

Tetraorganofluorophosphorane, R_4PF^1

Hubert Schmidbaur* und Karl-Heinz Mitschke* sowie (teilweise)
Wolfgang Buchner*, Herbert Stühler* und Johann Weidlein**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg*, D-8700 Würzburg, Landwehr,
und Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart**,
D-7000 Stuttgart, Schellingstraße

Eingegangen am 21. Dezember 1972

Für Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Methyltributyl- und Methyltriphenyl-fluorophosphorane wurden einfache Syntheseverfahren ausgearbeitet, die von den zugehörigen salzfreien Yliden oder ihren Silylderivaten ausgehen. Als HF-Komponenten sind entweder Fluorwasserstoff selbst oder KHF_2 bzw. NH_4F verwendbar (z. B. Gl. (1)–(3)). Die Tetraorganofluorophosphorane sind zum Teil ionisch aufgebaut [vor allem $(CH_3)_4PF$], zum Teil Molekülverbindungen mit pentakoordinierten Phosphoratomen [wie bei $(C_2H_5)_4PF$]. -- Für das schon bekannte Fluortetramethylantimon wurde die Darstellungsmethode verbessert. $(CH_3)_4SbF$ reagiert mit $(CH_3)_4PF$ und $CH_3(n-C_4H_9)_3PF$ zu salzartigen Addukten, in denen die Phosphorkomponente als Onium-Gruppierung auftritt. R_4PF -Verbindungen fluorieren sowohl Halogenkohlenwasserstoffe als auch Halogensilane (Gl. (7)).

Tetraorganofluorophosphoranes, R_4PF^1

A series of synthetic procedures for the preparation of tetramethyl-, tetraethyl-, methyltributyl-, and methyltriphenyl-fluorophosphoranes have been developed, using the corresponding ylids or silylated ylids as starting materials. Anhydrous hydrogen fluoride, KHF_2 , or NH_4F were employed as fluorinating agents (eq. (1)–(3), e.g.). The tetraorganofluorophosphoranes exist as ionic solids [as with $(CH_3)_4PF$] or as molecular species containing pentacoordinate phosphorus atoms [as with $(C_2H_5)_4PF$]. -- For fluorotetramethylantimony, a known molecular compound, an improved, and more simple method of preparation has been found. $(CH_3)_4SbF$ forms addition compounds with $(CH_3)_4PF$ and $CH_3(n-C_4H_9)_3PF$, the phosphorus component apparently being in the tetracoordinate onium state. R_4PF compounds are good fluorinating agents for halocarbons and halosilanes (eq. (7)).

Von den vier denkbaren Arten von Organofluorophosphoranen R_nPF_{5-n} mit $n = 1-4$ sind nur die Typen RPF_4 , R_2PF_3 und R_3PF_2 gut bekannt und ausreichend untersucht²⁾. Für Tetraorganofluorophosphorane R_4PF , von denen angenommen werden könnte, daß sie nur in einer ionischen Form $R_4P^{\oplus}F^{\ominus}$, also als Tetraorganophosphonium-fluoride existieren, lagen bisher lediglich vereinzelte Literaturangaben vor. Diese wurden kürzlich von Schiemenz et al. zusammengestellt und durch eigene

¹⁾ Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, XIX. Mitteil.; -- XVIII. Mitteil.: H. Schmidbaur und H. Stühler, Angew. Chem. 85 (1973), im Druck.

²⁾ R. Schmutzler in Halogen Chemistry (V. Gutmann, Herausgeber), Band II, S. 31 ff., Acad. Press, New York 1969.

Beiträge dieser Autoren ergänzt³⁾. Diese Arbeiten betreffen vor allem die Verwendbarkeit solcher meist *in situ* hergestellter Verbindungen als Reaktionspartner in Wittig-Reaktionen. Es scheint überhaupt, daß lediglich zwei Glieder der Reihe R₄PF, nämlich (C₆H₅)₄PF⁴⁾ und (C₆H₅)₃P(C₂H₅)F³⁾, bislang zufriedenstellend charakterisiert werden konnten. In beiden Fällen erfolgte die Synthese durch Halogen austausch aus anderen Phosphoniumsalzen. Solche doppelten Umsetzungen stoßen jedoch meist auf große experimentelle Schwierigkeiten und sind nur begrenzt anwendbar.

Die erst vor kurzem gelungenen Synthesen einfacher, salzfreier Phosphor-ylide^{5,6)} und ihrer zugehörigen silylierten Derivate⁷⁾ eröffneten neue, direkte Wege zu den Titelverbindungen R₄PF. Die Verfahren von Silylierung und Entsilierung⁸⁾ erweisen sich hierfür erneut als hervorragend geeignet, weil sie eine nachträgliche Abtrennung der Produkte von salzartigen Begleitstoffen von vorneherein unnötig machen⁹⁾.

Den jetzt beschriebenen Arbeiten gingen Untersuchungen über Tetraorganantimonfluoride R₄SbF voraus, in denen für diesen Verbindungstyp eine kovalente Molekülstruktur mit pentakoordiniertem Antimonatom nachgewiesen wurde¹⁰⁾. Auch in diesem Zusammenhang waren Studien an R₄PF-Verbindungen wünschenswert, zumal über Substanzen der Formel R₄AsF ebenfalls kaum etwas bekannt ist^{11, 12)}.

