

REINHARD SCHMUTZLER

Chemie der Phosphorfluoride, XII¹⁾

Über Phenyldifluorphosphin

Aus dem University Chemical Laboratory, Cambridge, England *)

(Eingegangen am 14. August 1964)

Phenyldifluorphosphin wurde durch Fluorierung des entsprechenden Chlorphosphins dargestellt und durch ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie durch einige chemische Umsetzungen eindeutig charakterisiert.

Von Fluorophosphinen, R_nPF_{3-n} (n = 1, 2), waren bis vor kurzem nur eine Anzahl Perfluoralkyl-Derivate²⁾ sowie die Trichlormethylverbindung CCl₃PF₂³⁾ gut bekannt. Alle Verbindungen wurden erhalten durch Fluorierung der entsprechenden Chlorphosphine mit Antimontrifluorid. Der Verlauf dieser Reaktion ist stark abhängig von der Elektronegativität der an den dreiwertigen Phosphor gebundenen Gruppen. Chlorphosphine mit organischen Resten niedriger Elektronegativität als Substituenten unterliegen in fast jedem Fall einer gleichzeitigen Fluorierungs- und Redox-Reaktion, und die erhaltenen Produkte sind Fluorphosphorane⁴⁾, R_nPF_{5-n} (n = 1, 2), nicht Fluorophosphine. In einem einzigen Fall^{2b)} wurde über die Bildung einiger Alkyldifluorophosphine sowie von Phenyldifluorphosphin, C₆H₅PF₂, in kleinen Ausbeuten bei der Fluorierung der entsprechenden Dichlorphosphine mit Antimontrifluorid unter sehr milden Bedingungen berichtet. Die beschriebene Darstellung von C₆H₅PF₂^{2b)} konnte von anderen Autoren^{4a-c, 5)} nicht reproduziert werden. Es wird nunmehr gezeigt, daß die beschriebene Verbindung nicht C₆H₅PF₂ ist.

Nach der Literatur^{2b)} hat C₆H₅PF₂ einen Siedepunkt von 64–70°, ein im Vergleich zu C₆H₅PCl₂ (Sdp. 224°) ungewöhnlich niedriger Wert. Außer durch Fluoranalyse wurde die Verbindung nicht weiter charakterisiert^{2b)}.

Um Redoxreaktionen während der Fluorierung auszuschließen, wählten wir eine Suspension von Natriumfluorid in Tetramethylsulfon⁶⁾ als Fluorierungsmittel.

*) Gegenwärtige Anschrift: E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Explosives Department, Experimental Station Laboratory, Wilmington, Delaware 19898 USA.

1) XI. Mitteil.: R. SCHMUTZLER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4500 [1964].

2) a) A. B. BURG und G. BRENDL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3198 [1958]; American Potash and Chemicals Co., Amer. Pat. 2959620 [1960], C. A. **55**, 6375d [1961]; b) V. N. KULAKOVA, YU. M. ZINOVIEV und L. Z. SOBOROVSKII, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 3957 [1959]; c) R. N. STERLIN, R. D. YATSENKO, L. N. PINKINA und I. L. KNUNYANTS, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. **1960**, 1991.

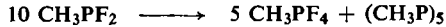
3) J. F. NIXON, Chem. and Ind. **1963**, 1555.

4) a) I. P. KOMKOV, S. Z. IVIN, K. V. KARAWANOV und L. JE. SMIRNOV, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 301 [1962]; b) R. SCHMUTZLER, Chem. and Ind. **1962**, 1868; c) R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. **3**, 410 [1964].

5) ZH. M. IVANOVA und A. V. KIRSANOV, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 3991 [1961].

