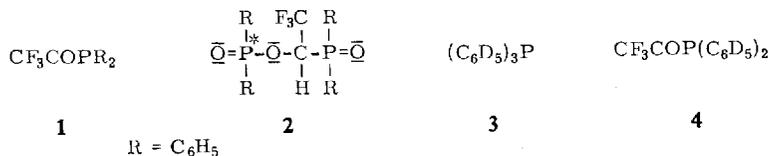
(Eingegangen am 27. Januar 1970)

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**4**) entsteht gemäß Gl. (3) aus $\text{NaP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ und CF_3COCl in THF bei -78° . **4** läßt sich mit elementarem Sauerstoff in Toluol oder Benzol bei Raumtemperatur entspr. Gl. (4) in den Decadeuterodiphenylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-decadeuterodiphenylphosphoryl-äthylester] (**5**) überführen. Die Struktur dieses Oxydationsproduktes ergibt sich durch alkalischen Abbau sowie massen- und IR-spektroskopische Untersuchungen. Die Schwingungsspektren von $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ (**3**) und **4** werden diskutiert.

About Perdeuterotriphenylphosphine, Trifluoroacetyldecadeuterodiphenylphosphine and the Behaviour of the latter towards Molecular Oxygen

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**4**) is obtained according to equation (3) by reaction of $\text{NaP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ and CF_3COCl in THF at -78° C. The compound **4** can be transformed into 2,2,2-trifluoro-1-decadeuterodiphenylphosphorylethyl-decadeuterodiphenylphosphinate (**5**) by molecular oxygen in toluene or benzene at room temperature. The structure of the oxidation product **5** results from alkaline decomposition and from mass and i. r. spectroscopic investigations. The vibrational spectra of $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ (**3**) and of **4** are discussed.

Vor kurzem berichteten wir²⁾ über das Verhalten von Trifluoracetyldiphenylphosphin (**1**) bei der Oxydation. Bei der Einwirkung von elementarem Sauerstoff in protonen- oder deuteriumhaltigen Lösungsmitteln entstand Diphenylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-diphenylphosphoryl-äthylester] (**2**).



Um Aufschluß über den Ursprung des Protons am asymmetrischen C-Atom zu erhalten, wurde die gleiche Umsetzung mit dem entsprechenden Trifluoracetyl-decadeuterodiphenylphosphin, $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**4**), durchgeführt. Insbesondere schien es dabei von Interesse, ob das fragliche Proton durch Deuterium ersetzt werden kann. Zur Darstellung von **4** mußte jedoch zunächst Perdeuterotriphenylphosphin (**3**) synthetisiert werden.

¹⁾ Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

²⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).

I. Darstellung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von $P(C_6D_5)_3$ (3)

3 wurde gemäß *Dodonow* und *Medox*³⁾ durch Grignard-Reaktion von C_6D_5Br (Deuterierungsgrad 99%) mit PCl_3 erhalten.

Tab. 1. IR- und Raman-Spektrum von $P(C_6D_5)_3$ (3) im Bereich von 200 bis 4000/cm; (p) = im Raman-Spektrum polarisierte Banden

KBr	IR	CS ₂	Festkörper	Raman	CS ₂	Zuordnung
2285 s			2285 m--st		2287 m--st(p)	$\nu(C-D)$
2278 s			2271 s-m		2271 s	
1551 s			1554 sst		1554 sst(p)	
1535 ss			1536 s		1537 s	
1344 s-m		1345 s-m	1347 ss		1347 ss	$\nu(C-C)$
1309 m		1309 st	1313 s		1311 s	
1273 s		1275 s	1280 s		1279 s	
1210 ss		1205 s				$\beta(C-H)$
1194 s		1193 s				
1072 ss-s		1072 ss				
1045 s		1045 s	1047 s-m		1047 s-m(p)	$\nu P(C_6D_5)_3?$
1029 ss-s		1030 s				
956 m		955 m	959 st		960 sst	„ring breathing“
872 ss		870 m, sch	877 s		878 ss(p)	
833 st		835 st	840 m		840 ss	$\beta(C-D)$
824 m-st		824 m	831 sch			
762 s						
757 s		755 s				$\gamma(C-D)$
752 s						
662 s-m		667 s-m				Ring-Deformation
		655 ss				
620 s-m		632 s				$\gamma(C-D)$
595 ss		595 ss	599 s		597 ss	
550 m		563 ss				
545 m		546 st				
520 ss						vorwiegend
516 ss		515 s				Ring-
471 s-m		468 st	463 s			Deformations-
458 m		457 st--sst				Schwingungen
		264 s	268 ss			
			244 s		244 s	

