Über die Reaktion einiger P(III)–OSiMe₃-Verbindungen mit Hexafluoraceton

Reaction of Some P(III)–OSiMe₃ Compounds with Hexafluoroacetone

Norbert Weferling und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, 3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **43b**, 1524–1528 (1988); eingegangen am 14. Juni 1988

P(III)trimethylsilyl Phosphites, Hexafluoroacetone,
Bis(trimethylsilyl)perfluoropinacolyl Phosphoranes,
Perfluoropinacolyl Phosphonates, Pseudorotation Processes

The P(III)trimethylsilyl esters, RP(OSiMe₃)₂ (R = Me, Ph) and MeP(OBuⁿ)(OSiMe₃), were synthesized by the silylation of the appropriate P(III)(:O)(H) compound with dimethylamino-trimethylsilane. Their reaction with hexafluoroacetone was studied with a view of synthesizing P-functional λ⁵P-trimethylsiloxy phosphoranes. From RP(OSiMe₃)₂ the expected bis(trimethylsilyl)perfluoropinacolyl phosphoranes, RP(OSiMe₃)₂(pfp = perfluoropinacolyl), were obtained. Their stability was limited, and transformation to the known λ⁴P species, RP(:O)(pfp), was observed. From the mixed P(III) ester, MeP(OBuⁿ)(OSiMe₃), formation of a λ⁵P species was not observed, and the product was the same, MeP(:O)(pfp). A possible isomerization scheme for perfluoropinacolylbis(trimethylsiloxy)phosphoranes is discussed.

Die Umsetzung des Trimethylsilylphosphinit, Me₂POSiMe₃ (**1**) mit Hexafluoraceton (HFA) (**2**) liefert in hoher Ausbeute das Siloxyphosphoran (**3**) (Gl. (1)) [1a, 1b]:

Auf Grund der Reaktivität der λ⁵P–O–SiMe₃-Gruppe ist **3** weiteren Umsetzungen zugänglich und dient als Vorstufe für die Synthese neuartiger Verbindungen mit dem Me₂P(pfp)-System (pfp = Perfluoropinacolyl, OC(CF₃)₂C(CF₃)₂O) [1].

Es war daher von Interesse, oxidative Additions-Reaktionen des HFA entsprechend Gl. (1) auch auf andere P(III)OSiMe₃-Verbindungen auszudehnen; z. B. auf solche mit mehr als einer OSiMe₃-Gruppe am Phosphoratom, wie RP(OSiMe₃)₂ (R = Me, Ph) **5a** und **5b**, oder auf P(III)-Verbindungen mit je einer Alkylester- und einer Me₃SiO-Gruppe am

Phosphor, wie **7**. Die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphit, (Me₃SiO)₃P² und der gemischten Ester, (R¹O)(R²O)POSiMe₃ (R¹, R² = Kohlenwasserstoffgruppen bzw. R¹ = Kohlenwasserstoffgruppe; R² = Me₃Si) mit **2** ist kürzlich beschrieben worden [3]. Dabei wurden im Normalfall keine stabilen Verbindungen mit λ⁵POSiMe₃-Gruppen, sondern Abwandlungsprodukte mit tetra-koordiniertem (λ⁴)Phosphor erhalten.

Die Ausgangsverbindungen **5a**, **5b** bzw. **7** wurden durch Silylierung der Vorstufen, RP(H)(:O)(OH) **4a** und **4b** bzw. MeP(OBuⁿ)(:O)(H) **6** mittels Me₂NSiMe₃ in glatter Reaktion erhalten (Gl. (2) und (3)):

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/1200-1524/\$ 01.00/0

Die verwendete Veresterungsmethode hat gegenüber anderen Verfahren [4] den Vorteil, daß die Aufarbeitung wesentlich einfacher ist. Für die Verbindung **4a** wurde als Silylierungsreagenz auch die schwächere Base (Me₃Si)₂NH eingesetzt; dabei blieb die Reaktion auf der Stufe des Monoesters (**8**) stehen (Gl. (4)).

