

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS KETIMINEN DES 2-TRIFLUORACETYLPHENOLS

Ralph-Matthias Schoth^a; Gerd-Volker Röschenhaler^a

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der Universität Bremen, Bremen, Bundesrepublik Deutschland, Germany

To cite this Article Schoth, Ralph-Matthias and Röschenhaler, Gerd-Volker(1995) 'TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS KETIMINEN DES 2-TRIFLUORACETYLPHENOLS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 103: 1, 235 – 239

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027382

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027382>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

TRICYCLISCHE PHOSPHORANE AUS KETIMINEN DES 2-TRIFLUORACETYLPHENOLS

RALPH-MATTHIAS SCHOTH und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER*

*Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der
Universität Bremen, Leobener Straße, D-28334 Bremen,
Bundesrepublik Deutschland, Germany*

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received September 4, 1994; in final form October 20, 1994)

Phenylphosphonous dichloride and ethyldichlorophosphite reacted with the N-methylimino and imino-derivative of 2-trifluoroacetylphenol, **2** and **5**, to furnish the tricyclic phosphoranes **3** and **6**, whereas the respective N-isopropylimine **7** yielded phosphite **8** unexpectedly, which added hexafluoroacetone with formation of the 1,3,2 $\lambda^3\sigma^5$ -dioxaphospholane **9**.

Key words: 2-(1'-Imino-2',2',2'-trifluorethyl)phenols, phenylphosphonous dichloride, ethyldichlorophosphite, hexafluoroacetone, tricyclic phosphoranes, 1,3,2 $\lambda^3\sigma^5$ -dioxaphospholane.

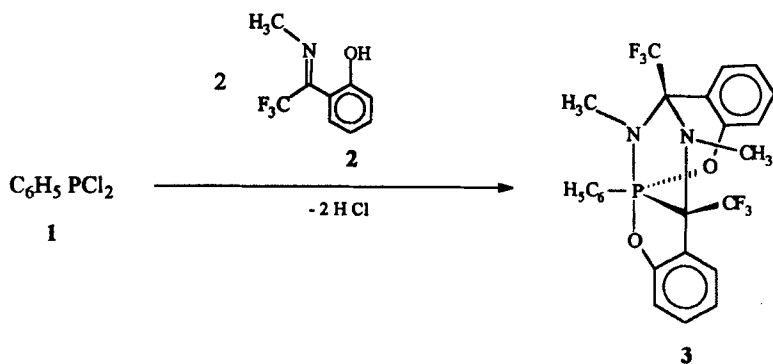
EINLEITUNG

2-Trifluoracetylphenol¹ reagiert in einer Kopf-Schwanz-Cyclisierung mit einigen Phosphonigsäuredichloriden ausschließlich zu tricyclischen Phosphoranen.^{2,3} Eine Phosphonit-Zwischenstufe konnte weder NMR-spektroskopisch charakterisiert noch isoliert werden. Nur bei der Reaktion von Salicylsäuremethylester mit Phenylphosphonigsäuredichlorid, PhPCl_2 , läßt sich eine $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ -Verbindung, Bis(2-carboxymethylphenyl)phenylphosphonit, erhalten. In einem Falle wurde bisher von der Umsetzung eines Imino-Derivats berichtet, nämlich des Methylimins von Salicylaldehyd, das mit Phenylphosphonigsäuredichlorid ebenfalls ein tricyclisches System ergibt.² Wir berichten nun über das Reaktionsverhalten von drei ausgewählten Ketiminen des 2-Trifluoracetylphenols gegenüber den Phosphor(III)derivaten RPCl_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{EtO}$).