Von besonderem Interesse waren weiterhin die Reaktionen von R₄PF- mit R₄SbF-Verbindungen, die über die relativen Acceptorstärken der beiden Zentralatome P und Sb gegenüber Fluoratomen Auskunft geben sollten.

Vier Beispiele der Reihe R₄PF wurden eingehender untersucht: (CH₃)₄PF, (C₂H₅)₄PF, (n-C₄H₉)₃CH₃PF und (C₆H₅)₃CH₃PF. Alle diese Verbindungen sind in ihren Eigenschaften recht unterschiedlich.

Fluortetramethylphosphoran (1)

Zur Darstellung dieses Grundgliedes der Reihe bieten sich die genannten beiden Möglichkeiten nach Gl. (1) und (2) an. Von diesen ist die zweite vorteilhafter, weil das korrespondierende Ylid, Trimethylmethylenphosphoran, außerordentlich reaktiv ist, so daß die Umsetzung (1a) mit HF sehr heftig verläuft. Mit Kaliumhydrogen difluorid dagegen ist sie gut zu steuern (1b).

³⁾ G. P. Schiemenz, J. Becker und J. Stöckigt, Chem. Ber. **103**, 2077 (1970).

⁴⁾ G. Urban und R. Dötzer, D.A.S. 1191 813 (1965) [C. A. **63**, 14909d (1965)].

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

⁶⁾ R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967). Dort weitere Literatur.

⁸⁾ H. Schmidbaur, 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 129, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

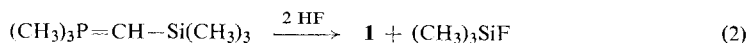
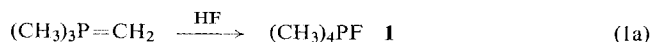
⁹⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke und J. Weidlein, Angew. Chem. **84**, 165 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 144 (1972).

¹⁰⁾ H. Schmidbaur, J. Weidlein und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **102**, 4136 (1969).

¹¹⁾ G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

¹²⁾ M. Dub, Organometallic Compounds, Vol. III (Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth), 1. und 2. Ausgabe und erste Ergänzung zur 2. Ausgabe. Zuletzt Springer-Verlag Berlin 1972.

Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran reagiert ebenfalls glatt mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, wobei das erste mol HF zur Entsilylierung unter Freisetzung von Trimethylfluorsilan, das zweite mol zur Addition an das Ylid dient (Gl. (2)).



Triebkraft der ersten Teilreaktion von (2) ist wohl die Bildung der energiearmen Si-F-Bindung, ähnlich wie bei Entsilylierungen mit Silanolen oder Alkoholen die der Si-O-Bindung^{5,7-9}). Die Umsetzungen mit HF werden bei -90 bis -80°C in Diäthyläther vorgenommen, Reinausbeute an **1** ca. 80%. Bei der Verwendung von KHF_2 schwanken die Ausbeuten stark und liegen niedriger, da das Kaliumfluorid das Produkt unterschiedlich leicht und nie vollständig freigibt.

$(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ist auch aus $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und Ammoniumfluorid unter Ammoniakentwicklung darstellbar (Gl. (3)). Dieser Reaktionsverlauf überrascht, zeigt er doch, daß Tetraalkylfluorphosphorane von Ammoniak nicht angegriffen werden. Die Ausbeuten sind, wohl aus den gleichen Gründen wie bei KHF_2 , niedriger.

1 zeigt eine sehr geringe Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln. Seine hohe Flüchtigkeit läßt eine Sublimation i. Vak. bei Raumtemperatur zu. An der Luft raucht und zerfließt die Substanz. Feuchte Glasapparaturen werden rasch verätzt. Alkalihalogenidplatten unterliegen ebenfalls einer irreversiblen Veränderung, vermutlich durch Halogenaustausch (s. u. bei den IR-Untersuchungen). Neben Wasser löst nur Methylenchlorid nennenswerte Mengen von **1**. Diese Lösungen waren bei Raumtemperatur aber nicht stabil, sondern begannen schon nach 10 min kristalline Niederschläge von $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ abzusondern.

Spektren

Frische Lösungen von **1** in CH_2Cl_2 zeigen im $^1\text{H-NMR}$ ein scharfes Dublett ($\delta -2.2$ ppm gegen TMS ext.) mit $J(\text{HCP}) = 15$ Hz. Bemerkenswert ist die Abwesenheit einer Kopplung $\text{H}-\text{C}-\text{P}-\text{F}$. Es liegt die Annahme nahe, daß diese Kopplung in CH_2Cl_2 durch Dissoziation der Substanz in $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\oplus}$ und F^{\ominus} erlischt. Frische Proben wurden auch schrittweise bis auf -85°C abgekühlt. Hierbei zeigte sich jedoch kein zusätzlicher Effekt, es trat nicht einmal eine nennenswerte Signalverbreiterung auf. Sollte demnach das Fehlen der Kopplung $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ nur einem Fluor-austausch zuzuschreiben sein, so wäre dieser selbst bei -85°C auf der NMR-Zeitskala noch sehr rasch. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt mit $\delta\text{F} +4.0$ ppm (gegen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) bzw. $+81.5$ ppm (gegen CFCl_3) einen hohen Fluorid-Ionen-Charakter an.

Leitfähigkeitsmessungen verboten sich wegen der erwähnten Zersetzlichkeit der Probelösungen. Da hierbei das stark leitende $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ entsteht, war eine Verfälschung der Werte von vorneherein gegeben.

