

Synthese und Stabilisierung von (Benzoyl- und Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan und Vergleich mit den entsprechenden isomeren Aroyldiphenylphosphanoxiden

Synthesis and Stabilization of (Benzoyl- and Pentafluorobenzoyloxy)diphenylphosphane
and Comparison with the Corresponding Isomeric Aroyldiphenylphosphane Oxides

Ekkehard Lindner* und Juan Carlos Wuhrmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **36b**, 297–300 (1981); eingegangen am 28. November 1980

(Pentafluoro)(benzoyloxy)diphenylphosphanes, Pentacarbonylchromium Complexes,
IR Spectra, NMR Spectra

(Benzoyloxy)- and (pentafluorobenzoyloxy)diphenylphosphanes $RC(O)OPPh_2$ (**2a**, **b**) [$R = C_6H_5$ (**a**), C_6F_5 (**b**)] can be obtained by reaction of $ClPPh_2$ (**1**) with $NaO_2CC_6H_5$ and $AgO_2CC_6F_5$, respectively [eq. (1)]. Oxidation of **2a** with molecular oxygen yields (benzoyloxy)diphenylphosphane oxide (**3a**) [eq. (2)]. The complexes $(OC)_5CrPPh_2OC(O)R$ (**5a**, **b**) are formed by the action of $Na_2OCC_6H_5$ and $AgO_2CC_6F_5$, respectively on $(OC)_5CrPPh_2Cl$ (**4**) [eq. (3)]. The chemical and spectroscopical properties of the (aroyloxy)diphenylphosphanes (**2a**, **b**) are compared with the corresponding aroyldiphenylphosphane oxides.

Die lange Zeit gesuchten und postulierten, gegenüber Nucleophilen hoch empfindlichen Acyl- und Aroyldiphenylphosphanoxide [1–11] konnten erst vor kurzem zugänglich gemacht werden [12–17]. Dagegen ist das zu $C_6H_5C(O)P(O)Ph_2$ isomere (Benzoyloxy)diphenylphosphan schon länger bekannt. S. Trippett *et al.* [8] stellten es zwar auf drei unterschiedlichen Wegen dar, die Charakterisierung erfolgte allerdings nur über IR-Daten. Im Gegensatz zur Pentafluorverbindung gelingt die Synthese von $C_6H_5C(O)P(O)Ph_2$ nicht durch Oxidation von $C_6H_5C(O)PPh_2$ mit molekularem Sauerstoff, sondern durch Arbusov-Reaktion aus Ph_2P-OCH_3 und $PhC(O)Cl$ [16]. In Abhängigkeit vom Acyl- und Aroylrest spielen unterschiedliche Mechanismen der Oxidation eine Rolle [13, 16]. Kürzlich wurde auch ein Weg zu den bisher weitgehend unbekanntem (Acyloxy)diphenyl- und -dimethylphosphanen gefunden und ihr Verhalten bezüglich der Umwandlung in die isomeren Phosphanoxide untersucht [18, 19]. Die Isomerisierung der (Perfluoracyloxy)-diphenylphosphane $R_fC(O)OPPh_2$ ($R_f = CF_3, C_2F_5$) in die entsprechenden Phosphanoxide $R_fC(O)P(O)Ph_2$ folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Zur weiteren Charakterisierung wurden die verschiedenen Acyloxyderivate an geeigneten Übergangsmetallcarbonylssystemen stabilisiert [18,

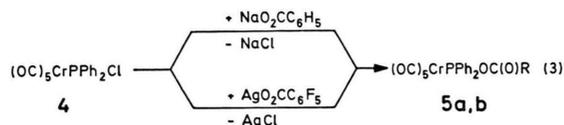
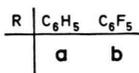
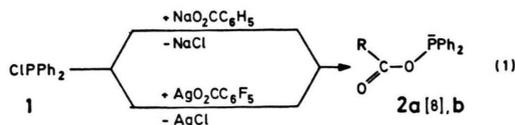
19]. In Fortführung unserer Untersuchungen erschien es von Interesse, auch (Aroyloxy)diphenylphosphane sowohl im freien als im komplexgebundenen Zustand zu synthetisieren, um sie mit den isomeren Phosphanoxiden vergleichen zu können.

