

zwar fest, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte, ließ sich das Dichlorid (2b) als gelbe, kristallisierte und analysenreine Verbindung gewinnen. Beide Stoffe sind durch ihre ^1H -NMR-Spektren (s. u.) wohl charakterisiert. Sie lassen sich auch ohne Licht herstellen, (2a) aus (1) mit Pyridinium-perbromid, (2b) aus (1) mit Phosphorpentachlorid.

Viele neue synthetische Möglichkeiten werden durch die große Reaktionsfähigkeit der Dihalogenide (2a) und (2b) eröffnet. Mit Alkoholen oder Aminen entstehen die schon auf anderem Wege^[2] erhaltenen 1,1-Dialkoxy- bzw. Bis-(dialkylamino)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine, mit Wasser die ebenfalls bekannten cyclischen Phosphinsäuren (4)^[4]. Mit Antimontrifluorid erhält man die 1,1-Difluorverbindung (5) als gelbe, kristallisierte, chemisch sehr beständige Verbindung. Ihre ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten (s. u.) sind wegen der Bindungsverhältnisse der λ^5 -Phosphorinreihe von besonderem Interesse.

Die 1-Dialkylamino-1-fluor-Verbindungen (6a) und (6b) erhielten wir durch nucleophile Verdrängung^[5] aus den Bis(dialkylamino)- λ^5 -phosphorinen vom Typ (3b) mit Antimontrifluorid.

1,1-Dibrom-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (2a)

Zu 1 mmol (1) in 25 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man während 1 Std. unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe unter N_2 eine Lösung von 1 mmol Br_2 in 20 ml CCl_4 , bestrahlt noch 1 weitere Std. und dampft dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein braunes Pulver; Rohausbeute quantitativ. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.0$ –7.8 ppm (m/15 H); 7.47 ppm (d/2 H, $J_{\text{P-H}} = 48$ Hz). Mit Alkoholen entstehen sofort die stark fluoreszierenden 1,1-Dialkoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine (3a) ($\text{R}' = \text{CH}_3$ oder C_2H_5) in über 50% Ausbeute.

1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (2b)

6 mmol (1) und 8 mmol PCl_5 in 125 ml CCl_4 werden 25 min unter Rühren mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kann aus wenig Acetonitril zum analysenreinen (2b) umkristallisiert werden. Ausbeute mindestens 55%, $\text{Fp} = 100$ –103°C. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.1$ –7.8 ppm (m/15 H); 7.6 ppm (d/2 H; $J_{\text{P-H}} = 50$ Hz); ^{31}P -NMR in C_6D_6 (gegen H_3PO_4 extern): $\delta = -17.00$ ppm (t, $J_{\text{P-H}} = 50$ Hz).

1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (5)

Aus (2a) oder (2b) entsteht (5) durch 12 Std. Rühren mit überschüssigem SbF_3 in CCl_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels. Der Rückstand wird mit Petroläther (60–70°C)/Aceton (3:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (Akt. 4) filtriert und eingengt: gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 129$ –131°C, analysenrein, 50–60% Ausbeute. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.0$ –7.6 ppm (m/15 H); 7.68 ppm (2 t/2 H, $J_{\text{P-H}} = 46$ Hz; $J_{\text{F-H}} = 8$ Hz); ^{19}F -NMR in C_6D_6 (CFCl_3 intern): $\delta = +47.02$ ppm (2 t, $J_{\text{F-H}} = 8$ Hz; $J_{\text{P-F}} = 1040$ Hz); ^{31}P -NMR in C_6D_6 (gegen H_3PO_4 extern): $\delta = -73.0$ ppm (3 t, $J_{\text{P-F}} = 1040$ Hz; $J_{\text{P-H}} = 46$ Hz).

1-Diäthylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (6b)

(6b) wird aus 1 mmol 1,1-Bis(diäthylamino)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin in 40 ml wasserfreiem Acetonitril durch 3 Std. Kochen unter Rückfluß unter N_2 mit 1.5 mmol SbF_3 und 1.2 mmol Trifluoressigsäure erhalten, Ausbeute

74 %, $\text{Fp} = 158$ –159°C. Die Verbindung entsteht auch mit Bortrifluorid-Äther-Addukt in Gegenwart von Nucleophilen. ^1H -NMR in C_6D_6 (TMS intern): $\delta = 7.9$ ppm (2 d/2 H; $J_{\text{P-H}} = 37$ Hz; $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz; 7.0–7.5 ppm (m/15 H); 2.64 ppm (2 q/4 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz; $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz; 0.47 ppm (t/6 H; $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz); ^{19}F -NMR in C_6D_6 (CFCl_3 intern): $\delta = +29.3$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 1020$ Hz).