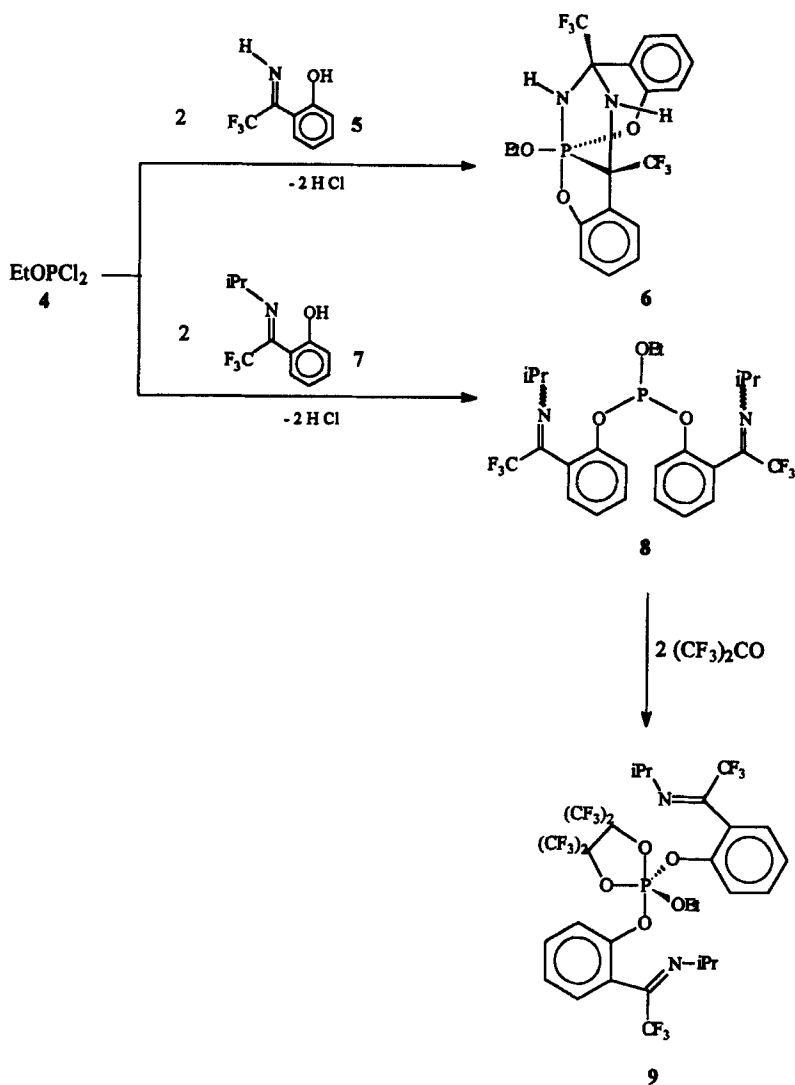
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In Gegenwart der erforderlichen Menge an Triethylamin entstanden bei den Reaktionen von Phenylphosphonigsäuredichlorid (**1**), PhPCl_2 , mit 2-(1'-N-Methylimino-2',2',2'-trifluorethyl)phenol (**2**) und Ethyldichlorphosphit (**4**), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$, mit 2-(1'-Imino-2',2',2'-trifluorethyl)phenol (**5**) innerhalb einer Stunde hydrolyseempfindliche Feststoffe, die tricyclischen Phosphorane **3** und **6** (Schema I und II). Da für diese Verbindungen jeweils nur ein Satz von Signalen in den ^1H -, ^{19}F -, und ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet wird, wurde trotz der Anwesenheit von drei chiralen

*Korrespondenzautor.



SCHEMA I



SCHEMA II

TABELLE I
¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR Daten der Verbindungen 3 und 6

	δ_H^a				δ_F^a		δ_P^a	
	OCH ₂ CH ₃ (¹ J _{PH} , ³ J _{HF})	OCH ₂ CH ₃ (³ J _{PH})	NCH ₃ (³ J _{PH} , ³ J _{HF})	NCH ₃ (³ J _{HF})	NH	CF ₃ (J _{FF} , ³ J _{FF})	CF ₃ (J _{FF} , J _{FF})	P
3 ^b	-	-	1.8 (10.7, 1.7)	2.5 (1.7)	-	-75.8 (7.1, 7.4)	-74.5 (7.4, 2.0)	-10.5
6 ^c	1.3 (2.0, 7.1)	4.4 (10.1)	-	-	2.6	-77.7 (6.1, 7.0)	-82.2 (6.1, 3.3)	-28.4

^a Hochfeld von TMS, CFCl₃ und H₃PO₄, negativ angegeben. ^b δ_H = 6.6-8.2 (Ph, 13 H). ^c δ_H = 6.4-7.4 (Ph, 8 H).

 TABELLE II
¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR Daten der Verbindungen 8 und 9

	δ_H^a			δ_F^a			δ_P^a
	CH ₃	CH ₂	CH	C ₆ H ₄	CF ₃	CF ₃	P
8 ^b	0.7 - 1.5	3.8 - 4.4	3.1	6.7 - 7.6	-74.8	-	126.5-124.6
9 ^b	0.7 - 1.5	4.3	3.3	6.7 - 7.6	-75.5	-72.2	-61.8

^a Hochfeld von TMS, CFCl₃ und H₃PO₄, negativ angegeben. ^b Die Signale der CH₃-Protonen von Ethyl- und Isopropylgruppen überlagern sich.

