

# 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.  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  (covalente Form),  $\text{PF}_5$  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  $\text{P(V)}$ -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 „Fluorphosphoranen“ werden behandelt:

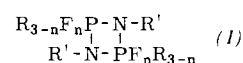
1. Fluorphosphorane mit Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten,  $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ).
2. Aryl-trifluorophosphorhydride,  $\text{ArPF}_3\text{H}$ . Dieser Typ gehört, streng genommen, nicht zu den Fluorphosphoranen, die als Derivate von  $\text{PF}_5$  Phosphor in der Oxydationsstufe +5 enthalten. Wegen der stereochemischen Beziehungen zu den „echten“ Fluorphosphoranen sollen jedoch auch Aryl-trifluorophosphorhydride hier besprochen werden.
3. Aryl-trifluorchlorphosphorane,  $\text{ArPF}_3\text{Cl}$ .

[\*] 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) ( $n = 2, 3$ ;  $\text{R}, \text{R}' = \text{Kohlenwasserstoffrest}$ ).

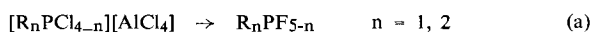


Während man das einfachste Fluorphosphoran,  $\text{PF}_5$ , seit 1876, also länger als das Element Fluor selbst kennt, wurde ein substituiertes Fluorphosphoran erstmals 1955 erwähnt [4, 5]. Isoliert und genauer charakterisiert wurden Fluorphosphorane erst 1958 und 1959, als A. B. Burg [6] und W. C. 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 Fluorphosphoranen

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

Komplexe von  $\text{PCl}_3$  oder Alkyl-dichlorphosphinen mit Alkylhalogeniden und  $\text{AlCl}_3$  lassen sich gemäß Gl. (a) mit HF [4, 5, 8],  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$  [8, 9] oder KF [8] fluorieren.



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

[4] Brit. Pat. 734 187 (27. Juli 1955), Ministry of Supply, London, Erf.: H. Coates u. P. R. Carter.

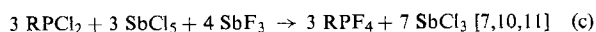
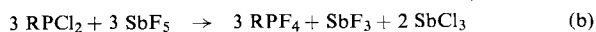
[5] US.-Pat. 2 853 515 (23. Sept. 1958), Ministry of Supply, London, Erf.: H. Coates u. P. R. Carter.

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

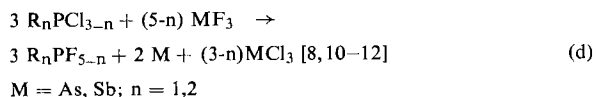
[7] US.-Pat. 2 904 588 (15. Sept. 1959), DuPont, Erf.: W. C. Smith.

[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.



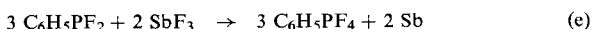
3. Besonders einfach ist die Umsetzung [siehe Gl. (d)] von Chlorphosphinen mit Trifluoriden der V. Gruppe, insbesondere  $\text{AsF}_3$  und  $\text{SbF}_3$ . In einer gekoppelten Halogenaustausch- und Redoxreaktion werden neben Fluorophosphoranen elementares As oder Sb und das entsprechende Trichlorid,  $\text{AsCl}_3$  oder  $\text{SbCl}_3$ , 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.  $\text{AsF}_3$  ist besonders geeignet zur Darstellung höher siedender Fluorophosphorane (höchstsiedendes Nebenprodukt ist  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{Kp} = 131^\circ\text{C}$ ), während für niedriger siedende Verbindungen ( $\text{Kp} < 200^\circ\text{C}$ )  $\text{SbF}_3$  vorzuziehen ist ( $\text{SbCl}_3$ :  $\text{Kp} = 225^\circ\text{C}$ ).

Die Redoxreaktion findet nicht statt, wenn sich elektronegative Substituenten am dreiwertigen Phosphor befinden. Perfluoralkyl-halogenphosphine [6, 13-17] oder  $\text{CCl}_3\text{PCl}_2$  [18] reagieren mit  $\text{SbF}_3$  ausschließlich zu Fluorophosphinen. Der Substituenteneinfluß wird besonders deutlich beim Vergleich von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  mit  $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ :  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  reagiert mit  $\text{SbF}_3$  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  $\text{SbF}_5$  läßt sich auch  $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$  in  $\text{ClCH}_2\text{PF}_4$  überführen [10, 11].

Vermutlich verläuft die Umsetzung von Chlorphosphinen mit  $\text{SbF}_3$  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  $\text{SbF}_3$  zu elementarem Sb reduziert [32].

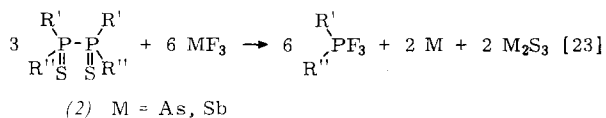


Dialkylamino-dichlorphosphine  $\text{R}_2\text{NPCl}_2$  [21] sowie Chlorphosphite  $(\text{RO})_n\text{PCl}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) [22] reagieren mit  $\text{SbF}_3$  nur unter Halogenaustausch; Redoxreaktionen wurden nicht beobachtet. Dihalogenarsine werden durch  $\text{SbF}_3$  ebenfalls nur in Difluorarsine übergeführt [11].

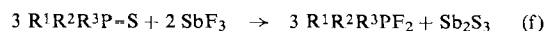
Die Methoden 1., 2. und 3. sind außerordentlich nützlich, sofern die entsprechenden Halogenphosphine leicht zugänglich sind. Dies ist gewöhnlich für Monochlor-

phosphine,  $\text{R}_2\text{PCl}$ , nicht der Fall. Dialkyl-trifluorophosphorane können jedoch nach einem weiteren Verfahren 4. leicht erhalten werden.

4. Die aus Grignard-Reagentien und  $\text{PSCl}_3$  leicht herstellbaren Tetraalkyl-diphosphindisulfide (2) setzen sich

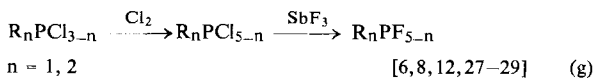


mit Trifluoriden der V. Gruppe,  $\text{AsF}_3$  und besonders  $\text{SbF}_3$ , leicht um. Tertiäre Phosphinsulfide reagieren mit  $\text{SbF}_3$  ähnlich zu Difluorophosphoranen und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [Gl. (f)].