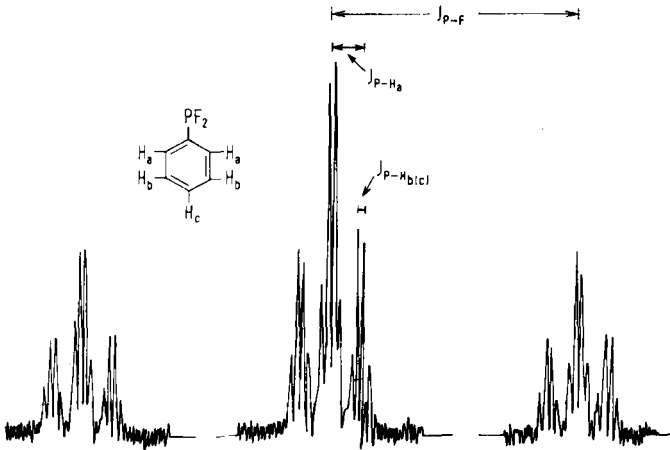
6) a) C. W. TULLOCK und D. D. COFFMAN, J. org. Chemistry **25**, 2016 [1960]; b) R. SCHMUTZLER, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 335 [1963]; c) R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **96**, 2435 [1963]; d) R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. **3**, 416 [1964].

$C_6H_5PF_2$ wurde leicht erhalten als farblose Flüssigkeit von extrem unangenehmem Geruch, Sdp.₁₁ 31°. Im Gegensatz zu Alkyldifluorphosphinen^{2b, 7)} ist $C_6H_5PF_2$ an der Luft nicht selbstentzündlich, reagiert vielmehr nur langsam unter Bildung von Benzolphosphonsäure-difluorid, $C_6H_5POF_2$, wie durch das ^{19}F -NMR-Spektrum gezeigt wird ($J_{P-F} = 1107$ Hz; δ_F ($CFCl_3$ als interner Standard) + 65.4 ppm; authent. $C_6H_5POF_2$ ⁸⁾: $J_{P-F} = 1108$ Hz; δ_F + 65.7 ppm). Fernerhin ist aus der Beobachtung des ^{19}F -NMR-Spektrums einer mehrere Wochen bei Raumtemperatur gelagerten Probe von $C_6H_5PF_2$ zu schließen, daß eine Disproportionierung, wie sie für CH_3PF_2 beschrieben wurde^{2b)}



nicht erfolgt. Das Fluorphosphin greift Glas auch bei längerem Kontakt nicht an.

Außer durch chemische Analyse wurde die Identität von $C_6H_5PF_2$ insbesondere durch das ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das für eine PF_2 -Verbindung erwartete 1-2-1-Triplett, während im ^{19}F -Spektrum ein 1-1-Dublett beobachtet wird. Die P-F-Kopplungskonstante und vor allem der sehr stark negative Wert der chemischen Verschiebung von ^{31}P sind typisch für eine Fluorverbindung des dreiwertigen Phosphors. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbild.) bei



^{31}P -NMR-Spektrum von Phenyldifluorphosphin bei 24.3 MHz ($J_{P-F} = 1166$ Hz; chem. Verschiebung -207.0 ppm; $J_{P-H_a} = 12.5$ Hz; $J_{P-H_{b(c)}} = 1.5$ Hz) (s. Fußnote a) in der Tab.)

24.3 MHz⁹⁾ ist die Spin-Spin-Kopplung zwischen Phosphor und den aromatischen Protonen klar zu beobachten. Die durch ^{19}F - ^{31}P -Kopplung verursachten Triplett-Komponenten ($J_{P-F} = 1166$ Hz; $\delta_P -207.0$ ppm) sind zunächst in je ein weiteres Triplett aufgespalten infolge Kopplung zwischen Phosphor und den beiden *ortho*-

7) R. SCHMUTZLER, American Chemical Society Advances in Chemistry Series No. 37, 150 [1963].

8) R. SCHMUTZLER, unveröffentlicht.

9) Dieses Spektrum sowie einige ^{19}F -NMR-Spektren wurden freundlicherweise von Dr. G. S. REDDY, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Eastern Laboratory, Gibbstown, NJ, USA, aufgenommen.

ständigen Ringprotonen ($J_{P-Ha} = 12.5$ Hz). Jede der Triplett-Komponenten hat Quartett-Feinstruktur ($J_{P-Hb(c)} = 1.5$ Hz) infolge Kopplung zwischen ^{31}P und H_b bzw. H_c . Es ist bemerkenswert, daß im ^{31}P -NMR-Spektrum von $C_6H_5PF_2$ bei 16.2 MHz infolge ungenügender Auflösung keine P-H-Kopplung beobachtet wird.

