

Über die Darstellung neuer Fluorosphosphazophosphonium-Salze¹⁾

Rolf Appel* und Ingo Ruppert

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

Eingegangen am 22. Juli 1974

Die *N*-trimethylsilylierten Iminophosphorane $RR'P=N-Si(CH_3)_3$ **1a–d** ($R, R' = CH_3$ bzw. Ph) reagieren mit PF_5 -Ätherat im Molverhältnis 1:2 unter Fluorotrimethylsilan-Abspaltung zu neuartigen Trifluorosphosphazophosphonium-Salzen des Typs $[RR'P=N-PF_3]^+ PF_6^-$ **2a–d**. Die entsprechende Umsetzung im Molverhältnis 1:1 sowie die Aminolyse von gasförmigem Phosphorpentafluorid führen direkt zu disubstituierten Salzen $[(RR'P=N)_2PF_2]^+ PF_6^-$ **3a–d**. Diese sind ebenfalls durch Fluorsilankondensation der Monosubstitutionsprodukte **2a–d** mit einem weiteren Molekül Iminophosphoran zugänglich. Nach diesem Syntheseprinzip kann auch das gemischt phosphazo-substituierte Phosphonium-hexafluorophosphat $[((CH_3)_3P=N)(Ph_3P=N)PF_2]^+ PF_6^-$ (**3e**) hergestellt werden. **3a** bzw. **3d** läßt sich bei höherer Temperatur mit dem silylierten Phosphinimid **1a** bzw. **1b** unter Trisubstitution zu den verzweigten Monofluorophosphonium-Salzen $[((CH_3)_3P=N)_3PF]^+ PF_6^-$ (**4a**) bzw. $[((CH_3)_2PhP=N)(Ph_3P=N)_2PF]^+ PF_6^-$ (**4b**) umsetzen. — Die Strukturen der Reaktionsprodukte werden durch Spektroskopie gesichert; eine interessante ^{19}F - ^{13}C -Fernkopplung über 3 Heteroatome in den Phenylring des Fluorophosphonium-Salzes **3b** wird beobachtet.

The Preparation of New Fluorophosphazophosphonium Salts¹⁾

The *N*-trimethylsilylated iminophosphoranes $RR'P=N-Si(CH_3)_3$ **1a–d** ($R, R' = CH_3$ or Ph) react with the PF_5 -ether adduct in a molar ratio 1:2 with elimination of fluorotrimethylsilane to give new trifluorophosphazophosphonium salts of the type $[RR'P=N-PF_3]^+ PF_6^-$ **2a–d**. The corresponding reaction in a molar ratio 1:1 and the aminolysis of the gaseous phosphorus pentafluoride leads to the formation of disubstituted $[(RR'P=N)_2PF_2]^+ PF_6^-$ **3a–d**. These are also accessible by fluorosilane condensation of **2a–d** with a further molecule of iminophosphorane. This method makes it possible to prepare the mixed phosphazo-substituted phosphonium hexafluorophosphate $[((CH_3)_3P=N)(Ph_3P=N)PF_2]^+ PF_6^-$ (**3e**). At high temperatures **3a** and **3d** undergo trisubstitution with the silylated phosphine imide **1a** and **1b** to give the branched monofluorophosphonium salts $[((CH_3)_3P=N)_3PF]^+ PF_6^-$ (**4a**) and $[((CH_3)_2PhP=N)(Ph_3P=N)_2PF]^+ PF_6^-$ (**4b**). — The structures of the reaction products are verified by spectroscopy. An interesting ^{19}F - ^{13}C long range coupling over three heteroatoms in the phenyl ring of the fluorophosphonium salt **3b** is observed.

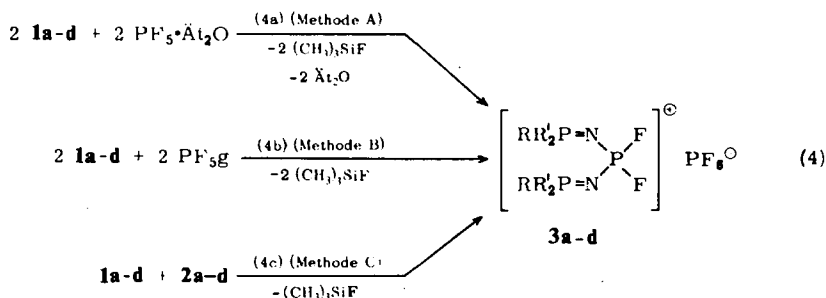
In Fortsetzung unserer Versuche, an der reaktiven Nichtmetall-Imid-Gruppierung P–N-Verknüpfungen zu offenkettigen oder cyclischen Phosphazan-Systemen durchzuführen, berichteten wir kürzlich gleichzeitig mit dem Arbeitskreis um R. Schmutzler²⁾ über die Synthese stabiler Organylphosphazophosphonium-Salze durch Fluortri-

¹⁾ 57. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 56. Mitteil.: R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975), vorstehend.