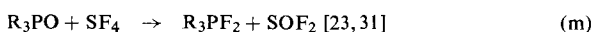
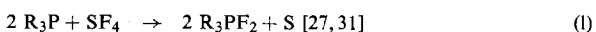
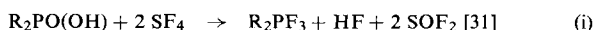
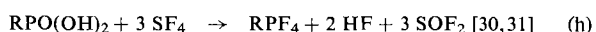


Nicht alle Typen von  $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen reagieren mit  $\text{SbF}_3$  in gleicher Weise. So wird keine Reaktion zwischen Thiophosphaten,  $(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$  [23] oder Tris-(dialkylamino)-phosphinsulfiden;  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}=\text{S}$  [24] und  $\text{SbF}_3$  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 Thiophosphonsäuredihalogenuid  $\text{ClCH}_2\text{PSCl}_2$  wird durch  $\text{SbF}_3$  leicht und in hoher Ausbeute zu  $\text{ClCH}_2\text{PSF}_2$  fluoriert, ohne daß  $\text{ClCH}_2\text{PF}_4$  gebildet wird [25]. Bei der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$  mit  $\text{SbF}_3$  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 Chlorphosphorane gemäß Reaktion (g) mit  $\text{SbF}_3$  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  $\text{SF}_4$  kann auch so geleitet werden, daß vorzugsweise Phosphonsäuredifluoride  $\text{RPOF}_2$  entstehen. Alle Reaktionen werden mit einem Überschuß an  $\text{SF}_4$  bei 50 bis  $150^\circ\text{C}$  ausgeführt, wobei aliphatisch substituierte Ausgangsverbindungen niedrigere Reaktionstemperaturen erfordern als aroma-

[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. Juvinall, W. Mahler, K. Mödritzer u. P. J. Słota, 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).

[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  $\text{RPF}_4$ .

Verbindung	Darstellungsmethode [*]	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C] [**]	Jp—F [Hz]	Lit.
$\text{CH}_3\text{PF}_4$	I 1) 3) 5)	11–13 (–50)	967	[8, 10, 11, 60]
$\text{ClCH}_2\text{PF}_4$	I 2)	47	997	[10, 11, 60]
$\text{CCl}_3\text{PF}_4$	I 1) 5)	68–70	1124	[8, 29]
$\text{CF}_3\text{PF}_4$	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]
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{PF}_4$	I 1)	54–55		[8]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{PF}_4$	I 3)	48,5–49		[8]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{PF}_4$	I 3)	85–86	990	[10, 11, 60]
$i\text{-C}_8\text{H}_{15}\text{PF}_4$	I 2) 3)	60/3; 43/19; 156		[7, 10, 11]
$i\text{-Octenyl-PF}_4$			955	[60]
$\text{C}_2\text{F}_5\text{PF}_4$			1175	[61]
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{PF}_4$			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]
$m\text{-u. } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3) 5)	161–162; 55/8	960	[10, 11, 12, 60]
$m\text{-u. } p\text{-(CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	64/8	960	[10, 11, 60]
$m\text{-u. } p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3) 5)	49/9; 163–164	960	[10, 11, 12, 60]
$m\text{-u. } p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	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]
$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	64/40	965	[9, 63]
$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	I 3)	140–141		[45]

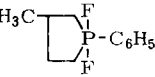
[\*] Für diese und alle folgenden Tabellen beziehen sich die Angaben dieser Spalte auf die entsprechenden Abschnitte im Kapitel B, „Darstellung von Fluorophosphanen“.

[\*\*] 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  $\text{R'PF}_3$ .

Verbindung	Darstellungsmethode	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]
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	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]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_3$	I 4)	71/10	[23]
$(\text{CH}_2)_4\text{PF}_3$ (8)	I 3) 4)	61–62/90	[11, 23]
$(\text{CH}_2)_5\text{PF}_3$ (9)	I 4)	64–65/40	[23]
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$	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  $\text{R'R}_2\text{PF}_2$ .

Verbindung	Darstellungsmethode	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C]	$^{19}\text{F}$ -KMR-Daten Jp—F [Hz]	JpF—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]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$	I 4); $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}/2,2,4,4\text{-Tetrakis-(trifluormethyl)-diethietan}$	71–72/0,4; 76–77/0,6	585	16	[23, 46, 60]
					
$\text{C}_6\text{H}_5(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_2$	I 4)	80/0,08 mm			[23]
$(\text{CH}_3)_2\text{F}_2\text{PCH}_2\text{—CH}_2\text{PF}_2(\text{CH}_3)_2$	I 4)	≈ 80/5 (47,1–48,4)			[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	I 6)	89/0,4	630		[23, 60]
	I 6); $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{S}_2/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$	(136–146)	695		[31, 46, 60]
$(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$	I 6)	20(–102)	988	16 [a]	[27, 28, 60]

[a]  $\text{J}_{\text{PF—CF}}$ .

## II. Aryl-trifluorophosphorhydride

Die bis jetzt bekannten Aryl-trifluorophosphorhydride wurden aus Dichlorphosphinen mit  $\text{KHF}_2$  nach Gleichung (n) erhalten.

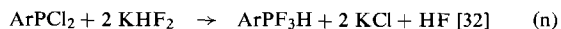


Tabelle 4. Aryl-trifluorophosphorhydride  $\text{ArPF}_3\text{H}$  [32].

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

## III. Aryl-chlortrifluorophosphorane

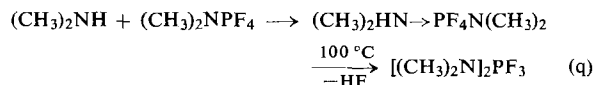
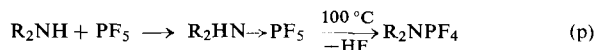
Die wenigen bisher beschriebenen Aryl-chlortrifluorophosphorane wurden durch Chlorieren der entsprechenden Hydride nach Weg (o) erhalten. Anstelle von reinem



$\text{ArPF}_3\text{Cl}$  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  $\text{PF}_5$  in Toluol zu 1:1-Addukten umgesetzt, die sich bei 100 °C unter Bildung von  $\text{R}_2\text{NPF}_4$  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  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$

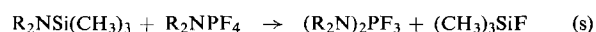


[32] Zh. M. Ivanova u. A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 31, 3991 (1961).

[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



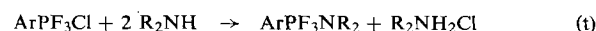
$R_2NPF_4$  ein Erhitzen auf ca. 150 °C erforderlich [siehe Gl. (s)]. Bei der Reaktion von  $PF_5$  mit  $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$  wurde ein 1:1-Addukt nachgewiesen, das sich bereits bei -78 °C im Sinne von Gleichung (r) irreversibel zersetzt [36].

