

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Organylfluorphosphanen R_nPF_{5-n} ¹⁾

Rolf Appel* und Ahmad Gilak

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 1. Februar 1974

Eine einfache Synthese der Organylfluorphosphorane beruht auf der Umsetzung von Phosphinen und Chlorphosphinen mit CCl_4 und HF-Donatoren, vorzugsweise Phenylcarbamoylfluorid.

An Easy Way for the Preparation of Organylfluorophosphoranes R_nPF_{5-n} ¹⁾

Organylfluorophosphoranes can easily be synthesized by reaction of phosphines or chlorophosphines with CCl_4 and HF-donors, especially phenylcarbamoyl fluoride.

Seit Organylfluorphosphorane zum ersten Mal 1955²⁾ erwähnt wurden, sind zahlreiche neue Methoden zur Synthese dieser Stoffklasse beschrieben worden³⁾. Eine Reihe von Verfahren geht dabei von Organylchlorphosphinen aus, die z.B. mit Antimon(V)-fluorid gleichzeitig fluoriert und oxidiert, oder in einer gekoppelten Halogenaustausch- und Redoxreaktion mit Arsen- oder Antimontrifluorid umgesetzt werden^{4,5)}.

Wir berichten jetzt über ein neues Verfahren, das ebenfalls von Phosphinen bzw. Organylchlorphosphinen ausgeht, bei dem die Oxidation zur Phosphoran-Stufe durch Tetrachlorkohlenstoff, der Halogenaustausch durch gleichzeitige Zugabe von HF-Donatoren, wie KHF_2 , NH_4F , $[Ät_3NH]F$ oder – besonders vorteilhaft – Phenylcarbamoylfluorid erfolgt. Nach dem neuen Verfahren sind alle Fluorphosphorane, R_nPF_{5-n} ($n = 1-3$), bequem zugänglich geworden.

Ausgangspunkt dieser Synthese waren unsere Untersuchungen im Dreikomponentensystem Phosphin/ CCl_4 / NH_3 (Derivate)¹⁾. Die in diesem System beobachteten P–N-Verknüpfungs- und Dehydratisierungsreaktionen ließen sich auf die Bildung eines primären Charge-Transfer-Komplexes A zurückführen, in dem die Reaktivität des P-Atoms so erhöht ist, daß NH-acide Nucleophile unter gleichzeitiger Chloroform-Abspaltung am N- oder O-Atom phosphoryliert werden.

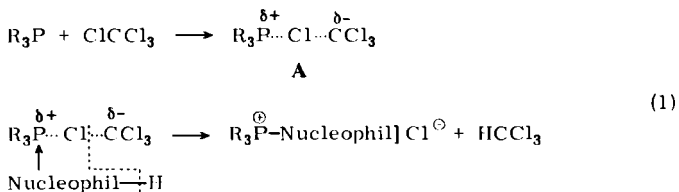
¹⁾ 16. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf *Nucleophile*, zu der die Publikationsreihe „Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate)“ jetzt erweitert wurde. 15. Mitteil.: R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 107, 698 (1974).

²⁾ *Minister of Supply* (Erf. H. Coates und P. R. Carter), Brit. Pat. 734187 (27. 7. 1955) [C. A. 50, 7123a (1956)].

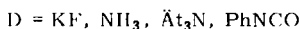
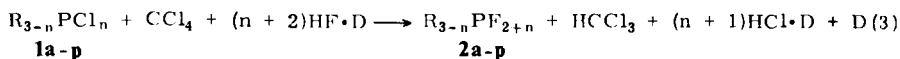
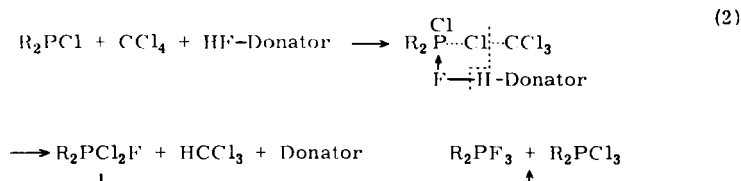
³⁾ Zusammenfassung bei R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 496 (1965).

⁴⁾ DuPont (Erf. W. C. Smith), US-Pat. 2904588 (15. 9. 1959) [C. A. 54, 2254d (1960)].

