

Chemie und Stereochemie der Fluorphosphorane [*]

VON DR. R. SCHMUTZLER

UNIVERSITY CHEMICAL LABORATORY, LENSFIELD ROAD, CAMBRIDGE, ENGLAND [**]

Fluorphosphorane sind ein kürzlich entdeckter neuer Verbindungstyp, der sich vom Phosphorpentafluorid durch Substitution der Fluoratome ableitet. Synthese, Reaktionen und Stereochemie dieser Verbindungsklasse, in der Phosphor die relativ seltene Koordinationszahl 5 betätigt, werden diskutiert.

A. Einleitung

Bis vor kurzem schien die Koordinationszahl 5 relativ selten aufzutreten. Vor allem einige Halogenide von Elementen der V. Gruppe waren als typische Repräsentanten pentakoordinierter Moleküle bekannt. Beim Phosphor kennt man seit langem pentakoordinierte Halogenide mit (im Gaszustand) trigonal-bipyramidaler Konfiguration, z. B. PBr_5 , PCl_5 (covalente Form), PF_5 sowie die covalenten Formen der Halogenidfluoride $\text{PX}_n\text{F}_{5-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 2, 3, 4$). Die Chemie der P(V)-Halogenidfluoride, die sich in verschiedenen Fällen durch die Umwandelbarkeit covalenter in ionische Formen (und umgekehrt) auszeichnen, ist kürzlich zusammenfassend besprochen worden [1–3].

In vorliegendem Beitrag soll eine Übersicht gegeben werden über chemische und stereochemische Aspekte einer weiteren Gruppe von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit pentakoordiniertem Phosphor, die sich vom Phosphorpentafluorid durch Substitution der Fluoratome ableiten. Folgende Typen von „Fluorphosphoraten“ werden behandelt:

1. Fluorphosphorane mit Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten, $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 1, 2, 3$).
2. Aryl-trifluorphosphorhydride, ArPF_3H . Dieser Typ gehört, streng genommen, nicht zu den Fluorphosphoraten, die als Derivate von PF_5 Phosphor in der Oxydationsstufe +5 enthalten. Wegen der stereochemischen Beziehungen zu den „echten“ Fluorphosphoraten sollen jedoch auch Aryl-trifluorphosphorhydride hier besprochen werden.
3. Aryl-trifluorchlorphosphorane, ArPF_3Cl .

[*] Auszugsweise vorgetragen bei: a) Delaware Science Symposium, American Chemical Society, Delaware Valley Section, University of Delaware, Newark, 23. Febr. 1963; b) Symposium on Inorganic Fluorine Chemistry, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill., 4. Sept. 1963; c) Albright and Wilson (Mfg) Ltd., Oldbury, Birmingham, 13. Dez. 1963; d) University Chemical Laboratory, Cambridge, 11. Febr. 1964; e) Universität Saarbrücken, 18. Febr. 1964; f) Royal College of Science and Technology, Glasgow, 28. April 1964; g) IUPAC-Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg, 22. Mai 1964; h) VIII. International Conference on Coordination Chemistry, Wien, 9. Sept. 1964.

[**] Gegenwärtige Anschrift: E. I. duPont de Nemours and Co., Inc., Experimental Station, Wilmington 98, Delaware, USA.

[1] D. S. Payne, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 15, 173 (1961).

[2] R. R. Holmes, J. chem. Educat. 40, 125 (1963).

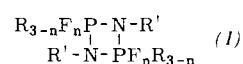
[3] L. Kolditz, Z. Chem. 2, 291 (1963).

4. Alkyl(Aryl)-dialkylamino-trifluorphosphorane, $\text{R}(\text{Ar})\text{PF}_3\text{NR}'_2$.

5. Dialkylamino-fluorphosphorane, $(\text{R}_2\text{N})_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 1, 2$).

6. Perhalogenalkyl-dihalogendifluorphosphorane, $\text{R}_{\text{Hal}}\text{PF}_2\text{X}_2$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

7. Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine (1) ($n = 2, 3$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Kohlenwasserstoffrest}$).

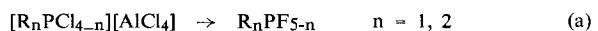


Während man das einfachste Fluorphosphoran, PF_5 , seit 1876, also länger als das Element Fluor selbst kennt, wurde ein substituiertes Fluorphosphoran erstmals 1955 erwähnt [4, 5]. Isoliert und genauer charakterisiert wurden Fluorphosphorane erst 1958 und 1959, als A. B. Burg [6] und W. C. Smith [7] einige Perfluoralkyl-Derivate [6] sowie Phenyl- und Isooctenyl-tetrafluorphosphoran [7] beschrieben. Seitdem ist eine Vielzahl von Arbeiten über Synthesen und Chemie der Fluorphosphorane erschienen.

B. Darstellung von Fluorphosphoraten

I. Verbindungen der Formel $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$

Komplexe von PCl_3 oder Alkyl-dichlorphosphinen mit Alkylhalogeniden und AlCl_3 lassen sich gemäß Gl. (a) mit HF [4, 5, 8], AsF_3 , SbF_3 [8, 9] oder KF [8] fluorieren.



2. Dichlorphosphine reagieren mit SbF_5 oder einem $\text{SbCl}_5/\text{SbF}_3$ -Gemisch zu Tetrafluorphosphoraten gemäß Gl. (b) und (c).

[4] Brit. Pat. 734187 (27. Juli 1955), Ministry of Supply, London, Erf.: H. Coates u. P. R. Carter.

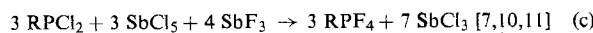
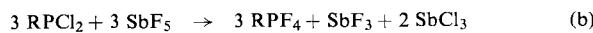
[5] US-Pat. 2853515 (23. Sept. 1958), Ministry of Supply, London, Erf.: H. Coates u. P. R. Carter.

[6] A. B. Burg, G. Brendel, A. P. Caron, G. L. Juvinal, W. Mahler, K. Mödritzer u. P. J. Slota, WADC Report 56–82, Pt. III, April 1958.

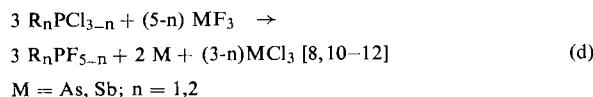
[7] US-Pat. 2904588 (15. Sept. 1959), DuPont, Erf.: W. C. Smith.

[8] I. P. Komkov, S. Z. Ivin, K. V. Karawanov u. L. Je. Smirnov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 301 (1962).

[9] R. Schmutzler, unveröffentlicht.



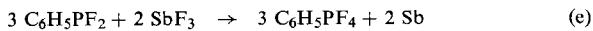
3. Besonders einfach ist die Umsetzung [siehe Gl. (d)] von Chlorphosphinen mit Trifluoriden der V. Gruppe, insbesondere AsF_3 und SbF_3 . In einer gekoppelten Halogen austausch- und Redoxreaktion werden neben Fluorophosphoranen elementares As oder Sb und das entsprechende Trichlorid, AsCl_3 oder SbCl_3 , gebildet. Diese Methode wurde bei dem Versuch entdeckt, Fluorophosphine $\text{R}_n\text{PF}_{3-n}$ zu synthetisieren.



Der Reaktionsverlauf ist unabhängig davon, ob das Chlorphosphin zum Fluorierungsmittel zugefügt wird, oder umgekehrt. AsF_3 ist besonders geeignet zur Darstellung höher siedender Fluorophosphorane (höchstsiedendes Nebenprodukt ist AsCl_3 , $K_p = 131^\circ\text{C}$), während für niedriger siedende Verbindungen ($K_p < 200^\circ\text{C}$) SbF_3 vorzuziehen ist (SbCl_3 ; $K_p = 225^\circ\text{C}$).

Die Redoxreaktion findet nicht statt, wenn sich elektronegative Substituenten am dreiwertigen Phosphor befinden. Perfluoralkyl-halogenphosphine [6, 13–17] oder CCl_3PCl_2 [18] reagieren mit SbF_3 ausschließlich zu Fluorophosphinen. Der Substituenteneinfluß wird besonders deutlich beim Vergleich von CH_3PCl_2 mit $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$: CH_3PCl_2 reagiert mit SbF_3 unter milden Bedingungen zum Tetrafluorophosphoran [11], während $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ in hoher Ausbeute zum Difluorophosphin umgesetzt wird [10, 19], das sich an der Luft spontan entzündet. Nur bei Verwendung des sehr starken Oxydationsmittels SbF_5 lässt sich auch $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ in ClCH_2PF_4 überführen [10, 11].

Vermutlich verläuft die Umsetzung von Chlorphosphinen mit SbF_3 zu Fluorophosphoranen über die Stufe des Fluorophosphins. So konnte am $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ gezeigt werden, daß Reaktion (e) praktisch quantitativ verläuft [20]. Auch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$ wird SbF_3 zu elementarem Sb reduziert [32].



Dialkylamino-dichlorphosphine R_2NPCl_2 [21] sowie Chlorphosphite $(\text{RO})_n\text{PCl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) [22] reagieren mit SbF_3 nur unter Halogen austausch; Redoxreaktionen wurden nicht beobachtet. Dihalogenarsine werden durch SbF_3 ebenfalls nur in Difluorarsine übergeführt [11].

Die Methoden 1., 2. und 3. sind außerordentlich nützlich, sofern die entsprechenden Halogenphosphine leicht zugänglich sind. Dies ist gewöhnlich für Monochlor-

[10] R. Schmutzler, Chem. and Ind. 1962, 1868.

[11] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 410 (1964).

[12] L. M. Yagupol'skii u. Zh. M. Ivanova, J. allg. Chem. (russ.) 29, 3766 (1959).

[13] A. B. Burg, G. Brendel, A. P. Caron, G. L. Juvinal, W. Mahler, K. Mödritzer u. P. J. Slota, WADC Report 56–82, Pt. II, April 1958.

[14] A. B. Burg u. G. Brendel, J. Amer. chem. Soc. 80, 3198 (1958).

[15] US.-Pat. 2959620 (8. Nov. 1960), American Potash and Chemicals Corp., Erf.: A. B. Burg u. G. Brendel.

[16] V. N. Kulakova, Yu. M. Zinov'ev u. L. Z. Soborovskii, J. allg. Chem. (russ.) 29, 3957 (1959).

[17] R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko, L. N. Pinkina u. I. L. Knunyants, Wiss. u. Ind. (russ.) 4, 810 (1959); Chem. Abstr. 54, 10838 (1960); Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 1991.

[18] J. F. Nixon, Chem. and Ind. 1963, 1555.

[19] R. Schmutzler, Advances Chem. Ser. 37, 150 (1963).