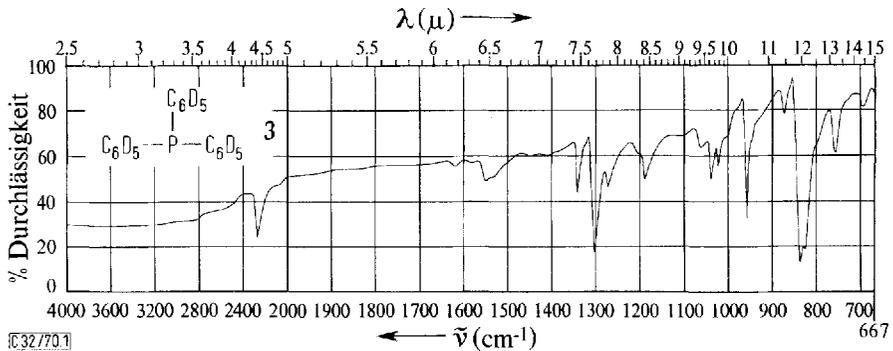
Der Zuordnung des Schwingungsspektrums von 3 (Tab. 1 und Abbild. 1) liegt eine Arbeit von *Nanney*, *Lippincott* und *Hamer*⁴⁾ über Pentadeuterohalogenbenzole zugrunde, deren Spektren mit dem von 3 weitgehend übereinstimmen. Beim Ersatz aller Wasserstoffatome durch Deuterium in den Phenylkernen von 3 werden nicht nur die C-D-, sondern auch die Ring-C-C-Valenzschwingungen bemerkenswert langwellig verschoben⁵⁾. Die kürzestwellige C-C-Bande im Raman-Spektrum von 3 (1554/cm) ist in Lösung (CS₂) streng polarisiert und entspricht damit sicher einer totalsymmetrischen Schwingung. Die schwachen IR-Absorptionen bei 1072, 1045 und 1029/cm sprechen wir versuchsweise den $\nu P(C_6D_5)_3$ -Valenzschwingungen zu, nachdem bei C_6D_5Cl ⁶⁾ bzw. C_6D_5Br ⁴⁾ die C-Cl- bzw. C-Br-Streckschwingungen der Rasse A₁ bei 1038 bzw. 1020/cm erscheinen. Nicht mehr einwandfrei zugeordnet werden konnten die unterhalb 200/cm liegenden $P(C_6D_5)_3$ -Gerüstschwingungen.

³⁾ J. *Dodonow* und H. *Medox*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 907 (1928).

⁴⁾ T. R. *Nanney*, E. R. *Lippincott* und J. C. *Hamer*, Spectrochim. Acta **22**, 737 (1966).

⁵⁾ E. *Lindner* und H. *Schleß*, Chem. Ber. **99**, 3331 (1966), und die dort zit. Lit.

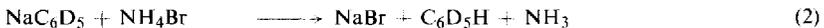
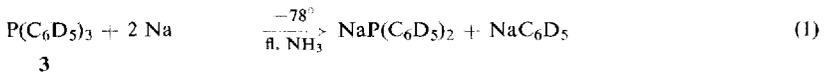
⁶⁾ T. R. *Nanney*, R. T. *Bailey* und E. R. *Lippincott*, Spectrochim. Acta **21**, 1495 (1965).