Diese Beobachtung verdient unter dem Gesichtspunkt der Schutzgruppenfunktion der Trimethylsilyloxy-Gruppe eine gewisse Beachtung.

Umsetzung der Trimethylsilylphosphonite **5a**, **5b** und **7** mit HFA, **2**

Es wurde erwartet, daß die oxidative Addition von **2** an die Verbindungen **5a**, **5b** und **7** interessante bifunktionelle Phosphorane liefern sollte. Im Falle des aus **7** resultierenden Produkts sollte die Reaktivität der beiden λ⁵P-ständigen Esterfunktionen stark unterschiedlich sein.

Es zeigte sich jedoch, daß das erwartete 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan **9** bei der Umsetzung von **7** mit HFA nicht isoliert werden konnte. Als Produkt wurde vielmehr das bekannte 2-Methyl-1,3,2-dioxaphospholan (**10**) erhalten [5] (Kp., ¹⁹F-, ¹H-, ³¹P-NMR-Spektren) (Gl. (5)).

Bei der Umsetzung von **5a** mit HFA wurden neben der erwarteten Verbindung **12**, je nach Reaktionsführung, wechselnde Mengen von **10** erhalten (Gl. (6)).

Die Ausbeute an **12** war besonders hoch, wenn das Reaktionsgemisch langsam von –78 °C auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Eine destillative Reinigung von **12** war nicht möglich. Bei einem Druck von 0,01 mm und einer Ölbadtemperatur von 95 °C setzte sich die Verbindung unter Bildung von **10** und Hexamethyldisiloxan (**13**), die destillativ getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

Die Phenylverbindung **5b** reagierte wie **5a** mit zwei Äquivalenten HFA unter Bildung des 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholans (**14**), einer öligen, farblosen Flüssigkeit (Gl. (7)):

Das nach Gl. (7) erhaltene Rohprodukt **14** konnte durch Destillation ebenfalls nicht gereinigt werden. Ein Druckanstieg während der Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes wies auf einen thermischen Zerfall von **14** hin. Das erwartete Thermolyseprodukt PhP(:O)(pfp) (δ_p +34,9 ppm [6]) wurde jedoch überraschenderweise nicht gefunden. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigten vielmehr das Vorliegen mehrerer phosphorhaltiger Produkte an: niedriger siedende Fraktion (Kp. 86–95 °C/0,01 mm; δ_p +2,3, +10,2 und +18,8 ppm); höhersiedende Fraktion (Kp. 118 °C/0,01 mm; δ_p +2,3 und +11,8 ppm).

Bei einer unter besonders milden Bedingungen durchgeführten Umsetzung nach Gl. (7) wurden neben dem Hauptprodukt **14** (δ_p +2,3 ppm) ca. 5% Nebenprodukte (δ_p +5,8, +10,2 ppm) erhalten.

Die ¹⁹F-NMR-Daten (zwei Signalgruppen bei δ_F –65,6 und –68,4 ppm; Intensitätsverhältnis 1:1) und das Massenspektrum (mit einem intensiven Molekülion) beweisen die Identität von **14**.

¹⁹F-NMR-Untersuchungen an $RP(OSiMe_3)_2(pfp)$
($R = Me$: **12**; $R = Ph$: **14**)

Im Hinblick auf die Möglichkeit von Pseudorotationsprozessen wurden die ¹⁹F-NMR-Spektren der o. a. Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Für Pseudorotationsprozesse an Phosphoranen des Typs $R_2R^1P(pfp)$ läßt sich für $R = OSiMe_3$ folgendes Isomerisierungsschema aufstellen.

Fig. 1. Isomerisierungsschema für 4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ³-dioxaphospholane des Typs $RP(OSiMe_3)_2(pfp)$; $A = B = C = D = CF_3$.