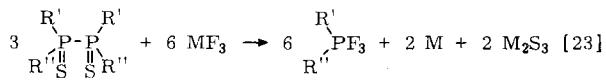
[20] R. Schmutzler, Chem. Ber. 98, 552 (1965).

[21] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 416 (1964).

[22] R. Schmutzler, Chem. Ber. 96, 2435 (1963).

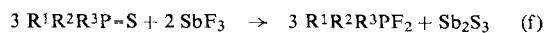
phosphine, R_2PCl , nicht der Fall. Dialkyl-trifluorophosphorane können jedoch nach einem weiteren Verfahren 4. leicht erhalten werden.

4. Die aus Grignard-Reagentien und PSCl_3 leicht herstellbaren Tetraalkyl-diphosphindisulfide (2) setzen sich



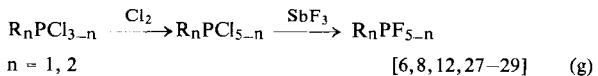
(2) $\text{M} = \text{As, Sb}$

mit Trifluoriden der V. Gruppe, AsF_3 und besonders SbF_3 , leicht um. Tertiäre Phosphinsulfide reagieren mit SbF_3 ähnlich zu Difluorophosphoranen und Sb_2S_3 [Gl. (f)].

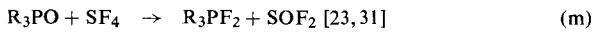
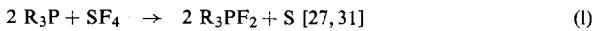
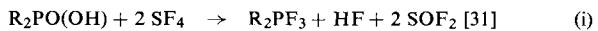
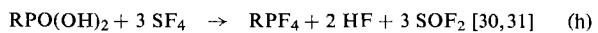


Nicht alle Typen von $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen reagieren mit SbF_3 in gleicher Weise. So wird keine Reaktion zwischen Thiophosphaten, $(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$ [23] oder Tris-(dialkylamino)-phosphinsulfiden; $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}=\text{S}$ [24] und SbF_3 beobachtet, wobei man die bisher unbekannten Verbindungstypen $(\text{RO})_3\text{PF}_2$ bzw. $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PF}_2$ erwarten könnte. Das Thiophosphonsäuredihalogenid $\text{ClCH}_2\text{PSCl}_2$ wird durch SbF_3 leicht und in hoher Ausbeute zu $\text{ClCH}_2\text{PSF}_2$ fluoriert, ohne daß ClCH_2PF_4 gebildet wird [25]. Bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ mit SbF_3 jedoch wird $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ nur in 25-proz. Ausbeute erhalten, möglicherweise wegen der Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ [26].

5. Speziell bei Perhalogenalkyl-Derivaten sowie für die Synthese einiger aromatischer Fluorophosphorane wurden die durch Chloraddition an Chlorphosphine erhaltenen Chlorophosphorane gemäß Reaktion (g) mit SbF_3 fluoriert.



6. Eine interessante Methode bedient sich des Schwefeltetrafluorids als Fluorierungsmittel. Die verschiedenen Reaktionen werden durch die Gleichungen (h) bis (m) beschrieben.



Die Reaktion von Phosphonsäuren mit SF_4 kann auch so geleitet werden, daß vorzugsweise Phosphonsäuredifluoride RPOF_2 entstehen. Alle Reaktionen werden mit einem Überschuß an SF_4 bei 50 bis 150°C ausgeführt, wobei aliphatisch substituierte Ausgangsverbindungen niedrigere Reaktionstemperaturen erfordern als aroma-

[23] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 421 (1963).

[24] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

[25] R. Schmutzler, J. inorg. nuclear Chem. 25, 335 (1963).

[26] L. M. Yagupol'skii u. Zh. M. Ivanova, J. allg. Chem. (russ.) 30, 1284 (1960).

[27] W. Mahler, Vortrag beim II. Internationalen Symposium für Fluor-Chemie, Estes Park, Colorado, USA, Juli 1962; Abstracts S. 441.

[28] W. Mahler, Inorg. Chem. 2, 230 (1963).

[29] J. F. Nixon, persönliche Mitteilung.

[30] US.-Pat. 2950306 (23. Aug. 1960), DuPont, Erf.: W. C. Smith.

[31] W. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 82, 6176 (1960).

tische Verbindungen [23]. Die 6. Reaktion konnte auch auf aromatische Arsonsäuren und Arsine ausgedehnt werden, wobei Aryl-arsen(V)-fluoride $\text{Ar}_n\text{AsF}_{5-n}$ erhalten wurden [31].

Tabelle 1. Tetrafluorophosphorane RPF_4 .

Verbindung	Darstellungs-methode [**]	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C] [**]	Jp-F [Hz]	Lit.
CH_3PF_4	I 1) 3) 5)	11–13 (–50)	967	[8, 10, 11, 60]
CICH_2PF_4	I 2)	47	997	[10, 11, 60]
CCl_3PF_4	I 1) 5)	68–70	1124	[8, 29]
CF_3PF_4	I 5)	–35 bis –39 (–113 bis –117)	1103	[6, 27, 28, 60]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PF}_4$	I 3)	53/15	1002	[10, 11, 60]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_4$	I 1) 3)	32–34,5	987	[8, 10, 11, 60]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHPF}_4$	I 3)	97,5–98/23	940	[10, 11, 60]
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{PF}_4$	I 1)	54–55		[8]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{PF}_4$	I 3)	48,5–49		[8]
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{PF}_4$	I 3)	85–86	990	[10, 11, 60]
$\text{i-C}_8\text{H}_{15}\text{PF}_4$	I 2) 3)	60/3; 43/19; 156		[7, 10, 11]
i-Octenyl-PF ₄			955	[60]
$\text{C}_2\text{F}_5\text{PF}_4$			1175	[61]
$\text{n-C}_3\text{F}_7\text{PF}_4$			1090	[29]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	I 2) 3) 5) 6)	133–136	963	[7, 8, 10–12, 30, 31, 60]
m- u. p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3) 5)	161–162; 55/8	960	[10, 11, 12, 60]
m- u. p-($\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	64/8	960	[10, 11, 60]
m- u. p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3) 5)	49/9; 163–164	960	[10, 11, 12, 60]
m- u. p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	79–81/10; 95–96/20		[10, 11]
2,5-($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PF}_4$	I 3)	56/9	960	[10, 11, 60]
$\text{m-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	64/40	965	[9, 63]
$\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	140–141		[45]

[*] Für diese und alle folgenden Tabellen beziehen sich die Angaben dieser Spalte auf die entsprechenden Abschnitte im Kapitel B, „Darstellung von Fluorophosphorane“.

[**] Die oberen und unteren Grenzen sind oft nach den Angaben mehrerer Autoren gebildet. — Die Werte in Klammern beziehen sich auf den Schmelzpunkt.

Tabelle 2. Trifluorophosphorane $\text{R}'\text{RPF}_3$.

Verbindung	Darstellungs-methode	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C]	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	I 1) 3) 4)	60–62	[8, 10, 11, 23]
$(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$	I 5)	–4,7 bis –5 (–74 bis 76,2)	[6, 28]
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PF}_3$	I 3)	81–82	[8]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	I 3) 4) 5)	50/100; 104–105	[8, 10, 11, 23]
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_3$	I 4)	71/10	[23]
$(\text{CH}_2)_4\text{PF}_3$ (8)	I 3) 4)	61–62/90	[11, 23]
$(\text{CH}_2)_3\text{PF}_3$ (9)	I 4)	64–65/40	[23]
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PF}_3$	I 4)	64/9	[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	I 3) 6)	92–93/0,4; 106–107/2	[10, 11, 31]

Tabelle 3. Difluorophosphorane $\text{R}'\text{R}_2\text{PF}_2$.

Verbindung	Darstellungsmethode	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C]	^{19}F -KMR-Daten Jp-F [Hz]	Jp-F-CH [Hz]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$	—	—	545	11	[60]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	I 4)	53/20	575	11	[23, 60]
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$	I 4); $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}/2.2.4.4$ -Tetrakis-(trifluormethyl)-dithietan	71–72/0,4; 76–77/0,6	585	16	[23, 46, 60]
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_2$	I 4)	80/0,08 mm			[23]
$(\text{CH}_3)_2\text{FCH}_2-\text{CH}_2\text{PF}_2(\text{CH}_3)_2$	I 4)	≈ 80/5 (47,1–48,4)			[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	I 6)	89/0,4 (136–146)	630		[23, 60]
$(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$	I 6)	$[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{S}_2]/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	695		[31, 46, 60]
	I 6)	20(–102)	988	16 [a]	[27, 28, 60]

[a] $J_{\text{PF}-\text{CF}}$.

II. Aryl-trifluorophosphorhydride

Die bis jetzt bekannten Aryl-trifluorophosphorhydride wurden aus Dichlorphosphinen mit KHF_2 nach Gleichung (n) erhalten.



Tabelle 4. Aryl-trifluorophosphorhydride ArPF_3H [32].

Verbindung	Darstellungs-methode	Kp [°C/Torr]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$	II	57–58/20
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_3\text{H}$	II	90–91/40
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{PF}_3\text{H}$	II	90–91/35

III. Aryl-chlortrifluorophosphorane

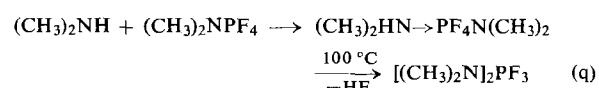
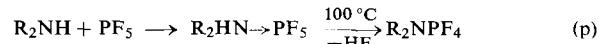
Die wenigen bisher beschriebenen Aryl-chlortrifluorophosphorane wurden durch Chlorieren der entsprechenden Hydride nach Weg (o) erhalten. Anstelle von reinem



ArPF_3Cl entstehen in der Regel Gemische der Zusammensetzung $\text{ArPF}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n > 1$) [32, 33].

IV. Dialkylamino-fluorophosphorane

1. Sekundäre Amine werden mit PF_5 in Toluol zu 1:1-Addukten umgesetzt, die sich bei 100°C unter Bildung von R_2NPF_4 zersetzen [Gl. (p)]. $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ (jedoch nicht die Äthyl- oder Propyl-Verbindung – vermutlich infolge sterischer Effekte) setzt sich mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ zu einem neuen Addukt um, dessen Pyrolyse $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$

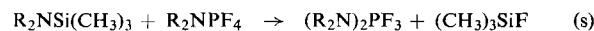


[32] Zh. M. Ivanova u. A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 31, 3991 (1961).

[33] Zh. M. Ivanova u. A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2592 (1962).

ergibt [34, 35] [siehe Gl. (q)]. Eine Weiterreaktion von $(R_2N)_2PF_3$ mit sekundärem Amin findet nicht statt [34].