Zentren—unter der Annahme, daß auch die Pseudorotation an Phosphor “eingefroren” ist—nur ein Diastereomer gebildet. In beiden Phosphoranen 3 und 6 weisen die CF₃-Resonanzen eine Quartettaufspaltung von ca. 7 Hz (Tabelle I) auf, die als “J_{FF}-Raumkopplung” gedeutet werden kann. Aus diesem Grunde wird die spektroskopisch erkennbare Form dem Diastereomer mit *cis*-ständigen CF₃-Gruppen zugeordnet. Eine solche “Raumkopplung” wird auch bei ähnlichen Systemen angetroffen.³

Bei der Umsetzung von 2-(1'-N-*iso*-propylimino-2',2',2'-trifluorethyl)phenol (7) mit 4 erhielten wir das thermisch stabile Phosphit 8 (Schema II), einen weißen hydrolyseempfindlichen Feststoff (Schmp. 58°C). Wegen des großen Raumbedarfs der Isopropylgruppen wird hier offenbar die Bildung des tricyclischen Phosphorans verhindert. Ein ähnliches Phosphit wird als Vorstufe für die Verbindungen 3 und 6 postuliert. Da die Geschwindigkeit der *syn-anti*-Isomerisierung von Iminoverbindungen langsam im Vergleich zur NMR-Zeitskala ist,^{4,5} findet man in den ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spekren zunächst mehrere sich überlagernde Signale, entsprechend den einzelnen Konformeren. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei intensive Signale bei 126.5 und 124.6 ppm im Verhältnis von 10:3 (Tabelle II). Bei schrittweisem Temperaturanstieg findet man im ¹⁹F-NMR-Spektrum zunächst eine Verbreiterung der Signale, welche sich dann überlagern und schließlich bei ca. 76°C koaleszieren, wobei die Lage dieses Signals dem gemeinsamen Schwerpunkt der ursprünglichen Signale bei $\delta = -76.8$ entspricht. Mit Hexafluoraceton reagiert das Phosphit 8 unter Bildung eines 1:2 Adduktes, des 1,3,2λ⁵σ⁵-Dioxaphospholans 9. Für die Substituenten wird an Phosphor eine trigonal-bipyramidale Anordnung angenommen, bei der der Fünfring axial-äquatorial ausgerichtet ist.

TABELLE III
 Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3 und 6

Produkt	Reaktanden	[g(mmol)]	Sdp./Schmp.	Ausbeute [g(%)]
3	2	1.9 (9)	141° C	2.2 (85)
	C ₆ H ₅ PCl ₂	0.8 (5)		
6	5	1.5 (8)	125° C	0.7 (38)
	EtOPCl ₂	0.6 (4)		

EXPERIMENTELLER TEIL

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Darstellung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen wurden beachtet. Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. MS: Spektrometer CH 7A der Firma Variant-MAT bei 70 eV. NMR: Spektrometer AC 80 der Fa. Bruker bei 80.13 MHz (¹H, Standard TMS), 75.39 MHz (¹⁹F, Standard CCl₃F), 32.44 MHz (³¹P, Standard 85%ige H₃PO₄). Die Imine 2, 5 und 7 wurden nach Literatur⁴ dargestellt.

Allgemeine Arbeitsbedingungen zur Darstellung von 3 und 6 (siehe Tabelle II): Zu 2 bzw. 5 und der äquivalenten Menge Triethylamin in ca. 20 ml Diethylether wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde die entsprechende Phosphor(III)-Komponente (siehe Tabelle III) getropft. Nach Abtrennung von Triethylammoniumchlorid und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurden die Rohprodukte aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-6,11-bis(methyl)-6,11-diaza-2,10-dioxa-1-phenyl-1-phospha(V)-tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecan (3): MS (Quelltemperatur 120°C) m/e (%): 512 (M⁺, 65), 497 (M⁺ - CH₃, 98), 312 (H₅C₆P(O)P(C₆H₄)C(CH₃)(CF₃)⁺, 90), 298 (H₅C₆P(O)O(C₆H₄)CH(CF₃)⁺, 100), 77 (C₆H₅⁺, 40) und andere Fragmente.