Abbild. 1. IR-Spektrum von Perdeuterotriphenylphosphin (3) im Bereich von 670 bis 4000/cm (fest/KBr)

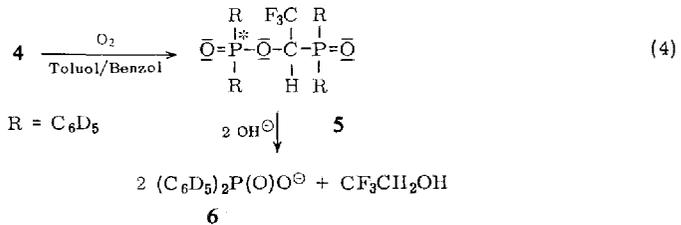
II. Darstellung und Oxydation von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (4)

Das hellgelbe flüssige **4** entsteht durch Umsetzung von **3** mit Natrium in flüssigem NH_3 ⁷⁾ und anschließende Reaktion mit CF_3COCl ⁸⁾:



Das intermediär gebildete NaC_6D_5 läßt sich mit NH_4Br zersetzen.

4 wurde nun wie $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1) mit elementarem Sauerstoff in Toluol oder Benzol oxydiert²⁾. Überraschenderweise ist im Reaktionsprodukt an das asymmetrische C-Atom wiederum ein *Proton* geknüpft (siehe unten) und damit der Decadeuterodiphenylphosphinsäure- [2.2.2-trifluor-1-decadeuterodiphenylphosphoryl-äthylester] (**5**) entstanden.



Beim alkalischen Abbau des Esters **5** werden Decadeuterodiphenylphosphinsäure (**6**) und 2.2.2-Trifluor-äthanol gebildet.

6 wurde analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert (vgl. S. 1877). Die Zusammensetzung von **5** geht vor allem aus dem Massenspektrum hervor.

⁷⁾ W. Müller, Dissertat., Univ. Tübingen 1957; W. Hewertson und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490.

⁸⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

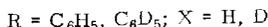
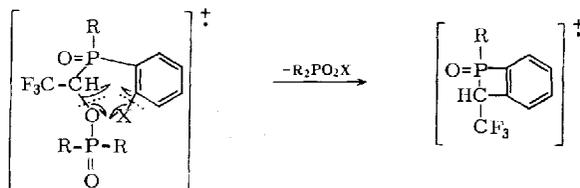
1. Massenspektrum von 5

Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung der Massenspektren von 5 und 2 mit einer Zuordnung der wichtigsten Peaks.

Tab. 2. Massenspektrum von 5 und 2 (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit $I = 90$)

OP(C ₆ D ₅) ₂ -O-CH(CF ₃)-PO(C ₆ D ₅) ₂ (5)			OP(C ₆ H ₅) ₂ -O-CH(CF ₃)-PO(C ₆ H ₅) ₂ (2)		
Masse	I	Zuordnung	Masse	I	Zuordnung
520	41.2	[M] ⁺	500	8.3	[M] ⁺
519	19.9	(M-H) ⁺	499	20.6	(M-H) ⁺
518	44.2	(M-D) ⁺			
501	2.5	(M-F) ⁺	481	0.4	(M-F) ⁺
500	2.9	[M-HF] ⁺	480	0.8	[M-HF] ⁺
499	3.3	[M-DF] ⁺			
438	32.8	(M-C ₆ D ₅) ⁺	423	32.0	(M-C ₆ H ₅) ⁺
422	6.6	(M-OC ₆ D ₅) ⁺	407	0.4	(M-OC ₆ H ₅) ⁺
356	24.3	{438-(CHF=CF ₂) ⁺ }	341	10.7	{423-(CHF=CF ₂) ⁺ }
340	22.0	{438-(OCH-CF ₃) ⁺ }	325	19.0	{423-(OCH-CF ₃) ⁺ }
309	19.0	{M-OP(C ₆ D ₅) ₂ } ⁺	299	4.8	{M-OP(C ₆ H ₅) ₂ } ⁺
291	41.6	[M-(C ₆ D ₅) ₂ P(O)OD] ⁺	282	60.2	[M-(C ₆ H ₅) ₂ P(O)OH] ⁺
277	84.5	[P(C ₆ D ₅) ₃] ⁺	262	37.6	[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺
211	90.0	OP(C ₆ D ₅) ₂ ⁺	201	90.0	OP(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
207	40.7	OP(C ₆ D ₄) ₂ ⁺	199	12.6	OP(C ₆ H ₄) ₂ ⁺
195	20.2	P(C ₆ D ₅) ₂ ⁺	185	5.1	P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
191	40.7	P(C ₆ D ₄) ₂ ⁺	183	11.5	P(C ₆ H ₄) ₂ ⁺
164	14.8	[(C ₆ D ₅) ₂] ⁺	154	5.9	[(C ₆ H ₅) ₂] ⁺
82	46.1	C ₆ D ₅ ⁺	77	63.7	C ₆ H ₅ ⁺
69	27.1	CF ₃ ⁺	69	5.1	CF ₃ ⁺
29	61.8	CHO ⁺	29	23.4	CHO ⁺