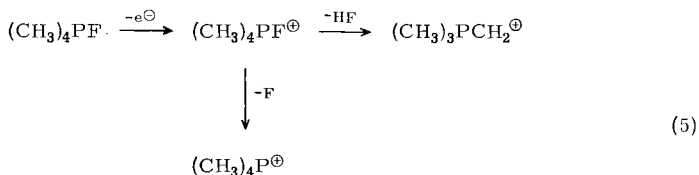
Tab. 1. Massenspektren von (CH₃)₄PF (1) und (CH₃)₄SbF (7)

(CH ₃) ₄ PF (18 eV) ^{a)}			(CH ₃) ₄ SbF (70 eV)		
m/e	Int.	Zuordnung	m/e	Int.	Zuordnung
95	≅ 100	(CH ₃) ₃ PF	187/185	≅ 100	(CH ₃) ₃ SbF
(92) ^{b)}	(5)	[(CH ₃) ₃ PO]			
91	7	(CH ₃) ₄ P	183/181	50	(CH ₃) ₄ Sb
90	26	(CH ₃) ₃ PCH ₂	182/180	10	(CH ₃) ₃ SbCH ₂
(77) ^{b)}	(2)	[(CH ₃) ₂ PO]	172/170	15	(CH ₃) ₂ SbF
76	12	(CH ₃) ₃ P	168/166	30	(CH ₃) ₃ Sb
75	7	(CH ₃) ₂ PCH ₂	167/165	6	(CH ₃) ₂ SbCH ₂
(62) ^{b)}	(1)	[CH ₃ PO]	157/155	25	CH ₃ SbF
61	2	(CH ₃) ₂ P	153/151	50	(CH ₃) ₂ Sb
60	0.5	CH ₃ PCH ₂	—	—	—
			142/140	8	SbF
			138/136	28	SbCH ₃
			137/135	10	SbCH ₂
			123/121	7	Sb

a) Zu starke Fragmentierung bei 70 eV.

b) Durch Hydrolyse mit Spuren Feuchtigkeit, evtl. aus den Glasoberflächen etc., entstandenes (CH₃)₃PO.

Im *Massenspektrum* trat bei Anregungsenergien von 18 eV und Temperaturen um 50°C als Ion größter Masse (CH₃)₃PF[⊕] auf (Tab. 1). Dieses Ergebnis macht die Existenz eines Moleküls mit P–F-Bindung im Gaszustand wahrscheinlich und spricht gegen eine Sublimation der Substanz allein in einer nach Gleichung (4) dissoziierten Form. Es erscheinen vielmehr bevorzugt auch die Ionen (CH₃)₄P[⊕], die eine Abdissoziation von Fluoratomen aufzeigen. Es findet sich jedoch auch das Ion (CH₃)₃PCH₂[⊕], eine Tatsache, die die relativ hohe Bildungstendenz dieses Fragments andeutet. Seine Entstehung kann entweder nach Gl. (4) oder nach dem Schema (5) gedeutet werden.



Beide Prozesse verdeutlichen die Begünstigung der ylidischen Spezies. Dies wird auch bei einem Vergleich mit dem massenspektroskopischen Verhalten des verwandten (CH₃)₄SbF offenbar, bei dem ein entsprechendes (CH₃)₃SbCH₂[⊕] eine nur untergeordnete Rolle spielt (s.u.).

Für die Aufnahme von *Infrarotspektren* ist die Herstellung der Meßproben ungewöhnlich schwierig. Lediglich das Ergebnis des im folgenden beschriebenen Experiments kann als ausreichend verlässlich gelten. Zahlreiche andere Versuche mit unterschiedlichsten Bedingungen der Probenvorbereitung ergaben wegen der Aggressivität der Substanz gegenüber den Trägermaterialien nur unbefriedigende Resultate.

Wurde die Substanz bei $2 \cdot 10^{-6}$ Torr auf eine auf -160°C gekühlte AgCl-Scheibe aufsublimiert, so entstand dort ein farbloser Belag, der sofort und ohne Aufwärmen IR-spektroskopisch untersucht wurde*). Das Spektrum ist in Tab. 2 versuchsweise zugeordnet. Wurde die Probe aufgewärmt und erneut spektroskopiert, so ergab sie ein deutlich verändertes Spektrum (Tab. 2). Von der Raumtemperaturform wurde auch ein Raman-Spektrum aufgenommen (Tab. 2).

Tab. 2. Infrarot- und Raman-Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ (I)^{a)}

Sublimat bei -160°C	IR nach 1 h bei $+20^\circ\text{C}$	RE bei 20°C	Zuordnung
1458 st	1450 st	1458 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1435 Sch	1430 m	1436 s—m, br	
1315 Sch	1315 Sch	1330 ss	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1284 st	1288 st	1298 ss	
1255 st	1260 st		
1172 st	1180 s		
1068 st	1097 s—m		
1018 sst	1012 sst	1013 ss	
1006 sst	1003 sst	998 ss	ρCH_3
		982 ss	
975 Sch		973 ss	
852 s—m	862 s, br		νPF
808 st	804 s—m (Sch)	(830 ss)	
782 st	783 sst	783 m	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_4$
742 s—m	750 ss	750 ss	
695 ss	700 ss, br	672 s—m (Sch)	
665 ss		660 sst	$\nu_{\text{s}}\text{PC}_4$
596 s—m	572 s		$\delta\text{CP(F)}$
495 ss	500 ss	500 ss, br	
		296 m	
		225 s—m	δCP
		210 Sch	

a) IR von $1500-250\text{ cm}^{-1}$, auf eine AgCl-Platte aufsublimiert. RE von $1500-200\text{ cm}^{-1}$, mikrokristalline Substanzprobe.

