

Received: February 21, 1984; accepted: May 15, 1984

BIS(FLUORBENZOYLOXY)METHYLPHOSPHANOXIDE

Heinz-Werner HENNIG und Peter SARTORI

Fachgebiet Anorganische Chemie, Fachbereich 6,
 Universität -Gesamthochschule- Duisburg,
 Bismarckstr. 81, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

SUMMARY

Bis(fluorbenzoyloxy)methyl phosphane oxides $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ (1), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F}$ (2), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2$ (4), $\text{C}_6\text{H-2,3,5,6-F}_4$ (5)] were prepared by treating silver salts of carboxylic acids $\text{AgOC}(\text{O})\text{R}$ with $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (IR- , $^1\text{H-}$, $^{19}\text{F-}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-data). The mixed anhydrides 1-5 show unusual thermal stability at room temperature. Stability against hydrolysis decreases with increasing number of fluorine-atoms. The reaction of $\text{R}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [$\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$] with $\text{M}^{\text{I}}\text{OC}(\text{O})\text{R}_\text{F}$ [$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, C_2F_5 , C_6F_5 ; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}^{\text{I}}$, Na^{I} , Tl^{I}] was investigated.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphanoxide $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ (1), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F}$ (2), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2$ (4), $\text{C}_6\text{H-2,3,5,6-F}_4$ (5)] wurden aus $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und überschüssigen Silbercarboxylaten $\text{AgOC}(\text{O})\text{R}$ dargestellt (IR- , $^1\text{H-}$, $^{19}\text{F-}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten). Die gemischten Anhydride 1-5 zeigen bei Raumtemperatur ungewöhnliche thermische Stabilität. Die Hydrolysestabilität sinkt mit der Zahl der Fluor-Atome. Die Reaktion von $\text{R}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [$\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_3$] mit Metallcarboxylaten $\text{M}^{\text{I}}\text{OC}(\text{O})\text{R}_\text{F}$ [$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, C_2F_5 , C_6F_5 ; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}^{\text{I}}$, Na^{I} , Tl^{I}] wurde untersucht.

* Teil der Dissertation von H.-W. Hennig

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Verbindungen von Carbon- und Perfluorcarbonsäuren [1-4] beschäftigten wir uns mit gemischten Anhydriden von Phosphonsäuren mit Carbonsäuren [5]. Nur wenig ist über gemischte Anhydride von Phosphin- oder Phosphonsäuren mit teil- oder perfluorierten Carbonsäuren bekannt. Erst in neuerer Zeit gelang Lindner et al [6] die Synthese von Diphenyl-trifluoracetoxyphosphanoxid.

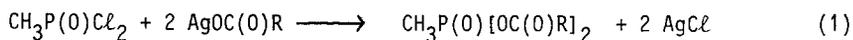
Wir konnten bereits zeigen [5a-b], daß Verbindungen der Methanphosphonsäure mit Benzoesäure oder substituierten Benzoesäuren gegenüber einer thermischen Zersetzung in symmetrische Anhydride ungewöhnlich stabil sind.

Mit der vorliegenden Arbeit erweitern wir die Untersuchungen auf Derivate fluorierter Carbonsäuren.

ERGEBNISSE

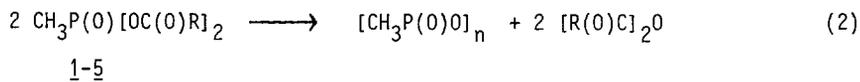
Synthese, chemisches und thermisches Verhalten von 1-5

Die Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphanoxide 1-5 werden durch Umsetzung von Methanphosphonsäuredichlorid mit überschüssigen Silbercarboxylaten erhalten (1).



R = C₆H₄-2-F (1), C₆H₄-3-F (2), C₆H₄-4-F (3), C₆H₃-2,6-F₂ (4), C₆H-2,3,5,6-F₄ (5), C₆F₅ (6)

1-5 sind bei Raumtemperatur mehrere Tage bis Wochen stabile Verbindungen, deren langsamer Zerfall im Sinne einer Symmetrisierung frühestens nach drei bis vier Tagen IR-spektroskopisch erfaßbar wird (2).