Wie zu erwarten, entsprechen sich die Fragmentierungen beider Moleküle; die aufgeführten Peaks von 5 unterscheiden sich jeweils nur um sovielen Masseneinheiten von 2, wie Protonen durch Deuteriumatome ersetzt wurden. Der Molekülpeak von 5 wurde einwandfrei bei $m/e = 520$ gefunden. Das gegenüber 2 um 20 Masseneinheiten höhere Molekulargewicht von 5 entspricht genau dem Massenzuwachs der vier Pentadeuterophenylgruppen, was ein weiterer Beweis dafür ist, daß in den Molekülen 5 und 2 ein Proton an das asymmetrische C-Atom gebunden ist. Der Peak bei 201 bzw. 211 hat in beiden Spektren die größte Intensität, ihm wird das Bruchstück OP(C₆H₅)₂⁺ bzw. OP(C₆D₅)₂⁺ zugeordnet. Während das Ion der Massenzahl 282 im Spektrum von 2 als [CF₃COP(C₆H₅)₂]⁺ gedeutet werden kann und der entsprechende Peak im Spektrum von 5 bei $m/e = 292$ zu erwarten wäre, tritt dieser bei der Massenzahl 291 auf. Daraus kann geschlossen werden, daß der Ester wie folgt zerfällt:



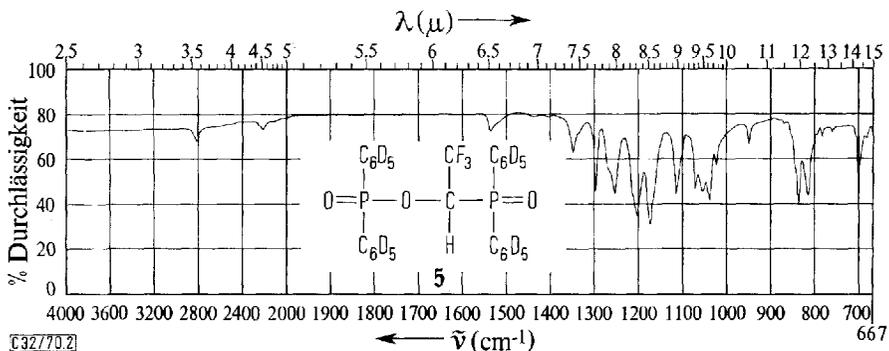
Diese Fragmentierung ist als eine Art „ortho-Effekt“ anzusehen und durchaus nicht ungewöhnlich.

2. IR-Spektren von 4, 5 und 6

In Tab. 3 sind die IR-Spektren von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**4**), des Esters **5** und dessen Abbauprodukt, Decadeuterodiphenylphosphinsäure (**6**), miteinander verglichen. Die Schwingungen der Pentadeuterophenylkerne sind denjenigen im $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}^{4)}$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$ (**3**) weitgehend ähnlich. Im Spektrum von **4** sind besonders die Keto- $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und CF_3 -Valenzschwingungen charakteristisch. Während $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei **4** im Vergleich zu $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) sogar lagekonstant ist ($1702/\text{cm}$), sind die CF_3 -Absorptionen von **4** nur geringfügig kurzweilig verschoben⁸⁾. Wie auch schon im Spektrum von **1**, ist die Entartung von $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ bei **4** aufgehoben, so daß insgesamt drei $\nu(\text{CF}_3)$ -Banden vorliegen. Offensichtlich bleibt der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium auf die oben genannten Schwingungsfrequenzen nahezu ohne Einfluß. Die auf eine Kopplung von $\delta(\text{CF}_3)$ mit $\nu(\text{C}-\text{C})$ zurückzuführende Bande bei $924/\text{cm}$ ist gegenüber $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) fast lagekonstant. Das gleiche gilt auch für $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph}})$.