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

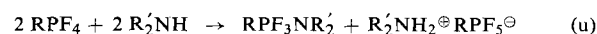
Verbindung	Darstellungsmethode	Kp [°C/Torr]	Jp-F [Hz]	Lit.
$(CH_3)_2NPF_4$	IV 1) 2)	60	836	[34, 36]
$(C_2H_5)_2NPF_4$	IV 2)	99–100	25 °C: 851 – 85 °C: 793 (ax); 916 (äq.)	[40, 61]
$[(CH_3)_2N]_2PF_3$	IV 1)	21/4	752 (ax); 871 (äq.)	[34]
$[(C_2H_5)_2N]_2PF_3$	IV 2)	79/14	751 (ax); 875 (äq.)	[40, 61]

## V. Alkyl(Aryl)-dialkylamino-trifluorophosphorane

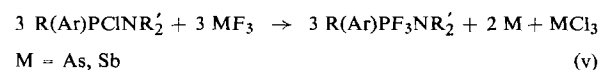
1. Aryl-trifluorchlorphosphorane reagieren mit sekundären Aminen in Benzol bei 5 bis 10 °C nach Gleichung (t) [33].



2. Besonders einfach ist die bei 0 °C in Äther leicht verlaufende Dialkylaminolyse (u) von Tetrafluorophosphoranen [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. Tetrafluorophosphorane 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. Demitras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712; G. C. Demitras u. A. G. MacDiarmid, 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).

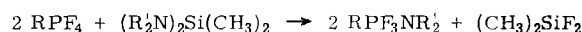
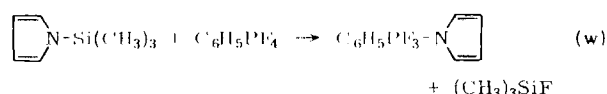


Tabelle 6. Alkyl(Aryl)-dialkylamino-trifluorophosphorane  $R(Ar)PF_3NR'_2$ .

Verbindung	Darstellungsmethode	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]
$C_6H_5PF_3$ -Morpholino	V 1)	108–109/2	[33]
$C_6H_5PF_3$ -N-Pyrrolyl	V 4)	73–74/0,35	[40]
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PF <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	V 1)	96–97/2	[33]
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PF <sub>3</sub> N[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	V 1)	138–140/3	[33]
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PF <sub>3</sub> -Piperidino	V 1)	128–130/2	[33]
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PF <sub>3</sub> -Morpholino	V 1)	132–134/2	[33]

## VI. Perhalogenalkyl-2.4-dihalogen-difluorophosphorane

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

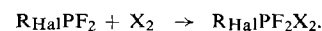
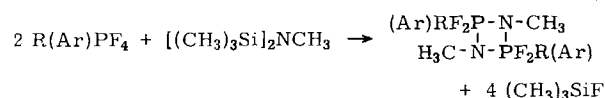
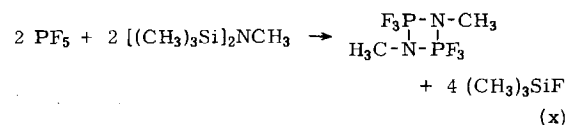


Tabelle 7. Perhalogenalkyl-dihalogen-difluorophosphorane  $R_{Hal}PF_2X_2$ .

Verbindung	Darstellungsmethode	Eigenschaften	Jp-F [Hz]	Lit.
$CCl_3PF_2Cl_2$	VI	weiß; kristall.; flüchtig i.V.	1106	[18, 29]
$CCl_3PF_2Br_2$	VI	weiß; kristall.; flüchtig i.V.	1109	[18, 29]
n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> PCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	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]:



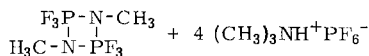
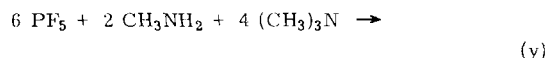
[41] J. F. Nixon, persönliche Mitteilung.

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

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

2.  $[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$  konnte in geringer Ausbeute auch durch Fluorierung des entsprechenden Chlorids mit  $\text{KSO}_2\text{F}$  in Nitrobenzol erhalten werden [43].

3. Eine weitere Methode zur Darstellung von  $[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$  besteht in der Umsetzung von  $\text{PF}_5$  mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  in Gegenwart von Trimethylamin [43]:



4. Das 1:1-Addukt von Anilin und  $\text{PF}_5$  reagiert [Gl. (z)] bei 10 bis 25 °C in Benzol mit dem 1:1-Addukt von Triäthylamin und  $\text{PF}_5$  zum N-phenylsubstituierten Diazafluordiphosphetidin [44].

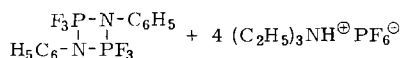
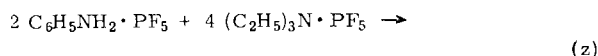
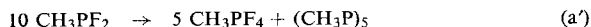


Tabelle 8. 1,3-Diaza-fluordiphosphetidine (1).

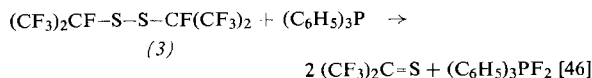
Verbindung	Darstellungsmethode	Kp [°C/Torr] (Fp) [°C]	Lit.
$[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$	VII 1) 2) 3)	87,9–89 (–8,3 bis –11)	[36, 42, 43]
$[\text{F}_3\text{PNC}_6\text{H}_5]_2$	VII 4)	i. V. sublimierbar	[44]
$[(\text{ClCH}_2)_2\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$	VII 1)	68/0,05 (47–48)	[42]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$	VII 1)	42/1	[42]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$	VII 1)	(162) i. V. sublimierbar	[42]

### VIII. Besondere Bildungsweisen von Fluorophosphoranen

Eine ungewöhnliche Bildungsweise für  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  beruht auf der bei Raumtemperatur langsamen Disproportionierung von  $\text{CH}_3\text{PF}_2$  nach Gl. (a') [16]. Die Umwandlung kann durch Erhitzen beschleunigt werden. Das verwandte  $\text{ClCH}_2\text{PF}_2$  unterliegt offenbar einer analogen Umwandlung [29].



Bis-(trifluormethyl)-trifluorophosphoran entsteht unter anderem bei Einwirkung von  $\text{SF}_4$  auf  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  bei Raumtemperatur [28]. Ebenfalls ungewöhnlich ist die Bildung des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$  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.

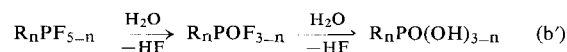
[48] Vgl. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$  wird unter anderem bei der Umsetzung von dimerem Hexafluorthioacetone mit Tributylphosphin in guter Ausbeute erhalten [46].

### C. Physikalische und chemische Eigenschaften der Fluorophosphorane

#### I. Allgemeines

Alle Fluorophosphorane 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 Fluorophosphorane unbegrenzt haltbar. Beim Stehen von Tetra- oder Trifluorophosphoranen 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].