⁵⁾ L. M. Yagupo'lskii und Zh. M. Ivanova, Zh. Obshch. Khim. 29, 3766 (1959) [C. A. 45, 19553c (1960)].

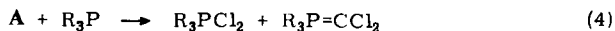


Bei der ausgeprägten Nucleophilie des Fluors gegenüber Phosphor war es daher naheliegend, Fluorwasserstoff oder geeignete HF-Donatoren mit einer Mischung von Phosphinen bzw. Halogenphosphinen und Tetrachlorkohlenstoff umzusetzen. Im Sinne von Gl. (2) war hierbei unter Chloroform-Austritt mit der Knüpfung einer neuen P—F-Bindung zu rechnen. Bei Zugabe der jeweils zum Austausch aller Chlor- gegen Fluor-Atome benötigten stöchiometrischen Menge Fluorwasserstoff sollten sich beliebige Organylfluorphosphorane nach Gl. (3) gewinnen lassen.



	n	R ¹	R ²	R ³		n	R ¹	R ²	R ³
1, 2a	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-
b	0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	j	1	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	-
c	0	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	k	1	CH ₃	C ₆ H ₅	-
d	0	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	l	1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
e	0	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	m	2	CH ₃	-	-
f	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	n	2	C ₂ H ₅	-	-
g	0	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	o	2	n-C ₄ H ₉	-	-
h	1	CH ₃	CH ₃	-	p	2	C ₆ H ₅	-	-

Bei der präparativen Durchführung in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril zeigte sich allerdings, daß mit den Salzen [Ät₃NH]F, KHF₂ und NH₄F die gesuchten Fluorphosphorane ebenfalls gebildet werden, das nach Gl. (2) zu erwartende Chloroform dabei aber nur in geringer Menge entsteht. Wir nehmen daher an, daß infolge der geringen Löslichkeit der Salze und den dadurch erforderlichen längeren Reaktionszeiten der Primärkomplex A nur unwesentlich reagiert. Vielmehr dürften die Fluorphosphorane hauptsächlich über das z. B. nach (4) gebildete Dichlor-



phosphoran⁶⁾ entstanden sein. Hierfür sprechen Blindversuche, bei denen Triphenyldichlorphosphoran mit $[\text{Ät}_3\text{NH}]\text{F}$ zum Fluorphosphoran umgesetzt werden konnte. Nachteilig ist bei der Verwendung der obigen Salze ferner, daß mit Organyldichlorphosphinen anstelle der Fluorphosphorane RPF_4 die durch Addition von Fluorid-Ionen entstandenen Fluorophosphate anfallen, aus denen das Fluorphosphoran RPF_4 erst durch Thermolyse befreit werden muß.

Demgegenüber erwies sich die Verwendung des in Acetonitril und Dichlormethan gut löslichen Phenylcarbamoylfluorids als HF-Donator als sehr vorteilhaft. Die Umsetzungen verlaufen in Ausbeuten zwischen 65 und 83% schon bei Raumtemperatur in erheblich kürzerer Zeit. Daß bei der Synthese von **2a** – **g** auch der Primärkomplex A an der Reaktion beteiligt ist, zeigt sich an der Bildung von Chloroform, das sich – bezogen auf die Reaktionsgleichung (3) – zu 28–62% nachweisen ließ. Dieser Befund deutet auf eine ähnliche Gabelung des Reaktionsweges hin, wie sie auch bei den bisher studierten Reaktionen im Dreikomponentensystem Phosphin/ CCl_4 /Nucleophil immer beobachtet wurde⁷⁾.

Während die Bildung der Fluorphosphorane **2a** – **g** über den Primärkomplex A und das gemäß Gl. (4) entstandene Dichlorphosphoran als gesichert gelten kann, ist es wenig wahrscheinlich, daß die höheren Fluorphosphorane **2h** – **p** nach dem gleichen Mechanismus entstehen. Dagegen spricht, daß bei Einsatz von Chlorphosphinen nur sehr wenig Chloroform nachgewiesen werden kann und Chlorphosphine und CCl_4 nicht im Sinne von Gl. (4) miteinander reagieren, wie gesondert durchgeführte Experimente zeigten. Wie ferner festgestellt wurde, setzen sich Chlorphosphine und Phenylcarbamoylfluorid auch in Abwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff zu Fluorphosphoranen um. Ob diese Entstehung auf eine Disproportionierung von durch Halogen-austausch gebildetem Fluorphosphin oder auf eine unter Beteiligung des Isocyanats ablaufende Reaktion zurückzuführen ist, wird weiter untersucht.

