Ein monocyclisches Phosphoran mit axial gebundenem Wasserstoff: Darstellung und Molekülstruktur

A Monocyclic Phosphorane
with Hydrogen in Axial Position:
Preparation and Molecular Structure

Gerd-Volker Röschen-thaler^{a,*}, Rainer Bohlen
und Dietmar Schomburg^{*,b}

^a Fachbereich 2 der Universität, Leobener Straße,
D-2800 Bremen 33

^b Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **40b**, 1593–1596 (1985);
eingegangen am 18. Juni/6. August 1985

Hydrophosphorane, Axial Hydrogen,
Molecular Structure,
Reaction with Dimethyl Sulfoxide

Chlorodiphenylphosphane und triethylammonium perfluoropinacolat yield the monocyclic hydrophosphorane **3**. The X-ray structure analysis reveals that hydrogen is bonded in the axial position of a trigonal bipyramide. With dimethyl sulfoxide **3** undergoes a ring opening reaction to give phosphinate **5**.

Einige spirocyclische Hydrophosphorane lassen sich durch Umsetzung von 2-Dimethylamino- oder 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholanen mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)-2,3-butandiol [1] bzw. dessen Trialkylammoniumsalz [2, 3] **1** darstellen.

Das erste monocyclische Dialkoxydiarylhydrophosphoran mit axialem Wasserstoff wird durch Reaktion von Triethylammonium-1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)-2-hydroxy-butylat [3] **1** mit Chlordiphenylphosphan **2** erhalten.

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°).

O(1)–P	177,3(2)	O(2)–P	168,1(2)
C(11)–P	180,2(3)	C(21)–P	180,0(4)
C(4)–O(1)	137,5(4)	C(1)–O(2)	139,6(4)
C(2)–C(1)	155,2(6)	C(3)–C(1)	158,1(7)
C(4)–C(1)	157,9(5)	F(21)–C(2)	130,1(6)
F(22)–C(2)	134,5(6)	F(23)–C(2)	132,0(6)
F(31)–C(3)	133,6(6)	F(32)–C(3)	130,8(6)
F(33)–C(3)	130,7(6)	C(5)–C(4)	160,2(7)
C(6)–C(4)	152,0(6)	F(51)–C(5)	132,2(6)
F(52)–C(5)	135,5(6)	F(53)–C(5)	130,5(6)
F(61)–C(6)	132,7(8)	F(62)–C(6)	129,0(7)
F(63)–C(6)	132,6(7)	H–P	127(2)
O(2)–P–O(1)	85,5(1)	C(21)–P–C(11)	111,5(2)
C(11)–P–O(2)	122,1(1)	C(1)–O(2)–P	120,0(2)
C(21)–P–O(2)	126,4(1)	C(3)–C(1)–O(2)	104,7(3)
C(4)–O(1)–P	117,3(2)	C(4)–C(1)–O(2)	103,7(3)
C(2)–C(1)–O(2)	107,5(3)	C(4)–C(1)–C(3)	113,9(3)
C(3)–C(1)–C(2)	105,9(4)	F(22)–C(2)–C(1)	111,2(4)
C(4)–C(1)–C(2)	120,0(3)	F(23)–C(2)–C(1)	111,3(4)
F(21)–C(2)–C(1)	112,7(4)	F(62)–C(6)–C(4)	115,9(5)
F(31)–C(3)–C(1)	110,5(4)	F(63)–C(6)–C(4)	111,2(4)
C(1)–C(4)–O(1)	103,5(3)	C(5)–C(4)–O(1)	104,9(3)
C(5)–C(4)–C(1)	111,4(3)	C(6)–C(4)–O(1)	110,0(3)
C(6)–C(4)–C(1)	119,0(4)	C(6)–C(4)–C(5)	107,1(4)
F(51)–C(5)–C(4)	109,4(4)	F(52)–C(5)–C(4)	111,1(4)
F(61)–C(6)–C(4)	111,5(4)	F(53)–C(5)–C(4)	113,0(4)
C(12)–C(11)–P	124,4(3)	F(32)–C(3)–C(1)	111,1(4)
C(22)–C(21)–P	117,7(3)	F(33)–C(3)–C(1)	113,1(4)
C(11)–P–O(1)	93,2(1)	C(16)–C(11)–P	116,8(3)
C(21)–P–O(1)	93,0(1)	C(26)–C(21)–P	124,7(3)