Die Isomerisierungen $(2) \rightleftharpoons (3)$ sowie $(5) \rightleftharpoons (6)$ stellen sogenannte Niedrigenergieschritte der Umlagerung topomerer trigonal-bipyramidaler Konformationen gleicher Energie dar. Sie führen zur Äquilibration der CF_3 -Gruppen A und C sowie B und D. Die Prozesse $(1) \rightleftharpoons (2)$, $(3) \rightleftharpoons (4)$ sowie $(6) \rightleftharpoons (1)$ stellen dagegen Hochenergieschritte dar, bei denen ein Ligand geringer Apicophilizität [9] in eine axiale Position überführt wird. Durch diesen Prozeß findet eine Äquilibration von A und B sowie C und D statt. Berechnungen [10, 11] zeigen, daß Pseudorotationsprozesse wie $(2) \rightleftharpoons (3)$ nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigen und daher selbst bei tiefen Temperaturen, relativ zur NMR-Zeitskala, rasch ablaufen.

In den ¹⁹F-NMR-Spektren der Verbindungen **12** und **14** wurden bei Raumtemperatur zwei Signalgruppen ($R = Me$; $\delta_F = -65,9$, $-68,5$; $R = Ph$; $\delta_F = -65,8$, $-68,3$) im Intensitätsverhältnis 1:1 beobachtet, die unterschiedliche Feinstruktur aufwiesen. Das bedeutet, daß der Hochenergieschritt bei Raumtemperatur „eingefroren“ war. Bis zur thermischen Zersetzung der beiden Verbindungen (kurzfristig wurde bis auf 160 °C erhitzt) konnte keine Äquilibration der Isomere (z. B. $(1) \rightleftharpoons (2)$) nachgewiesen werden. Die nach folgender Näherungsgleichung [12] $\Delta G^* = 4,57 T_c (9,97 + \log T_c / \Delta \nu)$ cal/mol (8) (ΔG^* = Aktivierungsenthalpie; T_c = Koaleszenztemperatur; $\Delta \nu$ = Abstand der Signale bei langsamem Austausch (Hz)) berechnete freie Aktivierungsenthalpie für diesen Prozeß ist somit höher als 21 kcal/mol.

Die bisher durchgeführten Versuche zur Darstellung der bifunktionellen Phosphorane $RP(pfp)(OSiMe_3)_2$ ($R = Me, Ph$) haben die prinzipielle Darstellbarkeit dieser Verbindungen bewiesen. Wegen ihrer thermischen Instabilität, insbesondere aber wegen der schwierigen Reindarstellung, wurde von der weiteren Untersuchung dieser Substanzklasse abgesehen.

Experimentelles

Bei der Durchführung der Versuche wurden die bei der Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen üblichen Vorsichtsmaßnahmen beachtet.

Ausgangsmaterialien

Phosphonigsäuren **4a** und **4b**: Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an Lit. [13].

Phosphonigsäure-bis(trimethylsilylester), **5a** und **5b**: Die Darstellung von **5a** ist unten beschrieben, die von **5b** erfolgte nach Lit. [14].

Methylphosphonigsäure-*n*-butylester **6** wurde von Dr. H. J. Kleiner (Hoechst AG) zur Verfügung gestellt. N,N'-Dimethylaminotrimethylsilan: Lit. [16].

NMR-Spektren: JEOL JNMC 60HL Kernresonanzspektrometer; 60 MHz (¹H), Ref. Si(CH₃)₄; 56,4 MHz (¹⁹F), Ref. CCl₃F; 24,3 MHz (³¹P), Ref. 85% ext. H₃PO₄. Verschiebungen zu tieferem Feld, relativ zum angegebenen Standard, sind mit positivem, solche zu höherem Feld mit negativem Vorzeichen angegeben. – Massenspektren: AEI Instrument MS9, 70 eV. E. I.