Wie aus den Zuordnungen ersichtlich ist, stehen IR- und Raman-Spektren der Präparate, die bei Raumtemperatur gelagert wurden, in brauchbarer Übereinstimmung mit den Forderungen, die man aus der Annahme einer *ionischen Struktur* stellen würde. Die Übereinstimmung mit Spektren anderer Tetramethylphosphoniumsalze¹³⁾ ist befriedigend, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten in Rechnung stellt.

Wesentlich schwieriger ist die Interpretation des *Tieftemperatur-IR-Spektrums*. Es liegt nahe, hierfür eine *molekulare Form* zu Grunde zu legen, wobei aber Oligo-

*) Apparaturnach K. Roessel, Dissertation Universität Stuttgart 1970.

13) R. Baumgärtner, W. Sawodny und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 171 (1964).

merisierungen nicht auszuschließen sind. Die weit höhere Anzahl der Banden spricht von vorneherein für eine weniger symmetrische Konstitution. Wichtigstes Indiz mußte aber das Auftreten von Schwingungen der P–F-Struktureinheit sein. Hierfür bietet sich in der Tat eine starke Bande bei 808 cm⁻¹ an, die in der Lage den entsprechenden Absorptionen von (CH₃)₃PF₂ und (CH₃)₂PF₃ entspricht. Die Deformationen des Gerüsts der schweren Atome und damit also die Banden unter 600 cm⁻¹ sollten dann ebenfalls „P–F-Charakter“ haben (δCPF). Schwieriger ist die Zuordnung im νPC-Bereich, der insbesondere eine Aussage über die Gerüstsymmetrie — wahrscheinlichste Möglichkeiten wären C_{3v}, C_{4v} und C_{2v} — nicht zuläßt. Bei der analogen Antimonverbindung waren die Voraussetzungen günstiger¹⁰, da dort eine geeignete Zahl ausgeprägter Banden angetroffen wird.

Tab. 3. NMR-Spektren von (C₂H₅)₄PF (2)

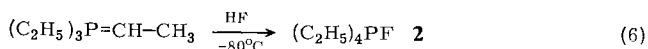
	Lösungs- mittel Temp.	Standard	δ (ppm)	J (Hz)
¹ H-NMR	Toluol-d ₈ 35° C	TMS ext.	A ₃ B ₂ X: δA ₃ -0.27 δB ₂ -0.55	J(AX) 17.7, J(BX) ca. 10 J(AB) 7.5 (Abb. 1a)
	Toluol-d ₈ -52° C	TMS ext.	Komplexes Spektrum mit nichtäquivalenten Äthylgruppen, etwas vereinfacht durch P-Entkopplung (s. Text und l. c. ¹⁴)	
	CH ₂ Cl ₂ 35° C	TMS ext.	A ₃ M ₂ X ^{a)} : δA ₃ 2.85 δB ₂ 4.05	J(AX) 17.7, J(BX) 13.0 J(AM) 7.5
¹⁹ F-NMR	Toluol-d ₈ +35 bis -40° C	50proz. CFCl ₃	δF 48.4 (s)	
	CH ₂ Cl ₂ 35° C	50proz. CFCl ₃	Signale von CH ₂ FCI und CH ₂ F ₂	
³¹ P-NMR	Toluol-d ₈ 35° C	85proz. H ₃ PO ₄ ext.	δP 60 (s) ^{b)}	
	CH ₂ Cl ₂ 35° C	85proz. H ₃ PO ₄ ext.	δP -40 (s) ^{b)}	

a) Übereinstimmend mit dem Spektrum von (C₂H₅)₄PCL.

b) Breitband-H-entkoppelt.

Tetraäthylfluorophosphan (2)

Das nach Gl. (6) dargestellte **2** hat ganz andere Eigenschaften als das Homologe **1**. Es ist ebenso leicht flüchtig, aber ausgezeichnet und unzersetzt löslich in Diäthyläther und Benzol, ja sogar in n-Pentan.



¹⁴) H. Schmidbauer, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber. **106**, 1238 (1973), nachstehend.

Diese Tatsache erlaubt nicht nur eine sichere Molekülmasse-Bestimmung – bei der kryoskopisch in Benzol eindeutig Werte für das *Monomere* gefunden werden –, sondern auch weitergehende NMR-Untersuchungen (Tab. 3).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Toluol- d_8) zeigt bei Breitbandprotonenentkopplung ein Singulett bei $\delta +60$ ppm (gegen 85proz. H_3PO_4 ext.), was das Vorliegen *penta-*