Die Haltbarkeit bei -20°C beträgt einige Wochen bis mehrere Monate. Lösungen in Dichlormethan oder Deuteriochloroform sind leicht zersetzlich (Haltbarkeit wenige Stunden).

Die reinen röntgenkristallinen Verbindungen (Pulver-Aufnahmen siehe experimenteller Teil) sind durch Fällung aus dem Reaktionsmedium zugänglich. Das Fällungsmittel sollte kleine Mengen Diethylether enthalten, da andernfalls Übergang in den öligen Zustand erfolgen kann oder Symmetrisierung eintritt.

Die Verbindungen sind stark hydrolyseempfindlich, insbesondere 1, 4 und 5, die Fluor-Atome in ortho-Stellung tragen. Die Hydrolyseempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Fluorierung zu.

Bis(pentafluorbenzoyloxy)methylphosphanoxid 6 ist extrem hydrolyseempfindlich und symmetrisiert leicht unter Synthesebedingungen. Kristallisations- und Fällungsversuche führten zu verstärkter Zersetzung, so daß 6 nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Bereits Spuren von Feuchtigkeit können die Kristallisation von 1-5 verhindern; die Verwendung scharf getrockneter Lösungsmittel und entwässerter Edukte ist erforderlich.

Synthese und Eigenschaften isolierter Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphansulfide werden zur Zeit untersucht.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden im experimentellen Teil vollständig numerisch wiedergegeben. C/H-Valenz- und Deformationsschwingungen erscheinen im üblichen Bereich [7a]. Charakteristische Absorptionsbanden und Zuordnungsvorschläge sind in Tabelle 1 aufgeführt.

^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen

1-5 zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen im Bereich ähnlich substituierter Phosphor(V)-Verbindungen [8].

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren stimmen bezüglich Verschiebung, Aufspaltung und Intensitätsverhältnissen mit Erwartungswerten überein.

Die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 1

IR-Spektren von <u>1-5</u> Substanz	Bande (cm ⁻¹)	Zuordnung bzw. Gruppierung
CH ₃ P(O)[OC(O)C ₆ H ₄ -2-F] ₂ (nV)	(<u>1</u>) 1753 1610, 1583 1318, 901 1275 (1232) 1160, 1120, 1005	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P=O P-O-C ^a
CH ₃ P(O)[OC(O)C ₆ H ₄ -3-F] ₂ (nV)	(<u>2</u>) 1750 1596 1320, 912 (1280) 1258 1184, 1170, 1150 1040	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P=O P-O-C ^a
CH ₃ P(O)[OC(O)C ₆ H ₄ -4-F] ₂ (nV)	(<u>3</u>) 1746 1603 1318, 901 1243 1155, 1081, 1042 1005	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P=O P-O-C ^a
CH ₃ P(O)[OC(O)C ₆ H ₃ -2,6-F ₂] ₂ (nV)	(<u>4</u>) 1757 1623, 1590 1316, 902 1280, 1252 (1227) 1160, 1065, 1032 1005	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P=O P-O-C ^a
CH ₃ P(O) [OC(O)C ₆ H-2,3,5,6-F ₄] ₂ (nV)	(<u>5</u>) 1761 1638, 1612 1318, 897 1290 1180, 1151, 1121	C=O C-C aromat. P-CH ₃ P=O P-O-C ^a

^a Die Zuordnung in der Literatur ist nicht eindeutig [7]

nV = neue Verbindung

TABELLE 2

NMR-spektroskopische Daten von 1-5

Subst.	$^1\text{H-NMR}^a$ in ppm, J in Hz	Integration		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR ^b	$^{19}\text{F-NMR}^c$
		ber.	gef.		
<u>1</u>	2,15 d $^2J_{\text{PH}}$ 18,0 6,85-8,25 m	3 8	2,8 8,0	21,7 s	- 108,4 m
<u>2</u>	2,15 d $^2J_{\text{PH}}$ 17,9 7,1-8,05 m	3 8	2,8 8,0	22,3 s	- 112,7 m
<u>3</u>	2,15 d $^2J_{\text{PH}}$ 17,7 6,8-7,4 m 7,8-8,3 m	3 8	2,8 8,0	22,1 s	- 102,8 m
<u>4</u>	2,15 d $^2J_{\text{PH}}$ 17,4 6,65-7,85	3 6	2,8 6,0	20,6 s	- 107,5 m
<u>5</u>	2,25 d $^2J_{\text{PH}}$ 17,6 6,85-7,7 m	3 2	3,0 2,1	21,4 s	

Verschiebungen zu tieferem Feld werden einheitlich mit positivem Vorzeichen versehen.