2. Während die Umsetzungen (r) von PF_5 mit N,N-Dialkylamino-trimethylsilanen [36, 37, 40] exotherm verlaufen, ist bei der vermutlich schwächeren Lewis-Säure



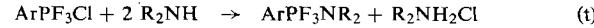
R_2NPF_4 ein Erhitzen auf ca. $150^\circ C$ erforderlich [siehe Gl. (s)]. Bei der Reaktion von PF_5 mit $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$ wurde ein 1:1-Addukt nachgewiesen, das sich bereits bei $-78^\circ C$ im Sinne von Gleichung (r) irreversibel zerstellt [36].

Tabelle 5. Dialkylamino-fluorphosphorane $(R_2N)_nPF_{5-n}$ ($n = 1, 2$).

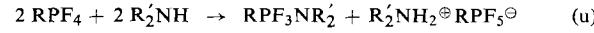
Verbindung	Darstellungs-methode	Kp [°C/Torr]	Jp—F [Hz]	Lit.
$(CH_3)_2NPF_4$ $(C_2H_5)_2NPF_4$	IV 1) 2)	60	836	[34, 36]
	IV 2)	99—100	$25^\circ C: 851$ $-85^\circ C: 793$ (ax); 916 (äq.)	[40, 61]
$[(CH_3)_2N]_2PF_3$ $[(C_2H_5)_2N]_2PF_3$	IV 1)	21/4	752 (ax); 871 (äq)	[34]
	IV 2)	79/14	751 (ax); 875 (äq)	[40, 61]

V. Alkyl(Aryl)-dialkylamino-trifluorphosphorane

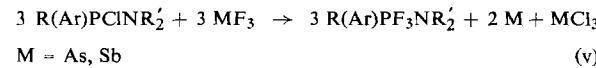
1. Aryl-trifluorchlorphosphorane reagieren mit sekundären Aminen in Benzol bei 5 bis $10^\circ C$ nach Gleichung (t) [33].



2. Besonders einfach ist die bei $0^\circ C$ in Äther leicht verlaufende Dialkylaminolyse (u) von Tetrafluorphosphoraten [38].



3. Dialkylaminochlorphosphine, $R(Ar)PClNR_2'$, setzen sich mit Trifluoriden der Elemente der V. Gruppe wie AsF_3 oder SbF_3 , analog den Mono- oder Dichlorphosphinen R_nPCl_{3-n} , gemäß Gl. (v) um [39].



4. Tetrafluorphosphorane spalten die Si-N-Bindung in N,N-Dialkylamino-methylsilanen [40], wie in den Beispielen (w) gezeigt ist.

[34] D. H. Brown, G. W. Fraser u. D. W. Sharp, Chem. and Ind. 1964, 367.

[35] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

[36] G. C. Demirras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712; G. C. Demirras u. A. G. Mac Diarmid, persönliche Mitteilung.

[37] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

[38] R. Schmutzler u. G. S. Reddy, Inorg. Chem. 4, 191 (1965).

[39] R. Schmutzler, Angew. Chem. 76, 570 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

[40] R. Schmutzler, Angew. Chem. 76, 893 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

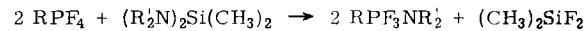
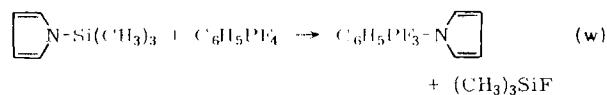


Tabelle 6. Alkyl(Aryl)-dialkylamino-trifluorphosphorane $R(Ar)PF_3NR_2'$.

Verbindung	Darstellungs-methode	Kp [°C/Torr]	Lit.
$CH_3PF_3N(CH_3)_2$	V 3)	85	[39]
$C_2H_5PF_3N(C_2H_5)_2$	V 2)	66,5/30	[38]
$C_6H_5PF_3N(CH_3)_2$	V 1) 2) 3) 4)	88/6,5; 48—49/0,4	[47] [38—40]
$C_6H_5PF_3NHCH_3$	V 2)	42/0,25	[38]
$C_6H_5PF_3N(C_2H_5)_2$	V 1) 2) 3) 4)	78—82/2; 81/1,35; 70/0,5	[33, 38—40]
$C_6H_5PF_3N[CH_2CH(CH_3)_2]_2$	V 1)	107—108/2	[33]
$C_6H_5PF_3N(C_2H_5)C_6H_5$	V 1)	141—143/3	[33]
$C_6H_5PF_3$ -Piperidino	V 1) 2)	115—116/2; 69/0,05	[33, 38]
$C_6H_5PF_3$ -Morpholin	V 1)	108—109/2	[33]
$C_6H_5PF_3$ -N-Pyrrolyl	V 4)	73—74/0,35	[40]
$p-ClC_6H_4PF_3N(C_2H_5)_2$	V 1)	96—97/2	[33]
$p-ClC_6H_4PF_3N[CH_2CH(CH_3)_2]_2$	V 1)	138—140/3	[33]
$p-ClC_6H_4PF_3$ -Piperidino	V 1)	128—130/2	[33]
$p-ClC_6H_4PF_3$ -Morpholin	V 1)	132—134/2	[33]

VI. Perhalogenalkyl-2,4-dihalogen-difluorphosphorane

Die bisher bekannten Verbindungen dieses Typs wurden durch Addition von elementarem Halogen an das entsprechende Fluorophosphin erhalten [29, 41].

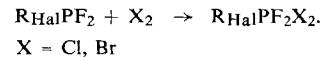
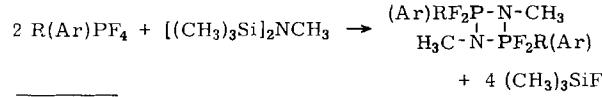
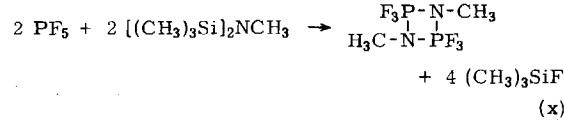


Tabelle 7. Perhalogenalkyl-dihalogen-difluorphosphorane $RHalPF_2X_2$.

Verbindung	Darstellungs-methode	Eigen-schaften	Jp—F [Hz]	Lit.
$CCl_3PF_2Cl_2$	VI	weiß; kri-stall.; flüch-tig i.V.	1106	[18, 29]
$CCl_3PF_2Br_2$	VI	weiß; kri-stall.; flüch-tig i.V.	1109	[18, 29]
$n-C_3F_7PCl_2F_2$	VI	fest; flüchtig	1105	[29]

VII. Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine

1. Dieser neuartige Verbindungstyp wurde in folgenden, bezüglich der Ringgröße sehr selektiv verlaufenden Reaktionen (x) erhalten [36, 42]:



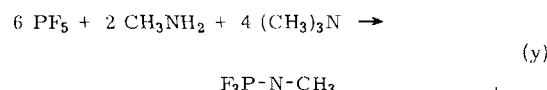
[41] J. F. Nixon, persönliche Mitteilung.

[42] R. Schmutzler, Proc. chem. Soc. (London) 1965, im Druck.

[43] P. Haasemann, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963; J. Goubeau, persönliche Mitteilung.

2. $[F_3PNCH_3]_2$ konnte in geringer Ausbeute auch durch Fluorierung des entsprechenden Chlorids mit KSO_2F in Nitrobenzol erhalten werden [43].

3. Eine weitere Methode zur Darstellung von $[F_3PNCH_3]_2$ besteht in der Umsetzung von PF_5 mit CH_3NH_2 in Gegenwart von Trimethylamin [43]:



4. Das 1:1-Addukt von Anilin und PF_5 reagiert [Gl. (z)] bei 10 bis 25 °C in Benzol mit dem 1:1-Addukt von Triäthylamin und PF_5 zum N-phenylsubstituierten Diazafluordiphosphetidin [44].

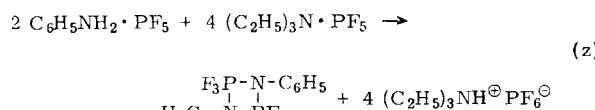
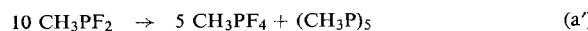


Tabelle 8. 1,3-Diaza-fluordiphosphetidine (1).

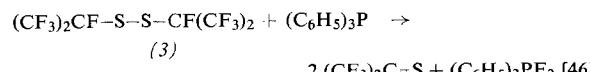
Verbindung	Darstellungs-methode	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C]	Lit.
$[F_3PNCH_3]_2$	VII 1) 2) 3)	87,9–89 (–8,3 bis –11)	[36, 42, 43]
$[F_3PNC_6H_5]_2$	VII 4)	i. V. sublimierbar	[44]
$[(C_6H_5)F_2PNCH_3]_2$	VII 1)	68/0,05 (47–48)	[42]
$[(C_2H_5)_2F_2PNCH_3]_2$	VII 1)	42/1	[42]
$[(C_6H_5)_2F_2PNCH_3]_2$	VII 1)	(162)	[42]
		i. V. sublimierbar	

VIII. Besondere Bildungsweisen von Fluorphosphoranen

Eine ungewöhnliche Bildungsweise für CH_3PF_4 beruht auf der bei Raumtemperatur langsamen Disproportionierung von CH_3PF_2 nach Gl. (a') [16]. Die Umwandlung kann durch Erhitzen beschleunigt werden. Das verwandte $ClCH_2PF_2$ unterliegt offenbar einer analogen Umwandlung [29].



Bis-(trifluormethyl)-trifluorophosphoran entsteht unter anderem bei Einwirkung von SF_4 auf $(CF_3)_2P$ bei Raumtemperatur [28]. Ebenfalls ungewöhnlich ist die Bildung des $(C_6H_5)_3PF_2$ aus Bis-(perfluorisopropyl)-disulfid (3) mit Triphenylphosphin.



[44] J. J. Harris u. B. Rudner, Vortrag 145. Meeting American Chemical Society, Philadelphia 1964; J. J. Harris, persönliche Mitteilung.

[45] L. M. Yagupol'skii u. Zh. M. Ivanova, J. allg. Chem. (russ.) 30, 4026 (1960).

[46] W. J. Middleton, Central Research Department, DuPont, persönliche Mitteilung.

[47] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

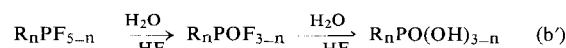
[48] Vgl. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strohberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

$(n-C_4H_9)_3PF_2$ wird unter anderem bei der Umsetzung von dimerem Hexafluorthioaceton mit Tributylphosphin in guter Ausbeute erhalten [46].