NMR-Daten für $C_6H_5PF_2$ und einige verwandte Verbindungen sind in der Tab. aufgeführt.

^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten für Phenyldifluorphosphin und einige verwandte Verbindungen^{a)}

Verbindung	^{31}P		^{19}F	
	J_{P-F} (Hz)	δ_P (ppm)	J_{P-F} (Hz)	δ_F (ppm)
$C_6H_5PF_2$	1174	-208.3	1173	+ 92.3
$ClCH_2PF_2$ ^{b)}	1203	-201.8	1190	+ 96.3
$CH_3PFN(CH_3)_2$ ^{c)}	917	-168.9	920	+117.9
$C_6H_5PFN(CH_3)_2$ ^{c)}	985	-159.8	989	+128.5
CF_3PF_2 ^{b)}	1245	-158.3	1245	+101.1
CCl_3PF_2 ^{b)}	1290	-130.9	1285	+ 88.0

^{a)} ^{31}P -NMR-Spektren wurden erhalten mit einem Varian Associates NMR-Spektrometer V-4300 B, ausgerüstet mit einem 12 inch Elektromagneten mit Flußstabilisierung. Nichtrotierende 10-mm-Röhrchen wurden für die ^{31}P -Spektren verwendet, während sich die Proben für die ^{19}F -Spektren in rotierenden 5-mm-Kapillaren befanden. Die ^{31}P -Spektren wurden bei 16.2 MHz, die ^{19}F -Spektren bei 40 MHz und 9400 Gauss aufgenommen. Zugeschmolzene Kapillaren mit 85-proz. Phosphorsäure wurden als externer Standard in den ^{31}P -NMR-Röhrchen verwendet. CCl_3F diente als interner Standard für die ^{19}F -Spektren.

^{b)} J. F. NIXON und R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta 20 [1964], im Druck.

^{c)} R. SCHMUTZLER, Angew. Chem. 76, 570 [1964], Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 [1964].

Zur weiteren Charakterisierung von $C_6H_5PF_2$ dienten einige chemische Umsetzungen. Beispielsweise reagierte Phenyldifluorphosphin lebhaft mit Nickelcarbonyl bei Raumtemperatur unter CO-Austausch, der durch Erwärmen vervollständigt wurde:



Das erhaltene Tetrasubstitutionsprodukt erwies sich als identisch mit der durch Fluorierung von $Ni(C_6H_5PCl_2)_4$ erhaltenen Verbindung^{7,10)}.

Phenyldifluorphosphin erweist sich somit als überraschend starkes π -Donormolekül. Der bisher nicht beschriebene Molybdäntricarbonyl-Komplex $(C_6H_5PF_2)_3Mo(CO)_3$ konnte aus Cycloheptatrien-molybdäntricarbonyl^{11,12)} und $C_6H_5PF_2$ in Äther in spontaner Reaktion erhalten werden. Der Fluorophosphin-Molybdän-Komplex ist ein farbloses, nicht kristallisierendes Öl, während $(C_6H_5PCl_2)_3Mo(CO)_3$ ¹²⁾ Kristalle vom Schmp. 106–110° (Zers.)¹²⁾ bildet. Das IR-Spektrum von $(C_6H_5PF_2)_3Mo(CO)_3$ zeigt die für ein *cis*-Tricarbonyl erwarteten Absorptionen im CO-Bereich bei 2034 und 1969/cm (in CCl_4). Gegenüber $(C_6H_5PCl_2)_3Mo(CO)_3$ (2016, 1943/cm) ist somit ein leichter Anstieg der CO-Valenzschwingungsfrequenzen festzustellen, der wohl auf die, verglichen mit $C_6H_5PCl_2$, stärker ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften des koordinierten $C_6H_5PF_2$ zurückzuführen ist.

¹⁰⁾ F. SEEL, K. BALLREICH und R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. 94, 1173 [1961].

¹¹⁾ E. W. ABEL, M. A. BENNETT, R. BURTON und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 4559.

¹²⁾ E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 2323.