Ergebnisse und Diskussion

(Benzoyloxy)diphenylphosphan (**2a**), welches spektroskopisch und elementaranalytisch nur sehr unvollständig beschrieben ist [8], und (Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan (**2b**) bilden sich durch Umsetzung von $ClPPh_2$ (**1**) und $NaO_2CC_6H_5$ bzw. $AgO_2CC_6F_5$ in etherischer Lösung bei Raumtemperatur gemäß Gl. (1). Die farblosen Verbindungen **2a**, **b** lösen sich in polaren organischen Solventien, **2b** fällt als zähes, sich der Kristallisation hartnäckig widersetzendes Öl an. Dagegen erhält man **2a** im Gegensatz zu Literaturangaben [8] kristallin. Oxidiert man **2a** mit rigoros getrocknetem molekularem Sauerstoff in Ether, so entsteht nach Gl. (2) das schon auf anderem Wege zugänglich gemachte (Benzoyloxy)diphenylphosphanoxid **3a**, das schon bei 20 °C leicht in die „reinen“ Anhydride $(PhCO)_2O$ und $(Ph_2PO)_2O$ zerfällt [16, 20].

In den IR-Spektren von **2a**, **b** absorbieren die $>C=O$ -Banden bei 1707 (in KBr) bzw. 1726 cm^{-1} (in CCl_4). Vergleicht man mit $\nu(>C=O)$ der isomeren Benzoyl- und (Pentafluorbenzoyl)diphenylphosphanoxide, welche im IR-Spektrum bei 1715 [16] bzw. 1736 cm^{-1} [17] auftreten, so läßt sich eine

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.
0340-5087/81/0300-0297/\$ 01.00/0



kurzwellige Verschiebung in umgekehrter Reihenfolge wie bei den Acylderivaten feststellen. Entgegengesetztes Verhalten beobachtet man auch hinsichtlich der Stabilität von **2a, b** im Vergleich zu den Benzoyl- und (Pentafluorbenzoyl)diphenylphosphanoxiden. Erstere sind im Vergleich zu letzteren und insbesondere zu den entsprechenden Acyloxydiphenylphosphanen gegenüber Nucleophilen und auch thermisch relativ resistent. Während sich die (Perfluoracyloxy)diphenylphosphane schon oberhalb 0 °C in die isomeren (Perfluoracyl)diphenylphosphanoxide umlagern und damit nur unterhalb 0 °C aufbewahrt werden können, sind **2a, b** bei Raumtemperatur stabil; selbst auf 50 °C erwärmte CHCl₃-Lösungen von **2a, b** zeigen keine meßbare Umwandlung in die isomeren Phosphanoxide oder Zersetzung an.

In den IR-Spektren von **2a, b** erscheinen die P–O-Banden lagekonstant [18]. Auf Grund der Tatsache, daß sich Verbindungen mit funktionellen P–O–C=C- und P–O–C=O-Gruppen bezüglich der Lage von P–O-Schwingungen wie aromatische P–O–C-Reste verhalten, lassen sich diese zwischen 740 und 745 cm⁻¹ zuordnen [21]. Schwieriger ist die Festlegung von ν(C–O) bei **2b**, da diese Bande hier in das Gebiet der C–F-Valenzschwingungen fällt. Für **2a** und **3a** wird ν(C–O) hingegen eindeutig bei 1270 bzw. 1048 cm⁻¹ (in KBr) gefunden. Dieses Absinken zu kleineren Wellenzahlen ist auf den Übergang von drei- zu fünfbindigem Phosphor zurückzuführen und steht im Zusammenhang mit der Verschiebung von ν(P–O) zu höheren Wellenzahlen beim Übergang **2a** → **3a**. Auch die >C=O-

Bande von **3a** ist bezüglich **2a** kurzzeitig verschoben und erscheint bei 1747 cm⁻¹ (in KBr) (Lit. [16]: 1745, Lit. [22]: 1740 cm⁻¹).