C. Physikalische und chemische Eigenschaften der Fluorphosphorane

I. Allgemeines

Alle Fluorphosphorane sind genügend stabil, um in Glasgeräten gehandhabt zu werden. Jedoch wird Glas häufig angegriffen, wenn Feuchtigkeit nicht sorgfältig ausgeschlossen wird. In Gefäßen aus inertem Material sind Fluorphosphorane unbegrenzt haltbar. Beim Stehen von Tetra- oder Trifluorphosphoranen in Glas werden Fluoride von Phosphon- bzw. Phosphinsäuren gebildet, die bei längerem Kontakt oder mit überschüssigem Wasser nach Gleichung (b') in Phosphon- bzw. Phosphinsäuren übergehen können [7, 10, 11, 23].



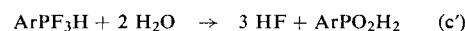
Qualitativ lässt sich die hydrolytische Stabilität der Fluorphosphorane mit Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten in einer Reihe ausdrücken:



Ein Difluorphosphoran wie beispielsweise $(n-C_4H_9)_3PF_2$ ist in Glas mindestens ein Jahr lang unverändert haltbar, während etwa bei der Synthese von Dialkyl-trifluorophosphoranen aus Tetraalkyl-diphosphindisulfiden und SbF_3 die Bildung von Phosphinsäurefluoriden R_2POF selbst bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß nicht ganz unterdrückt werden kann.

Im Gegensatz zu anderen Difluorophosphoranen hydrolysiert die Verbindung $(CH_3)_2PF_2-CH_2-CH_2-POF_2(CH_3)_2$ außerordentlich leicht zum Diphosphindioxyd $(CH_3)_2PO-CH_2-CH_2-PO(CH_3)_2$ [23].

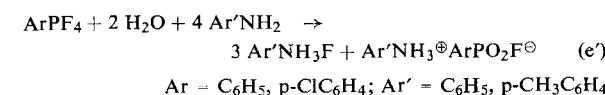
Über das hydrolytische Verhalten von Fluorphosphoranen mit anderen Substituenten als Kohlenwasserstoffgruppen ist wenig bekannt. Aryl-trifluorophosphorhydride beispielsweise reagieren mit überschüssigem Wasser nach Gl. (c') [32].



Für Aryl-dialkylamino-trifluorophosphorane wurde der Hydrolyseverlauf (mit überschüssigem Wasser) nach Gl. (d') nachgewiesen [33]. Es liegt nahe anzunehmen, daß



die Hydrolyse über $ArPOF(NR_2)$ verläuft. Bei Aryl-tetrafluorophosphoranen wurde die Bildung des gleichen Anions nachgewiesen, wenn diese Verbindungen nach Gl. (e') in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit mit Anilin oder p-Tolidin versetzt wurden [12]. Phosphinsäure-difluoride $ArPOF_2$ gehen nun die gleiche Umsetzung

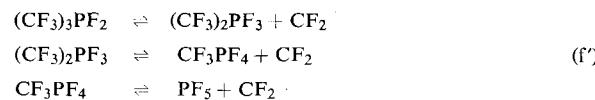


ein und sind daher sicher Zwischenprodukte der Hydrolyse [Reaktion (e')] der Tetrafluorophosphorane [12].

Fluorphosphorane mit dem 1,3-Diaza-diphosphetidin-Ringsystem sind gegen Hydrolyse bemerkenswert stabil. So konnten z. B. $[C_6H_5PF_2NCH_3]_2$ nach dreistündigem Kochen mit Wasser zu 83 % unverändert zurückgewonnen werden [42].

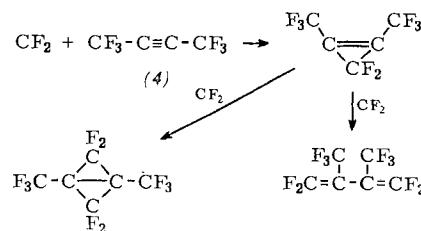
Die Mehrzahl der Fluorphosphorane ist thermisch stabil. So wurden bei achtständigem Erhitzen von $C_6H_5PF_4$ auf 350 °C im geschlossenen Gefäß keine Anzeichen für eine Disproportionierung gefunden [31]. In ihrer thermischen Stabilität unterscheiden sich Fluorphosphorane damit erheblich von den nur formal vergleichbaren Chlorphosphoranen R_nPCl_{5-n} . Diese sind in der Regel thermisch instabil und stehen als salzartige Verbindungen in Beziehung zur Stammverbindung PCl_5 ($\sim [PCl_4][PCl_6]$). Chlorphosphorane können nicht unzersetzt verflüchtigt werden [48].

Es zeigte sich jedoch, daß auch die thermische Stabilität von Fluorphosphoranen sehr begrenzt sein kann. Die Perfluoralkylverbindung $(CF_3)_3PF_2$ beispielsweise kann unter Abgabe von Difluorcarben reversibel in $(CF_3)_2PF_3$ übergehen, das sich weiter im Sinn der Gleichungen (f')



umwandelt, bis die Stufe des stabilen PF_5 erreicht ist [27, 28]. Bei 25 °C disproportioniert $(CF_3)_3PF_2$ mit einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} \approx 7$ Tage zu $(CF_3)_3PF_2$ und CF_3PF_4 . CF_3PF_4 disproportioniert ähnlich, jedoch langsamer, zu $(CF_3)_3PF_2$, $(CF_3)_2PF_3$ und PF_5 . Die Reaktion von überschüssigem PF_5 mit $(CF_3)_3PF_2$ (100 °C in 4 Std.) wird zur Darstellung von CF_3PF_4 empfohlen [27, 28]. In Abwesenheit anderer Reagentien geht das aus CF_3 -substituierten Fluorphosphoranen gebildete CF_2 irreversibel in das Dimere ($CF_2=CF_2$), das Trimere (Hexafluorcyclopropan) und in höhere Polymere über. Mit J_2 , HCl oder O_2 kann CF_2 bei der Zersetzung von $(CF_3)_3PF_2$, gewöhnlich bei 100 °C, als CF_2J_2 , HCF_2Cl bzw. COF_2 abgefangen werden. Eine Reaktion mit Wasserstoff wurde nicht beobachtet, während UF_6 und MoF_6 reduziert werden. Die Reaktion mit Chlor verläuft kompliziert unter Bildung aller drei möglichen Chlorfluoromethane. Keine Reaktion des entstehenden CF_2 trat bei der Pyrolyse (120 °C) von $(CF_3)_3PF_2$ in Anwesenheit von BF_3 , NO , NF_3 , N_2O , PF_3 , CS_2 , SO_2 oder CF_3J ein [27, 28].

Interessant ist die Bildung eines Bicyclobutan-Derivates, wenn die Pyrolyse von $(CF_3)_3PF_2$ in Gegenwart von Hexafluor-2-buten (4) durchgeführt wird. Die Hauptreaktionslinie ist dabei wie folgt wiedergegeben [49]:

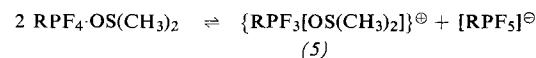


II. Chemie der Fluorphosphorane

Die Chemie der Tetrafluorophosphorane RPF_4 wird bestimmt durch deren Acceptor-(Lewis-Säuren)-Eigenschaften, die denen der Stammverbindung PF_5 entsprechen [50]. Die Acceptorstärke von Tetrafluorophosphor-

anen ist geringer als die von PF_5 , jedoch reagiert beispielsweise $C_6H_5PF_4$ unter Wärmeentwicklung mit typischen Lewis-Basen wie Dimethylformamid oder Pyridin zu 1:1-Addukten. Alkyltetrafluorophosphorane reagieren ebenfalls mit organischen Donatoren, jedoch sind keine bei Raumtemperatur stabilen Komplexe isolierbar [51]. Für die sicherlich sehr schwachen Aczeptoren R_2PF_3 und R_3PF_2 ist bis -78 °C nach der ^{19}F -Kernresonanz eine Wechselwirkung mit Donatoren nicht nachweisbar. Mit abnehmender Lewis-Acidität nimmt die hydrolytische Stabilität der Fluorphosphorane zu (vgl. die Stabilitätsreihe im Abschn. C. I.).

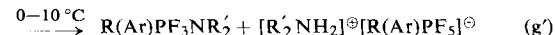
Nach ^{19}F -Kernresonanz-Untersuchungen reagieren Tetrafluorophosphorane mit Dimethylsulfoxid. Dabei wird zunächst die Bildung eines solvatisierten Fluorphosphonium-Kations (5) neben $[RPF_5]^\ominus$ angenommen; es zerfällt unter Bildung von $RPOF_2$ und H^+ .



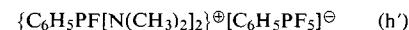
Die Identität von $[RPF_5]^\ominus$ ($R = C_6H_5$) als oktaedrischer Komplex mit vier Fluoratomen (F_e) in äquatorialer und einem Fluoratom (F_a) in axialer Position wurde nach folgenden KMR-Parametern sichergestellt: $J_{P-F_e} \approx 830$ Hz; $J_{P-F_a} \approx 680$ Hz; $J_{F_a F_e} = 41$ Hz; $\delta_{F_a} - \delta_{F_e} = 3,7$ ppm. Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum besteht aus je einem verdoppelten Dublett (F_e) und Quintett (F_a). In gleicher Weise wurde im System $(CH_3)_2SO/CH_3PF_4$ das Anion $[CH_3PF_5]^\ominus$ (neben CH_3POF_2) festgestellt, mit den KMR-Parametern: $J_{P-F_e} = 830$ Hz; $J_{P-F_a} = 691$ Hz; $J_{F_a F_e} = 39$ Hz; $J_{HF_e} = 8$ Hz; $\delta_{F_a} - \delta_{F_e} = 10,3$ ppm [51].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Lewis-Säuren $C_6H_5PF_4$ und $i-C_8H_{15}PF_4$ zur Katalyse der Polymerisation von Tetrahydrofuran benutzt werden können [7, 30].

Stabile Salze, die Alkyl(Aryl)-pentafluorophosphat-Anionen enthalten, konnten gemäß Gl. (g') in Äther erhalten werden [38]. Ein Organyl-pentafluorophosphat



bildet sich auch durch Umlagerung [Gl. (h')] von $C_6H_5PF_3N(CH_3)_2$ beim Stehen bei Raumtemperatur [52]. Diese interessante Reaktion verläuft unabhängig



von der für $C_6H_5PF_3N(CH_3)_2$ benutzten Darstellungs methode. Das nahe verwandte $C_6H_5PF_3N(C_2H_5)_2$ hingegen zeigt auch nach sehr langer Lagerung keine Anzeichen für eine derartige Umlagerung.