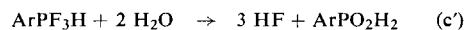
Qualitativ läßt sich die hydrolytische Stabilität der Fluorophosphorane mit Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten in einer Reihe ausdrücken:



Ein Difluorophosphoran wie beispielsweise  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$  ist in Glas mindestens ein Jahr lang unverändert haltbar, während etwa bei der Synthese von Dialkyl-trifluorophosphoranen aus Tetraalkyl-diphosphindisulfiden und  $\text{SbF}_3$  die Bildung von Phosphinsäurefluoriden  $\text{R}_2\text{POF}$  selbst bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß nicht ganz unterdrückt werden kann.

Im Gegensatz zu anderen Difluorophosphoranen hydrolysiert die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PF}_2(\text{CH}_3)_2$  außerordentlich leicht zum Diphosphindioxyd  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{CH}_3)_2$  [23].

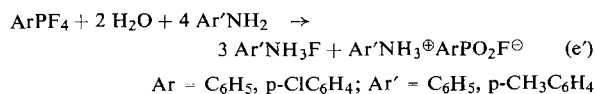
Über das hydrolytische Verhalten von Fluorophosphoranen mit anderen Substituenten als Kohlenwasserstoffgruppen ist wenig bekannt. Aryl-trifluorophosphorhydride beispielsweise reagieren mit überschüssigem Wasser nach Gl. (c') [32].



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



die Hydrolyse über  $\text{ArPOF}(\text{NR}_2)$  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-Toluidin versetzt wurden [12]. Phosphonsäuredifluoride  $\text{ArPOF}_2$  gehen nun die gleiche Umsetzung

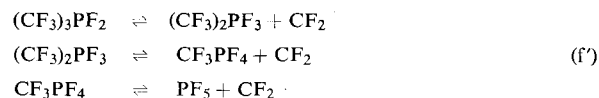


ein und sind daher sicher Zwischenprodukte der Hydrolyse [Reaktion (e')] der Tetrafluorophosphorane [12].

Fluorphosphorane mit dem 1,3-Diaza-diphosphetidins-Ringsystem sind gegen Hydrolyse bemerkenswert stabil. So konnten z. B.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2\text{NCH}_3]_2$  nach dreistündigem Kochen mit Wasser zu 83 % unverändert zurückgewonnen werden [42].

Die Mehrzahl der Fluorphosphorane ist thermisch stabil. So wurden bei achtstündigem Erhitzen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  auf  $350^\circ\text{C}$  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  $\text{R}_n\text{PCl}_{5-n}$ . Diese sind in der Regel thermisch instabil und stehen als salzartige Verbindungen in Beziehung zur Stammverbindung  $\text{PCl}_5$  ( $\sim [\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$ ). Chlorphosphorane können nicht unzersetzt verflüchtigt werden [48].

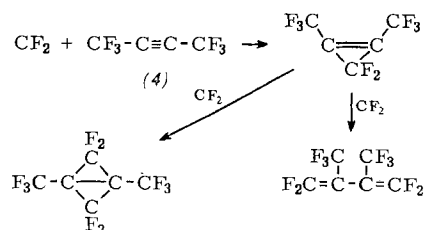
Es zeigte sich jedoch, daß auch die thermische Stabilität von Fluorphosphoranen sehr begrenzt sein kann. Die Perfluoralkylverbindung  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  beispielsweise kann unter Abgabe von Difluorcarben reversibel in  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$  übergehen, das sich weiter im Sinn der Gleichungen (f')



umwandelt, bis die Stufe des stabilen  $\text{PF}_5$  erreicht ist [27, 28]. Bei  $25^\circ\text{C}$  disproportioniert  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$  mit einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2} \approx 7$  Tage zu  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  und  $\text{CF}_3\text{PF}_4$ .  $\text{CF}_3\text{PF}_4$  disproportioniert ähnlich, jedoch langsamer, zu  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$  und  $\text{PF}_5$ . Die Reaktion von überschüssigem  $\text{PF}_5$  mit  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  ( $100^\circ\text{C}$  in 4 Std.) wird zur Darstellung von  $\text{CF}_3\text{PF}_4$  empfohlen [27, 28].

In Abwesenheit anderer Reagentien geht das aus  $\text{CF}_3$ -substituierten Fluorphosphoranen gebildete  $\text{CF}_2$  irreversibel in das Dimere  $(\text{CF}_2)_2$ , das Trimere (Hexafluorocyclopropan) und in höhere Polymere über. Mit  $\text{J}_2$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{O}_2$  kann  $\text{CF}_2$  bei der Zersetzung von  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ , gewöhnlich bei  $100^\circ\text{C}$ , als  $\text{CF}_2\text{J}_2$ ,  $\text{HCF}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{COF}_2$  abgefangen werden. Eine Reaktion mit Wasserstoff wurde nicht beobachtet, während  $\text{UF}_6$  und  $\text{MoF}_6$  reduziert werden. Die Reaktion mit Chlor verläuft kompliziert unter Bildung aller drei möglichen Chlorfluormethane. Keine Reaktion des entstehenden  $\text{CF}_2$  trat bei der Pyrolyse ( $120^\circ\text{C}$ ) von  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{J}$  ein [27, 28].

Interessant ist die Bildung eines Bicyclobutan-Derivates, wenn die Pyrolyse von  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  in Gegenwart von Hexafluor-2-butan (4) durchgeführt wird. Die Hauptreaktionslinie ist dabei wie folgt wiederzugeben [49]:



## II. Chemie der Fluorphosphorane

Die Chemie der Tetrafluorphosphorane  $\text{RPF}_4$  wird bestimmt durch deren Acceptor-(Lewis-Säuren)-Eigenschaften, die denen der Stammverbindung  $\text{PF}_5$  entsprechen [50]. Die Acceptorstärke von Tetrafluorphosphor-

anen ist geringer als die von  $\text{PF}_5$ , jedoch reagiert beispielsweise  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  unter Wärmeentwicklung mit typischen Lewis-Basen wie Dimethylformamid oder Pyridin zu 1:1-Addukten. Alkyltetrafluorphosphorane reagieren ebenfalls mit organischen Donatoren, jedoch sind keine bei Raumtemperatur stabilen Komplexe isolierbar [51]. Für die sicherlich sehr schwachen Acceptoren  $\text{R}_2\text{PF}_3$  und  $\text{R}_3\text{PF}_2$  ist bis  $-78^\circ\text{C}$  nach der  $^{19}\text{F}$ -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).

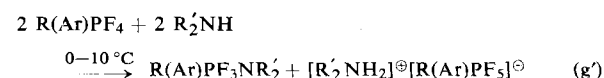
Nach  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanz-Untersuchungen reagieren Tetrafluorphosphorane mit Dimethylsulfoxyd. Dabei wird zunächst die Bildung eines solvatisierten Fluorphosphonium-Kations (5) neben  $[\text{RPF}_5]^\ominus$  angenommen; es zerfällt unter Bildung von  $\text{RPOF}_2$  und  $\text{H}^+$ .