Darstellung von Methylphosphonigsäure-bis(trimethylsilylester) (5a)

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 7,7 g (0,097 mol) **4a** eingetragen und auf 75 °C erhitzt. Dazu wurden 25 g (0,214 mol) Me₂NSiMe₃ getropft. Nach 16 h Rühren wurde überschüssiges Me₂NSiMe₃ bei R.T. (20 mm) abgezogen. Das verbleibende Produkt **5a** wurde zweimal rektifiziert; Kp. 43 °C (9 mm); Ausbeute 7,6 g (35%).

C₇H₂₁O₂PSi₂ (224,39)

Gef. C 37,54 H 9,15,

Ber. C 37,47 H 9,43.

NMR-Daten: ¹H: δ_H 0,33 (SiMe₃), 1,23 (PMe), ²J(HP) 8,7.

Umsetzung von Methylphosphonigsäure mit Hexamethyldisilazan; Darstellung von Methylphosphonigsäure-trimethylsilylester (8)

In einem 250-ml-Kolben mit Rückflußkühler wurde ein Gemisch von 14 g (0,175 mol) **4a** und 28,2 g (0,115 mol) Hexamethyldisilazan 16 h bei 90 °C gerührt. Dabei wurde der Monoester **8** in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR-Daten: δ_H 0,46 (SiMe₃), δ_H 1,63 (DD, PMe), ²J(HP) 17, ³J(HH) 3, δ_H 7,4 (DQ, HP), ¹J(HP) 540, ³J(HH) 3.

Das in vorstehendem Experiment erhaltene Produkt **8** wurde mit 20,5 g (0,176 mol) Me₂NSiMe₃ versetzt und 6 h bei 110 °C am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen der bei R.T./100 mm flüchtigen Anteile wurde das Rohprodukt fraktionierend destilliert; Kp. 45 °C (10 mm); Ausbeute an **5a** 36,3 g (92%).

NMR-Daten **5b**: ¹H: δ_H 0,2 (SiMe₃), 7,4 (Ph) breit; ³¹P: δ_p +137,0.

Darstellung von Methylphosphonigsäure-trimethylsilyl-n-butylester (7)

Ein Gemisch von **6** (11,8 g, 0,087 mol) und Me₂NSiMe₃ (13,3 g, 0,114 mol) wurde 16 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des überschüssigen Silylamins bei R.T./100 mm wurde das verbleibende Produkt i. Vak. destilliert; Kp. 47 °C (5 mm); Ausbeute 14,7 g (81%).

C₈H₂₁O₂PSi (208,31)

Gef. C 45,91 H 10,16,

Ber. C 46,13 H 10,16.

NMR-Daten: ¹H: δ_H 0,38 (SiMe₃), 1,25 (PMe), ²J(HP) 8,2, 2,2 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), breit, 3,8 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), breit; ³¹P: δ_p +169,7.

Umsetzung der Phosphonigsäure-bis-(trimethylsilylester) 5a, 5b und 7 mit Hexafluoracetone HFA; 2

Der Phosphonigsäureester wurde in ein dickwandiges Glasrohr eingefüllt, **2** (ca. 2,2 Äquivalente) bei –196 °C aufkondensiert, und das Glasrohr abgeschmolzen. Die Reaktionsmischungen wurden innerhalb 2 d auf Raumtemperatur gebracht. Danach wurde erneut auf –196 °C abgekühlt, überschüssiges HFA abkondensiert und das Reaktionsgemisch ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht.