(Benzoyloxy)- und (Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan (**2a, b**) lassen sich an Übergangsmetallcarbonylsystemen fixieren. Setzt man (OC)₅CrPPh₂Cl (**4**) mit NaO₂CC₆H₅ bzw. AgO₂CC₆F₅ um, so gelangt man zu (OC)₅CrPPh₂OC(O)R (**5a, b**) [Gl. (3)]. Die hellgelben, stabilen Kristalle von **5a, b** sind in polaren organischen Solventien leicht löslich. Ihre IR-Spektren zeigen im 5μ-Bereich vier bzw. drei scharfe Banden terminaler CO-Gruppen. Auf Grund der durch den Phosphan-Liganden verzerrten C_{4v}-Symmetrie tritt auch die an sich IR-verbotene B₁-Schwingung auf. Die intensive Bande für die E-Schwingung verdeckt die Absorption für die A₁-Schwingung des zum Phosphan-Liganden *trans*-ständigen CO-Moleküls. Durch je eine Absorption mittlerer bis starker Intensität bei 1725 (**5a**) bzw. 1742 cm⁻¹ (**5b**) ist die Acylgruppe gekennzeichnet. Beim Übergang **2a, b** → **5a, b** verschieben sich die >C=O-Banden kurzzeitig, ein Verhalten, das wiederum entgegengesetzt zu demjenigen der (Perfluoracyloxy)diphenylphosphan-Komplexe steht. Wie bei diesen erscheinen die Banden für die P–O- und C–O-Schwingungen von **2a, b** und **5a, b** praktisch im gleichen Bereich.

Die ³¹P-{¹H}-NMR-Spektren (in CHCl₃) weisen für **2a, b** erwartungsgemäß jeweils nur ein Singulett bei δ = 101,6 bzw. 110,4 ppm auf. Ein Vergleich mit den isomeren Phosphanoxiden [C₆H₅C(O)P(O)Ph₂: 22,8 [16]; C₆F₅C(O)P(O)Ph₂: 45,5 [17]] zeigt, wie bei den (Acyloxy)diphenylphosphanen [18, 19], eine signifikante Verschiebung zu tiefen Feldern. Dieser Unterschied in der Signallage zwischen (Aroyl- bzw. Acyloxy)diphenylphosphanen und Aroyl- bzw. Acyldiphenylphosphanoxiden ist charakteristisch und steht im Einklang mit Absorptionen, welche für drei- bzw. fünfbindigem Phosphor gefunden worden sind [23, 24]. In Übereinstimmung damit findet man im ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrum von **3a** ein Singulett bei δ = 29,9 ppm. Für eine weitere Tieffeldverschiebung nach δ = 168,4 bzw. 151,4 ppm in den Spektren der Komplexe **5a, b** ist die Metall-Phosphor-Bindung verantwortlich [19, 25].

In den ¹⁹F-NMR-Spektren der Pentafluorbenzoyloxy-Derivate (**2b, 5b**) treten drei Multipletts auf, die durch F–F-Kopplung in dem hier vorliegenden Spinsystem AA'MXX' zustandekommen. Die chemischen Verschiebungen sind untereinander ähnlich

und stehen im Einklang mit den Ergebnissen, die für vergleichbare Komplexe gefunden worden sind [26].

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektralphotometer IFS 113c der Fa. Bruker. – Raman-Spektren: Coderg-PH 1 (Argonlaser, Erregerlinie 514,5 bzw. 647,1 nm, Energie 200 mW). – Massenspektren: Varian MAT 711A. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 75,26 bzw. 32,29 MHz; int. Standard CF₃COOCH₃ bzw. ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/D₂O).

I. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der (Aroyloxy)diphenylphosphane (2a, b)

Eine Lösung von 0,55 ml (3,0 mmol) ClPPh₂ (1) in 10 ml Diethylether wird mit einer solchen von 0,45 g (3,0 mmol) NaO₂CC₆H₅ (für 2a) bzw. 0,95 g (3,0 mmol) AgO₂CC₆F₅ (für 2b) 2 h bei 25 °C gerührt. Man filtriert (P4) von ausgefallenem NaCl bzw. AgCl und zieht das Lösungsmittel im Hochvakuum ab, wobei 2a, b analysenrein zurückbleiben.