Phenylcarbamoylfluorid kann entweder in kristallisierter Form zugesetzt werden oder erst im Reaktionskolben durch Zugabe der berechneten Menge Fluorwasserstoff zum vorgelegten Phenylisocyanat erzeugt werden.

Die Abtrennung der in Tab. 2 aufgeführten Organylfluorphosphorane erfolgte nach Abziehen des Lösungsmittels durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisation.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: 60 MHz-Gerät der Fa. Varian (Typ: A 56/60), ³¹P-NMR-Spektren: Gerät der Fa. Jeol (Typ: C 60/HL). Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz TMS, im Fluorbereich bei 56.4 MHz Fluortrichlormethan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Die NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

⁶⁾ Vgl. hierzu: R. Appel und K. Warning, Phosphorus, im Druck.

⁷⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K. -D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

Ausgangsmaterialien: Trimethylphosphin, Dimethylchlorphosphin, Methylchlorphosphin und Äthylchlorphosphin wurden von der Fa. Knapsack AG., Fluorwasserstoff von der Bayer AG. freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Triphenyl-, Diphenylchlor-, Phenylchlor- und Tributylphosphin, Kaliumhydrogendifluorid und Ammoniumfluorid sowie alle verwendeten Lösungsmittel waren Handelsware. Phenyl(Methyl)carbamoylfluorid⁸⁾ und die übrigen Phosphine stellten wir nach Literaturangaben (s. Tab. 2) her.

Besondere Arbeitsbedingungen: Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte wurden die Arbeiten in Quarz- oder Teflon-Apparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem und nachgereinigtem Argon durchgeführt. Das käufliche Argon wurde zu diesem Zweck über einen mit dem BASF-Katalysator R 3-11 beschickten Trockenturm und anschließend durch KOH-Rohre und P_4O_{10} geleitet.

Die Apparatur besteht aus einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, der über eine Kernolive mit Hahn mit einem KOH-Trockenrohr verbunden ist. Die Teile der Apparatur werden heiß aus dem Trockenschrank zusammengebaut und unter Argon, das durch das Gaseinleitungsrohr strömt, erkalten gelassen.

Darstellung der Organylfluorophosphorane $R_{3-n}PF_{2+n}$ 2a - p

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode A, mit Phenylcarbamoylfluorid: Zu einer Lösung von 0.2 (0.3, 0.4) mol Phenylcarbamoylfluorid in 20 (50) ml absol. Dichlormethan oder Acetonitril und 0.1 (0.05) mol Tetrachlorkohlenstoff werden bei der in Tab. 2 angegebenen Temp. langsam und unter Rühren 0.1 mol Organyl- bzw. Organylchlorphosphin getropft. Man läßt die Temp. anschließend auf Raumtemp. kommen und rührt noch mehrere h (s. Tab. 2) bei der angegebenen Temp. nach. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abziehen des Lösungsmittels durch fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne, durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation.

Zur Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen Chloroforms und Isocyanats wurde bei der Synthese von Tri-*tert*-butyldifluorphosphoran anstelle von Phenyl- Methylcarbamoylfluorid eingesetzt. In der leichtflüchtigen Fraktion bestimmten wir ¹H-NMR-spektroskopisch Methylisocyanat zu 72%, Chloroform zu 62% (bezogen auf Tri-*tert*-butylphosphin, 2 ml Benzol als Standard). Methylisocyanat wurde außerdem durch Sdp. 46°C/760 Torr (Lit.⁹⁾ 43 bis 45°C) und Brechungsindex n_D^{20} 1.3429 (Lit.¹⁰⁾ 1.3419) identifiziert. Bei den Reaktionen mit Phenylcarbamoylfluorid wird ein Teil des freiwerdenden Chlorwasserstoffs in Form von Phenylcarbamoylchlorid gebunden. Es wurde bei der Darstellung des Tributylidifluorphosphorans (2b) aus dem nach Abdestillieren von 2b verbleibenden Rückstand durch Umkristallisieren mit Benzol isoliert und durch IR-Spektrum und Schmp. 50°C (Lit.¹⁰⁾ 45°C) identifiziert.