Im Spektrum des Esters **5** ist vor allem die aliphatische C-H-Bande bei $2831/\text{cm}$ hervorzuheben, welche gegenüber dem nichtdeutierten Oxydationsprodukt **2** um $93/\text{cm}$ nach niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Während bei **2** die aromatischen $\nu(\text{C}-\text{H})$ bei höheren Frequenzen liegen als die aliphatischen, ist bei **5** eine umgekehrte Reihenfolge festzustellen; die aromatischen $\nu(\text{C}-\text{D})$ treten unterhalb $2300/\text{cm}$ auf. Nicht festzulegen sind die CF_3 - und $\text{P}=\text{O}$ -Banden, da sie sich im selben Bereich befinden.

Abbild. 2 zeigt das IR-Spektrum von **5** zwischen 670 und $4000/\text{cm}$.



Abbild. 2. IR-Spektrum von Decadeuterodiphenylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-decadeuterodiphenylphosphoryl-äthylester] (**5**) im Bereich von 670 bis $4000/\text{cm}$ (fest/KBr)

Schließlich sei erwähnt, daß auch im Spektrum der Pentadeuterodiphenylphosphinsäure (**6**) die Lage der $\text{P}=\text{O}$ - sowie der $\text{P}-\text{OH}$ -Valenzschwingung von der Deuterierung praktisch unabhängig ist (vgl. Tab. 3).

III. Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das Proton am asymmetrischen C-Atom im Diphenylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-diphenylphosphoryl-äthylester] (**2**)²⁾ auf keinen Fall aus einem Molekül der Ausgangsverbindung $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) bzw. $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (**4**) stammen kann. Wäre dies der Fall, so müßte in **5** ein Deuteriumatom an den asymmetrischen Kohlenstoff gebunden sein.

Tab. 3. IR-Spektren von 4, 5 und 6 im Bereich von 300 bis 4000/cm; R = C₆D₅

CF ₃ COPR ₂ (4) Lösng. CCl ₄	OPR ₂ -O-CH(CF ₃)-POR ₂ (5) fest/KBr	R ₂ P(O)OH (6) fest/KBr	Zuordnung
	2831 s-m		ν(C-H) ν(C-D)
2300 sch			ν(C-D)
2292 s	2295 s	2185 ss	ν(C-D)
1702 sst			ν(C=O)
	1557 s-m	1555 s	ν(C-C)
	1538 s	1535 s	ν(C-C)
	1371 m		δ(C-H)
1347 ss	1355 s, sch	1355 ss	ν(C-C)
1314 m	1315 m-st	1314 m	ν(C-C)
	1282 m		νCF ₃ + ν(P=O)
1280 st			ν _s (CF ₃)
	1270 st		νCF ₃ + ν(P=O)
	1228 st		
	1219 sst		
1205 sst	1186 sst	1180 st	ν _s (FCF ₂) νCF ₃ + ν(P=O) ν(P=O)
1167 sst			ν _{as} (FCF ₂) ν(P-C ₆ D ₅) ₂
	1127 m		
1086 ss	1082 m	1084 m	
1075 s		1078 m	
	1070 m		?
	1065 m		
	1051 st		
	1032 s-m		
		968 st	ν _{as} (P-O-C _{aliph}) β(C-D)
956 s	956 s-m	955 st	ν(P-OH) Ring-breathing
924 st			δCF ₃ + ν(C-O)
887 s			β(C-D)
874 s	877 ss	872 ss	β(C-D)
843 m		844 s	β(C-D)
	840 st		δCF ₃ + β(C-D)
837 m-st		835 m-st	β(C-D)
		826 s	β(C-D)
	821 st		δCF ₃ + β(C-D)
	785 s		
	764 ss	772 s	γ(C-D)
		763 s	
715 m			?
699 s-m	703 m	702 m	?
	686 ss		
675 s			Ring-Deformation
		670 s	?
	669 s		?
664 s	664 s-m	664 s	Ring-Deformation
	644 ss		
630 s-m			γ(C-D)
595 ss	592 ss		Ring-Deformation
578 s-m			?
561 m			?
546 st			ν(P-C _{aliph}) Ring-Deformation + ν(P-C _{aliph})
	534 m-st		?
527 m			Ring-Deformation + ν(P-C _{aliph})
	522 st		δCF ₃ ?
	510 st		Ring-Deformation + ν(P-C _{aliph})
500 s	496 st		Ring-Deformation
			Ring-Deformation + ν(P-C _{aliph})
489 s			Ring-Deformation + ν(P-C _{aliph})
	466 st		Ring-Deformation
459 m-st			Ring-Deformation
428 m			δCF ₃ ?
312 s-m			Ring-Deformation

