

Ulrich Ahrens und Hans Falius

Produkte von Simultanumsetzungen: Phosphonigsäurefluoride (Organofluorphosphinoxide)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
(Eingegangen am 28. Juni 1972)



Durch simultane Umsetzungen von Organodichlorphosphinen mit Fluorwasserstoff und Wasser werden Vertreter der bisher unbekannten Phosphonigsäurefluoride, RPHOF, erhalten.

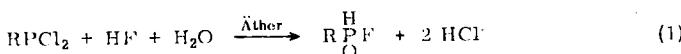
Products of Simultaneous Reactions: Phosphonous Acid Fluorides

Representatives of the hitherto unknown phosphonous acid fluorides, RPHOF, are produced by the simultaneous reaction of hydrogen fluoride and water with organic dichlorophosphines.



Fluorophosphor(III)-säure, H[PHO₂F], lässt sich durch simultane Umsetzungen von Phosphortrichlorid mit Fluorwasserstoff und Wasser darstellen¹⁾. Die Reaktion verläuft unter Valenzerweiterung des Phosphors im Zuge einer Michaelis-Arbusow-Reaktion und liefert eine Fluorverbindung des tetrakoordinierten Phosphors, die nur je ein Wasserstoff- und Fluoratom am Phosphor gebunden enthält. Bislang waren die Säure, ihre Salze und Ester^{1,2)} die einzigen Phosphorverbindungen dieser Art.

Zur Erkundung des Anwendungsbereiches der Simultanumsetzungen von Phosphorchloriden mit HF und H₂O untersuchten wir das Verhalten der Organodichlorphosphine bei solchen Reaktionen. In Analogie zum Phosphortrichlorid wurden Reaktionen nach folgendem Schema erwartet:



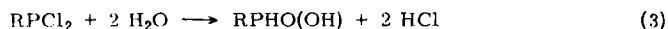
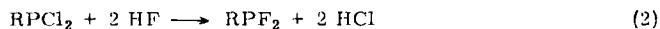
	1a	b	c	1
R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	

Tatsächlich konnten die Phosphonigsäurefluoride 1a–c isoliert werden. Diese besitzen nach Aussage der Spektren die angegebene Phosphonstruktur und können daher auch als Phosphinoxide angesehen werden.

Die Reaktionen verlaufen jedoch nicht ausschließlich nach dem angeführten Schema. Nach erfolgter Protonierung des Phosphins sind die Ausbildungen von P–OH- und P–F-Bindungen durch Substitution der Chloratome Konkurrenzreaktionen. Als Nebenprodukte werden deshalb Organodifluorphosphine und Phosphonigsäuren gebildet:

¹⁾ H. Falius, Angew. Chem. 82, 702 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).

²⁾ L. F. Centofanti und R. W. Parry, Inorg. Chem. 7, 1005 (1968); 9, 2709 (1970).



Die Reaktion nach (3) ist dabei bevorzugt und steuert damit die Umsetzungen. Um den Umfang ihres Ablaufs einzuschränken, wurde deshalb das molare Verhältnis HF : H₂O, für das Reaktion (1) den Wert 1 erfordert, auf 1.25 erhöht. Dadurch wurde die Ausbildung von P—F-Bindungen begünstigt.

Die Untersuchungsergebnisse sind ein weiteres Beispiel für den Nutzen von simultanen Umsetzungen³⁾. Durch Anwendung dieses Prinzips lassen sich Verbindungen darstellen, die auf anderen Wegen nur schwierig oder gar nicht erhalten werden können.

Eigenschaften

Die Verbindungen **1a–c** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, deren Dämpfe schon in Spuren einen äußerst unangenehmen Geruch besitzen. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist groß; bei Luftzutritt erfolgt Selbstentzündung, besonders leicht beim Methylderivat. Durch Reaktion mit Wasser werden phosphonige Säuren gebildet. In absol. organischen Lösungsmitteln, die nicht protonenaktiv sind, besteht gute Löslichkeit ohne Zersetzung. Unter Stickstoffatmosphäre können die Verbindungen bis zum Siedepunkt erhitzt werden.