Die Identität von  $[\text{RPF}_5]^\ominus$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) als oktaedrischer Komplex mit vier Fluoratomen ( $\text{F}_e$ ) in äquatorialer und einem Fluoratom ( $\text{F}_a$ ) in axialer Position wurde nach folgenden KMR-Parametern sichergestellt:  $\text{J}_{\text{P-F}_e} \approx 830$  Hz;  $\text{J}_{\text{P-F}_a} \approx 680$  Hz;  $\text{J}_{\text{F}_a\text{F}_e} = 41$  Hz;  $\delta_{\text{F}_a} - \delta_{\text{F}_e} = 3,7$  ppm. Das  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum besteht aus je einem verdoppelten Dublett ( $\text{F}_e$ ) und Quintett ( $\text{F}_a$ ). In gleicher Weise wurde im System  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}/\text{CH}_3\text{PF}_4$  das Anion  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^\ominus$  (neben  $\text{CH}_3\text{POF}_2$ ) festgestellt, mit den KMR-Parametern:  $\text{J}_{\text{P-F}_e} = 830$  Hz;  $\text{J}_{\text{P-F}_a} = 691$  Hz;  $\text{J}_{\text{F}_a\text{F}_e} = 39$  Hz;  $\text{J}_{\text{HF}_e} = 8$  Hz;  $\delta_{\text{F}_a} - \delta_{\text{F}_e} = 10,3$  ppm [51].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Lewis-Säuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  und  $i\text{-C}_8\text{H}_{15}\text{PF}_4$  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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  beim Stehen bei Raumtemperatur [52]. Diese interessante Reaktion verläuft unabhängig



von der für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  benutzten Darstellungsmethode. Das nahe verwandte  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  hingegen zeigt auch nach sehr langer Lagerung keine Anzeichen für eine derartige Umwandlung.

Die Identität des nach Reaktion (h') gebildeten Ions  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$  wird besonders durch die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektroskopie bestätigt [52]. Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum des Umlagerungsproduktes in Acetonitril wird ein 1:1-Dublett bei niedriger Feldstärke beobachtet (äußerer Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %), das auf das Kation zurückzuführen ist. Bei hoher Feldstärke tritt ein Dublett auf ( $\text{J}_{\text{P-F}_a} = 697$  Hz), dessen Linien infolge

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

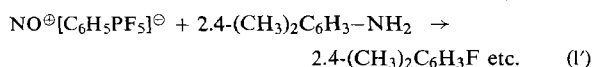
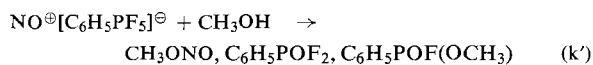
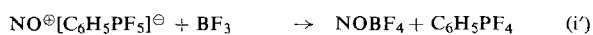
[50] E. L. Muetterties, T. A. Bither, M. W. Farlow u. D. D. Coffman, J. inorg. nuclear Chem. 16, 52 (1960).

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

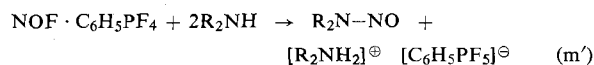
[52] R. Schmutzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 4500 (1964).

Kopplung zwischen  $^{31}\text{P}$  und den vier äquatorialen Fluor-  
atomen des oktaedrischen  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$  in je ein Quintett auf-  
gespalten sind ( $J_{\text{P-F}_e} = 816 \text{ Hz}$ ). Besonders aufschlußreich  
am  $^{31}\text{P}$ -Spektrum ist die chemische Verschiebung, die mit  
 $+136,0 \text{ ppm}$  sehr stark positiv ist und sich nur wenig vom Wert  
für das hochsymmetrische  $\text{PF}_6^\ominus$  ( $+143,7 \text{ ppm}$ ) unterscheidet  
[52]. Auch das  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum steht in Überein-  
stimmung mit der für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$  angenommenen  $\text{C}_{4v}$ -Sym-  
metrie ( $J_{\text{P-F}_e} = 818 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{P-F}_a} = 690 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{F}_a\text{F}_e} = 41 \text{ Hz}$ ).  
Identische Daten wurden für weitere Dialkylammonium-  
 $\text{RPF}_5$ -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 be-  
kannten Ionen  $\text{PF}_6^\ominus$  und  $\text{PCl}_6^\ominus$ , selten auftritt.

Wie  $\text{PF}_5$  bildet auch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  mit  $\text{NOF}$  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') ma-  
chen jedoch für das Addukt die Formel  $\text{NO}^\oplus[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^\ominus$



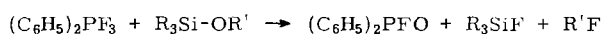
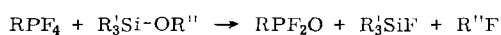
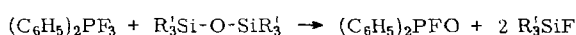
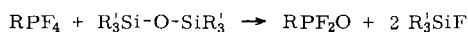
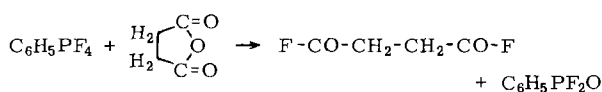
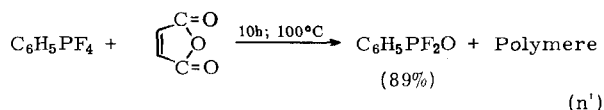
wahrscheinlich. Bemerkenswert ist die nach Gl. (m')  
glatt verlaufende Reaktion mit sekundären Aminen,



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

Im Gegensatz zu  $\text{NOF}$  reagiert  $\text{NO}_2\text{F}$  bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  mit  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  ausschließlich unter Nitrierung des aromatischen  
Rings; vermutlich in  $p$ -Stellung, da die Hydrolyse des Ni-  
trierungsprodukts die bekannte  $p$ -Nitrophenylphosphon-  
säure gibt [38].

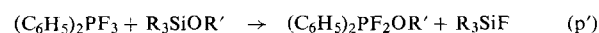
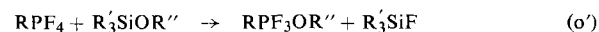
Unter weiteren Reaktionen, die mit dem Lewis-Säure-  
Charakter der Fluorphosphorane in Zusammenhang zu  
bringen sind, seien die glatt verlaufenden Spaltungen von  
Sauerstoffbrücken erwähnt. Derartige Reaktionen wer-  
den besonders leicht bei Tetrafluorphosphoranen be-  
obachtet, während  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$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



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

Bei diesen Reaktionen wird die Abnahme der Reaktivi-  
tät vom  $\text{RPF}_4$  zum  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$  deutlich. Während  $\text{RPF}_4$   
meist sehr schnell und exotherm reagiert, erfordert die  
Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$  längeres Erhitzen. Offen-  
kettige Carbonsäureanhydride reagieren wesentlich  
leichter als Malein- oder Bernsteinsäureanhydrid.