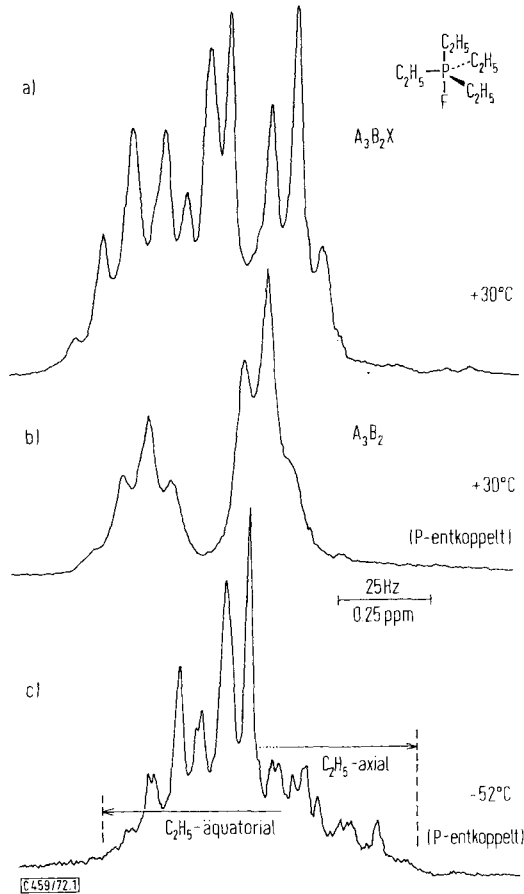


Abb. 1a–c. ^1H -NMR-Spektrum des Tetraäthylfluorphosphorans (2) in Toluol- d_8 . Bei c) (P-Entkopplung) wird der Hochfeldbereich der axialen, der Niederfeldbereich den drei äquatorialen Äthylgruppen zugeordnet (vgl. I. c. 14). Die beiden Multipletts überlagern sich teilweise

koordinierter Phosphoratome andeutet. Unter gleichen Bedingungen erscheint die Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta +48.4$ ppm (gegen 50proz. CFCl_3), woraus auf stark kovalent gebundene Fluoratome, keinesfalls aber auf Fluorid-Ionen zu schließen ist. [Die jetzt nachträglich gemessene ^{19}F -Resonanz von (als kovalent gebaut nachgewiesenem¹⁰) $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$ liegt mit $\delta +41.4$ ppm im gleichen Bereich.]

Das ¹H-NMR-Spektrum stellt für die gleiche Probe ein verbreitertes A₃B₂X-Multipllett dar (Abb. 1a), das bei ³¹P-Entkopplung zum A₃B₂-System vereinfacht wird (Abb. 1b). Während ein Erwärmen der Lösung auf +50°C keine Veränderungen bringt, wird dieses Spektrum ab -50°C deutlich komplexer (Abb. 1c).

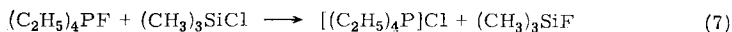
Diese Veränderung entspricht der bei den Tetraalkylalkoxyphosphoranen¹⁴, jedoch ist die Struktur wegen der Signalverbreiterungen so kompliziert, daß z. B. eine Zuordnung zu verschiedenen Alkylpositionen an einer trigonalen Bipyramide spekulativ bleiben muß.

Interessant ist aber, daß in ³¹P-, ¹⁹F- und ¹H-Spektren auch bei tiefen Temperaturen übereinstimmend alle Kopplungen zum Fluoratom entfallen. Dies entspricht den Befunden beim (CH₃)₄SbF und geht auf F-Austauschprozesse zurück¹⁰.

Lösungen von **2** in CH₂Cl₂ enthalten schon wenige Minuten nach der Herstellung nur die Signale der Zersetzungsprodukte [(C₂H₅)₄P]Cl und CH₂FCl sowie CH₂F₂. Bezeichnenderweise liegt hier δP bei -40 ppm, also im Bereich tetrakoordinierter P-Atome. Damit werden die für **1** hergeleiteten Schlußfolgerungen bestätigt (s. o.): In CH₂Cl₂ tritt also für **1** und für **2** Dissoziation und nachfolgende Reaktion mit dem Lösungsmittel ein; in Benzol, Toluol etc. dagegen ist nur **2** als monomere Molekülverbindung mit pentakoordinierten Phosphoratomen vorhanden. Eine C_{3v}-Struktur ist wahrscheinlich, aber nicht zweifelsfrei (siehe dazu aber in l. c.¹⁴). Es ist lediglich sichergestellt, daß bei tiefen Temperaturen die vier Äthylgruppen teilweise nicht länger äquivalent sind. Dieser Vorgang ist reversibel.

Die Massenspektren gleichen im wesentlichen denen von **1**. Auch hier dominiert das Ion (C₂H₅)₃PF⁺ neben (C₂H₅)₄P⁺ und (C₂H₅)₃PCHCH₃⁺. Selbst bei sorgfältiger Überführung der Proben war das Auftreten von Massen, die dem Hydrolyseprodukt (C₂H₅)₃PO zukommen, nicht zu vermeiden.

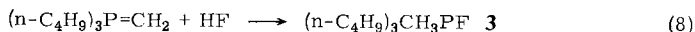
2 ist noch empfindlicher als **1** gegen Hydrolyse und zerfließt momentan bei Zutritt von Feuchtigkeit. Es reagiert rasch mit Halogenkohlenwasserstoffen (s. o.) und mit Alkalihalogeniden unter Halogenaustausch (IR-Küvetten!). Eine momentane Umsetzung wird auch mit Trimethylchlorsilan beobachtet. Dabei entstehen praktisch quantitativ Trimethylfluorsilan und Tetraäthylphosphonium-chlorid:



Letzteres ist als Derivat dann leicht analysierbar, während ersteres in einer Vakuumapparatur erfaßt und identifiziert werden kann (IR, NMR).