C₂₄H₁₉F₆N₂O₃P (512.39)

Ber. C 56.26 H 3.74 F 22.45 P 6.05

Gef. C 55.44 H 3.79 F 21.90 P 6.04

3,4:8,9-Dibenzo-5,7-bis(trifluormethyl)-6,11-diaza-2,10-dioxa-1-ethoxy-1-phospha(V)-tricyclo[5.3.1.0^{1,5}]undecan (6): MS (Quelltemperatur 90°C) m/e (%): 452 (M⁺, 4), 432 (M⁺ - C₂H₅, 10), 407 (M⁺ - OC₂H₅, 4), 338 (M⁺ - OC₂H₅ - CF₃, 2), 189 (HOC₆H₄C(CF₃)=NH⁺, 98), 120 (HOC₆H₄CNH⁺, 100), 102 (C₆H₄CN⁺, 40), 65 (C₂H₃F₂⁺, 40), 39 (C₃H₃⁺, 30) und andere Fragmente.

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ = 3397 st, 3356 st (ν NH), 3072 m (ν CH), 3010 schw, 2984 m, 2933 schw, 2911 schw, 1007 st, 1588 m, 1484 st, 1433 st, 1296 st, 1214 sst, 1145 sst (CF), 1069 sst, 1029 st, 988 m, 956 st, 892 st, 859 m, 796 st, 759 sst, 710 sst, 683 min.

C₁₈H₁₅F₆N₂O₃P (452.29)

Ber. C 47.80 H 3.34 F 25.20 P 6.85

Gef. C 47.10 H 3.43 F 24.8 P 6.51

Bis[2-(1'-*N*-isopropylimino-2',2'-trifluorethyl)phenoxy]ethoxyphosphit (8): Zu 5.2 g (22 mmol) 7 gelöst in 30 ml Diethylether und 2.5 g (24 mmol) Triethylamin werden innerhalb einer Stunde 1.8 g (11 mmol) Ethyldichlorphosphit, EtOPCl₂, hinzugetropft. Nach Abtrennung des Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 4,8 g (84.1%) an 8, Schmp. 58°C.

MS (Quelltemperatur 80°C) m/e (%): 536 (M⁺, 521 (M⁺ - CH₃, 1), 493 (M⁺ - C₂H₅, 60), 305 (C₂H₅OPO(C₆H₄)C(CF₃)N=C(CH₃)⁺, 85), 120 (HOC₆H₄CNH⁺, 32), 91 (C₆H₅CH₂⁺, 35), 43 ((CH₃)₂CH⁺, 50), 28 (C₂H₄⁺, 15) und andere Fragmente.

C₂₄H₂₇F₆N₂O₃P (536.45)

Ber. C 53.74 H 5.07 F 21.25 P 5.77

Gef. C 53.67 H 5.18 F 21.60 P 5.68

2-Ethoxy-2,2-bis[2-(1'-*N*-isopropylimino-2',2'-trifluorethyl)phenoxy]-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ⁵-dioxaphospholan (9): Zu 0.5 g (0.93 mmol) 8 werden 0.3 g (1.8 mmol) Hexafluoracetone kondensiert und 5 ml Diethylether hinzukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und ca. eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach Abpumpen der flüchtigen Bes-

tandteile und dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleiben 0.65 g (74%) des bei Raumtemperatur zähflüssigen Produktes.

MS (Quelltemperatur 50°C) m/e (%): 868 (M^+ , 1), 849 ($M^+ - F$, 7), 799 ($M^+ - CF_3$, 23), 638 ($M^+ - C_{11}H_{11}F_3NO$, $-2CF_3$, $-C_2H_5$, 46), 120 ($HOC_6H_4CNH^+$, 100), 69 (CF_3^+ , 30), 43 ($C_3H_7^+$, 100) und andere Fragmente.

$C_{30}H_{27}F_{18}N_2O_5P$ (868.49)

Ber. C 41.49 H 3.13 F 39.37 P 3.57

Gef. C 42.88 H 3.88 F 38.40 P 4.10

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. S. Matsumoto, H. Kobayashi und K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 960 (1969).
2. S. D. Harper und A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2497 (1982).
3. R.-D. Hund, U. Behrens und G.-V. Röschenthaler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 119 (1992).
4. R.-M. Schoth, E. Lork und G.-V. Röschenthaler, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
5. H. Kessler, *Angew. Chem.*, **82**, 445 (1970).