

NOTIZEN

Ein Bis(perfluoropinakolyl)spirophosphoran**A Bis(perfluoropinacolyl)spirophosphorane**

Gerd-Volker Rösenthaller, Karl Sauerbrey
und Reinhard Schmutzler

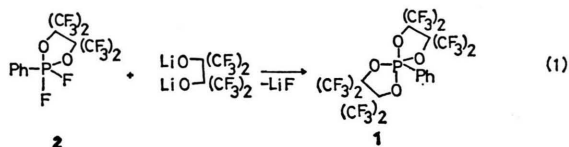
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

Z. Naturforsch. **34b**, 107–108 (1979);
eingegangen am 14. September 1978

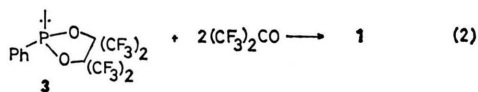
Phenyl-bis(perfluoropinacolyl)phosphorane,
Dilithiumperfluoropinacolate,
Hexafluoroacetone, ^{19}F NMR

Phenyl-bis(perfluoropinacolyl)phosphorane could be obtained by reacting difluoro-phenyl-perfluoropinacolylphosphorane with dilithium-perfluoropinacolate or by oxidative addition of hexafluoroacetone to phenyl-perfluoropinacolyl-phosphine. The ^{19}F NMR shows nonrigidity of the molecule.

Bor, Schwefel und Tellur bilden mit Perfluor-pinakol Spirosysteme hoher thermischer Stabilität [1, 2]. Eine analoge Phosphorverbindung **1** konnte erstmals von uns auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. 2,2-Difluor-2-phenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**2**) [3] setzt sich mit Dilithiumperfluoropinacolat [4] zu dem Spirophosphoran (**1**) um (Gl. (1)).



Außerdem addiert 2-Phenyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholan (**3**) [5] Hexafluoroacetone unter Bildung von **1** (Gl. (2)).



Im 70 eV-Massenspektrum von **1** werden das Molekulation M^+ und als weitere charakteristische Fragmente M^+-F , M^+-CF_3 (Basision), $\text{M}^+-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ sowie $\text{C}_6\text{F}_{11}^+$, $\text{C}_4\text{F}_7\text{O}^+$, C_6H_5^+ und CF_3^+ beobachtet. Der

Zerfall von **1** ergibt ähnliche Bruchstücke, wie sie bei der Fragmentierung von $\text{S}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2$ erhalten wurden [2].

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1** ergibt sich δ_{H} zu 7,60, aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum δ_{P} zu $-16,7$ ppm. Zwei Multipletts im ^{19}F -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ($\delta_{\text{F}} = -69,8, -70,3$ ppm, $^{4,5}J_{\text{FC} \cdots \text{CF}} = 8,0$ Hz) zeigen, daß wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung zwei magnetisch nicht äquivalente Arten von CF_3 -Gruppen vorliegen [2]. Nimmt man analog zu anderen Phosphoranen als Molekülstruktur eine trigonale Bipyramide an [6], in der die Fünfringe aus Spannungsgründen äquatorial/axial angeordnet sind und keine Platzwechselvorgänge stattfinden, sollten Paare von vier nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen auftreten [2, 6]. Ist aber die Struktur fluktuierend, so sind zwei Prozesse mit verschieden hoher Energiebarriere möglich: Ein „Hochenergie“-Prozeß, der alle CF_3 -Gruppen äquilibriert [7] und ein Prozeß, der bei geringerer Energiezufuhr möglich wird und unterschiedliche CF_3 -Gruppen *cis* und *trans* zum Phenylrest ergibt. Im vorliegenden Fall sind offensichtlich die Substituentenumlagerungsvorgänge, die einer hohen Aktivierungsenergie bedürfen, „eingefroren“. Weitere Untersuchungen bei tieferer Temperatur waren infolge der schlechten Löslichkeit der Verbindung unmöglich, so daß das Auftreten von vier verschiedenen CF_3 -Gruppen nicht nachgewiesen werden konnte. Bis zu einer Temperatur von $+160^\circ\text{C}$ änderte sich das Aussehen des Spektrums nicht.