Tributylfluormethylphosphoran (**3**)

Auch zur Darstellung dieses Homologen kann wegen der stark geminderten Reaktivität des Ylids¹⁵ die direkte HF-Addition ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, der Umweg über die Silylverbindung¹⁵ erübrigt sich. Die nach Gl. (8) ablaufende Reaktion wird am besten in Pentan durchgeführt und lieferte **3** in hohen Ausbeuten als farblose destillierbare Flüssigkeit.



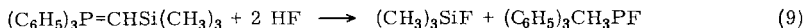
¹⁵ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 97 (1970).

Die Substanz ist wie **2** stark feuchtigkeitsempfindlich, in verschlossenen Gefäßen im Kühlschrank aber gut haltbar (-10°C). (Bei dieser Temperatur ist sie bereits kristallin, Schmp. $11-13^{\circ}\text{C}$). **3** ist auch in unpolaren Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Benzol und Cyclohexan, gut löslich bzw. mit ihnen mischbar. In Benzol wird kryoskopisch einfaches Formelgewicht gefunden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der benzolischen Lösung zeigt das komplizierte Multipllett der Butylgruppen, dem — nicht leicht erkennbar — das Dublett der Methylgruppe überlagert ist. Das im Hochfeldbereich liegende Dublett der Ylidgruppierung des Ausgangsmaterials ist verschwunden.

Fluormethyltriphenylphosphoran (**4**)

Zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{PF}$ geht man wieder am besten vom silylierten Ylid aus, da dieses etwas leichter zugänglich ist als reines Methyltriphenylphosphoran¹⁶).

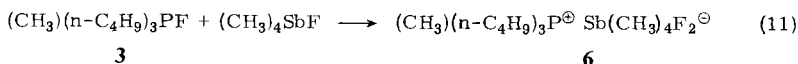
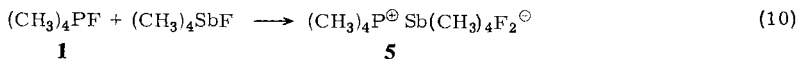


4

4 bildet farblose Kristalle vom Schmp. $116-118^{\circ}\text{C}$ und ist i. Vak. destillierbar. Seine Empfindlichkeit gegen feuchte Luft ist gemäßigt, die Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet, in Methylenchlorid gut. Solche Lösungen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Multipllett der Phenylgruppen bei $\delta -7.80$ ppm und das Dublett der Methylgruppe bei $\delta -3.15$ ppm (gegen TMS ext.), $J(\text{HCP})$ 14 Hz. [Schiemenz et al. geben für Lösungen eines durch Ionenaustausch dargestellten $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{PF} \cdot \text{HF}$ in D_2O eine Konstante $J(\text{HCP})$ von 13.5 Hz an.] Das Flächenverhältnis der Signale entspricht mit 5 : 1 den Erwartungen.

Addukte der Fluorphosphorane mit Fluortetramethylantimon

1 und **3** bilden mit $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$ kristalline 1 : 1-Addukte (**5** und **6**), die sich in CH_2Cl_2 rasch lösen, langsam aber mit dem Lösungsmittel reagieren (s. o.). **6** ist auch in unpolaren Solventien gut löslich.



5 ist i. Vak. sublimierbar, sein Massenspektrum zeigt aber, daß im Dampfzustand wohl nur die Komponenten vorhanden sind. Das Spektrum ist praktisch eine Superposition der beiden Teilspektren von **1** und $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$.

Infrarotspektren machen für **5** eine ionische Struktur mit $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\oplus}$ -Kationen und $[(\text{CH}_3)_4\text{SbF}_2]^{\ominus}$ -Anionen wahrscheinlich. Es finden sich nämlich die für das Kation gut bekannten Absorptionen. Im Einklang damit zeigt das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **6** in Toluol nach H-Entkopplung ein Singulett bei $\delta -32.0$ ppm gegen 85proz. H_3PO_4 , also im Bereich tetrakoordinierter Phosphonium-Kationen. Auch bei -80°C tritt keine Fluorkopplung auf.

¹⁶) H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 1084 (1972).

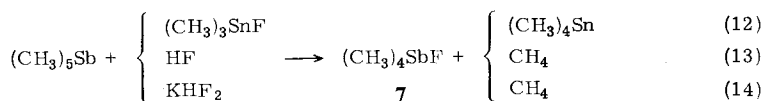
Erwartungsgemäß ist also (CH₃)₄SbF verglichen mit (CH₃)₄PF der stärkere Fluorid-Ionen-Akzeptor.

Selbst schwache Fluorid-Ionen-Akzeptoren wie HF, welches F[⊖] nur über Wasserstoffbrücken zu binden vermag, reichen aus, um echte Phosphoniumsalze zu bilden: Bei Gegenwart von HF entstehen diese sogar bevorzugt, wie dies z. B. *Schiemenz* et al. zeigten, die in der Regel nur Substanzen der Zusammensetzung R₄P[⊕]HF₂[⊖] erhalten konnten³⁾.

Ähnliche Verhältnisse finden sich bezeichnenderweise bei den Tetraalkylalkoxyphosphoranen R₄POR', die von Alkoholen R'OH in Salze der Formeln R₄P[⊕]R'OHOR'[⊖] bzw. R₄P[⊕]H₂(OR')₃[⊖] umgewandelt werden¹⁴⁾.