In 2,2-Diphenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan (**3**) sind die beiden Phenyl-Substituenten äquatorial, der Ring axial/äquatorial und der Wasserstoff axial in einer trigonalen Bipyramide angeordnet (siehe Abb. 1 und Tab. I), die wegen des großen Raumbedarfs der (CF₃)₂CC(CF₃)₂-Gruppierung geringfügig verzerrt ist.

Durch sterische Wechselwirkung (F31...C11 305,5, F53...C21 296,4 pm) wird der Winkel zwischen den Phenylresten auf 111,5° verkleinert, die in eine koaxiale Konformation gezwungen werden [4]. Diese Konformation führt auch zu Abstoßungen zwischen den ortho-ständigen Protonen und dem axialen Substituenten an Phosphor [5], wodurch die Abweichungen der Winkel H–P–O2 86(1) und O1–P–O2 85,5° von 90° erklärt werden. Die Bindungen P–O_{ax} und P–O_{äq} sind wegen der geringeren Elektronegativität der Phenyl- und Wasserstoffliganden um 9 bzw. 6 pm deutlich länger als in H₂NP[OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O]₂ [6]. Der Abstand P–H wurde zu kurz bestimmt. Neutronenbeugungswerte liegen bei 141 pm [7].

Das 70 eV-Massenspektrum weist die charakteristischen Bruchstücke M⁺, M⁺–H, M⁺–F, M⁺–CF₃,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G.-V. Röschen-thaler oder Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg.

Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.

$M^+ - Ph$, $C_3F_4O^+$ und CF_3^+ auf. Die P–H-Valenzschwingung liegt mit 2252 cm^{-1} ungewöhnlich niedrig [8]. Bei äquatorial gebundenem Wasserstoff ist der Bereich $2360\text{--}2430\text{ cm}^{-1}$ [9] typisch. Offenbar ist auch in Lösung der Wasserstoff axial angeordnet, da der $^1J_{PH}$ -Wert von 462 Hz einen geringen s-Charakter der P–H-Bindung anzeigt [8, 9].

Dimethylsulfoxid ergibt mit **3** nicht wie im Falle von $HP[OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O]_2$ [10] ein stabiles Hydroxyphosphoran oder den tautomeren Phosphinsäureester $Ph_2P(O)OC(CF_3)_2C(CF_3)_2OH$ [11] **4**, sondern Verbindung **5** [12] unter Spaltung der Ring-C–C-Bindung. Verbindung **4** entsteht offenbar während der Umsetzung nicht, denn sie kann von Dimethylsulfoxid nicht in **5** überführt werden.

Experimenteller Teil

IR: Spektrometer Perkin Elmer 577. Flüssigkeit als CCl_4 -Lösung in einer Küvette mit NaCl-Fenstern (sst = sehr stark, m = mittel, schw = schwach). NMR: WP-60 und WH-360 der Firma Bruker bei 60,0 MHz (1H ; Standard TMS), 56,5 MHz (^{19}F ; Standard CCl_3F), 24,3 MHz (^{31}P ; Standard 85% H_3PO_4) und 90,52 MHz (^{13}C ; Standard TMS). Werte zu hohem Feld gegenüber den Standards sind negativ angegeben. MS: Spektrometer CH7 der Firma Varian-MAT bei 70 eV.

Röntgenstrukturanalyse* von **3**

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 927,9(1)$, $b = 1100,8(1)$, $c = 1977,2(1)\text{ pm}$,

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51583, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

$\beta = 92,54(1)$, $Z = 4$, $D_x = 1,705 \text{ g/cm}^3$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer im θ - 2θ -Betrieb ($3^\circ < 2\theta < 135^\circ$) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154, 178 \text{ pm}$) gemessen. Nach der Datenreduktion resultieren 2524 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0,058$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. (Die Lageparameter der Atome und anisotrope Temperaturfaktoren sind aus Tab. II zu entnehmen.)