Eingegangen am 11. September 1972 [Z 717 a]

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[2] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968); A. Hettche u. K. Dimroth, Tetrahedron Lett. 1972, 829.

[3] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968.

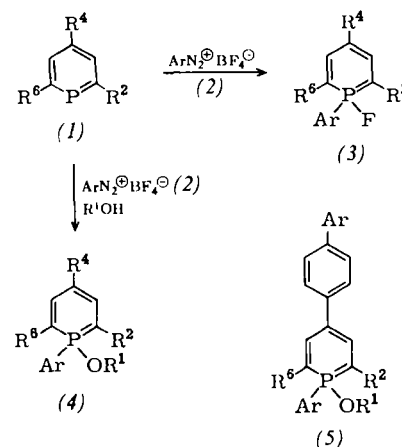
[4] A. Hettche u. K. Dimroth, unveröffentlicht; siehe auch K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach u. U. Schoeler, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[5] K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, Tetrahedron Lett. 1972, 835.

Reaktionen von λ^3 -Phosphorinen mit Arendiazoniumsalzen zu λ^5 -Phosphorinen

Von Ortwin Schaffer und Karl Dimroth^[*]

Die leichte Oxidierbarkeit von 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorinen (1) zum Radikalkation^[1] und dessen Fähigkeit, an den Phosphor Nucleophile^[2] und Radikale^[3] zu addieren, veranlaßte uns, ihr Verhalten gegenüber Arendiazonium-tetrafluoroboraten (2) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zu untersuchen. In überraschend glatter Reaktion erhält man in Dimethoxyäthan unter Entwicklung von Stickstoff 1-aryl-1-fluor-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (3). Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkoholen durch, so entstehen 1-alkoxy-1-aryl-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (4) (siehe Tabelle 1). Das Radikalkation des λ^3 -Phosphorins läßt sich ESR-spektroskopisch leicht nachweisen. Es ist wahrscheinlich das erste Zwischenprodukt, das durch die Oxidation des λ^3 -Phosphorins durch das Arendiazonium-Ion entsteht und das dann mit dem Arylradikal und dem Nucleophil (Alkohol oder F^- -Ion aus dem BF_4^- -Ion) die 1,1-Additionsprodukte ergibt.



[*] Dipl.-Chem. O. Schaffer und Prof. Dr. K. Dimroth
Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3a), (3b) und (4a)–(4m).

	OR ¹	Ar	R ²	R ⁴	R ⁶	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]
(3a)		<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	43	130–132
(3b)		[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	41	221–223
(4a)	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	47	135–136
(4b)	OC ₃ H ₇ –(n)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	53	123–124
(4c)	OCH ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	21	137–139
(4d)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	33	121–123
(4e)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	8	134–136
(4f)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	59	147–149
(4g)	OC ₆ H ₁₁ [b]	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	24	171–172
(4h)	OC ₂ H ₅	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64	149–151
(4i)	OCH ₃	[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	23	203–205
(4j)	OC ₂ H ₅	[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	45	198–200
(4k)	OC ₂ H ₅	[c]	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	35	217–219
(4l)	OCH ₃	[c]	C ₆ H ₅	[d]	C ₆ H ₅	12	249–251
(4m)	OC ₂ H ₅	[c]	C(CH ₃) ₃	[d]	C(CH ₃) ₃	3.5	237–239

[a] Analysenreine Substanz. Ausbeute nicht optimiert.

[b] Cyclohexyloxy.

[c] 2-Methyl-4-nitrophenyl.

[d] 2'-Methyl-4'-nitro-4-biphenyl.

In kleinen Mengen (Ausbeuten um 5%) entstehen aus λ^3 -Phosphorinen, die in 4-Stellung einen Phenylrest tragen, in Gegenwart von überschüssigem 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat auch zweifach arylierte λ^5 -Phosphorine (5); sie wurden auch aus (4) und dem Diazoniumsalz (2) unter Stickstoffentwicklung gebildet, so daß (4) sicher Zwischenprodukt ist.