Die Identität des nach Reaktion (h') gebildeten Ions $[C_6H_5PF_5]^\ominus$ wird besonders durch die ^{31}P - und ^{19}F -KMR-Spektroskopie bestätigt [52]. Im ^{31}P -Spektrum des Umlagerungsproduktes in Acetonitril wird ein 1:1-Dublett bei niedriger Feldstärke beobachtet (äußerer Standard: H_3PO_4 , 85 %), das auf das Kation zurückzuführen ist. Bei hoher Feldstärke tritt ein Dublett auf ($J_{P-F_a} = 697$ Hz), dessen Linien infolge

[49] W. Mahler, J. Amer. chem. Soc. 84, 4600 (1962).

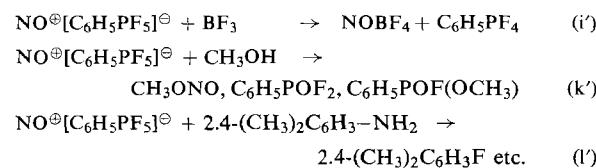
[50] E. L. Muettterties, T. A. Bither, M. W. Farlow u. D. D. Coffman, J. inorg. nuclear Chem. 16, 52 (1960).

[51] E. L. Muettterties u. W. Mahler, Inorg. Chem. 4, 119 (1965).

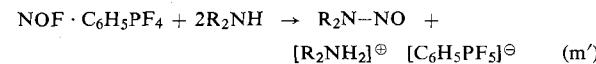
[52] R. Schmutzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 4500 (1964).

Kopplung zwischen ^{31}P und den vier äquatorialen Fluoratomen des oktaedrischen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$ in je ein Quintett aufgespalten sind ($J_{\text{P-F}} = 816 \text{ Hz}$). Besonders aufschlußreich am ^{31}P -Spektrum ist die chemische Verschiebung, die mit +136,0 ppm sehr stark positiv ist und sich nur wenig vom Wert für das hochsymmetrische PF_6^\ominus (+143,7 ppm) unterscheidet [52]. Auch das ^{19}F -Kernresonanzspektrum steht in Übereinstimmung mit der für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$ angenommenen C_{4v} -Symmetrie ($J_{\text{P-F}} = 818 \text{ Hz}$; $J_{\text{P-F}_a} = 690 \text{ Hz}$; $J_{\text{F}_a\text{F}_b} = 41 \text{ Hz}$). Identische Daten wurden für weitere Dialkylammonium- RPF_5 -Salze erhalten [38]. Die leichte Bildung des $[\text{RPF}_5]^\ominus$ -Ions ist insofern bemerkenswert, als die Koordinationszahl 6 in stabilen Phosphorverbindungen, außer in den lange bekannten Ionen PF_6^\ominus oder PCl_6^\ominus , selten auftritt.

Wie PF_5 bildet auch $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ mit NOF ein 1:1-Addukt, das im Gegensatz zu $\text{NO}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$ thermisch wenig stabil ist. Die chemischen Umsetzungen (i'), (k') und (l') machen jedoch für das Addukt die Formel $\text{NO}^\oplus[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$



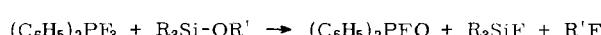
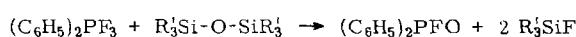
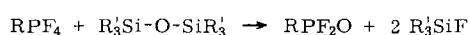
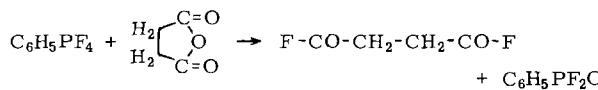
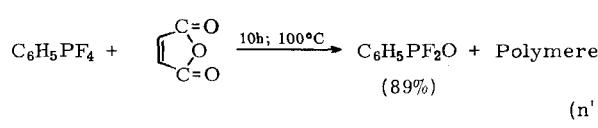
wahrscheinlich. Bemerkenswert ist die nach Gl. (m') glatt verlaufende Reaktion mit sekundären Aminen,



wobei wieder Dialkylammonium-phenylpentafluorophosphate erhalten werden [38]. Die Hydrolyse von $\text{NOF}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ führt zu Phenylphosphonsäure als einzigem Produkt; damit ist ein Angriff der NO-Gruppe auf den aromatischen Kern ausgeschlossen.

Im Gegensatz zu NOF reagiert NO_2F bereits bei -30°C mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ ausschließlich unter Nitrierung des aromatischen Rings; vermutlich in p-Stellung, da die Hydrolyse des Nitriergprodukts die bekannte p-Nitrophenylphosphonsäure gibt [38].

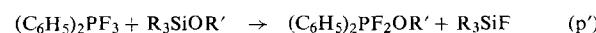
Unter weiteren Reaktionen, die mit dem Lewis-Säure-Charakter der Fluorphosphorane in Zusammenhang zu bringen sind, seien die glatt verlaufenden Spaltungen von Sauerstoffbrücken erwähnt. Derartige Reaktionen werden besonders leicht bei Tetrafluorphosphorane beobachtet, während $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ als einziges Trifluorphos-



phoran wesentlich reaktionsträger ist. Die Beispiele unter (n') sind typisch [11, 53].

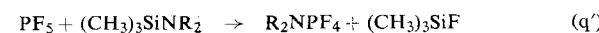
Bei diesen Reaktionen wird die Abnahme der Reaktivität vom RPF_4 zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ deutlich. Während RPF_4 meist sehr schnell und exotherm reagiert, erfordert die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ längeres Erhitzen. Offenkettige Carbonsäureanhydride reagieren wesentlich leichter als Malein- oder Bernsteinsäureanhydrid.

Die Reaktion von RPF_4 oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ mit Trialkylsilyläthern sollte ursprünglich der Darstellung der stereochemisch interessanten Verbindungsklasse $\text{RPF}_3\text{OR}'$ nach Gl. (o') und

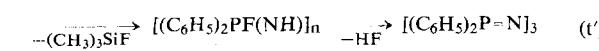
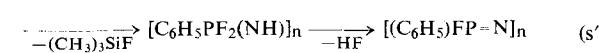
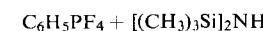


(p') dienen. An der Instabilität solcher Verbindungen zeigt sich die starke Tendenz des Phosphors, die Koordinationszahl 5 zu meiden und sich zu tetrakoordinierten Verbindungen wie RPOF_2 oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POF}$ zu stabilisieren. Die Bildung der stark polaren Phosphorylgruppe dürfte dies unterstützen.

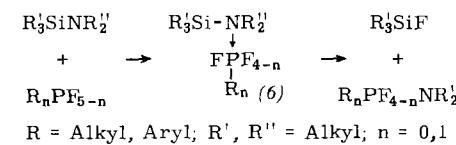
Alle Reaktionen von Fluorphosphoränen mit Si-O-Verbindungen verlaufen mit sehr hohen Ausbeuten im Sinn der Gleichungen (n'). Analog können auch die Reaktionen von Fluorphosphoränen mit Si-N-Verbindungen betrachtet werden, die von erheblichem präparativem Interesse sind und leichten Zugang zu zahlreichen P-F-N-Verbindungen eröffnen [36, 40, 42] (vgl. Abschn. B, IV, V, VII). PF_5 und RPF_4 reagieren mit Dialkylamino-trimethylsilanen nach Gl. (q') und (r').



Mit N-substituierten Hexamethyldisilazanen bilden die genannten Phosphorfluoride Derivate von Fluor-1,3-diaza-diphosphetidinen. Es seien auch die Reaktionen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ mit Hexamethyldisilazan angeführt, die zu polymeren Phenylimino-phosphon- bzw. -phosphinsäurefluoriden führen. Aus den Phosphinsäurefluoriden lässt sich unter Bildung von Phosphornitrit-Verbindungen HF abspalten (z. B. durch CsF) [54] [siehe Gl. (s') und (t')].



Vermutlich verlaufen die Reaktionen der Fluorphosphorane mit Si-N-Verbindungen unter elektrophilem Angriff des Phosphors auf den Silazan-Stickstoff (über das Addukt (6)). Anschließend greift Fluor nucleophil am Silicium an, unter gleichzeitiger Spaltung der Si-N-Bindung.



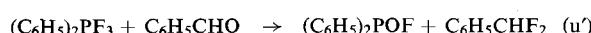
[53] R. Schmutzler, J. chem. Soc. (London) 1964, 4551.

[54] R. Schmutzler, Z. Naturforsch. 19b, 1101 (1964).

Das im Fall der N-substituierten Hexaalkyldisilazane wahrscheinlich als Intermediärprodukt auftretende $RNPf_{3-n}$ ($n = 0,1$) wird ausschließlich als Dimeres erhalten [42].

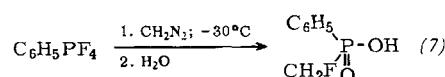
Der Reaktionsverlauf wird deutlich von der Lewis-Acidität des Phosphorfluorids bestimmt. Die Grenze wird bei dem bereits wenig reaktionsfähigen $(C_6H_5)_2PF_3$ erreicht; $(CH_3)_2PF_3$ reagiert auch unter schärfsten Bedingungen nicht mehr mit Silazanen. Auch Phosphortrifluorid setzt sich mit Heptamethyldisilazan nicht um [42], während eine Reaktion zwischen N-Äthyl-hexamethyldisilazan und PCl_3 beobachtet wurde [55].

Auf Grund der Erfahrungen mit SF_4 [56a,b] und $C_6H_5SF_3$ [57a, b] als Fluorierungsmittel, insbesondere für Carbonylgruppen, lag es nahe, auch Fluorphosphorane in derartigen Reaktionen einzusetzen. Da die meisten in Frage kommenden Fluorphosphorane flüssig sind, ist ihre Handhabung einfacher als die des gasförmigen SF_4 . Obwohl fast in jedem Fall eine Wechselwirkung zwischen Carbonylverbindung und Fluorphosphoran beobachtet wurde, fanden Fluorierungen nicht statt; vorherrschend war die Polymerenbildung. Das einzige eindeutige Beispiel für eine Carbonylfluorierung (u') wurde am System $(C_6H_5)_2PF_3/C_6H_5CHO$ gefunden [11].



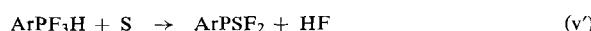
Die Umsetzung der durch Chlorieren von Dichlorphosphinen gewonnenen Tetrachlorphosphorane mit SO_2 ist eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung von Phosphonsäuredichloriden. Für die Tetrafluorophosphorane finden sich in der Literatur zwei widersprüchliche Angaben: CH_3PF_4 soll bei $100^\circ C$ mit SO_2 zu CH_3PF_2O reagieren [4, 5], während $C_6H_5PF_4$ unter gleichen Bedingungen mit SO_2 nicht reagieren soll [12].

In der Reaktion von $C_6H_5PF_4$ mit Diazomethan wird bei der anschließenden Hydrolyse Fluormethyl-phenylphosphinsäure gebildet [45].