²⁾ W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 142 (1971).

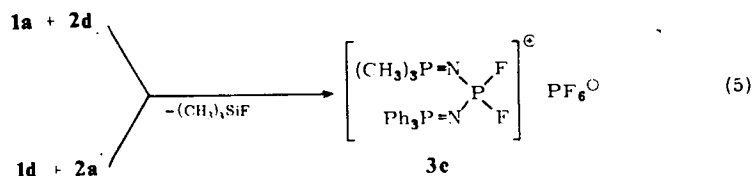
Wird einer Lösung der Fluorphosphonium-hexafluorophosphate in Acetonitril eine geringe Menge PF_5 -Ätherat zugesetzt, so zeigt das Dublett des PF_6^\ominus -Anions, bedingt durch die korrespondierende Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung bei Raumtemperatur, eine mehr oder minder starke Austauschverbreiterung, während die Fluorabsorptionssignale des Kations unbeeinflusst bleiben.

Während die Diaminolyse des Phosphorpentafluorids durch eine Reaktionsführung nach Gl. (2) weitgehend verhindert werden kann — nur das stark basische permethylierte Iminophosphoran **1a** führt auch unter diesen Bedingungen zu einer merklichen Disubstitution von bis zu 10 Mol-% **3a** —, entstehen bei äquimolarem Reaktantenverhältnis die Difluorphosphonium-Salze **3a–d** in praktisch quantitativer Ausbeute.



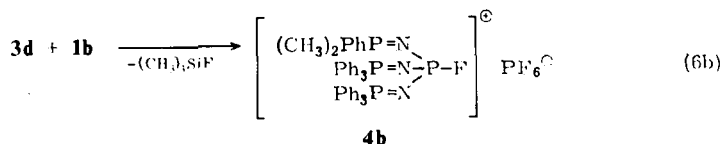
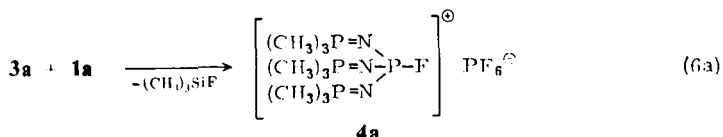
3a–d sind im Vergleich zu den an feuchter Luft rauchenden Verbindungen **2** wesentlich weniger hydrolyseempfindlich und zeigen in polaren, aprotischen Lösungsmitteln eine weitaus bessere Löslichkeit. Daß die Disubstitution über die entsprechend einfach P–N-verknüpften Salze verläuft, konnte durch gesonderte Experimente nach Gl. (4c) (Methode C) bestätigt werden. **2a–d** reagierten in Lösung schon bei Raumtemperatur mit einem weiteren Molekül Iminophosphoran unter Fluortrimethylsilan-Kondensation zu **3a–d**. Die unter Methode A (Gl. (4a)) bzw. B (Gl. (4b)) angegebenen direkten Syntheseverfahren zur Darstellung der Difluorphosphazophosphonium-Salze sind der Zweistufenreaktion nach C vorzuziehen. Die Verwendung des PF_5 -Ätherats in Lösung bringt gegenüber dem Arbeiten mit gasförmigem Phosphorpentafluorid den Vorteil einer technisch einfacheren Dosierung. Ferner waren durch Umsetzung mit dem Ätherat durchweg höhere Ausbeuten an **3a–d** zu erzielen, wie die Tab. 3 zeigt. Dieser Befund kann mit einer unvermeidbaren partiellen Hydrolyse des PF_5 -Gases im Reaktionssystem und einer hierdurch verursachten HF-Spaltung der eingesetzten Silyliminophosphorane erklärt werden.

Die Isolierung der Trifluorphosphonium-Salze **2a–d** sowie deren Weiterkondensation nach Gl. (4c) erlaubt die Darstellung gemischt phosphazo-substituierter Verbindungen, die vor allem NMR-spektroskopisch wegen ihres ABX-Phosphorspin-systems von Interesse sind.

