

Über eine 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholan → 1,2λ⁵-Oxaphosphetan-Umlagerung

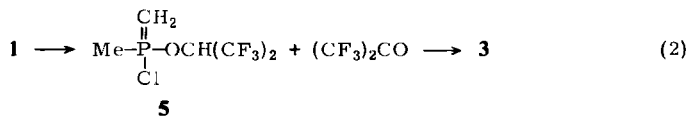
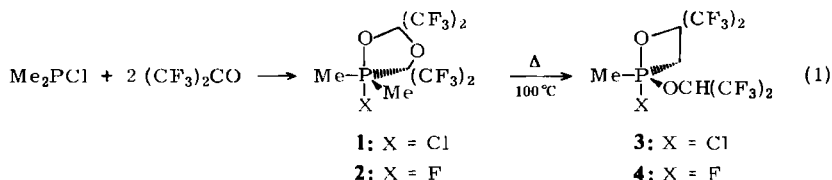
James Andrew Gibson, Gerd-Volker Röschenthaler*, Karl Sauerbrey und Reinhard Schmutzler

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 10. Januar 1977

2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,4λ⁵-dioxaphospholane werden als kinetisch stabile Produkte der Reaktion von dreiwertigen Phosphorverbindungen mit Hexafluoracetone angesehen^{1,2}. Diese lagern sich im allgemeinen^{1,2)} unterhalb Raumtemperatur in 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholane um, die bei Temperaturen um 80°C in 1,2λ⁵-Oxaphosphetane umgewandelt werden können, falls Methyl- oder Methylengruppen an Phosphor gebunden sind^{1,2}. Thermisch stabile 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholane sind bisher nur in wenigen Fällen bekannt geworden^{3,4}.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von Chlordimethylphosphin mit Hexafluoracetone ausschließlich das 1,3,4λ⁵-Dioxaphospholan **1** gebildet wird [Gl. (1)], das sich bei 100°C, überraschenderweise nicht über die Zwischenstufe eines 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholans, in das 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **3** umlagert. Während der Umwandlung, die ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann, ist im Reaktionsgemisch freies Hexafluoracetone nachweisbar. Postuliert man eine Ylid-Zwischenstufe **5**, wie sie auch für die Umlagerung von 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholanen angenommen wird^{2,5}, kann die Bildung von **3** durch Gl. (2) erklärt werden.



Die Fluorierung der Chlorverbindung **1** gelingt mit Antimontrifluorid und liefert die zu **1** analoge Fluorverbindung **2**, die sich selbst bei Temperaturen von 170°C weder in das entsprechende 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan noch in das zu erwartende 1,2λ⁵-Oxaphosphetan **4** überführen läßt; letzteres ist jedoch durch Fluorierung von **3** zugänglich.

¹⁾ F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, *J. Org. Chem.* **33**, 3787 (1968).

²⁾ R. K. Oram und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1300.

³⁾ V. N. Volkovitskii, I. L. Knunyants und E. G. Bykhovskaya, *Zh. Vses. Khim. Ova.* **18**, 112 (1973) [*C. A.* **78**, 148035w (1973)].

⁴⁾ E. Duff, D. R. Russell und S. Trippett, *Phosphorus*, **4**, 203 (1974).

⁵⁾ F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6726 (1968).

Die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren stehen im Einklang mit den Strukturen von 1, 2, 3 und 4^{2, 4, 5, 6, 7)}. In den Verbindungen 3 und 4 induziert das chirale Zentrum am Phosphor unterschiedliche CH₂-Protonen (ABX-Spektrum) und jeweils nichtäquivalente CF₃-Gruppen im Phosphetanring und in dem Hexafluorisopropoxyrest⁸⁾ (Verdoppelung der CF₃-Signale, vgl. Tab.).

Tab.: NMR-Daten der Verbindungen 1–4

Verb. ^{a)}	CH ₃ (² J _{PH})	δ _H ^{b)} CH ₂	CH (³ J _{PH})	PC(CF ₃) ₂	OCH(CF ₃) ₂	δ _F ^{c)} CH ₂ C(CF ₃) ₂	OC(CF ₃) ₂ O	δ _P ^{e)}
1	-2.53 (14.3)			66.0			82.8	+17.3
2 ^{d)}	-2.20 ^{e)} (16.9)			67.3			81.0	-4.5 ^{f)}
3	-2.27 (15.8)	-4.17	-5.77 ^{g)} (18.0)		76.4 76.5	80.3 80.4		+0.5
4 ^{h)}	-2.35 ⁱ⁾ (17.6)	-4.30	-5.50 ^{j)} (15.6)		75.0 75.6	78.4 78.9		+2.1

^{a)} ca. 30proz. Lösung in Benzol. δ-Werte in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz.

^{b)} ABX-Spektren, Linienschwerpunkt bei angegebenem Wert.

^{c)} Multipletts.

^{d)} δ_F = 10.3, Dublett von Septetts von Septetts, ¹J_{PF} = 719, ³J_{HF} = 11.0, ⁴J_{FF} = 10.0.

^{e)} ³J_{HF} = 11.3.

^{f)} Septett von Septetts, ²J_{PH} = 15.8, ³J_{PF} = 3.6.

^{g)} Dublett von Septetts, ³J_{HF} = 6.0.