Beim Überleiten von Alkyl-tetra- und -trifluorophosphoran-Dämpfen über elementaren Schwefel sowie über die Sulfide zahlreicher Elemente (K_2S , ZnS , Al_2S_3 , As_2S_3 , PbS , SnS_2 , Sb_2S_3 , P_2S_3 , CS_2) entstehen die Fluoride von Thio-phosphon- $RPSF_2$ bzw. -phosphinsäuren R_2PFS [8].

Aryl-trifluorophosphorhydride reagieren mit Schwefel in über 90-proz. Ausbeute nach Gl. (v') [32].



Schließlich seien die Reaktionen (w') und (x') von $C_6H_5PF_4$ mit Propionsäure und deren Lithiumsalz erwähnt [45].



[55] E. W. Abel u. G. Willey, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 308.
[56a] U.S.-Pat. 2859245 (4. Nov. 1958), DuPont, Erf.: W. C. Smith.

[56b] W. C. Smith, W. R. Hasek u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 (1960).

[57a] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 (1960).

[57b] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 84, 3058 (1962).

Elektronendonatoreigenschaften von Fluorphosphoraten

Fluorphosphorane bilden farblose, kristalline 1:1-Addukte mit Elektronenacceptoren wie BF_3 oder SbF_5 , z. B. $(CH_3)_2PF_3 \cdot SbF_5$, $C_2H_5PF_4 \cdot SbF_5$ und $(CH_3)_2PF_3 \cdot BF_3$. Im allgemeinen liefern Dialkyl-trifluorophosphorane stärkere Komplexe als Tetrafluorophosphorane. Komplexe mit PF_5 als Acceptor wurden tensimetrisch nachgewiesen. Der Dissoziationsdruck von $CH_3PF_4 \cdot PF_5$ z. B. wird zwischen -78 und $-20^\circ C$ durch die Gleichung $\log p_{mm} = 9,89 - 1882/T$ beschrieben [51].

Die Donatoreigenschaften der Fluorphosphorane können entweder auf eine Ionisation (neben den Fluorphosphonium-Kationen, RPF_3^+ oder $R_2PF_2^+$, liegen dann Acceptor-Anionen wie BF_4^- oder SbF_6^- vor [51]), oder



auf die Anwesenheit einsamer Elektronenpaare an Substituenten des Phosphors zurückzuführen sein. Für unsubstituiertes PF_5 wurden Elektronendonatoreigenschaften nicht beobachtet.

D. Stereochemie der Fluorphosphorane

I. Allgemeines

Während in den mit den Fluorphosphoraten verwandten Molekülen PCl_5 und $SbCl_5$ zwei verschiedene Bindungslängen, entsprechend den äquatorialen und axialen Positionen der Substituenten, beobachtet wurden, ist für PF_5 nur ein P-F-Bindungsabstand gemessen worden. Ebenso wurde im ^{19}F -Kernresonanzspektrum von PF_5 nur eine einzige, durch Kopplung mit ^{31}P in ein Dublett aufgespaltene Resonanzlinie beobachtet [58] ($J_{P,F} = 916$ Hz [60]). Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum des PF_5 ist über einen weiten Bereich temperaturunabhängig [59]; für einen intermolekularen Fluoraustausch finden sich keine Anzeichen.

Diese Befunde können durch ein trigonal-bipyramidales oder quadratisch-pyramidales Modell – wie es gewöhnlich für pentakoordinierte Moleküle angenommen wird – nicht ohne weiteres gedeutet werden. Interessant ist, daß auch die ^{19}F - und ^{31}P -KMR-Spektren der Monosubstitutionsprodukte des PF_5 gleichwertige Fluoratome anzeigen [60–62] [*].

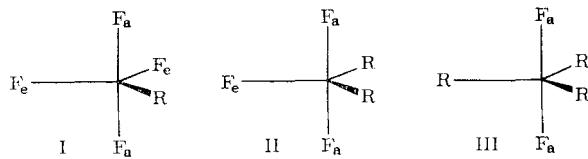
In pentakoordinierten Molekülen liegen fünf sp^3d -Hybrid-Orbitale vor. Bei Kombination mit dem d_{z^2} -Orbital resultiert eine trigonal-bipyramidal Konfiguration. Hin-

[58] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

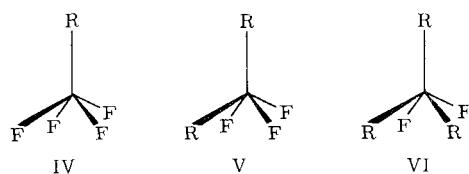
[59] R. J. Gillespie, persönliche Mitteilung.

[*] Anmerkung bei der Korrektur (25. April 1965): Während bei früheren Elektronenbeugungsstudien im PF_5 nur ein P-F-Bindungsabstand gemessen wurde [H. Braune u. P. Pinnow, Z. physik. Chem. B 35, 239 (1937); L. O. Brockway u. J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. 60, 1836 (1938)], wurden nach einer neuen Elektronenbeugungsuntersuchung [O. L. Hersh, Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan] nun im PF_5 zwei verschiedene P-F-Bindungslängen beobachtet: P-F (äq.) = $1,499 \pm 0,004$ Å; P-F (ax.) = $1,549 \pm 0,005$ Å.

gegen sind die Hybrid-Orbitale nach den Ecken einer quadratischen Pyramide gerichtet, wenn das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital benutzt wird. Unter der Annahme, daß nennenswerte sterische Wechselwirkungen nur zwischen Gruppen auftreten, die sich unter rechtem Winkel zueinander befinden, und daß die Ligandenabstoßung im Sinne $F-F < F-R < R-R$ zunimmt, können die Modelle I bis III als stabilste Konfigurationen der trigonalen Bipyramide diskutiert werden.



Ähnliche Überlegungen für die quadratische Pyramide führen zu den Modellen IV bis VI [60].



II. Experimentelle Beobachtungen

1. Verbindungen des Typs R_3PF_2

In allen Verbindungen R_3PF_2 werden KMR-spektroskopisch gleichwertige Fluoratome und R-Gruppen beobachtet. Eine Äquivalenz der Fluoratome infolge eines intermolekularen Austausches ist auszuschließen, da die F-H-Kopplung beobachtet wird. Ein intramolekularer Austausch ist sowohl wegen der Größe der Substituenten, als auch auf Grund des noch zu erörternden inneren Zusammenhangs der chemischen Verschiebung der ^{19}F -Kernresonanzsignale bei den verschiedenen Verbindungstypen wenig wahrscheinlich. Die bemerkenswerte Variabilität der P-F-Kopplungskonstanten in R_3PF_2 scheint auf Unterschiede in der Elektronegativität der Substituenten zurückzuführen zu sein, wie sie sich auch in den P-F-Frequenzen im IR-Spektrum widerspiegeln [60]:

R_3PF_2 : $\nu_{P-F} \approx 620 \text{ cm}^{-1}$

R_2ArPF_2 : $\nu_{P-F} = 640 \text{ cm}^{-1}$

$(CF_3)_3PF_2$: $\nu_{P-F} = 855 \text{ cm}^{-1}$.

Ähnliche Verschiebungen der P-F-Frequenzen werden auch in den IR-Spektren von R_2PF_3 und RPF_4 beobachtet [60].

2. Verbindungen des Typs R_2PF_3

Die ^{19}F -KMR-Spektren dieser Verbindungsklasse zeigen die Anwesenheit zweier Arten von Fluoratomen; die

[60] E. L. Muetterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).

[61] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

[62] J. F. Nixon u. R. Schmutzler, Spectrochim. Acta 20, 1835 (1964).

[63] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

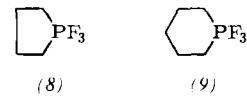
restlichen Substituenten befinden sich in gleichwertigen Positionen [38–40, 60, 61].

Das Spektrum der einfachsten Verbindung, $(CH_3)_2PF_3$, besteht beispielsweise aus zwei Triplets (P-F-Kopplung) der Intensität 1 bei hoher Feldstärke (äquatoriales Fluoratom) und einem Multiplett der Intensität 2 bei niedrigerer Feldstärke (axiale Fluoratome). Das Multiplett besteht aus zwei Doublets ($J_{F_aF_e}$), deren Komponenten infolge Kopplung zwischen den axialen Fluoratomen und den H-Atomen der Alkylgruppen weiter aufgespalten sind, und zwar beim $(CH_3)_2PF_3$ zu Septetts.

Die Daten stehen im Einklang mit Modell II. Eine quadratisch-pyramidalen Anordnung kann zwar zunächst nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch auf Grund der weiter unten zu diskutierenden Daten der chemischen Verschiebung der ^{19}F -Kernresonanzsignale unwahrscheinlich.

Die Spektren der anderen Trifluorophosphorane unterscheiden sich von dem des $(CH_3)_2PF_3$ nur in den Details der Multiplets bei niedriger Feldstärke. Im übrigen ergibt der Vergleich der KMR-Spektren verschiedener Verbindungen R_2PF_3 , daß die Werte der axialen P-F-Kopplungskonstanten stets um ca. 100–200 Hz kleiner sind als die der äquatorialen. Diese Tatsache sowie die P-F-Frequenzen im IR-Spektrum legen den Schluß nahe, daß axiale P-F-Bindungslängen größer sind als äquatoriale. Ebenso scheinen axiale P-F-Bindungslängen in R_3PF_2 größer zu sein als in R_2PF_3 . Die Voraussagen der Paulingschen Valence-bond-Theorie stehen in direktem Gegensatz zum Experiment, nach dem axiale Bindungen in der trigonalen Bipyramide schwächer sind als äquatoriale. Die verfügbaren experimentellen Daten für andere trigonal-bipyramidalen Moleküle, z. B. PCl_5 , legen auch für diese vergleichsweise stärkere äquatoriale Bindungen nahe. Diese Verhältnisse werden durch eine MO-Rechnung unter Verwendung von Slater-Orbitalen korrekt wiedergegeben [64, 65].

Von Interesse bei den Trifluorophosphoraten ist die Stereochemie der cyclischen Verbindung (8). Bei Raumtemperatur besteht das ^{19}F -Spektrum aus einem Doublet



(P-F-Kopplung), welches gleichwertige Fluoratome anzeigt. Die beiden Linien sind infolge Kopplung zwischen ^{19}F und den vier α -Protonen in je ein Quintett aufgespalten. In Toluollösung verbreitern sich beim Abkühlen die Resonanzsignale zunächst, und unterhalb -70°C erscheint das für R_2PF_3 typische Spektrum. Die Spannung im PC_4 -Ring setzt offensichtlich die Aktivierungsenergie für den F-Austausch herab. Im Einklang damit wird ein F-Austausch im weniger gespannten Ring-System (9) selbst bei 100°C nicht beobachtet [60].