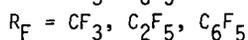
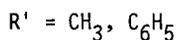
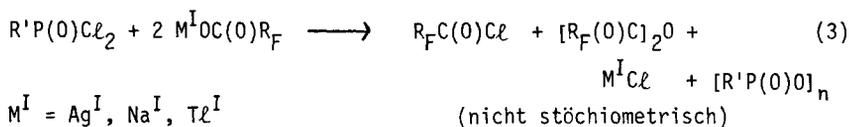
a Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; Standard: TMS intern; Gerät: Jeol JNM-PM X 60 SI.

b Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: 85 %ige H_3PO_4 extern; Gerät: Bruker WP 80 SY WG; Meßtemperatur: 304-308 K.

c Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; Standard: CFCl_3 intern; Gerät: Perkin-Elmer R 12 B.

Einwirkung von $\text{R}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ auf $\text{M}^{\text{I}}\text{OC}(\text{O})\text{R}_\text{F}$

Die Reaktion von Phosphonsäuredichloriden $\text{R}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit überschüssigen Metallperfluorcarboxylaten $\text{M}^{\text{I}}\text{OC}(\text{O})\text{R}_\text{F}$ führt in der Regel nicht zu definierten Bis(perfluorcarboxy)phosphanoxiden (3).



Die Stöchiometrie der Reaktionen ist nicht einheitlich. Als flüchtige Komponenten im Reaktionsgemisch treten in wechselnder Menge die IR-spektroskopisch identifizierten Perfluorcarbonsäureanhydride und gelegentlich Perfluorcarbonsäurechloride auf. So ist die Präparation von Perfluorcarbonsäureanhydriden in einfacher Weise möglich.

Im Vergleich zu homologen Metallcarboxylaten nicht fluorierter Carbonsäuren [5a-b] reagieren Metallperfluorcarboxylate sehr viel schneller mit Phosphonsäuredichloriden. *t*-Butylphosphonsäuredichlorid [$R' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$] hingegen reagiert bei Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen nicht.

Bei der Umsetzung von Methanphosphonsäuredichlorid mit Silber- oder Thallium(I)-pentafluorbenzoat bei -50°C wird die Bildung von 6 beobachtet. Bei Derivaten kurzkettiger aliphatischer perfluorierter Carbonsäuren bewirkt die stufenweise Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 20 auf -78°C lediglich eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion von $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit Silbertrifluoacetat kommt bei -110°C zum Stillstand. Im Temperaturbereich 20 bis -78°C wird stets sowohl bei Reaktionen in Lösung als auch bei Umsetzungen in Substanz Trifluoressigsäureanhydrid IR-spektroskopisch beobachtbar; Hinweise auf die Anwesenheit eines gemischten Anhydrides treten nicht auf.

Auch bei der Einwirkung von überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid auf Methanphosphonsäure, Methanphosphonsäuredichlorid oder Methanphosphonsäureanhydrid konnte kein gemischtes Anhydrid beobachtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzatmosphäre in scharf getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Metallcarboxylate waren azeotrop entwässert, bei Silbercarboxylaten als Edukte wurde unter weitestmöglichem Lichtausschluß gearbeitet.

Lösungsmittel wurden im Vakuum bei Temperaturen kleiner 273 K entfernt. Schmelzpunkt-Meßgerät: Büchi 510. Röhrchen abgeschlossen, unkorrigierte Angaben.

C/H-Elementaranalysen führte die Firma Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr, aus.

IR-Spektren von 1-5

Gerät: Perkin-Elmer 397, Wellenzahlen $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, ohne Lösungs- und Verreibungsmittelbanden.