Methode B, mit Triäthylammoniumfluorid: 0.2 (0.3, 0.5) mol Triäthylammoniumfluorid werden mit 0.1 mol Tetrachlorkohlenstoff und 0.1 mol Organyl- bzw. Organylchlorphosphin in 50 ml absol. Acetonitril zusammengegeben und anschließend unter Rühren mehrere h auf 80°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter A beschrieben. Bei den Versuchen zur Darstellung der Organyltetrafluorophosphorane entstanden Triäthylammonium-organylpentafluorophosphate, $[\text{Ät}_3\text{NH}]\text{RPF}_5$, aus denen die entsprechenden Organyltetrafluorophosphorane durch trockenes Erhitzen im Quarzkolben auf 170–190°C gewonnen werden können.

⁸⁾ G. D. Buckley, H. A. Piggott und A. J. E. Welch, J. Chem. Soc. 1945, 864.

⁹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 49. Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio 1968/69.

¹⁰⁾ W. Hentschel, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 1178 (1885).

¹¹⁾ Diplomarbeit A. Gilak, Univ. Bonn 1973.

Tab. 1. NMR-Daten der Organylfluorphosphorane $R_{3-n}PF_{2+n}2a-p$ (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	^{31}P -NMR-Daten		δF_a	δF_c	$J(P-F)$	^{19}F -NMR-Daten*		$J(F_a-F_c)$	$J(H-F_a)$	$J(H-F_c)$
	δP	$J(P-F)$				$J(P-F_a)$	$J(P-F_c)$			
2a $(CH_3)_3PF_2$	15.9	542	8.36			540				
b $(n-C_4H_9)_3PF_2$	15.5	583	33.6			582.8				
c $(t-C_4H_9)_3PF_2$	21.15	780	60.5			780				
d $(C_6H_5)_3PF_2$	—	—	39			670				
e $(CH_3)_2C_6H_5PF_2$	28	582	16.37			581.7				
f $(C_2H_5)_2C_6H_5PF_2$	27.25	606	40.25			606				
g $CH_3(C_6H_5)_2PF_2$	43	635	26			634				
h $(CH_3)_2PF_3$	—8	—		4.4	86.8		770	960	26	13
i $(C_2H_5)_2PF_3$	—6.5	—		25.9	93.1		819	976	29	16
j $(t-C_4H_9)_2PF_3$	—1.05	—		46.1	91		906	970	22	18
k $CH_3(C_6H_5)PF_3$	13.8	789	18.2	82.3	82.3		788	970	33.7	12
l $(C_2H_5)_2PF_3$	35	830	34.3	78.9	78.9		830	959	37	—
m CH_3PF_4	29.8	965	44.2			964.9				14
n $C_2H_5PF_4$	30	988	51			988				15
o $n-C_4H_9PF_4$	25.7	992	55			988				—
p $C_6H_5PF_4$	51.7	959	54.1			958				—

*). Wegen der trigonal-bipyramidalen Struktur der Organylfluorphosphorane werden im ^{19}F -NMR-Spektrum von R_2PF_3 unterschiedliche Signale beobachtet: F_a für axiales, F_c für äquatoriales Fluor. Mit Ausnahme von **2d** (in Acetonitril) und **2h** (in Dichlormethan) wurden die reinen Substanzen vermessen.

Tab. 2. Präparative Daten zur Darstellung der Organylfluorophosphorane R_{3-n}PF_{2+n} nach Methode A