In den Perfluoralkyl-trifluorophosphoraten $(CF_3)_2PF_3$ [60] und $(C_2F_5)_2PF_3$ [61] erweisen sich bei Raumtemperatur jeweils die am P und auch die am C stehenden Fluoratome als identisch. Möglicherweise befinden sich in diesen Verbindungen alle Fluoratome in äquatorialer Position. Auch in Cl_2PF_3 und Br_2PF_3 wird ^{19}F -KMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur die Äquivalenz der Fluoratome beobachtet. Die Äquivalenz ist hier jedoch

[64] F. A. Cotton, J. chem. Physics 35, 228 (1961).

[65] R. J. Gillespie, J. chem. Soc. (London) 1963, 4672.

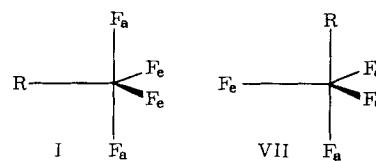
[66] R. S. Berry, J. chem. Physics 32, 933 (1960).

[67] K. Moedritzer, L. Maier u. L. C. D. Groeneweghe, J. chem. Engng. Data 7, 307 (1962).

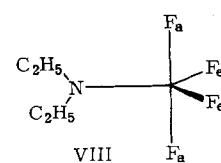
auf einen temperaturabhängigen Austauschprozeß zurückzuführen [60]. Durch IR- und raman-spektroskopische Untersuchungen ist für Cl_2PF_3 (sowie H_2PF_3 [69]) eindeutig C_{2v} -Symmetrie nachgewiesen worden [68, 69]. Zwei Fluoratome befinden sich in axialer, eines in äquatorialer Position.

3. Verbindungen des Typs RPF_4

Die ^{19}F -KMR-Spektren aller bisher untersuchten Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur gleichwertige Fluoratome an [29, 60, 61]; damit ist eine quadratisch-pyramidalen Struktur, in der sich die vier Fluoratome in äquatorialer Position befinden, nahegelegt. Die Gleichwertigkeit der Fluoratome in RPF_4 -KMR-Spektren ist mit keinem der möglichen trigonal-bipyramidalen Modelle I und VII zu erklären, außer wenn intramolekularer Austausch von Fluoratomen zwischen verschiedenen Positionen stattfindet. Ein derartiger intramolekularer Pseudorotationsprozeß, bei dem die Position eines der fünf Liganden unverändert bleibt, wurde auch für die



Stammverbindung, PF_5 , vorgeschlagen [66]. Dieser Austausch ist über einen weiten Bereich temperaturunabhängig. Es ist deshalb wichtig, daß sich am kürzlich synthetisierten Tetrafluorophosphoran ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ [40] KMR-spektroskopisch die Nichtäquivalenz der Fluoratome nachweisen lässt [61]. Beim Abkünnen werden zwei Dubletts beobachtet, deren Komponenten jeweils Triplet-Feinstruktur aufweisen. Dieser Befund ist mit dem trigonal-bipyramidalen Modell VIII in Einklang, in dem ein intramolekularer Austausch stattfindet. Die Aktivierungsenergie für den Fluoraustausch beträgt $12,8 \pm 2$ kcal/Mol [61].



4. Chemische Verschiebung des ^{19}F -Signals an Fluorophosphoranen

Wichtige Rückschlüsse auf die Stereochemie der Fluorophosphorane liefern die chemischen Verschiebungen der ^{19}F -KMR-Signale [29, 38–40, 60, 61, 63].

Mit Ausnahme von CF_3PF_4 , CCl_3PF_4 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ ($\delta_{\text{F}} \approx -10$ ppm) liegen alle Werte für RPF_4 im engen Bereich von -23 bis -31 ppm. Die chemischen Verschiebungen für äquatoriale Fluoratome in Trifluorophosphoranen werden von $\delta_{\text{F}} \approx -10$ bis $+16$ ppm gefunden; extreme Verschiebungen werden nur für einige Perfluoralkylderivate beobachtet. Für axiale Fluor-

atome werden stark negative Werte, in der Regel zwischen $\delta_{\text{F}} = -35$ bis -75 ppm gefunden, und nur die Perfluoralkylderivate sowie einige Dialkylamino-trifluorophosphorane zeigen weniger negative Werte. In R_3PF_2 liegt die chemische Verschiebung δ_{F} meist im Bereich -39 bis -73 ppm, d. h. im gleichen Bereich wie die Werte für axiale Fluoratome in R_2PF_3 .

Aufschlußreich ist der Vergleich der δ_{F} -Werte axialer Fluoratome in R_2PF_3 und R_3PF_2 , wenn $\text{R} = \text{R}'$ (vgl. Tabelle 9). Es besteht vielfach sehr gute Übereinstimmung; die stärkste Abweichung wurde zu 12 ppm bei den Butyl-Verbindungen gefunden [60].

Tabelle 9. Chemische Verschiebung des ^{19}F -Signals für Fluorophosphorane [a].

Verbindung	δ_{CF_3} [ppm]	δ_{F} (mono) [ppm]	δ_{Fe} [ppm]	δ_{Fa} [ppm]	Lit.
CF_3PF_4	-3,4	-10	-	-	[60]
$(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$	-3,8	-	-7,5	-	[60]
$(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$	-12	-	-	-16,8	[60]
CH_3PF_4	-	-31	-	-	[60]
$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	-	-	+ 9,8	-74	[60]
$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$	-	-	-	-73	[60]
(8) (25 °C)	-	-34,9 [b]	-	-	[63]
(9)	-	-	+ 6	-58	[60]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_4$	-	-25	-	-	[60]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	-	-	+ 16	-52	[60]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	-	-	-	-44	[60]
$\text{C}_2\text{F}_5\text{PF}_4$	-	-15,8	-	-	[61]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_3$	-	-	-21	-	[61]
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{PF}_4$	-	-20,9	-	-	[29]
$(n\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{PF}_3$	-	-	-26,5	-	[29]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{PF}_4$	-	-27	-	-	[60]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_3$	-	-	+ 13	-56	[60]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$	-	-	-	-44	[60]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	-	-23	-	-	[60]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	-	-	+ 1,2	-44	[60]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	-	-	-	-39	[60]
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{PF}_3$	-	-	+ 5,4	-60	[60]
CICH_2PF_4	-	-24	-	-	[60]
CCl_3PF_4	-	-10,4 [b]	-	-	[29]
$i\text{-C}_8\text{H}_15\text{PF}_4$	-	-31	-	-	[60]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHPF}_4$	-	-32	-	-	[60]
$m\text{-u. p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	-	-23;	-	-	[63]
		-23,9 [b,c]	-	-	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$	-	-10 (25 °C)	-5,2	-17,3	[61]
			(-85 °C)	(-85 °C)	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$	-	-	-9	-17,0	[44, 61]
$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	-	-8,5 [b]	-49,0	[39]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-	-	-8,0	-37,0	[38, 61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{NHCH}_3$	-	-	-5,8 [b]	-37,8	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	-	-9,0	-36,0	[38, 61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-	-	-11,0	-35,0	[38, 61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{-Piperidino}$	-	-	-9,5 [b]	-33,9	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{-N-Pyrrolyl}$	-	-	-8,5 [b]	-38,3	[40]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$	-	-	+ 9,7	-46,0	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{Cl}$	-	-	-23,0	-89,0	[61]
$\text{CCl}_3\text{PCl}_2\text{F}_2$	-	-	-	-79,9 [b]	[18, 29]
$\text{CCl}_3\text{PBr}_2\text{F}_2$	-	-	-	-110,3 [b]	[18, 29]
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{PCl}_2\text{F}_2$	-	-	-	-115,7 [b]	[18, 29]

[a] Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf CF_3COOH als äußeren Standard [60, 61].

[b] In einigen Fällen wurden die mit CCl_3F als innerem Standard beobachteten δ_{F} -Werte auf CF_3COOH als Standard umgerechnet: $\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3\text{COOH}) = \delta_{\text{F}}(\text{CCl}_3\text{F}) - 77,5$ [ppm].

[c] Hier liegen Isomere vor.

Die Unterschiede in den δ_{F} -Werten für äquatoriale und axiale Fluoratome in R_2PF_3 und R_3PF_2 sind in der Regel erheblich (Tabelle 10). In einigen Fällen wurden daher aus diesen Daten Näherungswerte für δ_{F} der entsprechenden Tetrafluorophosphorane berechnet, in denen schneller Positions austausch der Fluoratome stattfindet. Für die Alkyl- und Aryl-Derivate wurde unter Annahme äquatorialer Substitution ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden [60].

[68] J. Goubeau, persönliche Mitteilung.

[69] J. E. Griffiths, R. P. Carter u. R. R. Holmes, J. chem. Physics 41, 863 (1964).

Tabelle 10. ^{19}F -KMR-Daten für Trifluorophosphorane.

Verbindung	$\text{J}_{\text{P}-\text{F}_\text{a}}$ [Hz]	$\text{J}_{\text{P}-\text{F}_\text{e}}$ [Hz]	$\delta_{\text{F}_\text{e}} - \delta_{\text{F}_\text{a}}$ [ppm]	$\text{J}_{\text{F}_\text{a}\text{F}_\text{e}}$ [Hz]	$\text{J}_{\text{HF}_\text{e}}$ [Hz]	$\text{J}_{\text{HF}_\text{a}}$ [Hz]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_3$	772	960	83,8	26	≈ 2	—	[60]
$(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$		1260	—	—	175 (P—CF)	16 (CF—PF)	[60]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	815	980	68,0	29	—	12	[60]
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_3$	810	985	69,0	28	≈ 2	14	[60]
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PF}_3$	785	935	65,4	33	—	14	[60]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	838	970	45,2	37	—	—	[60]
$(8) (-100^\circ\text{C})$	865	990	—	50	—	—	[60]
$(8) (25^\circ\text{C})$		915	—	—	—	—	[60]
(9)	800	1005	64	42	—	—	[60]
$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	808	965	41,4	54	—	—	[39]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	825	985	29,0	51	—	11	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	820	955	27,0	55	—	—	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{NHCH}_3$	770	953	32,1	—	—	—	[63]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	815	955	24,0	55	—	—	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{-Piperidino}$	820	964	24,4	56	—	—	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{-N-Pyrrolyl}$	860	979	29,8	58	—	—	[40]
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$	752	871	—	42	1,3	2,7	[34]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$	751	875	8,0	46	—	—	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$	831	969	55,7	31,5	31,5	124	[61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{Cl}$	956	1035	80	66	—	—	[61]

5. ^{31}P -KMR-Spektren von Fluorophosphoranen

Difluorophosphorane zeigen im ^{31}P -KMR-Spektrum ein 1:2:1-Triplett. Die Spektren der Trifluorophosphorane bestehen aus einem Dublett ($\text{J}_{\text{P}-\text{F}_\text{e}}$), dessen Komponenten in je ein Triplet aufgespalten sind ($\text{J}_{\text{P}-\text{F}_\text{a}}$) (vgl. Modell II). In RPF_4 wird ein Quintett beobachtet – entsprechend der auch in den ^{19}F -Spektren gefundenen Äquivalenz der vier Fluoratome durch schnellen Platztausch. Aus der gleichen Ursache zeigt das ^{31}P -KMR-Spektrum von (8) bei Raumtemperatur ein Quartett.