Die Reaktion von  $\text{RPF}_4$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$  mit Trialkylsilyl-  
äthern sollte ursprünglich der Darstellung der stereochemisch  
interessanten Verbindungsklasse  $\text{RPF}_3\text{OR}'$  nach Gl. (o') und

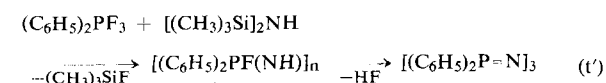
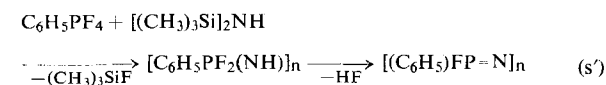


(p') dienen. An der Instabilität solcher Verbindungen zeigt sich  
die starke Tendenz des Phosphors, die Koordinationszahl 5 zu  
meiden und sich zu tetrakoordinierten Verbindungen wie  
 $\text{RPOF}_2$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POF}$  zu stabilisieren. Die Bildung der  
stark polaren Phosphorylgruppe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

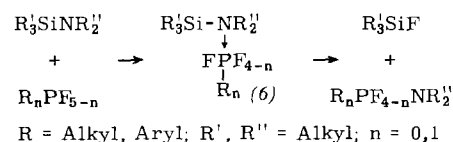
Alle Reaktionen von Fluorphosphoranen mit  $\text{Si-O-}$   
Verbindungen verlaufen mit sehr hohen Ausbeuten im  
Sinn der Gleichungen (n'). Analog können auch die  
Reaktionen von Fluorphosphoranen mit  $\text{Si-N-}$ Ver-  
bindungen betrachtet werden, die von erheblichem prä-  
parativem Interesse sind und leichten Zugang zu zahl-  
reichen  $\text{P-F-N-}$ Verbindungen eröffnen [36, 40, 42]  
(vgl. Abschn. B. IV, V, VII).  $\text{PF}_5$  und  $\text{RPF}_4$  reagieren  
mit Dialkylamino-trimethylsilanen nach Gl. (q') und (r').



Mit  $\text{N}$ -substituierten Hexamethyldisilazanen bilden die  
genannten Phosphorfluoride Derivate von Fluor-1,3-  
diazadiphosphetiden. 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 Phosphin-  
säurefluoriden läßt sich unter Bildung von Phosphorni-  
tril-Verbindungen  $\text{HF}$  abspalten (z. B. durch  $\text{CsF}$ ) [54]  
[siehe Gl. (s') und (t')].



Vermutlich verlaufen die Reaktionen der Fluorphos-  
phorane mit  $\text{Si-N-}$ 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  $\text{Si-N-}$   
Bindung.



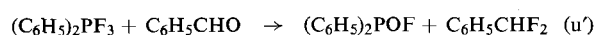
[53] R. Schmutzler, J. chem. Soc. (London) 1964, 4551.

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

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

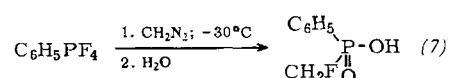
Der Reaktionsverlauf wird deutlich von der Lewis-Acidität des Phosphorfluorids bestimmt. Die Grenze wird bei dem bereits wenig reaktionsfähigen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$  erreicht;  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  reagiert auch unter schärfsten Bedingungen nicht mehr mit Silazanen. Auch Phosphortrifluorid setzt sich mit Heptamethyldisilazan nicht um [42], während eine Reaktion zwischen N-Äthyl-hexamethyldisilazan und  $\text{PCl}_3$  beobachtet wurde [55].

Auf Grund der Erfahrungen mit  $\text{SF}_4$  [56a,b] und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SF}_3$  [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  $\text{SF}_4$ . 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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  gefunden [11].



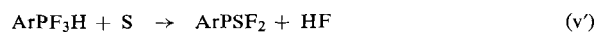
Die Umsetzung der durch Chlorieren von Dichlorphosphinen gewonnenen Tetrachlorphosphorane mit  $\text{SO}_2$  ist eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung von Phosphonsäuredichloriden. Für die Tetrafluorphosphorane finden sich in der Literatur zwei widersprüchliche Angaben:  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  soll bei  $100^\circ\text{C}$  mit  $\text{SO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{PF}_2\text{O}$  reagieren [4, 5], während  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  unter gleichen Bedingungen mit  $\text{SO}_2$  nicht reagieren soll [12].

In der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  mit Diazomethan wird bei der anschließenden Hydrolyse Fluormethyl-phenylphosphinsäure gebildet [45].

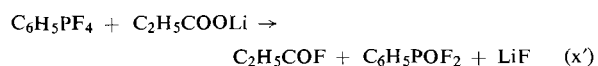
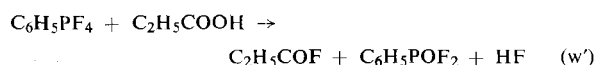


Beim Überleiten von Alkyl-tetra- und -trifluorphosphoran-Dämpfen über elementaren Schwefel sowie über die Sulfide zahlreicher Elemente ( $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) entstehen die Fluoride von Thio-phosphon-  $\text{RPSF}_2$  bzw. -phosphinsäuren  $\text{R}_2\text{PFS}$  [8].

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



Schließlich seien die Reaktionen (w') und (x') von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$  mit Propionsäure und deren Lithiumsalz erwähnt [45].



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

[56b] W. C. Smith, W. R. Husek 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).

Fluorphosphorane bilden farblose, kristalline 1:1-Addukte mit Elektronenacceptoren wie  $\text{BF}_3$  oder  $\text{SbF}_5$ , z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_4 \cdot \text{SbF}_5$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3 \cdot \text{BF}_3$ . Im allgemeinen liefern Dialkyl-trifluorphosphorane stärkere Komplexe als Tetrafluorphosphorane. Komplexe mit  $\text{PF}_5$  als Acceptor wurden tensimetrisch nachgewiesen. Der Dissoziationsdruck von  $\text{CH}_3\text{PF}_4 \cdot \text{PF}_5$  z. B. wird zwischen  $-78$  und  $-20^\circ\text{C}$  durch die Gleichung  $\log p_{\text{mm}} = 9,89 - 1882/T$  beschrieben [51].

Die Donatoreigenschaften der Fluorphosphorane können entweder auf eine Ionisation (neben den Fluorphosphonium-Kationen,  $\text{RPF}_3^+$  oder  $\text{R}_2\text{PF}_2^+$ , liegen dann Acceptor-Anionen wie  $\text{BF}_4^-$  oder  $\text{SbF}_6^-$  vor [51]), oder



auf die Anwesenheit einsamer Elektronenpaare an Substituenten des Phosphors zurückzuführen sein. Für unsubstituiertes  $\text{PF}_5$  wurden Elektronendonatoreigenschaften nicht beobachtet.