Vermutlich rührt das Proton von geringsten Spuren Feuchtigkeit, die nur sehr schwer auszuschließen sind, oder vom verwendeten Lösungsmittel her. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, ist weiteren Versuchen vorbehalten.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens danken wir verbindlichst für die Förderung dieser Arbeit. Außerdem gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung des IR- und Raman-Gerätes sowie dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit einiger dargestellter Verbindungen mußten die entsprechenden Umsetzungen in N_2 -Atmosphäre bzw. im Vakuum durchgeführt werden. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR 7-Spektralphotometer; für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Proben wurden als Lösung in CCl_4 oder CS_2 bzw. als KBr-Preßlinge vermessen.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Laser-Spektralphotometer, Modell PH1, der Firma Coderg, mit Spectra-Physics He-Ne-Laser aufgenommen. Die Messungen erfolgten als Feststoff bzw. als gesättigte Lösung in CS_2 .

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer Modell CH4 der Firma Varian MAT GmbH, Bremen.

Perdeuterotriphenylphosphin (3): Die Darstellung erfolgte analog der des Triphenylphosphins durch Grignard-Reaktion³⁾. Einwaage: 24 g (1 g-Atom) *Magnesium*, 152 g (1 Mol) C_6D_5Br und 43 g (0.3 Mol) PCl_3 . Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Substanz, Schmp. 80° ; Ausb. ca. 50%.

$C_{18}D_{15}P$ (277.4) Ber. C 77.94 D 10.89 P 11.17 Gef. C 77.44 D 10.22 P 11.24

Trifluoracetyl-decadeuterodiphenylphosphin (4): 27.6 g (0.1 Mol) **3** werden in fl. NH_3 mit 4.6 g (0.2 Mol) *Natrium* zu $NaP(C_6D_5)_2$ umgesetzt⁷⁾ (Ausb. ca. 70%). Dieses wird bei -78° in THF mit 16.2 g (70 mMol) CF_3COCl umgesetzt⁸⁾ und **4** i. Hochvak. destilliert. Ausb. 30%, hellgelbe Flüssigkeit, $Sdp_{0.001}$ 103° .

$C_{14}D_{10}F_3OP$ (292.3) Ber. C 57.53 D 6.89 Gef. C 56.47 D 6.71

Oxydation von **4**

Decadeuterodiphenylphosphinsäure-[2.2.2-trifluor-1-decadeuterodiphenylphosphoryl-äthylester] (**5**): Nach der Vorschrift l. c.²⁾ aus 5.8 g (20 mMol) **4**. Schmp. $170 - 171^\circ$, Ausb. ca. 21%.

$C_{26}HD_{20}F_3O_3P_2$ (520.5) Ber. C 60.02

Gef. C 59.61 Mol.-Gew. 520 (massenspektroskop.)

Alkalische Hydrolyse von 5: 104 mg (0.2 mMol) **5** werden mit 10 ccm 2*n* *KOH* zum Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. hat sich alles gelöst (vgl. l. c.²⁾). Man läßt erkalten, neutralisiert mit verdünnter *Salzsäure* und filtriert die *Decadeuterodiphenylphosphinsäure (6)* (G 3) ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 193° , Ausb. ca. 75%.

$C_{12}HD_{10}O_2P$ (228.3) Ber. C 63.14 P 13.57 Gef. C 62.76 P 13.62