Darstellung und Massenspektrum von (CH₃)₄SbF

Das früher aus Pentamethylantimon und Trimethylzinnfluorid erhaltene (CH₃)₄SbF¹²⁾ kann nun auch nach zwei neuen Verfahren erhalten werden, die von einfacheren Ausgangsmaterialien, nämlich von Fluorwasserstoff bzw. Kaliumhydrogenfluorid, ausgehen:



Vor allem die letztere Methode ist auch experimentell denkbar einfach und liefert trotzdem brauchbare Ausbeuten. Die Erfassung des Methans erlaubt überdies eine laufende Verfolgung des Reaktionsverlaufs.

Das Massenspektrum von (CH₃)₄SbF ist in Tab. 1 mit erfaßt. Interessant ist ein Vergleich mit dem von (CH₃)₄PF, bei dem zwar prinzipiell ähnliche Fragmente, aber mit anderen Intensitäten auftreten. Dies trifft vor allem für die „ylidischen“ Ionen (CH₃)₃SbCH₂[⊕] (und methyl-ärmere Massen) zu, die beim Fluorphosphoran weit häufiger sind. Daneben existieren bei (CH₃)₄SbF mehrere fluorhaltige Fragmente, während bei (CH₃)₄PF nur (CH₃)₃PF[⊕] auftaucht. Daraus ist, im Einklang mit den übrigen Befunden, zu schließen, daß bei der Phosphorverbindung die P—F-Bindung recht labil, die Ylid-Struktureinheit hingegen sehr begünstigt ist, bei der Antimonverbindung aber genau das Gegenteil zutrifft.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (K.-H. M.), vom *Verband der Chemischen Industrie* und, durch Chemikalienspenden, von der *Fa. Bayer AG*, Leverkusen. Wir danken den Herren Dipl.-Chem. *N. Pelz* und *C. P. Kneis* für die MS- bzw. einen Teil der NMR-Aufnahmen.

Experimenteller Teil

Analysen und Spektren

Die C,H-Analysen wurden im Mikroanalysen-Laboratorium des Würzburger Instituts von Frau *E. Ullrich* ausgeführt (Automat F & M). Die Molekülmassen wurden in einer geschlossenen Beckmann-Apparatur unter Stickstoff bestimmt (wegen Klathrat-Bildung nicht unter Argon!). Für NMR-Spektren standen die Geräte Varian A 60 und XL 100 zur

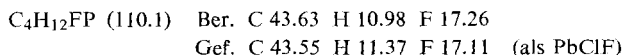
Verfügung, für Massenspektren ein Apparat Varian MAT SMI-BH und für IR-Spektren ein Perkin Elmer 457 (4000–250 cm^{-1}). Die Messungen am $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ wurden zusätzlich an Spektrometern Beckman IR 11 und Coderg PH 0 aufgenommen.

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und Produkte wurden die Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem und nachgereinigtem Stickstoff oder Argon ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Fluortetramethylphosphoran (1)

a) *Aus Trimethylmethylenphosphoran und Fluorwasserstoff*: Zu einer Lösung von 2.9 g Trimethylmethylenphosphoran (323 mmol) in 60 ml Diäthyläther werden bei -100 bis -70°C (mit flüssigem Stickstoff heruntergekühltes Methanolkältebad) 0.650 g wasserfreier Fluorwasserstoff kondensiert (325 mmol). Dazu war ein HF-Generator vorher geeicht worden, um eine Dosierung des entweichenden Gases zu erleichtern. Nach 0.5 h läßt man langsam unter magnetischem Rühren auf -30°C kommen und zieht dann allmählich das Lösungsmittel und andere flüchtige Anteile i. Vak. ab. Dabei kann die Temp. weiter auf maximal 0°C ansteigen. Der feste Rückstand wird bei ca. $25^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert, Ausb. 2.77 g (78%). Zur Identifizierung siehe bei b).

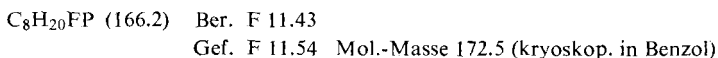
b) *Aus Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran und HF*: Eine Lösung von 5.625 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCHSi}(\text{CH}_3)_3$ (34.62 mmol) in 60 ml Diäthyläther wird bei ca. -130°C unter Rühren mit 1.40 g HF (70.0 mmol) versetzt. Bei langsamem Auftauen auf -40°C bildet sich ein kristalliner Niederschlag. Nachdem das Reaktionsgefäß allmählich auf Raumtemp. gekommen ist (ca. 1 h), werden das Lösungsmittel und als Nebenprodukt gebildetes Trimethylfluorsilan i. Vak. abgezogen und der Rückstand sublimiert ($25^\circ\text{C}/0.1$ Torr). Ausb. 2.96 g (79.5%). Sublimiert in der abgeschmolzenen Kapillare ab 100°C , ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser und CH_2Cl_2 .



c) *Aus $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und KHF_2* : 2.145 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (23.84 mmol) werden bei 20°C zu einer Suspension von 2.81 g KHF_2 (36 mmol) in 30 ml THF gegeben. Dann wird verschlossen 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Anteile i. Vak. können aus dem festen Rückstand durch Sublimation bei $30^\circ\text{C}/0.1$ Torr 1.39 g **1** gewonnen werden (53%).

d) *Aus $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und NH_4F* : Zu einer Aufschlammung von 1.32 g frisch sublimiertem NH_4F (35.6 mmol) in 20 ml Äther werden 3.20 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (35.6 mmol) in wenig THF gegeben. Anschließend wird 3 d bei 20°C gerührt, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. kann das Produkt durch Sublimation weiter gereinigt werden. Rohausb. 3.33 g (85%), Reinausb. 1.85 g (58%).