1 in CH_2Cl_2 :

3050 (ssch), 2930 (ssch), 1753 (sst), 1610 (sst), 1583 (sch),
1485 (st), 1453 (st), 1421 (m), 1318 (st), 1275 (st), 1232 (sst),
1160 (st), 1120 (st), 1005 (sst), 901 (sst), 862 (Sh), 825 (st),
800 (st), 782 (st), 753 (sst), 684 (st), 658 (st), 580 (sch).

2 in CH_2Cl_2 :

3055 (sch), 2940 (Sh), 1750 (sst), 1596 (st), 1482 (m), 1438 (st),
1320 (st), 1280 (Sh), 1258 (sst), 1184 (st), 1170 (st), 1150 (m),
1040 (st), 912 (sst), 835 (m), 804 (st), 747 (sst), 671 (sch).

3 in CH_2Cl_2 :

3060 (ssch), 3010 (ssch), 2920 (ssch), 1746 (sst), 1603 (sst),
1503 (m), 1410 (sch), 1318 (st), 1243 (sst), 1155 (m), 1081 (st),
1042 (sst), 1005 (m), 901 (sst), 880 (st), 860 (m), 848 (m),
820 (sch), 805 (sch), 786 (sch), 758 (st), 731 (st), 681 (m),
625 (sch), 603 (st).

4 in CH_2Cl_2 :

3090 (Sh), 3060 (ssch), 2930 (ssch), 1757 (sst), 1623 (sst),
1590 (m), 1470 (sst), 1412 (sch), 1316 (st), 1280 (sst),
1252 (st), 1227 (st), 1160 (m), 1065 (m), 1032 (st), 1005 (st),
902 (st), 840 (Sh), 822 (st), 802 (st), 782 (st), 762 (st),
723 (sch), 681 (m), 595 (sch).

5 in CH_2Cl_2 :

1761 (sst), 1638 (sch), 1612 (sch), 1501 (sst), 1382 (st),
1318 (sst), 1290 (st), 1180 (st), 1151 (m), 1121 (st), 950 (sst),
897 (sst), 861 (sch), 830 (sch).

Voltalef: $(\text{CClF}-\text{CF}_2^-)_n$

Signalintensitäten: Sh = Schulter, ssch = sehr schwach,
sch = schwach, m = mittel, st = stark,
sst = sehr stark

ArbeitsvorschriftenSynthese von 1-5 (nV)

Bei Reaktionstemperatur (s. Tabelle 3) wird innerhalb von 15 - 30 Minuten die in Tabelle 3 angegebene Menge Methanphosphonsäuredichlorid, gelöst in etwa 20 ml des angegebenen Lösungsmittels, zu einer Suspension des Silbercarboxylates (Überschuß 10 - 40 %) in etwa 40 ml des gleichen Lösungsmittels zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird während der angegebenen Zeit magnetisch gerührt. Die Suspension wird dann mit einer Vakuumfritte aufgetrennt und die durchgelaufene Lösung auf weniger als 10 ml eingeengt. Nach Zusatz von etwa 40 ml Fällungsmittel (s. Tabelle 3) wird bei -20°C etwa eine Stunde kaltgestellt, gegebenenfalls bei gleicher Temperatur im Vakuum weiter eingeengt, dann ausgefallenes Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphanoxid kalt abgefrittet und im Vakuum getrocknet.

Synthese von 6 (nV)

2,5 mmol Methanphosphonsäuredichlorid - gelöst in etwa 30 ml Diethylether - werden bei -50 bis -60°C binnen einer Stunde zu einer Suspension eines 10 - 40 %igen Überschusses Silberpentafluorbenzoats in etwa 50 ml Diethylether zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird etwa 100 Stunden magnetisch gerührt, dann die Etherphase kalt abgetrennt (kühlbare Vakuumfritte) und verworfen. Der Frittenrückstand wird bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus 30 ml Diethylether und 10 ml Dichlormethan extrahiert, die Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloses Öl, in dem IR-spektroskopisch kleine Mengen Pentafluorbenzoesäureanhydrid nachzuweisen sind. Ausbeute: 80 %.

IR-Spektrum von 6 in Voltalef (Zuordnung in Klammern):

1761 (C=O), 1641 (C-C aromat.), 1324 (P-CH₃), 1282 (P=O), 898 (P-CH₃).