## D. Stereochemie der Fluorphosphorane

### I. Allgemeines

Während in den mit den Fluorphosphoranen verwandten Molekülen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$  zwei verschiedene Bindungslängen, entsprechend den äquatorialen und axialen Positionen der Substituenten, beobachtet wurden, ist für  $\text{PF}_5$  nur ein P-F-Bindungsabstand gemessen worden. Ebenso wurde im  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum von  $\text{PF}_5$  nur eine einzige, durch Kopplung mit  $^{31}\text{P}$  in ein Dublett aufgesplante Resonanzlinie beobachtet [58] ( $J_{\text{P-F}} = 916 \text{ Hz}$  [60]). Das  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum des  $\text{PF}_5$  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  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektren der Monosubstitutionsprodukte des  $\text{PF}_5$  gleichwertige Fluoratome anzeigen [60–62] [\*].

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

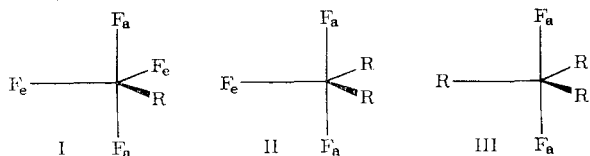
[58] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

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

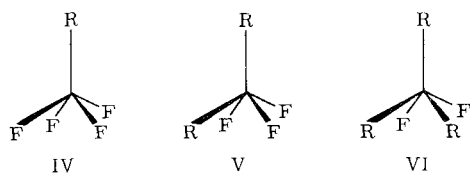
[\*] Anmerkung bei der Korrektur (25. April 1965): Während bei früheren Elektronenbeugungsstudien im  $\text{PF}_5$  nur ein P-F-Bindungsabstand gemessen wurde [H. Braune u. P. Pinnow, Z. physik. Chem. B 35, 239 (1937); L. O. Brockway u. J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. 60, 1836 (1938)], wurden nach einer neuen Elektronenbeugungsuntersuchung [O. L. Hersh, Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan] nun im  $\text{PF}_5$  zwei verschiedene P-F-Bindungslängen beobachtet:  $\text{P-F (äq.)} = 1,499 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ;  $\text{P-F (ax.)} = 1,549 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .



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.



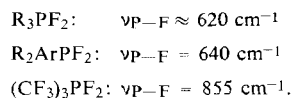
Ähnliche Überlegungen für die quadratische Pyramide führen zu den Modellen IV bis VI [60].



## 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 widerspiegelt [60]:



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.

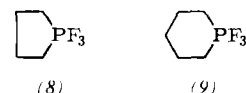
restlichen Substituenten befinden sich in gleichwertigen Positionen [38–40, 60, 61].

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 Dubletts ( $J_{FaFe}$ ), 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-pyramidale 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 Trifluorphosphorane unterscheiden sich von dem des  $(CH_3)_2PF_3$  nur in den Details der Multipletts 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-bipyramidale 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 Trifluorphosphoranen ist die Stereochemie der cyclischen Verbindung (8). Bei Raumtemperatur besteht das  $^{19}F$ -Spektrum aus einem Dublett



(P-F-Kopplung), welches gleichwertige Fluoratome anzeigt. Die beiden Linien sind infolge Kopplung zwischen  $^{19}F$  und den vier  $\alpha$ -Protonen in je ein Quintett aufgespalten. In Toluollösung verbreitern sich beim Abkühlen die Resonanzsignale zunächst, und unterhalb  $-70^\circ C$  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 Ringssystem (9) selbst bei  $100^\circ C$  nicht beobachtet [60].

In den Perfluoralkyl-trifluorphosphoranen  $(CF_3)_2PF_3$  [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.

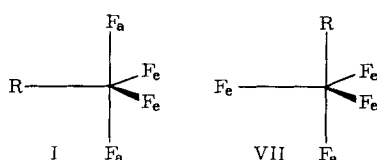
[66] R. S. Berry, *J. chem. Physics* 32, 933 (1960).

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

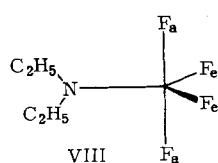
auf einen temperaturabhängigen Austauschprozeß zurückzuführen [60]. Durch IR- und raman-spektroskopische Untersuchungen ist für  $\text{Cl}_2\text{PF}_3$  (sowie  $\text{H}_2\text{PF}_3$  [69]) eindeutig  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie nachgewiesen worden [68, 69]. Zwei Fluoratome befinden sich in axialer, eines in äquatorialer Position.

### 3. Verbindungen des Typs $\text{RPF}_4$

Die  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektren aller bisher untersuchten Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur gleichwertige Fluoratome an [29, 60, 61]; damit ist eine quadratisch-pyramidale Struktur, in der sich die vier Fluoratome in äquatorialer Position befinden, nahegelegt. Die Gleichwertigkeit der Fluoratome in  $\text{RPF}_4$ -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,  $\text{PF}_5$ , 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 Abkühlen werden zwei Dubletts beobachtet, deren Komponenten jeweils Triplett-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 $^{19}\text{F}$ -Signals an Fluorophosphoranen

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

Mit Ausnahme von  $\text{CF}_3\text{PF}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{PF}_4$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$  ( $\delta_F \approx -10$  ppm) liegen alle Werte für  $\text{RPF}_4$  im engen Bereich von  $-23$  bis  $-31$  ppm. Die chemischen Verschiebungen für äquatoriale Fluoratome in Trifluorophosphoranen werden von  $\delta_F \approx -10$  bis  $+16$  ppm gefunden; extreme Verschiebungen werden nur für einige Perfluoralkylderivate beobachtet. Für axiale Fluor-

atome werden stark negative Werte, in der Regel zwischen  $\delta_F = -35$  bis  $-75$  ppm gefunden, und nur die Perfluoralkylderivate sowie einige Dialkylamino-trifluorophosphorane zeigen weniger negative Werte. In  $\text{R}_3\text{PF}_2$  liegt die chemische Verschiebung  $\delta_F$  meist im Bereich  $-39$  bis  $-73$  ppm, d. h. im gleichen Bereich wie die Werte für axiale Fluoratome in  $\text{R}_2\text{PF}_3$ .

Aufschlußreich ist der Vergleich der  $\delta_F$ -Werte axialer Fluoratome in  $\text{R}_2\text{PF}_3$  und  $\text{R}_3\text{PF}_2$ , 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  $^{19}\text{F}$ -Signals für Fluorophosphorane [a].