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Verbindung **1** wurde nach Lit. [3], **4** nach Lit. [11] dargestellt.

Tab. II. Lageparameter der Atome.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	UEQ
P	0,9477(1)	0,1722(1)	0,4162(0)	0,051(0)
O(1)	0,9021(3)	0,1964(2)	0,3292(1)	0,060(1)
O(2)	1,0274(3)	0,0441(2)	0,3906(1)	0,059(1)
C(1)	1,0442(4)	0,0236(3)	0,3217(2)	0,068(1)
C(2)	1,0510(6)	-0,1160(4)	0,3110(2)	0,093(2)
F(21)	1,1695(3)	-0,1638(2)	0,3366(2)	0,119(1)
F(22)	0,9440(4)	-0,1727(2)	0,3421(2)	0,123(1)
F(23)	1,0431(4)	-0,1441(2)	0,2460(1)	0,128(1)
C(3)	1,2002(5)	0,0729(5)	0,3081(2)	0,089(2)
F(31)	1,2022(3)	0,1942(3)	0,3101(1)	0,102(1)
F(32)	1,2943(3)	0,0359(3)	0,3548(2)	0,121(1)
F(33)	1,2464(4)	0,0392(3)	0,2495(2)	0,134(1)
C(4)	0,9184(4)	0,0999(3)	0,2860(2)	0,070(1)
C(5)	0,7679(6)	0,0286(5)	0,2862(3)	0,095(2)
F(51)	0,6615(3)	0,1044(3)	0,2697(2)	0,124(1)
F(52)	0,7631(3)	-0,0617(3)	0,2397(2)	0,132(1)
F(53)	0,7432(3)	-0,0202(2)	0,3447(1)	0,095(1)
C(6)	0,9360(8)	0,1458(5)	0,2144(2)	0,105(2)
F(61)	1,0271(5)	0,2386(4)	0,2132(2)	0,153(2)
F(62)	0,8206(4)	0,1863(4)	0,1833(1)	0,151(2)
F(63)	0,9845(5)	0,0587(3)	0,1750(1)	0,167(2)
C(11)	1,0438(3)	0,3141(3)	0,4247(2)	0,055(1)
C(12)	1,0380(5)	0,4060(3)	0,3769(2)	0,076(2)
C(13)	1,1110(7)	0,5145(4)	0,3899(3)	0,094(2)
C(14)	1,1888(6)	0,5312(5)	0,4496(3)	0,096(2)
C(15)	1,1917(5)	0,4432(5)	0,4976(3)	0,088(2)
C(16)	1,1196(4)	0,3344(4)	0,4858(2)	0,071(1)
C(21)	0,7636(4)	0,1875(3)	0,4401(2)	0,055(1)
C(22)	0,7237(5)	0,1282(4)	0,4985(2)	0,070(1)
C(23)	0,5884(5)	0,1421(5)	0,5216(3)	0,093(2)
C(24)	0,4910(6)	0,2158(5)	0,4887(3)	0,099(2)
C(25)	0,5273(5)	0,2767(5)	0,4310(3)	0,089(2)
C(26)	0,6610(5)	0,2616(4)	0,4073(2)	0,070(2)

2,2-Diphenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**3**)

In einer Lösung von 8,95 g (20 mmol) **1** in 150 ml trockenem Diethylether werden innerhalb von 20 min 4,50 g (20 mmol) **2** bei -30°C getropft, 2 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das entstandene Triethylammoniumchlorid abfiltriert (G4-Fritte) und das Lösungsmittel abdestilliert.