Tetraäthylfluorphosphoran (2): 3.427 g Triäthyläthylidenphosphoran (23.38 mmol) in 50 ml n-Pentan werden bei -100 bis -80°C langsam mit 0.47 g HF (23.5 mmol) versetzt. Unter Rühren läßt man im Laufe von 3 h auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und sublimiert den Rückstand ($60-70^\circ\text{C}/0.1$ Torr). Das Sublimat sollte zur weiteren Reinigung aus heißem n-Pentan kristallisiert werden, um evtl. vorhandenes Triäthylphosphinoxid abzutrennen. Ausb. 2.95 g (78%) farblose Würfel, Schmp. $97-99^\circ\text{C}$. Außerordentlich hydrolyseempfindlich; löslich auch in unpolaren Lösungsmitteln. Schnelle Reaktion mit CH_2Cl_2 und CHCl_3 .



Zur C,H-Analyse wurde **2** in das Chlorid übergeführt; 0.086 g **2** (0.51 mmol) werden in 10 ml Äther gelöst, und ein Überschuß von 0.100 g Trimethylchlorsilan wird aufkondensiert. Der sich sofort bildende Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.089 g (95 %).

C₈H₂₀ClP (182.7) Ber. C 52.59 H 11.03 Gef. C 52.60 H 11.68

Tributylfluormethylphosphoran (3): 3.56 g Tributylmethylphosphoran (16.45 mmol) in 60 ml Pentan werden bei -70°C mit 0.33 g HF (16.5 mmol) versetzt. Nach 3 h wird auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das flüssige Produkt destilliert. Ausb. 2.9 g (74.9 %). Sdp. 74-76°C/0.1 Torr, Schmp. 11-13°C. Leicht löslich, auch in unpolaren Lösungsmitteln.

C₁₃H₃₀FP (236.3) Ber. C 66.08 H 12.80 F 8.04
Gef. C 66.0 H 13.0 F 7.86 (als PbClF)

Fluormethyltriphenylphosphoran (4): 2.935 g Triphenyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran (8.43 mmol) in 20 ml Toluol werden bei -70°C unter Rühren mit 0.34 g HF (17.0 mmol) versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. innerhalb von 3 h entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der i. Vak. bei 40°C das Lösungsmittel entfernt werden kann. Der ölige Rückstand wird über eine Mikrofeststoffdestillationsapparatur gereinigt. Ausb. 1.61 g (64.5 %). Farblose Kristalle, Schmp. 116-118°C, Sdp. ca. 140°C/0.1 Torr. Nur in polaren Solventien löslich, jedoch meist unter Zersetzung.

C₁₉H₁₈FP (296.3) Ber. C 77.01 H 6.14 F 6.41
Gef. C 75.3 H 6.5 F 6.59 (als PbClF)

Tetramethylphosphonium-difluorotetramethylantimonat (5): 0.294 g **1** (2.67 mmol) werden in wenig Äther suspendiert und mit einer Lösung von 0.534 g Fluortetramethylantimon (2.67 mmol) in 15 ml Äther versetzt und das Gemisch 3 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird sublimiert. Ausb. 0.785 g (95 %) farblose Kristalle, Schmp. 143°C (Zers.). Massenspektrum siehe Text.

C₄H₁₂P]C₄H₁₂F₂Sb (311.0) Ber. C 30.90 H 7.78 Gef. C 30.45 H 8.66

Tributylmethylphosphonium-difluorotetramethylantimonat (6): Zu 0.762 g **3** (3.22 mmol) in wenig n-Pentan wird eine Lösung von 0.664 g (CH₃)₄SbF (3.22 mmol) in 10 ml n-Pentan gegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 3 h werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.09 g (77.5 %) farblose glänzende Nadeln, Schmp. 87-88°C. Auch in unpolaren Solventien etwas löslich.

C₁₃H₃₀P]C₄H₁₂F₂Sb (437.3) Ber. C 46.70 H 9.68 F 8.89
Gef. C 46.30 H 10.43 F 8.58 (als PbClF)

Fluortetramethylantimon (7)

a) *Aus (CH₃)₅Sb und HF*: In eine auf -70°C vorgekühlte Lösung von 5.845 g Penta-methylantimon (29.7 mmol) in 60 ml n-Pentan wird ein geringer Überschuß von wasserfreier Flußsäure kondensiert (ca. 35 mmol). Beim Auftauen unter Rühren fällt bei -25°C ein kristalliner Niederschlag aus. Überschüss. HF wird bei dieser Temp. mit dem Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei anschließender Sublimation erhält man 4.55 g **7** (76 %), Schmp. 50-51°C, Sublimationtemp. 30-40°C/0.1 Torr.

b) *Aus (CH₃)₅Sb und KHF₂*: Eine Lösung von 2.595 g (CH₃)₅Sb (13.19 mmol) in 30 ml THF wird bei 50-60°C mit einem Überschuß von 1.63 g KHF₂ (21 mmol) verrührt. Im Laufe eines Tages entwickeln sich 226 ml Methan (77 %). Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird der Rückstand sublimiert (30-40°C/0.1 Torr). Ausb. 1.93 g (73 %). Über die Eigenschaften siehe in l. c.¹⁰⁾.