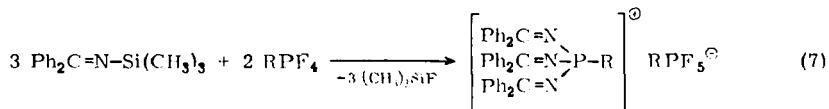


Von den 6 möglichen Vertretern, die durch Variation der Triorganylphosphazogruppe zugänglich sein sollten, ist **3e** als Beispiel angeführt. Weitere Kationen mit verschiedenen Iminophosphoran-Resten konnten ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestätigt, die entsprechenden Salze jedoch nicht kristallin erhalten werden.

Entsprechend der Darstellung der Diphosphazophosphonium-Kationen aus den einfach P—N-verknüpften Spezies, lassen sich **3a** bzw. **3d** bei höherer Temperatur mit einem weiteren Moläquiv. silyliertem Phosphinimid zu den maximal trisubstituierten Salzen **4a, b** umsetzen.



Trisubstitution an Phosphor(V)-fluoriden erfolgt ebenfalls mit silylierten Schwefel-(VI)-imiden³⁾ und — in Erweiterung der Skala eingesetzter Imine — mit *N*-(Trimethylsilyl)diphenylketimin, wie aus gesondert durchgeführten Experimenten⁵⁾ hervorgeht.



R = F, Ph

Die systematische Untersuchung der sukzessiven Aminolyse von Phosphor-pentafluorid nach Gl. (2), (4c) bzw. (5) und (6) zeigt, daß die Anzahl der neugeknüpften P—N-Bindungen, das heißt der beobachtbare Substitutionsgrad weitgehend von den Synthesebedingungen abhängt. Dabei spielen molares Verhältnis der Reaktanten, Reihenfolge ihrer Zugabe, Temperatur und Lösungseigenschaften des Reaktionsmediums für abfangbare Zwischenprodukte eine größere Rolle als die gestaffelte Nucleophilie der verwandten Iminophosphorane **1a—d**.

Tab. 1 gibt eine vergleichende Übersicht über die bisher durch Kondensation von Triorganylphosphinimiden mit Fluorophosphoranen des allgemeinen Typs $\text{R}'_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 0-3$) synthetisierten Phosphazophosphonium-Salze.

Aus dieser nahezu lückenlosen Aufstellung geht hervor, daß der Elektronendruck einer Iminogruppe in Verbindung mit der abstrahierenden Wirkung des lewisbasischen Phosphorfluorids schon ausreicht, um ein weiteres Fluorid-Ion aus dem Molekül unter Bildung eines mesomer stabilisierten Fluorophosphonium-Kations und des entsprechenden Fluorophosphat-Anions herauszudrängen. Die Mehrfachsubstitution erfolgt

⁵⁾ Unveröffentlichte Ergebnisse: I. Ruppert, Dissertation, Univ. Bonn 1975.

Tab. 1. Synthetisierte (Triorganylphosphazo)phosphonium-Salze (nach Verbindungstypen geordnet)

Phosphor(V)- fluorid R'_nPF_5-n	Phosphazo-Substitutionsgrad des Kations				Anion
	mono	di	tri	tetra	
PF_5	$[R_3P=N-PF_3]^{\oplus}$ Lit. c)	$[(R_3P=N)_2PF_2]^{\oplus a)}$ Lit. c, 3)	$[(R_3P=N)_3PF]^{\oplus}$ Lit. c)	b)	PF_6^{\ominus}
$R'PF_4$	$[R'(R_3P=N)PF_2]^{\oplus}$ Lit. 3)	$[R'(R_3P=N)_2PF]^{\oplus a)}$ Lit. 2, 3)	$[R'(R_3P=N)_3P]^{\oplus}$ Lit. 2)	—	$R'PF_5^{\ominus}$
R'_2PF_3	b)	$[R'_2(R_3P=N)_2P]^{\oplus}$ Lit. 2, 5)	—	—	$R'_2PF_4^{\ominus}$
R'_3PF_2	b, d)	—	—	—	—
$R' = CH_3, Ph$	$R = CH_3, i-C_3H_7, Ph$				

a) Cyclische Analogverbindungen⁴⁾ sind ebenfalls bekannt.

b) Bisher nicht durch Fluorsilankondensation zugänglich.

c) Diese Publikation.

d) Kationentyp über die Reaktion von *N*-Halogenphosphinimiden mit Phosphin prinzipiell darstellbar: R. Appel und A. Hauss, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 290 (1961).

dann über die kationische Zwischenstufe. Aufgrund dieses Mechanismus wird verständlich, daß bislang keine kovalenten Fluor(phosphoranylidenamino)phosphorane⁶⁾ hinreichend stabil sind.