Tab. 1. Daten der Phosphonigsäurefluoride

	d_{20} [g/ccm]	Sdp. 760	Schmp.
CH ₃ PHOF	1.261	130°	-46°
C ₂ H ₅ PHOF	1.148	153°	-49°
C ₆ H ₅ PHOF	1.243	164°	-48°

Spektren

Phosphonige Säuren, RPHO(OH), besitzen Phosphonstruktur⁴⁾. In ihren Diestern ist der Phosphor jedoch dreibündig, womit diesen die phosphonigen Säuren in der Phospholform, RP(OH)₂, zu Grunde liegen. Unter den freien Organophosphorsäuren tritt die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure, (CF₃)₂POH, aber neben der Phosphon- auch in der Phospholform auf⁵⁾. Deshalb war es möglich, daß die Verbindungen **1a–c** ebenfalls diese Struktur bevorzugen.

Wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, ist dies nicht der Fall. In den IR-Spektren (Tab. 2) konnte einwandfrei die P—H-Valenzschwingung registriert werden. Die NMR-Spektren (Tab. 3) dokumentierten typische AMX-Systeme mit eindeutigen P—H-Signalen, deren Kopplungskonstanten die zu erwartende Größe $^1J_{\text{PH}}$ anzeigen.

³⁾ H. Falius, Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung 1972 in Heidelberg; s. auch H. Falius, Chem. Ber. **98**, 3270 (1965).

⁴⁾ W. J. Bailey und R. B. Fox, J. org. Chemistry **29**, 1013 (1964).

⁵⁾ J. E. Griffiths und A. B. Burg, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 12.

Tab. 2. IR-Spektren der Phosphonigsäurefluoride

1a	1b	1c	Zuordnung
2860	2900	2950	
2800			} vCH
2350	2350	2350	vPH
1400	1450	1425	
1300	1385		} δCH
1225	1300 ^{a)}	1240	vPO
	-1200		
1030	1050	1120	
990	1030	970	} δPH
	930		ρCH
870	835	835	vPF
840 ^{b)}			
810			
725	750	750	vPC

^{a)} Überlagerung mit δCH.^{b)} Überlagerung mit ρCH.Tab. 3. NMR-Daten der Phosphonigsäurefluoride
(δ in ppm, J in Hz)

δPH ^{a)}	¹ H		¹⁹ F			³¹ P		
	J _{HF}	J _{HP}	δ	J _{FH}	J _{FP}	δ	J _{PH}	J _{PF}
1a	-7.34	80.0	603	+73.4	78.0	980	-47.5	606
b	-7.49	78.5	586	+81.2	78.4	995	-49.8	581
c	-7.70	87.5	612	+72.2	87.0	1000	-33.2	620

Standards: C₆H₆ (intern), CCl₃F (intern), 85 proz. Phosphorsäure (extern).

a) Umgerechnet auf TMS.

Die Werte für die Schwingungsfrequenz der PO-Gruppe weichen um 40–50 Wellenzahlen ab von den Werten der durch Thomas und Chittenden⁶⁾ angegebenen Beziehung $\nu_{\text{PO}} = 930 + 40 \sum \pi$ (π = Phosphorinduktivkonstante der Ligandgruppe). Eine Abweichung von etwa 80 Hz zeigen außerdem die Kopplungskonstanten J_{PH} von den Werten der einfachen und sonst gut brauchbaren Regel $J_{\text{PH}} \approx 100 \cdot (\Sigma \chi_L - 3.3)$, die Schmidpeter⁷⁾ aufgestellt hat (χ_L = Elektronegativität des Ligandatoms). Dieser Befund ist jedoch nicht überraschend, denn die Phosphonigsäurefluoride sind strukturelle Phosphinoxide. Für diese Verbindungsklasse konstatierten die Autoren ebenfalls schon stärkere Diskrepanzen.

Von den benötigten Organodichlorphosphinen wurden CH₃PCl₂ und C₂H₅PCl₂ freundlicherweise von Herrn Dr. R. Schliebs, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür wir herzlich danken. Unterstützt wurde die Arbeit vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen.

⁶⁾ L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467 (1964).⁷⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 207 (1968); A. Schmidpeter, Chemiedozenten-Tagung 1970 in Köln; K. Schumann, Dissertation, Univ. München 1972.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in N₂-Atmosphäre ausgeführt. Molmassen wurden kryoskopisch in Benzol, Dichten pyknometrisch bestimmt. Die IR-Spektren wurden in Kapillarschicht zwischen NaCl-Platten mit einem Perkin-Elmer Infracord 137 Spektrophotometer, die Kernresonanzspektren mit einem Varian HA-60-NMR-Spektrometer bei 60.0, 56.4 und 24.3 MHz aufgenommen.