^{h)} δ_F = 29.6, Dublett von Multipletts, ¹J_{PF} = 832.

ⁱ⁾ ³J_{HF} = 11.4.

^{j)} Dublett von Septetts, ³J_{HF} = 5.6.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen und Bereitstellung eines Jeol-NMR-Gerätes und der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium (J.A.G.); Dr. G. R. Coraor, Organic Chemical Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA, für die großzügige Überlassung von Hexafluoraceton.

Experimenteller Teil

Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Spektroskopische Untersuchungen: IR: Spektrometer IR-20A der Firma Beckman Instruments. Die Verbindungen 2 und 4 wurden in einer 10-cm-Gaszelle mit NaCl-Fenstern vermessen. Die Substanzen wurden mit flüssigem Stickstoff i. Hochvak. in den Kondensationsfinger, der an der IR-Zelle angebracht war, einkondensiert und durch vorsichtiges Erwärmen auf 40°C an die NaCl-Fenster sublimiert. – MS: Spektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, England. – NMR: Spektrometer JNM C-60 HL der Firma Jeol, Tokyo, Japan. ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden bei 60.0, 56.4 und 24.3 MHz vermessen. Als Referenzsubstanzen dienen für ¹H TMS (intern), für ¹⁹F CCl₃F (intern) und für ³¹P 85proz. H₃PO₄ (extern).

⁶⁾ A. F. Janzen und R. Pollitt, *Can. J. Chem.* **48**, 1987 (1970).

⁷⁾ T. Craft und J. J. McBrady, *J. Fluorine Chem.* **6**, 213 (1975).

⁸⁾ J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaler und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 599 (1977).

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden beachtet. Chlordimethylphosphin wurde durch Entschwefelung von Dimethylthiophosphinsäure-chlorid mit Tributylphosphin⁹⁾ erhalten.

4-Chlor-4,4-dimethyl-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,4λ⁵-dioxaphospholan (1): 4.8 g (0.05 mol) Chlordimethylphosphin wurden i. Hochvak. in ein dickwandiges Glaskondensationsgefäß, das mit einem Ventilbahn (Bistabil mit Teflondichtung) versehen war, auf 16.1 g (0.1 mol) Hexafluoracetone kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam während 24 h auf Raumtemp. erwärmt. Die entstehende milchige Flüssigkeit wurde bei 42°C/1 Torr destilliert. Ausb. 20.0 g (95%).

$C_8H_6ClF_{12}O_2P$ (428.6) Ber. C 22.40 H 1.41 F 53.30 Gef. C 22.54 H 1.35 F 53.70

4-Fluor-4,4-dimethyl-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,4λ⁵-dioxaphospholan (2): 4.3 g (0.01 mol) **1** wurden i. Hochvak. auf 8.9 g (0.05 mol) Antimontrifluorid kondensiert und bei Raumtemp. 24 h stehengelassen. Das entstandene Produkt wurde in ein Kondensationsgefäß, das mit flüss. Stickstoff gekühlt wurde, übergeführt. Es wurden 3.9 g (95%) **2** in farblosen Kristallen vom Schmp. 42°C erhalten.

IR: 2970 schw (CH₃), 1391 schw (CH₃), 1310 Sch (CF₃), 1287 st (CF₃), 1250 sst (CF₃), 1232 st (CF₃), 1210 st (CF₃), 1185 m, 1167 m, 1114 st, 1098 m, 1083 st, 974 st, 960 m, 890 m, 747 schw, 720 schw, 712 st, 683 cm⁻¹ m.

$C_8H_6F_{13}O_2P$ (412.0) Ber. C 23.30 H 1.44 F 59.95 Gef. C 23.48 H 1.57 F 60.00

2-Chlor-2-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-oxaphosphetan (3): 4.3 g (0.01 mol) **1** wurden 24 h auf 100°C erhitzt. Das Produkt wurde bei 35°C/2 Torr destilliert. Ausb. 4.0 g (95%).

$C_8H_6ClF_{12}O_2P$ (428.6) Ber. C 22.40 H 1.41 F 53.30 Gef. C 22.66 H 1.56 F 53.00

2-Fluor-2-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethoxy]-1,2λ⁵-oxaphosphetan (4): 4.3 g (0.01 mol) **3** wurden i. Hochvak. auf 8.9 g (0.05 mol) Antimontrifluorid kondensiert und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Es wurden 3.9 g (95%) **4** in farblosen Kristallen vom Schmp. 51°C in das mit flüss. Stickstoff gekühlte Kondensationsgefäß sublimiert.

IR: 2990 m (CH₃), 1378 m (CH₃), 1325 st, 1305 st, 1266 Sch (CF₃), 1230 sst (CF₃), 1214 sst (CF₃), 1195 Sch, 1141 m, 1108 st, 1089 m, 960 st, 940 m, 908 m, 880 m, 835 schw, 805 m, 747 m, 722 m, 686 cm⁻¹ m. — MS (70 eV, Quelltemp. 60°C): *m/e* = 412 (M⁺, 0.1%), 343 (M⁺ - F - CF₂, 100%).

$C_8H_6F_{13}O_2P$ (412.0) Ber. C 23.30 H 1.44 F 59.95 Gef. C 23.27 H 1.46 F 59.50

⁹⁾ H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 82 (1961).