Schwefel- und Kohlenstoffimide zeigen — wie erwartet — gegenüber Phosphor(V)-fluoriden das gleiche Reaktionsverhalten, nämlich Substitution mit anschließender Salzbildung.

Diskussion der NMR-Daten

Die unterschiedlichen Kopplungsmuster im Kation der verschiedenen Verbindungen werden — nach erster Ordnung — typenweise erläutert (s. Tab. 2).

Trifluoromonophosphazophosphonium-Salze 2a—d

¹H-NMR: Die Signale der endständigen Methylgruppe werden zunächst mit einer für tetrakoordinierte Phosphoratome (P*) größtmäßig üblichen Kopplungskonstanten ($J(P^*CH)$) von 14—15 Hz in Dubletts aufgespalten. Im Falle einer Trimethyl- bzw. Dimethylphenyliminophosphoran-Substitution zeigt jedes dieser Signale eine weitere Dublettfeinstruktur ($J(PNP^*CH)$) von nahezu 1 Hz, hervorgerufen durch den entfernteren Phosphonium-Phosphor (P). Liegt eine Methylphenylphosphazo-Gruppierung vor, so kann diese Fernkopplung nicht beobachtet werden. Die ¹H-NMR-spektroskopische Phosphor/Methyl-Wechselwirkung ist mit Ausnahme von Verbindung 4a und b auch auf die übrigen Salze übertragbar und wird deshalb dort nicht mehr gesondert erwähnt.

¹⁹F-NMR: Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von 2a—d läßt sich neben dem Dublett des Hexafluorophosphat-Anions bei höherem Magnetfeld eine Phosphonium-Fluorkopplung ($J(PF)$) von ungefähr 1000 Hz mit einer durch den Phosphinimid-Rest bedingten Feinaufspaltung ($J(P^*NPF)$) von 2 Hz ablesen. Das Kation zeigt somit in erster

⁶⁾ R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 496 (1965).

Näherung das von der Struktur her geforderte Doppeldublett. Symmetrisch flankierende Seitenlinien von geringerer Intensität weisen allerdings auf ein Spektrum höherer Ordnung mit ABX_3 -Spinsystem hin (AB entspricht hier den magnetisch unterschiedlichen Phosphor-, X den Fluoratomen).

^{31}P -NMR: Unter Einbeziehung der P^* -P-Wechselwirkung $J(P^*P)$ lassen sich dem Phosphorspektrum die entsprechend komplementären Signal-Multiplizitäten entnehmen: ein durch die drei gleichwertigen Fluoratome bedingtes Quartett ($J(FP)$), dessen Absorptionssignale mit der P^*P -Kopplungskonstanten $J(P^*P)$ von ca. 60 Hz nochmals in Dubletts aufgespalten sind, für den Phosphonium-Phosphor; ein Dublett mit der gleichen Aufspaltung für das Phosphazo-Phosphoratome. Im Gegensatz zu den Salzen **3c,d** konnte die ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmte (P^*NPF)-Fernkopplung im Phosphor-Übersichtsspektrum aus Gründen der Auflösung nicht beobachtet werden.

Das Hexafluorophosphat-Ion sämtlicher Phosphonium-Verbindungen läßt sich leicht an seiner charakteristischen Hochfeldverschiebung und Septett-Struktur -- hervorgerufen durch sechs Fluoratome seiner oktaedrischen Koordinationssphäre -- erkennen.

Difluordiphosphazophosphonium-Salze **3a—d**

^{19}F -NMR: Die chemisch äquivalenten, kationisch gebundenen Fluoratome erfahren zunächst durch den benachbarten Phosphonium-Phosphor die übliche große Dublettaufspaltung mit $J(PF)$ von 960--970 Hz. Die einzelnen Dublett-Linien werden nunmehr jedoch durch zwei gleichwertige (**3a,c** und **d**) bzw. geringfügig unterschiedliche (**3e**) Phosphazo-Phosphoratome zu einem Triplett mit einer dieser Fernkopplung entsprechenden weitaus kleineren Kopplungskonstanten $J(P^*NPF)$ aufgespalten.