Ansatzgrößen

P(III)–OSiMe ₃ -Verbindung	HFA	Ausbeute
5a 15,5 g (0,069 mol)	26 g (0,157 mol)	38 g (99%)
5b 14,8 g (0,05 mol)	18,5 g (0,111 mol)	30,4 g (95%)
7 10,0 g (0,048 mol)	19,2 g (0,115 mol)	16,3 g (63%)

Die Umsetzung von **5a** mit HFA lieferte das analysenreine Phosphoran **12**, während aus der analogen Umsetzung von **5b** die Verbindung **14** mit einer NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeute von ca. 90% gebildet wurde (Nebenprodukte mit δ_p +5,8, +10,5 ppm). Aus der Umsetzung von **7** mit HFA wurde das erwartete Phosphoran **9** nicht erhalten. Im Rohprodukt wurde die λ⁴P-Verbindung MeP(:O)(pfp), **10** zu 75% nachgewiesen; ein Nebenprodukt mit δ_p +24,8 konnte nicht identifiziert werden. Wegen seiner thermischen Instabilität konnte das Phosphoran **14** nicht rein dargestellt werden.

MeP(:O)(pfp), **10**: Kp. 47 °C (1 mm); MS: m/z 394 (M⁺). – NMR-Daten: ¹H: δ_H 2,48 (D), ²J(HP) 18,6; ¹⁹F: δ_F –69,0; ³¹P: δ_p +48,8.

MeP(OSiMe₃)₂(pfp) **12**: MS: m/z 556 (M⁺). – NMR-Daten: ¹H: δ_H 0,57 (SiMe₃), 1,85 (PMe, D), ²J(HP) 18,5; ¹⁹F: δ_F –65,9 (M), –68,5 (M); ³¹P: δ_p +12,9.

C₁₃H₂₁F₁₂O₄PSi₂ (556,45)

Gef. C 28,10 H 3,82 P 5,73,

Ber. C 28,06 H 3,82 P 5,73.

PhP(OSiMe₃)₂(pfp), **15**: MS: m/z 618 (M⁺). – NMR-Daten: ¹H: δ_H 0,45 (SiMe₃), 7,8 (Ph, breit); ¹⁹F: δ_F –65,6 (M), –68,4 (M); ³¹P: δ_p +2,3.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, wird für finanzielle Unterstützung, Dr. H. J. Kleiner (Hoechst AG) und Dr. Y. Ohsaka, Daikin Kogyo Co., Ltd, Osaka/Japan für die großzügige Überlassung von Chemikalien, Herrn Dr. H. M. Schiebel für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Professor G.-V. Röschenthaler (Universität Bremen) für wertvolle Diskussionen gedankt.

- [1] a) M. Volkholz, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1976);
b) M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, Chem. Ber. **111**, 890 (1978).
- [2] R. Bohlen, R. Francke, J. Heine, R. Schmutzler und G. V. Rösenthaller, Z. Anorg. Allg. Chem. **533**, 18 (1986).
- [3] J. Heine und G. V. Rösenthaller, Z. Naturforsch. **43b**, 196 (1988).
- [4] K. Issleib und B. Walter, Angew. Chem. **79**, 59 (1967).
- [5] V. N. Volkovitskii, I. L. Knunyants und E. G. Bykhovskaya, Zhur. Vses. Khim. Obshch. **18**, 114 (1973); C. A. **78**, 159752d (1973).
- [6] G. V. Rösenthaller, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig (1981).
- [7] S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin I **1973**, 2302.
- [8] J. A. Gibson, G. V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 918.
- [9] S. Trippett, Phosphorus Sulfur **1**, 89 (1976).
- [10] S. A. Bone, S. Trippett, M. M. White und P. J. Whittle, Tetrahedron Lett. **1974**, 1795.
- [11] A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3035 (1972).
- [12] H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
- [13] G. M. Kosolapoff und J. S. Powell, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4291 (1950).
- [14] E. P. Lebedev, A. N. Pudovik, B. N. Tsyganov, R. Ya. Nazmutdinov und G. U. Romanov, Zhur. Obsh. Khim. **47**, 698 (1977).
- [15] K. A. Petrov, N. K. Bliznyuk, Yu. N. Studnev und A. F. Kolomiets, Zhur. Obshch. Khim. **31**, 179 (1961).
- [16] M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, Inorg. Synth. **18**, 179 (1978).