R _{3-n} PF _{2+n}	R _{3-n} PCl _n g mmol	ml Lösungsmittel	CCl ₄ mmol	PhNHCOF mmol	ml Lösungsmittel	Zutropf- temp. °C	Reaktions- Zeit (h)	Temp.	Aufarbeitung	Sdp. °C/Torr	Lit.	Ausbeute g %
2a	7.7 0.1	20	0.1	0.2	20	CH ₂ Cl ₂	-35	1	Raumtemp.	75/760	17) 76/760	7.8 69
2b	20.2 0.1	20	0.1	0.2	20	CH ₂ Cl ₂	-30	3	Raumtemp.	70/0.4	18) 71-72/0.4	15.6 65
2c(1e ⁽¹²⁾)	20.2 0.1	20	0.1	0.2	MeNHCOF	CH ₃ CN	-10	3	Raumtemp.	60/0.4	14) 63/0.4	17.2 72
2d	26.2 0.1	20	0.1	0.2	50	CH ₃ CN	-20	2	80°C	Schmp. 141°C (CH ₃ CN)	18) 139°C	22.4 75
2e(1e ⁽¹³⁾)	13.8 0.1	—	—	0.1	50	CH ₂ Cl ₂	-35	3	Raumtemp.	60/2	19) 64/1.4	12.2 70
2f	16.6 0.1	—	—	0.1	50	CH ₂ Cl ₂	-20	4	Raumtemp.	73/3	19) 71/3	15.7 77
2g(1g ⁽¹³⁾)	20.0 0.1	—	—	0.2	20	CH ₂ Cl ₂	-25	5	Raumtemp.	94/0.2	19) 95/0.15	16.8 71
2h	9.65 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-30	10	Raumtemp.	62/760	20) 60/760	8.8 75
2i	6.2 0.05	—	—	0.05	20	CH ₂ Cl ₂	-20	4	u. Rückfluß	104/760	21) 104/760	5 69
2j(1j ⁽¹⁴⁾)	18 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-15	3	u. Rückfluß	151/760	22) 76/52	14.6 72
2k(1k ⁽¹⁵⁾)	7.9 0.05	—	—	0.05	20	CH ₂ Cl ₂	-20	5	u. Rückfluß	184/760	23) 64/9	6.5 73
2l	22 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-10	4	u. Rückfluß	92/0.4	18) 106-107/2	20 83
2m	11.8 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-25	8	0°C	11/760	24) 12/760	9.2 75
2n	13.1 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-25	8	0°C	32/760	25) 34/760	10.4 77
2o(1o ⁽¹⁶⁾)	15.9 0.1	10	CH ₂ Cl ₂	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	-20	4	u. Rückfluß	86/760	23) 85/760	10.9 67
2p	17.9 0.1	—	—	0.1	20	CH ₂ Cl ₂	0	4	u. Rückfluß	136/760	23) 136/760	13.9 76

12) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **100**, 692 (1967).13) J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. **449**, 227 (1926).14) W. Vosluil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).15) L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962).16) A. B. Fox, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4147 (1950).17) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. **2**, 613 (1963).18) W. C. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6176 (1960).19) R. Schmutzler, Halogen Chem. **2**, 31 (1967).20) R. Schmutzler, Chem. Ind. (London) **1962**, 1868.21) J. P. Konkov, S. Z. Ivin, K. V. Karawanov und L. Je Smirnov, Zh. Obshch. Kem. **32**, 301 (1962) [C. A. **57**, 16649a (1962)].22) M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A **1970**, 2359, und zwar 2364.23) R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 410 (1964).24) L. S. Bartell und K. W. Hansen, Inorg. Chem. **4**, 1777 (1965).25) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 1298 (1964).

Methode C, mit Ammoniumfluorid und Kaliumhydrogendifluorid: Eine Suspension von 0.2 (0.3, 0.5) mol Ammoniumfluorid oder 0.1 (0.15, 0.3) mol wasserfreiem Kaliumhydrogendifluorid in 50 ml Acetonitril und 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.1 mol Tetrachlorkohlenstoff und 0.1 mol Organyl- bzw. Organylchlorphosphin bei Raumtemp. versetzt. Man erhitzt das Gemisch 10–12 h unter Rückfluß und arbeitet wie unter A beschrieben auf. Bei der Umsetzung des Dichlorphosphins entstanden wiederum die Salze $[NH_4^+, K^+]RPF_5$, die erst beim Erhitzen auf 190°C **2m–p** lieferten.

Die Ausbeuten lagen bei diesen Darstellungen (besonders nach Methode C) erheblich unter denen, die nach A erzielt wurden. Sie und weitere Einzelheiten können der Diplomarbeit des einen von uns entnommen werden¹¹⁾.

2d durch Umsetzung von Triphenyldichlorphosphoran mit Triäthylammoniumfluorid: 0.1 mol Triphenyldichlorphosphoran und 0.2 mol Triäthylammoniumfluorid werden in 50 ml Acetonitril gelöst und 5 h unter Rückfluß auf 80°C erhitzt. Aufarbeitung wie unter A. Ausb. 18 g (60%).

[32/74]