Verbindung	$\delta_{\text{CF}_3}$ [ppm]	$\delta_F$ (mono) [ppm]	$\delta_{\text{Fe}}$ [ppm]	$\delta_{\text{Fa}}$ [ppm]	Lit.
$\text{CF}_3\text{PF}_4$	-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]
$\text{CH}_3\text{PF}_4$	—	-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]
$\text{ClCH}_2\text{PF}_4$	—	-24	—	—	[60]
$\text{CCl}_3\text{PF}_4$	—	-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- u. p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	—	-23; -23,9 [b,c]	—	—	[63]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$	—	-10 (25 °C)	-5,2 (-85 °C)	-17,3 (-85 °C)	[61]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PF}_3$	—	—	-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]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{NCH}_3$	—	—	-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]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	—	-11,0	-35,0	[38, 61]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3$ -Piperidino	—	—	-9,5 [b]	-33,9	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3$ -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  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als äußeren Standard [60, 61].

[b] In einigen Fällen wurden die mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als innerem Standard beobachteten  $\delta_F$ -Werte auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als Standard umgerechnet:

$\delta_F(\text{CF}_3\text{COOH}) = \delta_F(\text{CCl}_3\text{F}) - 77,5$  [ppm].

[c] Hier liegen Isomere vor.

Die Unterschiede in den  $\delta_F$ -Werten für äquatoriale und axiale Fluoratome in  $\text{R}_2\text{PF}_3$  und  $\text{R}_3\text{PF}_2$  sind in der Regel erheblich (Tabelle 10). In einigen Fällen wurden daher aus diesen Daten Näherungswerte für  $\delta_F$  der entsprechenden Tetrafluorophosphorane berechnet, in denen schneller Positionsaustausch 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.  $^{19}\text{F}$ -KMR-Daten für Trifluorphosphorane.

Verbindung	$\text{JP}-\text{F}_a$ [Hz]	$\text{JP}-\text{F}_e$ [Hz]	$\delta\text{F}_e-\delta\text{F}_a$ [ppm]	$\text{JF}_a\text{F}_e$ [Hz]	$\text{JHF}_e$ [Hz]	$\text{JHF}_a$ [Hz]	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	772	960	83,8	26	$\approx 2$	—	[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]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PF}_3$	810	985	69,0	28	$\approx 2$	14	[60]
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PF}_3$	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]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3$ -Piperidino	820	964	24,4	56	—	—	[38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3$ -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. $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektren von Fluorophosphoranen

Difluorphosphorane zeigen im  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektrum ein 1:2:1-Triplett. Die Spektren der Trifluorphosphorane bestehen aus einem Dublett ( $\text{J}_{\text{P-F}}$ ), dessen Komponenten in je ein Triplett aufgespalten sind ( $\text{J}_{\text{P-F}_a}$ ) (vgl. Modell II). In  $\text{RPF}_4$  wird ein Quintett beobachtet — entsprechend der auch in den  $^{19}\text{F}$ -Spektren gefundenen Äquivalenz der vier Fluoratome durch schnellen Platztausch. Aus der gleichen Ursache zeigt das  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektrum von (8) bei Raumtemperatur ein Quartett.

Die  $\delta_{\text{P}}$ -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  $\delta_{\text{P}}$ -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  $\delta_{\text{P}}$ -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  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektroskopie darf man schließen, daß in  $\text{R}_3\text{PF}_2$  und  $\text{R}_2\text{PF}_3$  Alkyl- und Arylgruppen in der Regel äquatoriale Positionen einer trigonalen Bipyramide besetzen. In  $\text{RPF}_4$  befindet sich R entweder in der axialen Position einer quadratischen Pyramide, oder wahrscheinlicher, in der äquatorialen Position einer trigonalen Bipyramide, in der schneller Positionsaustausch stattfindet. Derartige Austauschprozesse sind auch für andere pentakoordinierte Moleküle bekannt, z. B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{SOF}_4$  [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.  $^{31}\text{P}$ -KMR-Daten für Fluorophosphorane.

Verbindung	$\delta_{\text{P}}$ [ppm] [a]	$\text{JP}-\text{F}$ [Hz]	Lit.
$\text{CH}_3\text{PF}_4$	+29,9	965	[53, 62]
$\text{ClCH}_2\text{PF}_4$	+43,7	1008	[53, 62]
$\text{CCl}_3\text{PF}_4$	+66,9	1120	[62]
$\text{CF}_3\text{PF}_4$ [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]
$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_4$	+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]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3$ -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]
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PF}_2$	+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]
$\text{CCl}_3\text{PBr}_2\text{F}_2$	+27,0	1109	[62]
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{PCl}_2\text{F}_2$ [e]	+14,2	1095	[62]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_2\text{NCH}_3)_2$	+45,6	911	[42]
$(\text{ClCH}_2\text{PF}_2\text{NCH}_3)_2$	+56,3	910	[42]
$\text{PF}_5$	+35,1	1010	[67]

[a] Die  $\delta_{\text{P}}$ -Werte sind bezogen auf 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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“  $[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$ , für die ein spiegelsymmetrisches  $^{19}\text{F}$ -Spektrum aus jeweils vier Signalgruppen gefunden wurde. Die stärksten Signale sind 880 Hz voneinander getrennt [63]. Für das verwandte  $[\text{F}_3\text{PNC}_6\text{H}_5]_2$  hingegen sollen nach dem  $^{19}\text{F}$ -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  $90^\circ$  betragen [44].

Ein wichtiges Argument für die P–N–P–N-Ringstruktur kann (außer durch Molekulargewichtsbestimmung) aus den  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren der Verbindungen  $[\text{R}_n\text{PF}_{3-n}\text{NCH}_3]_2$  abgeleitet werden. In jedem Fall wird ein 1:2:1-Triplett beobachtet, das durch Kopplung der N–CH<sub>3</sub>-Protonen mit den beiden benachbarten  $^{31}\text{P}$ -Kernen verursacht wird. Zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$  findet keine nennenswerte Wechselwirkung statt. Auf Grund des IR-Spektrums läßt sich eine Delokalisierung der nichtbindenden Elektronen an den N–CH<sub>3</sub>-Gruppen

in den viergliedrigen Ring ausschließen. Für  $>\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen sind C–H-Valenzschwingungen im Bereich  $2760-2820\text{ cm}^{-1}$  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  $[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$  kein Dipolmoment hat [42].

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

Verbindung	$^{19}\text{F}$ -KMR		$^1\text{H}$ -KMR		IR $\nu_{\text{N}-\text{CH}_3}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	J <sub>P-F</sub> [Hz]	$\delta_{\text{F}}$ [ppm] [a]	J <sub>P-H</sub> [Hz]	$\delta_{\text{H}}$ [ppm] [b]	
$[\text{F}_3\text{PNCH}_3]_2$			14,5	–2,48	2840
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2\text{NCH}_3]_2$	885	–14,5	12,5	–2,46	2816
$[\text{ClCH}_2\text{PF}_2\text{NCH}_3]_2$	921	–14,6	12,7	–2,32	2810
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_2\text{NCH}_3]_2$	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-( $\pi$ )- 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  $\pi$ - 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.