Die δ_{P} -Werte der chemischen Verschiebung der Phosphorsignale für Fluorophosphorane sind fast ausnahmslos positiv (bis zu +71,6 ppm). Dies ist für Phosphor in der hohen Koordinationszahl 5 charakteristisch. Der sehr niedrige δ_{P} -Wert für das Phospholan (8) ist sicherlich dadurch zu deuten, daß sich das Phosphoratom in einem gespannten Ring befindet. Die Perfluoralkylverbindungen $(\text{R}_\text{F})_n\text{PF}_{5-n}$ sind durch besonders stark positive δ_{P} -Werte ausgezeichnet. Die P—F-Kopplungskonstanten für pentakoordinierte P—F-Verbindungen sind in der Regel kleiner als 1000 Hz.

6. Folgerungen

In Zusammenfassung der Ergebnisse der ^{19}F - und ^{31}P -KMR-Spektroskopie darf man schließen, daß in R_3PF_2 und R_2PF_3 Alkyl- und Arylgruppen in der Regel äquatoriale Positionen einer trigonalen Bipyramide besetzen. In RPF_4 befindet sich R entweder in der axialen Position einer quadratischen Pyramide, oder wahrscheinlicher, in der äquatorialen Position einer trigonalen Bipyramide, in der schneller Positions austausch stattfindet. Derartige Austauschprozesse sind auch für andere pentakoordinierte Moleküle bekannt, z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, AsF_5 und SOF_4 [60].

7. Stereochemie der Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine

Die bis jetzt verfügbaren KMR-Daten erlauben noch keine eindeutigen Aussagen über die Stereochemie der Fluor-1,3-diaza-diphosphetidine. Besonders unklar ist

Tabelle 11. ^{31}P -KMR-Daten für Fluorophosphorane.

Verbindung	δ_{P} [ppm] [a]	$\text{J}_{\text{P}-\text{F}}$ [Hz]	Lit.
CH_3PF_4	+29,9	965	[53, 62]
ClCH_2PF_4	+43,7	1008	[53, 62]
CCl_3PF_4	+66,9	1120	[62]
CF_3PF_4 [b]	+66,4	1103	[62]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_4$	+30,2	995	[53, 62]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	+51,7	973	[53, 62]
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	+49,7	950	[62]
$\text{m-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	+52,9	965	[63]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$	+70,2	875	[40]
$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	— 8,0	975 (äq.) 787 (ax.)	[53, 62]
$(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ [c]	+50,9	1260	[62]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	— 6,3	975 (äq.) 827 (ax.)	[53, 62]
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{PF}_3$	+13,4	955 (äq.) 813 (ax.)	[53, 62]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	+34,8	966 (äq.) 837 (ax.)	[53, 62]
$(8) (25^\circ\text{C})$	— 29,8	915	[53, 62]
$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+37,2	964 (äq.) 803 (ax.)	[63]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+35,5	976 (äq.) 825 (ax.)	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+53,6	963 (äq.) 821 (ax.)	[38, 40]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+52,5	962 (äq.) 823 (ax.)	[38, 40]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{-N-Pyrrolyl}$	+60,0	978 (äq.) 860 (ax.)	[40]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$	+63,7	890 (äq.) 758 (ax.)	[38]
$[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$	+71,6	—	[42]
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$	+15,4	553	[53, 62]
$(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ [d]	+59,8	988	[62]
$\text{CCl}_3\text{PCl}_2\text{F}_2$	+ 7,4	1106	[62]
$\text{CCl}_3\text{PBBr}_2\text{F}_2$	+27,0	1109	[62]
$\text{n-C}_3\text{F}_7\text{PCl}_2\text{F}_2$ [e]	+14,2	1095	[62]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_2$	+45,6	911	[42]
$(\text{ClCH}_2\text{PF}_2\text{NCH}_3)_2$	+56,3	910	[42]
PF_5	+35,1	1010	[67]

[a] Die δ_{P} -Werte sind bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 als äußeren Standard.

[b] $\text{JP}-\text{CF}_3 = 172$ Hz.

[d] $\text{JP}-\text{CF}_3 = 167$ Hz.

[c] $\text{JP}-\text{CF}_3 = 174$ Hz.

[e] $\text{JP}-\text{CF}_\alpha = 129$ Hz.

die Situation bei der „Stammverbindung“ $[F_3PNCH_3]_2$, für die ein spiegelsymmetrisches ^{19}F -Spektrum aus jeweils vier Signalgruppen gefunden wurde. Die stärksten Signale sind 880 Hz voneinander getrennt [63]. Für das verwandte $[F_3PNC_6H_5]_2$ hingegen sollen nach dem ^{19}F -Spektrum zwei Typen von Fluoratomen in der Häufigkeit 2:1 vorliegen. Eine P–N-Bindung soll axial und die andere äquatorial sein; der P–N–P-Bindungswinkel würde demnach 90° betragen [44].

Ein wichtiges Argument für die P–N–P–N–Ringstruktur kann (außer durch Molekulargewichtsbestimmung) aus den 1H -KMR-Spektren der Verbindungen $[R_nPF_{3-n}NCH_3]_2$ abgeleitet werden. In jedem Fall wird ein 1:2:1-Triplett beobachtet, das durch Kopplung der N–CH₃-Protonen mit den beiden benachbarten ^{31}P -Kernen verursacht wird. Zwischen 1H und ^{19}F findet keine nennenswerte Wechselwirkung statt. Auf Grund des IR-Spektrums lässt sich eine Delokalisierung der nichtbindenden Elektronen an den N–CH₃-Gruppen

in den viergliedrigen Ring ausschließen. Für $\text{N}=\text{CH}_3$ -Gruppen sind C–H-Valenzschwingungen im Bereich 2760–2820 cm⁻¹ charakteristisch (siehe Tab. 12), die bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares verschwinden. Sie sind jedoch bei allen hier untersuchten Verbindungen zu beobachten. Schließlich sei bemerkt, daß $[F_3PNCH_3]_2$ kein Dipolmoment hat [42].

Tabelle 12. ^{19}F - und 1H -KMR- sowie IR-Daten für Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine [42, 63].

Verbindung	^{19}F -KMR		1H -KMR		IR $\nu_{\text{N}-\text{CH}_3}$, [cm ⁻¹]
	δ_{F} [ppm] [a]	δ_{F} [Hz]	δ_{H} [ppm] [b]	δ_{H} [Hz]	
$[F_3PNCH_3]_2$			14,5	-2,48	2840
$[C_6H_5PF_2NCH_3]_2$	885	-14,5	12,5	-2,46	2816
$[ClCH_2PF_2NCH_3]_2$	921	-14,6	12,7	-2,32	2810
$[C_2H_5PF_2NCH_3]_2$	903	-12,1	12,5	-2,47	2819

[a] Trifluoressigsäure als äußerer Standard.

[b] Tetramethylsilan als äußerer Standard.

Eingegangen am 5. November 1964 [A 442]

Ein Schlüssel zum Ordnen der Elektronenanregungsspektren organischer Verbindungen

VON PROF. DR. M. PESTEMER, PRIV.-DOZ. DR. G. BERGMANN, PROF. DR. H.-H. PERKAMPUS UND DR. B. SCHRADER

FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN; INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, TECHNISCHE HOCHSCHULE CLAUSTHAL; INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE, ABTEILUNG FÜR MOLEKÜLSPEKTROSKOPIE, DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG UND INSTITUT FÜR SPEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE SPEKTROSKOPIE, DORTMUND

Mit einem einfachen Schlüssel, einem zehnstelligen Dezimalsystem, gelingt es, die UV-Spektren aller organischen Verbindungen nach Gesichtspunkten der Konstitution zu ordnen. Die Dezimalstelle soll dabei möglichst ein Maß für die Größe des spektroskopischen Einflusses der einzelnen Strukturmerkmale sein. – Der hier erläuterte Schlüssel wird beispielsweise demnächst in der deutschen und englischen Ausgabe des DMS-UV-Spektrenatlas angewendet.

Die große und weiter zunehmende Zahl publizierter UV-Absorptionsspektren chemischer Substanzen lässt das Problem systematischer Spektren-Sammlungen immer dringender werden. Das Interesse des Chemikers konzentriert sich dabei auf die Zusammenhänge zwischen der Konstitution einer chemischen Verbindung und ihrem UV-Absorptionsspektrum.

Da die UV-Spektren entscheidend von dem System der Doppelbindungs-(π)- und einsamen (n-)Elektronen im Molekül bestimmt werden, lässt sich etwa mit einer Registrierung nach der Summenformel wenig anfangen. Beispielsweise können ganze homologe Reihen identische Spektren aufweisen. Man muß vielmehr einen Schlüssel suchen, der als Ordnungsprinzip die chemischen Strukturelemente mit π - und n-Elektronen sowie die gegenseitige Anordnung dieser Strukturelemente verwendet. Eine einfache Systematik soll ein rasches Aus- und Einsortieren der Spektren und das Aufrechterhalten einer logischen Ordnung bei beliebiger Erweiterung des Materials ermöglichen.

Wir hoffen, diese Forderungen mit einem „eindimensionalen“ System erfüllt zu haben, das sowohl zur Ordnung einer Spektrensammlung, wie zur Anlage einer Sichtlochkartei oder Randlochkartei dienen kann [*].

Erläuterung des Schlüssels

Jede chemische Verbindung wird durch eine Kennzahl mit zehn Dezimalstellen beschrieben. Diese zehn Dezimalstellen charakterisieren – von links nach rechts gelesen – zehn übergeordnete chromophore und strukturelle Merkmalgruppen, angeordnet nach fallendem „spektroskopischem Gewicht“.

[*] Ähnliche Gesichtspunkte führten offensichtlich die Autoren des Varian-NMR-Spektren-Katalogs (N. S. Bhacca, L. F. Johnson u. J. N. Shoolery: NMR Spectra Catalog, Varian Assoc., Palo Alto/Calif. 1962) zu einem Index für funktionelle Gruppen, bei dem ein Codewort aus Ziffern sowie Groß- und Kleinbuchstaben die Protonen-Umgebung charakterisiert.