1. (Benzoyloxy)diphenylphosphan (2a)

Ausbeute: 0,79 g (87%). – Schmp. 82–84 °C (aus Ether). – IR (fest/KBr): 1707 sst (>C=O), 1270 st (C–O), 745 cm⁻¹ m–st (P–O). – Raman (Festkörper): 1707 sst (>C=O), 1267 m (C–O), 750 cm⁻¹ s (P–O). – MS (70 eV): *m/e* = 306 (2%, M⁺); 201 (7%, OPPh₂⁺); 122 (76%, C₆H₅CO₂H⁺); 105 (100%, C₆H₅CO⁺); 77 (64%, C₆H₅⁺).

C₁₉H₁₅O₂P (306,3)

Ber. C 74,15 H 4,94 P 10,11,
Gef. C 74,36 H 4,87 P 10,48.

2. (Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan (2b)

Ausbeute: 1,08 g (91%). – IR (CCl₄): 1726 sst (>CO); = (Film): 1250 st [(C–O) + (C–F)], 742 cm⁻¹ st (P–O). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 85,7 (m, *ortho*-F); 73,4 (m, *para*-F); 62,5 (m, *meta*-F). – MS (70 eV): *m/e* = 396 (2%, M⁺); 212 (100%, C₆F₅CO₂H⁺); 201 (57%, OPPh₂⁺); 195 (77%, C₆H₅CO⁺); 185 (25%, PPh₂⁺); 167 (39%, C₆F₅⁺).

C₁₉H₁₀F₅O₂P (396,3)

Ber. C 57,59 H 2,54 F 23,97 P 7,82,
Gef. C 57,53 H 3,00 F 24,36 P 7,98.

II. Vorschrift für die Oxidation von 2a zu (Benzoyloxy)diphenylphosphanoxid (3a)

Man löst 0,79 g (2,61 mmol) 2a in 20 ml Diethylether und leitet bei 20 °C getrockneten Sauerstoff ein, bis kein 3a mehr ausfällt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt 3a in nahezu quantitativer Ausbeute zurück. Ausbeute: 0,78 g (93%). – Schmp. 122–124 °C (aus Ether) (Lit. [16]: 126 °C, Lit. [22] 123–124 °C). – IR (fest/KBr): 1747 st (>C=O) (Lit. [16]: 1745, Lit. [22] 1740); 1235 st (P=O), 1048 st (C–O), 788 cm⁻¹ m–st (P–O) (Lit. [22]: 1235, 1020–1040, 770). – Raman (Festkörper): 1738 sst (>C=O), 1230 s–m (P=O); 1026 s (C–O); 798 cm⁻¹ m (P–O). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (2%, M⁺); 306 (6%, M–O); 201 (22%, OPPh₂⁺); 105 (58%, C₆H₅CO⁺); 77 (100%, C₆H₅⁺).

C₁₉H₁₅O₃P (322,3)

Ber. C 70,81 H 4,69 P 9,61,
Gef. C 70,52 H 4,36 P 9,78.

III. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Metallkomplexe (OC)₅CrPPh₂OC(O)R (5a, b)

Eine Lösung von 0,41 g (1,0 mmol) 4 in 20 ml THF wird bei 25 °C mit je einer solchen von 0,14 g (1,0 mmol) NaO₂CC₆H₅ (für 5a) bzw. 0,32 g (1,0 mmol) AgO₂CC₆F₅ (für 5b) in 15 ml THF versetzt und 3 h gerührt. Vom ausgefallenen NaCl bzw. AgCl wird abfiltriert (P4) und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergibt analysenreines 5a, b.