Der farblose, feste Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 7,93 g (75%) **3** (Fp. = $95-96^\circ\text{C}$). ^1H : $\delta = 6,8$ (1H, d, $^1J_{\text{PH}} = 462,0 \text{ Hz}$), $7,4-8,0$ (10H, m); ^{13}C : $\delta = 135,31$ (1C, d, $^1J_{\text{PC}} = 128,0 \text{ Hz}$), $134,52$ (2C, d, $^2J_{\text{PC}} = 16,5 \text{ Hz}$), $132,99$ (1C, d, $^4J_{\text{PC}} = 1,5 \text{ Hz}$), $128,85$ (2C, d, $^3J_{\text{PC}} = 15,0 \text{ Hz}$), $121,11$ (4C, q, $^1J_{\text{FC}} = 296,5 \text{ Hz}$), $65,90$ (2C, sep, $^2J_{\text{FC}} = 148,0 \text{ Hz}$); ^{19}F : $\delta = -68,7$; ^{31}P : $-20,7$. IR (fl, CCl_4): $3055 \text{ m} (\nu_{\text{CH}})$, $2252 \text{ schw} (\nu_{\text{PH}})$, $1310-1070 \text{ sst} (\nu_{\text{CF}}) [\text{cm}^{-1}]$. MS: m/z : $518 (\text{M}^+, 9\%)$, $517 (\text{M}^+ - \text{H}, 43)$, $499 (\text{M}^+ - \text{F}, 5)$, $449 (\text{M}^+ - \text{CF}_3, 8)$, $441 (\text{M}^+ - \text{Ph}, 27)$, $147 (\text{C}_3\text{F}_5\text{O}^+, 54)$, $129 (\text{C}_3\text{HF}_4\text{O}^+, 100)$, $69 (\text{CF}_3^+, 89)$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}$ (518,09)

Ber. C 41,72 H 2,14 F 43,99,

Gef. C 41,95 H 2,14 F 44,00.

Reaktion von Dimethylsulfoxid mit **3**

5,18 g (0,01 mol) **3** und 0,78 g (0,01 mol) Dimethylsulfoxid wurden für 24 h bei Raumtemperatur gehalten und die flüchtigen Produkte 0,60 g (0,01 mol) Dimethylsulfoxid und 1,65 g (0,01 mol) Hexafluoraceton anschließend abgepumpt (Nachweis durch IR- und ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren). Zurück blieben 3,65 g (100%) Diphenyl-[2,2,2-trifluor-1(trifluormethyl)ethyl]phosphinsäureester (**5**) [12].

Reaktion von Diphenyl[1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)-3-hydroxy-butyl-2]phosphinsäureester (**4**) [11] mit Dimethylsulfoxid

5,43 g (0,01 mol) **4** und 0,78 g (0,01 mol) Dimethylsulfoxid wurden für 24 h bei Raumtemperatur belassen. Die Reaktanden konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

- [1] S. A. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin I, **1974**, 2125; weitere Literatur über spirocyclische Hydrophosphorane [8] und [9].
- [2] W. Storzer, R. Schmutzler, G.-V. Rösenthaller und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **114**, 3609 (1981).
- [3] R. Bohlen, W. Kuhn, D. Schomburg, W. Storzer und G.-V. Rösenthaller, Chem. Ber. **116**, 3301 (1983).
- [4] Der Winkel zwischen der Äquatorebene an Phosphor und den Ebenen durch die Phenylringe beträgt 84,4 bzw. 65,2°.
- [5] H...H16 212, H...H22 214, H12...O1 231, H26...O 246 pm.
- [6] W. Storzer, D. Schomburg und G.-V. Rösenthaller, Z. Naturforsch. **36b**, 1071 (1981).
- [7] L. W. Schroeder und J. J. Rush, J. Chem. Phys. **54**, 1968 (1971).
- [8] M. R. Ross und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1234 (1981).
- [9] J. F. Brazier, D. Houalla, M. König und R. Wolf, Top. Phosphorus Chem. **8**, 99 (1976).
- [10] R. Bohlen, W. Storzer, G.-V. Rösenthaller, A. G. Sopchik und W. G. Bentrude, Z. Anorg. Allg. Chem. **507**, 93 (1983).
- [11] A. F. Janzen, A. E. Lemire, R. K. Marat und A. Queen, Can. J. Chem. **103**, 1234 (1981).
- [12] E. Evangelidou-Tsolis, F. Ramirez, J. F. Pilot und C. P. Smith, Phosphorus **4**, 109 (1974).