Die neue Synthese ist sehr variationsfähig. In ihrem Verlauf erinnert sie an die Bildung von Jodbenzol aus Arendiazoniumsalzen und Jodid-Ionen, wobei anstelle des leicht polarisierbaren und oxidierbaren Jodids das λ^3 -Phosphorin tritt. Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch ihre Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten gesichert. 1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin haben bereits Märkl et al.^[4] aus 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat mit Phenylphosphan und Methanol erhalten.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen (3a) und (3b), da sie zu den ersten 1-Fluor- λ^5 -phosphorinen^[5] gehören. Für (3a) z. B. fanden wir folgende NMR-Daten in C₆D₆: ¹H-NMR (TMS intern): neben Multipl. der aromatischen Protonen δ =8.01 ppm (2 H/q, J_{H-P} =33 Hz; J_{F-H} =6 Hz); ¹⁹F-NMR (CFCl₃ extern): δ =25.6 ppm (Sext., J_{F-P} =1115 Hz; J_{F-H} =5.5 Hz); ³¹P-NMR (85% H₃PO₄ extern): δ =48.98 ppm (2 m, J_{F-P} =1113 Hz).

1-Aryl-1-fluor-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (3)

1 mmol (1) wird in 20 ml trockenem Dimethoxyäthan gelöst. Unter Rühren und mäßiger Kühlung gibt man 1 mmol (2) portionsweise zu. Die unter N₂-Entwicklung gebildeten tief-farbig 1-Fluor- λ^5 -phosphorine (3) lassen sich durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit

Benzol/Petroläther (1:1) als Laufmittel isolieren und aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren.

1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (4)

1 mmol (1) wird in 15 ml trockenem Benzol und 10 ml des gewünschten Alkohols gelöst. Reaktion und Aufarbeitung der ebenfalls stark farbigen 1-Alkoxy- λ^5 -phosphorine (4) erfolgen wie oben.

Eingegangen am 11. September 1972 [Z. 717 b]

Reaktion von ClF₅ mit OF₂: Darstellung und Eigenschaften von Chloroxidtrifluorid und zur Existenz von Chloroxidpentafluorid^[1]

Von Klaus Züchner und Oskar Glemser^[*]

ClF₅- und OF₂-Gas reagieren unter Bestrahlung in einem Quarzgefäß zu weißem, kristallinem [ClOF₂]₂⁺[SiF₆]₂²⁻, das unter dem eigenen Druck bei 50.5°C schmilzt. Dabei dissoziiert dieses Produkt in ClOF₃ und SiF₄, die beide in der Gasphase IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurden. Beim Abkühlen bildet sich [ClOF₂]₂⁺[SiF₆]₂²⁻ zurück, das auch aus ClOF₃ und SiF₄ bei Raumtemperatur entsteht.

Chloroxidtrifluorid ClOF₃ (1), vor kurzem auf anderem Wege dargestellt^{[2][**]}, wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und ¹⁹F-NMR-Spektren charakterisiert^[**]. Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): ³⁷ClOF₂⁺ (30), ³⁵ClOF₂⁺ (100); ³⁷ClF₂⁺ (0.8), ³⁵ClF₂⁺ (2.8); ³⁷ClOF⁺ (25.6), ³⁵ClOF⁺ (78.9); ³⁷ClO₂⁺ (1.1), ³⁵ClO₂⁺ (2.2); ³⁷ClF⁺ (2.6), ³⁵ClF⁺ (7.8); ³⁷ClO⁺ (11.1), ³⁵ClO⁺ (32.8); ³⁷HCl⁺

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Phys. K. Züchner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[**] Anmerkung bei der Korrektur (26. 10. 1972): Inzwischen ist eine Serie von Arbeiten über ClOF₃ publiziert worden: D. Pilipovich, C. B. Lindahl, C. J. Schack, R. D. Wilson u. K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 2189 (1972); D. Pilipovich, H. H. Rogers u. R. D. Wilson, ibid. 11, 2192 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2196 (1972); C. J. Schack, C. B. Lindahl, D. Pilipovich u. K. O. Christe, ibid. 11, 2201 (1972); K. O. Christe, C. J. Schack u. D. Pilipovich, ibid. 11, 2205 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2209 (1972); K. O. Christe, E. C. Curtis u. C. J. Schack, ibid. 11, 2212 (1972).

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).

[3] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 81, 784 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 770 (1969).

[4] G. Märkl, A. Merz u. H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989.

[5] H. Kanter, Diplomarbeit, Universität Marburg 1972; H. Kanter u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 1145 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 12 (1972).