Warnung: Bei Untersuchungen sind die Vorsichtsmaßregeln für den Umgang mit Organophosphorverbindungen⁸⁾ peinlichst genau zu beachten.

Methanphosphonigsäurefluorid, CH₃PHOF (1a): Zu 46.8 g (0.4 Mol) CH₃PCl₂ in 50 ccm Äther werden unter Kühlung und Röhren 15.2 g 58 proz. Flußsäure in 100 ccm Äther getropft. Die Reaktionsmischung wird dabei stets bei -5° gehalten. Nach Zutropfen der gesamten Flußsäure ist die unter Wärmeentwicklung und Bildung von HCl rasch verlaufende Reaktion beendet. Der Äther wird i. Vak. entfernt und der schwach gelbliche flüssige Rückstand in einer Vakuumapparatur mit mehreren hintereinandergeschalteten Kühlfallen bei 0.5-1 Torr und 30° destilliert. In der ersten Kühlfalle bei -23° (CCl₄ fest/flüssig) sammelt sich die Hauptfraktion. Ein Teil des CH₃PHOF wird in der nächsten Kühlfalle bei -80° gemeinsam mit der Hauptmenge der Nebenprodukte kondensiert. Eine Isolierung aus dieser Fraktion ist nicht lohnend. Zwecks Reinigung hält man die Hauptfraktion bei 40° und 0.5-1 Torr 3 Stdn. unter Rückfluß (Kühlflüssigkeit im Kühler -8°). Die nur geringfügig leichter flüchtigen Verunreinigungen werden dadurch beseitigt. Die praktisch reine Verbindung wird dann ein zweites Mal wie zuvor destilliert. Ausb. 15.4 g (47%).

CH₄FOP (82.0) Ber. F 23.15 P 37.77
Gef. F 23.06 P 36.6 Mol.-Gew. 95

Bromometr. Titration: 2 val Brom wurden von 82.00 g **1a** verbraucht (Oxydation zur Phosphonsäure).

Äthanphosphonigsäurefluorid, C₂H₅PHOF (1b): 52.4 g (0.4 Mol) C₂H₅PCl₂ werden in der beschriebenen Weise mit 15.2 g 58 proz. Flußsäure umgesetzt. Badtemp. während der Destillationen 40°, Kühlflüssigkeitstemp. 5°. Ausb. 23.2 g (60%).

C₂H₆FOP (96.0) Ber. C 25.01 H 6.25 F 19.78 P 32.25
Gef. C 23.44 H 5.96 F 20.81 P 31.7 Mol.-Gew. 106

Bromometr. Titration: 2 val Brom wurden von 96.00 g **1b** verbraucht.

Benzolphosphonigsäurefluorid, C₆H₅PHOF (1c): 71.6 g (0.4 Mol) C₆H₅PCl₂ werden wie zuvor mit 15.2 g 58 proz. Flußsäure umgesetzt. Isolierung: Destillationen und Erhitzen unter Rückfluß i. Hochvak. (Hg-Pumpe), Temp. der 1. Kühlfalle 0°, Badtemp. 50°, Kühlflüssigkeitstemp. 20°. Ausb. 14.0 g (24%).

C₆H₆FOP (144.1) Ber. F 13.19 P 21.50
Gef. F 13.33 P 22.1 Mol.-Gew. 157

Bromometr. Titration: 2 val Brom wurden von 140.4 g **1c** verbraucht.

Acidimetrische Titration: 2 val NaOH wurden von 144.0 g **1c** verbraucht (Hydrolyse zur einbasigen Säure C₆H₅PHO(OH) und HF).

⁸⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 14, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Die Reinheit der Verbindungen **1a – c** kann leicht erkannt werden an dem völligen Fehlen zweier charakteristischer IR-Banden, die in nicht reinen Produkten stets auftreten: **1a**: 1320, 940; **1b**: 1320, 875; **1c**: 1320, 900/cm.

Analysenmethoden:

- a) *Fluor*: Destillation als H_2SiF_6 und Bestimmung nach *Seel*⁹⁾.
- b) *Phosphor*: Peroxidaufschluß, Fällung und Bestimmung als $[\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}_2]_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]_2$ nach *Asmus*¹⁰⁾.

⁹⁾ *F. Seel, E. Steigner und I. Burger, Angew. Chem. 76, 532 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 424 (1964).*

¹⁰⁾ *E. Asmus und H.-P. Baumert, Z. analyt. Chem. 233, 252 (1968).*