Schließlich fanden wir, daß $C_6H_5PF_2$ bei dreistündigem Erhitzen mit Antimontrifluorid auf 135° quantitativ in Phenyltetrafluorphosphoran übergeht, während eine äquivalente Menge elementaren Antimons gebildet wird. Die Stöchiometrie in Gl. (1)



ist somit bewiesen, nachdem andere Produkte als $C_6H_5PF_4$ und Antimon nicht beobachtet wurden. Die Umsetzung stellt einen möglichen Teilschritt der Reaktion von Chlorphosphinen mit Antimontrifluorid dar, bei der in der Regel Fluorphosphorane und nicht Fluorphosphine gebildet werden⁴⁾ (Gl. 2).



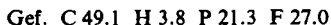
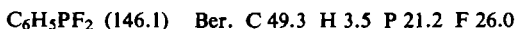
Der Autor dankt Prof. H. J. EMELÉUS, F.R.S. für sein Interesse und dem DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENST für ein NATO-Forschungsstipendium. Gedankt sei ferner Dr. E. N. WALSH (Stauffer Chemical Co., Chicago, Ill., USA) sowie der SHELL CHEMICAL Co. für die Überlassung von Phenylchlorphosphin bzw. Cycloheptatrien und Tetramethylensulfon.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Die Umsetzungen wurden unter den für die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen üblichen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt. Organische Lösungsmittel waren über Natrium getrocknet.

Phenylchlorphosphin stand als technisches Produkt der Stauffer Chemical Co. zur Verfügung. *Tetramethylensulfon* und *Cycloheptatrien* wurden von der Shell Chemical Co. zur Verfügung gestellt. *ANALAR-Natriumfluorid* wurde 5 Stdn. bei 600° getrocknet. *Nickelcarbonyl* wurde von der Mond Nickel Co., *Molybdäncarbonyl* von der Climax Molybdenum Co. bezogen.

1. *Phenyldifluorphosphin:* In einem mit mechanischem Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wurde eine Suspension von 50.4 g (1.2 Mol) *Natriumfluorid* in 120 ccm Tetramethylensulfon bereit. Unter Rühren wurden 71.6 g (0.40 Mol) *Phenylchlorphosphin* innerhalb von 0.5 Stdn. zutropft. Dann wurde unter Rühren je 1 Stde. auf 140 und 180° Innentemperatur erhitzt, das zwischen $28-60^\circ/12$ Torr übergehende Produkt abdestilliert und über eine 12.5-cm-Vigreux-Kolonnen redestilliert. Man erhielt *Phenyldifluorphosphin* (43.6 g, 74.5%) vom Sdp.₁₁ 31° als farblose Flüssigkeit, die unter Luftabschluß aufbewahrt wurde.



2. *Reaktion von Phenyldifluorphosphin mit Nickelcarbonyl zu $Ni(C_6H_5PF_2)_4$:* Die Umsetzung wurde nach der früher beschriebenen Methode^{6c,d)} unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt. Die verwendete Anordnung wurde mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. In einem Stickstoff-Gegenstrom wurden 3.65 g (25 mMol) *Phenyldifluorphosphin* und 0.68 g (4.0 mMol) *Nickelcarbonyl* bei 0° vereinigt, wobei die Entwicklung von Kohlenmonoxid sofort einsetzte. Der Fortschritt der Substitutionsreaktion wurde IR-spektroskopisch (CO-Bereich) verfolgt. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde ein starkes Dublett (2010, 2060/cm) beobachtet, das in eine einzige CO-Absorption bei 2040/cm übergang, nachdem die Mischung weitere 6 Stdn. bei 100° gerührt worden war. Nach weiterem Erhitzen auf 110° (2 Stdn.) war die CO-Bande im IR-Spektrum verschwunden.

Aus dem erhaltenen dunklen Öl wurden bei Raumtemperatur/0.3 Torr (2 Stdn.) flüchtige Bestandteile abgepumpt, der feste Rückstand wurde bei 0.1 Torr und 100–150° Badtemperatur sublimiert. Ausb. 0.88 g (34.3%) $Ni(C_6H_5PF_2)_4$. Nach Schmp. (64–65°) und IR-Spektrum (in KBr und Nujol) lag reines $Ni(C_6H_5PF_2)_4$ vor^{7,10}.