¹H-NMR(TMS intern, CH₂Cl₂): 2,2 ppm d, ²J_{PH} = 17,4 Hz.

TABELLE 3

Bis(fluorbenzoyloxy)methylphosphanoxide - Darstellung und wichtige Eigenschaften

Verbindung	IsGM	Stoff- menge mmol	Gesamt- reaktions- zeit h	Reaktions- temperatur °C	Ausbeute %	Fp °C	ber. gef. C C	H H	P P
<u>1</u>	a b	2,5	2,5	20	65-80	ab 55	52,96 53,03	3,26 3,40	9,10 9,13
<u>2</u>	a b	2,5	2,0	20	65-80	87-89	52,96 52,74	3,26 3,47	9,10 9,14
<u>3</u>	a b	2,5	1,5	20	70-85	90-95	52,96 52,88	3,26 3,35	9,10 9,04
<u>4</u>	c d	1,25	2,5	5	40-65	73-75	47,89 47,09	2,41 2,69	8,23 8,24
<u>5</u>	a	1,0	4,0	-30	20-50	58-60	40,20 39,98	1,12 1,29	6,91 6,82

a Lösungsmittel: Diethylether

b Fällungsmittel: Petrolether

c Lösungsmittel: Diethylether/Dichlormethan- 2:1 - (v/v)-Gemisch

d Fällungsmittel: Petrolether/Diethylether- 10:1 - (v/v)-Gemisch

Röntgenographische Pulver-Aufnahmen

Debye-Scherrer-Kamera, Belichtungszeit 60 Minuten, Cu-K α -Strahlung, abgeschmolzene Probenröhrchen. Nachfolgend werden die d-Werte in pm aufgeführt, visuell abgeschätzte Intensitäten in Klammern.

1 1034 (5); 738 (60); 570 (40); 471 (20); 369 (2); 334 (100); 290 (2).

2 931 (50); 681 (60); 477 (100); 429 (60); 372 (50); 330 (90).

3 977 (15); 769 (15); 639 (20); 520 (100); 477 (10); 432 (90);
397 (20); 348 (30); 327 (20).

4 946 (3); 839 (70); 635 (100); 566 (30); 490 (10); 358 (20);
339 (80); 325 (30); 259 (2); 234 (1).

DANKSAGUNG

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Der Firma Hoechst AG danken wir für Methanphosphonsäuredichlorid.

LITERATUR

- 1a P. Sartori und R.H. Hochleitner, Z. anorg. allg. Chem. 404 (1974) 161.
- b P. Sartori und R.H. Hochleitner, Z. anorg. allg. Chem. 404 (1974) 164.
- c R.H. Hochleitner, Dissertation, Aachen 1975.
- d P. Sartori, R.H. Hochleitner und G. Hägele, Z. Naturforsch. 31b (1976) 76
- 2a G. Mosler, Dissertation, Duisburg 1978.
- b P. Sartori und G. Mosler, Phosphorus and Sulfur 8 (1980) 115.
- 3a H. Bollmacher, Dissertation, Duisburg 1981.
- b H. Bollmacher und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 106 (1982) 391.
- c H. Bollmacher und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 121.
- 4a H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg., im Druck.
- b H.W. Hennig, P. Sartori und U. Steinbrecht, Z. Naturforsch., im Druck.
- c H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg., im Druck.

- 5a H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 257.
b H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 291.
c H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg. 107 (1983) 363.
d H.W. Hennig und P. Sartori, Z. Naturforsch., im Druck.
e H.W. Hennig und P. Sartori, Chemiker-Ztg., im Druck.
- 6a E. Lindner, H.D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. 104 (1971) 3121.
b E. Lindner und J.C. Wuhrmann, Chem. Ber. 114 (1981) 2272.
- 7a H. Volkmann, "Handbuch der IR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim 1972.
b D.E.C. Corbridge, "The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds", in "Topics in Phosphorus Chemistry" Vol. 6, Wiley New York, Sydney, Toronto 1969, S. 235 ff.
c M. Halmann, "Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
d L.C. Thomas, "Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds", Heyden, London, New York, Rheine 1974.
- 8 R.K. Harris und B.E. Mann, "NMR and the Periodic Table", Academic Press, London, New York, San Francisco 1978