Experimentelles

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Reaktionen wurden in verschlossenen Glasampullen durchgeführt, die bei -196°C geöffnet wurden. Zur Darstellung der Ausgangssubstanzen wurden folgende Literaturverfahren herangezogen: **2** [3]; $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ [4]; **3** [5].

Das IR-Spektrum wurde an einer Nujolverbreiung zwischen NaCl-Platten an dem Spektrometer IR-20 A der Firma Beckman-Instruments vermessen (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei 60,0 (^1H ; TMS interner Standard), bei 56,4 (^{19}F ; CFCl_3 interner Standard) und bei 24,3 MHz (^{31}P ; 85% H_3PO_4 externer Standard) an dem Spektrometer JNM-C 60 HL der Firma Jeol erhalten. δ -Werte zu hohem Feld von TMS, CFCl_3 und 85% H_3PO_4 sind negativ angegeben. Toluol wurde als

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaller, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig.

Lösungsmittel für NMR-Messungen bei variabler Temperatur benutzt. Das *Massenspektrum* wurde an einem AEI-Gerät vom Typ MS 9 vermessen.

5-Phenyl-2.2.3.3.7.7.8.8-oktakis(trifluormethyl)-1.4.6.9-tetraoxa-5-phosphaspiro-nonan (1)

Ein Gemisch aus 4,8 g (0,01 mol) **2** und 3,5 g (0,01 mol) Dilithiumperfluorpinakolat wurde 3 d auf 130 °C erwärmt. **1** wurde von dem entstandenen Lithiumfluorid (0,25 g, 95%) durch Lösen in Dichlormethan abgetrennt und daraus umkristallisiert. Es wurden 5,3 g (69%) **1** als farblose Kristalle erhalten, Schmp. 72 °C. Zu 4,4 g (0,01 mol) **3** wurden 3,3 g (0,02 mol) Hexafluoraceton kondensiert und das Gemisch 20 d auf 85 °C erwärmt. Nach Abziehen des Überschusses an Hexafluoraceton wurde der farblose feste Rückstand mit Methylenchlorid ausgewaschen und daraus umkristallisiert. Es wurden 2,6 g (34%) **1** erhalten.

IR: 1455 m (Ph), 1280 sst (CF₃), 1250 sst (CF₃), 1227 sst (CF₃), 1188 st, 1172 m, 1160 schw, 1152 schw,

1140 m, 1084 st, 995 m, 893 st, 872 m, 823 m, 790 st, 745 m, 727 m, 719 m, 700 m.

MS (70 eV, Quellentemperatur 130 °C): *m/e*: 772 (M⁺, 17%), 753 (M⁺-F, 20%), 703 (M⁺-CF₃, 100%), 606 (M⁺-C₃F₆O, 5%), 587 (M⁺-C₃F₆O-F, 5%), 456 (M⁺-C₃F₆O-C₃F₆, 21%), 437 (M⁺-C₃F₆O-C₃F₇, 8%), 281 (C₆F₁₁⁺, 18%), 231 (C₅F₉⁺, 19%), 197 (C₄F₇O⁺, 9%), 181 (C₄F₇⁺, 8%), 143 (C₄F₅⁺, 17%), 77 (C₆H₅⁺, 6%), 69 (CF₃⁺, 52%).

C₁₈H₅F₂₄O₄P (772,2)

Ber.	C 28,00	H 0,65	F 59,05,
Gef.	C 28,00	H 0,68	F 58,90.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung durch Sachmittel und für die Bereitstellung eines NMR-Gerätes gedankt; Dr. G. R. Coraor, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA, für die großzügige Überlassung von Hexafluoraceton, sowie Dr. H. M. Schiebel, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, für die Messung eines Massenspektrums.

-
- | | |
|---|---|
| [1] M. Allan, A. F. Janzen und C. J. Willis, <i>Can. J. Chem.</i> 46 , 3671 (1968). | [5] A. P. Conroy und R. D. Dresdner, <i>Inorg. Chem.</i> 9 , 2739 (1970). |
| [2] G. W. Astrologes und J. C. Martin, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 98 , 2895 (1976). | [6] R. Luckenbach, <i>Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements</i> , Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973. |
| [3] J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> 1975 , 918. | [7] S. Trippett und P. J. Whittle, <i>J. Chem. Soc. Perkin Trans 1</i> , 1974 , 2125. |
| [4] R. A. Braun, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 87 , 5516 (1965). | |