3. *Reaktion von Cycloheptatrien-molybdäntricarboxyl mit Phenyldifluorosphin zu $(C_6H_5PF_2)_3Mo(CO)_3$* : Wie bereits beschrieben^{6c,d}, wurde die Lösung von 1.64 g (6.0 mMol) frisch sublimiertem Cycloheptatrien-molybdäntricarboxyl¹¹) in 10 ccm Äther zu 7.0 g (48 mMol) Phenyldifluorosphin unter Rühren getropft. Die tiefrote Lösung des π -Komplexes wurde sofort entfärbt, und die Reaktionsmischung erwärmte sich leicht während der Addition (20 Min.). Nach 15 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurden flüchtige Produkte (Äther und überschüss. Fluorosphin) i. Vak. abgezogen, dann der Rückstand in 20 ccm Hexan aufgenommen, kurz mit Aktivkohle erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf –78° trat Entmischung ein, Kristallisation wurde jedoch weder dabei noch nach mehreren Wochen im Kühlschrank bei –5° beobachtet. Auch die bei 30°/0.05 Torr von flüchtigen Produkten befreite Substanz kristallisierte während mehrerer Wochen bei –5° nicht. Analyse und IR-Spektrum zeigten jedoch reines *Tris(phenyldifluorosphin)-molybdäntricarboxyl* an.

$(C_6H_5PF_2)_3Mo(CO)_3$ (618.2) Ber. C 40.8 H 2.5 P 15.0 F 18.4
 Gef. C 41.0 H 2.6 P 15.4 F 18.8
 Mol.-Gew. 664 (Kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum (reine Flüssigkeit): 3050 (m)*); 2035 (vs), ca. 1955 (vs, bd); 1590, 1577 (m); 1490 (m); 1442 (s); 1382 (w); 1335, 1310, 1282 (m); 1190, 1162 (m); 1113 (vs); 1068 (w); 1000 (m); 922 (w); ca. 820 (vs, bd); 745 (s); 707 (s); 687/cm (s).

CO-Bereich in CCl_4 : 2034 (vs); 1969 (vs, bd). Das Spektrum der reinen Flüssigkeit ist dem von $Ni(C_6H_5PF_2)_4$ in KBr^{7,10} sehr ähnlich.

4. *Reaktion von Phenyldifluorosphin mit Antimontrifluorid zu $C_6H_5PF_4$ und Sb*: Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden 10.7 g (60 mMol) Antimontrifluorid und 8.8 g (60 mMol) Phenyldifluorosphin vereinigt, wobei keine Erwärmung beobachtet wurde. Die anfänglich farblose Suspension färbte sich beim Erhitzen unter kräftigem Rühren auf 135° (3 Stdn.) allmählich schwarz, und Rückfluß einer farblosen Flüssigkeit wurde beobachtet. Nach dem Abkühlen wurde das flüssige Produkt dekantiert. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte die vollkommene Abwesenheit von $C_6H_5PF_2$, das in $C_6H_5PF_4$ übergeführt worden war ($J_{P-F} = 960$ Hz; chem. Verschiebung ($CFCl_3$ als int. Standard) + 54.2 ppm). Daneben wurde lediglich eine Spur $C_6H_5POF_2$ (erste Stufe der Hydrolyse von $C_6H_5PF_4$) beobachtet ($J_{P-F} = 1097$ Hz; chem. Verschiebung + 65.6 ppm). Diese Daten stimmen vollkommen überein mit denjenigen für authent. $C_6H_5PF_4$ und $C_6H_5POF_2$ ⁸).

Bei der Destillation (Mikrokolonne) wurden 6.6 g (60%) $C_6H_5PF_4$, Sdp. 134–136°, erhalten, dessen ¹⁹F-NMR-Spektrum die Reinheit des Produktes anzeigte. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist sicherlich auf Verluste während der Handhabung der kleinen Substanzmengen zurückzuführen.

Der nach dem Dekantieren des Fluorosphorans verbliebene schwarze Rückstand wurde mit methanol. Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure + 5 Tl. CH_3OH) digeriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.15 g (85.4%). Nach der Analyse (gef. Sb 99.9) handelte es sich um reines Antimon.

*) m = medium, w = weak, s = strong, vs = very strong, bd = broad.