1. Pentacarbonyl[(benzoyloxy)diphenylphosphan]chrom (5a)

Ausbeute: 0,40 g (81%). – Schmp. 92 °C. – IR (CCl₄): 2071 m–st (A₁); 1997 s–m (B₁); 1963 sst, 1950 sst (E) (C≡O); (KBr): 1725 m–st (>C=O); 1267 m–st (C–O); 765 cm⁻¹ m (P–O). – Raman (Festkörper): 1726 m (>C=O); 1254 s (C–O); 761 s (P–O). – MS (70 eV): *m/e* = 498 (1%, M⁺); 358 (100%, M–5CO); 314 (11%, CrPPh₃⁺); 173 (13%, CrOCOC₆H₅⁺); 129 (18%, CrC₆H₅⁺); 52 (70%, Cr⁺).

C₂₄H₁₅CrO₇P (498,4)

Ber. C 57,84 H 3,03 Cr 10,43,
Gef. C 57,63 H 2,82 Cr 10,62.

2. Pentacarbonyl[(pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan]chrom (5b)

Ausbeute: 0,45 g (76%). – Schmp. 119–121 °C. – IR (CHCl₃): 2071 m (A₁); 1991 sch (B₁); 1957 sst (E) (C≡O); (KBr): 1742 m (>C=O); 1208–1190 m [(C–O) + (C–F)]; 750 cm⁻¹ m (P–O). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 84,6 (m, *ortho*-F), 73,93 (m, *para*-F), 61,9 (m, *meta*-F). – MS (70 eV): *m/e* = 588 (1%, M⁺);

448 (6%, M-5CO); 254 (100%, CrPPh₂OH⁺); 201 (26%, OPPh₂⁺); 195 (47%, C₆F₅CO⁺); 185 (24%, PPh₂⁺).

C₂₄H₁₀CrF₅O₇P (588,4)

Ber. C 48,99 H 1,71 F 16,15 Cr 8,84,
Gef. C 49,12 H 1,53 F 16,43 Cr 8,49.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

-
- [1] A. N. Pudovik u. T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **190**, 1121 (1970); C. A. **72**, 132877n (1970).
- [2] E. A. Ishmaeva, U. G. Zimin, R. M. Galeeva u. A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1971**, 538; C. A. **75**, 76925z (1971).
- [3] P. Sartori u. M. Thomzik, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 157 (1972).
- [4] P. Sartori u. R. Hochleitner, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 164 (1974).
- [5] D. J. H. Smith u. S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1975**, 963.
- [6] P. Sartori, R. H. Hochleitner u. G. Hägele, Z. Naturforsch. **31b**, 76 (1976).
- [7] S. Unsievicz u. W. T. Waszkuc, Phosphorus Sulfur **3**, 345 (1977).
- [8] R. S. Davidson, R. A. Sheldon u. S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1967**, 1547.
- [9] P. F. Cann, S. Warren u. M. R. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1972**, 2377.
- [10] E. A. Ishmaeva u. A. N. Pudovik, Vop. Stereokhim. **1971**, 41; C. A. **77**, 113723z (1972).
- [11] N. J. Death, S. T. McNeilly u. J. A. Miller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1976**, 741.
- [12] E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki u. G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- [13] H. Lesiecki, E. Lindner u. G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- [14] G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner u. G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- [15] J. A. Miller u. D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1977**, 1898.
- [16] E. Lindner u. G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- [17] E. Lindner u. H. Lesiecki, Z. Naturforsch. **33b**, 849 (1978).
- [18] E. Lindner u. J. C. Wuhrmann, Chem. Ber., im Druck.
- [19] E. Lindner u. J. C. Wuhrmann, Chem. Ber., im Druck.
- [20] G. Sosnovsky u. D. J. Rawlinson, Chem. Ind. (London) **1967**, 120.
- [21] L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 53, Heyden and Son Ltd., London, New York, Rheine 1974.
- [22] G. Sosnovsky u. D. J. Rawlinson, J. Org. Chem. **33**, 2325 (1968).
- [23] J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery u. R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5715 (1956).
- [24] R. A. Y. Jones u. A. R. Katritzky, Angew. Chem. **74**, 60 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 32 (1962).
- [25] S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).
- [26] S. C. Cohen, Adv. Fluorine Chem. **6**, 83 (1970).