^{31}P -NMR: Das Phosphorspektrum von **3a—d** zeigt im Phosphoniumbereich ein Triplett (P^*F -Wechselwirkung) mit Triplettfeinaufspaltung (P^*P -Wechselwirkung). Die Phosphazo-Phosphoratome (P^*) sämtlicher Difluorophosphonium-Salze werden zunächst durch den zentralen Phosphor in Dubletts aufgespalten. In **3c** und **d** ist zusätzlich eine Triplettaufspaltung der Dublett-Linien durch (FPN^*P^*)-longe-range-Kopplung mit den beiden Fluoratomen zu beobachten. Dieser Effekt steht im Einklang mit den Signalmultiplizitäten der entsprechenden Fluorspektren. Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß die (P^*NPF)-Wechselwirkung sowohl im Fluoral als auch im Phosphorbereich nur ein Dublett-Signal mit Quasi-Triplettcharakter verursacht, wie Dehnung der ^{31}P -PFT-Spektren ergab. Die Kationen der Difluorophosphonium-Salze repräsentieren somit heteronucleare AB_2X_2 -Spinsysteme, die nur in erster Näherung nach dem angegebenen Schema interpretiert werden dürfen. Im gemischt-substituierten Fluorophosphat **3e** werden entsprechend zweier unterschiedlicher Phosphazogruppierungen zwei Signale für die Phosphinimid-Phosphoratome gefunden, die durch den Phosphonium-Phosphor jeweils mit verschiedenen Kopplungskonstanten ($J(P^*_{CH_3}P)$ bzw. $J(P^*_{Ph}P)$) in Dubletts aufgespalten werden. Ihre Zuordnung zum permethylierten bzw. phenylierten Imid-Rest erfolgt aufgrund eines Vergleiches der Shift- und Kopplungsparameter mit den jeweils symmetrischen Verbindungen. Sie stimmt ferner mit dem allgemeinen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Befund einer

Hochfeldverschiebung tetrakoordinierter Phosphoratome durch Phenylsubstitution überein, der auch Tab. 2 zu entnehmen ist. Für den Phosphonium-Phosphor (X-Teil eines homonuclearen ABX-Phosphorspinsystems) beobachteten wir als Folge der zweifachen (P^*P)-Kopplung ein Doppeldublett, das durch die beiden chemisch äquivalenten Fluoratome eine starke Triplettaufspaltung erfährt.

Monofluortriphosphazophosphonium-Salze 4a und b

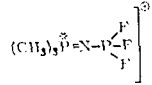
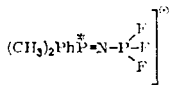
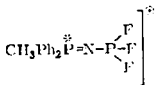
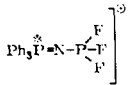
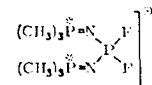
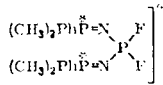
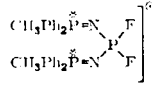
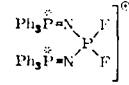
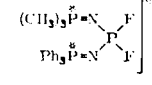
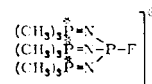
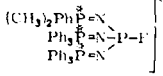
^{19}F -NMR: Im Fluorspektrum beider Monofluorphosphonium-Verbindungen wird das übliche, kationische PF-Dublett ohne (P^*NPF)-Fernkopplung registriert. Wie ein Vergleich innerhalb der homologen Reihe bezüglich der Dublettaufspaltung zeigt, nimmt die PF-Kopplung parallel zum Grad der Fluorsubstitution ab.

^{31}P -NMR: Das durchgehend methylierte Fluorphosphat **4a** weist exceptionell keine P^*P -Kopplung auf. Dementsprechend besteht das Phosphorspektrum aus einem Singulett der P^* -Imid-Gruppen und einem Dublett-Signal des Phosphonium-Phosphors (Fluorkopplung) im ungefähren Intensitätsverhältnis von 3:1. Im AB_2X -Phosphorspinsystem ($A = P^*_{CH_3}$, $B = P^*_{Ph}$ und $X = P$) des gemischten Salzes **4b** wird eine zu **3e** analoge Dublettaufspaltung der unterschiedlichen Phosphazo-Phosphoratome durch den Verzweigungsphosphor beobachtet. Dieser erfährt zwar noch durch das benachbarte Fluoratom eine Dublettaufspaltung erster Ordnung, die Resonanzlinien bestehen jedoch aufgrund der komplexen (P^*P)-Wechselwirkung aus einem strukturlosen Multiplett.

Die ^{31}P -NMR-Kopplungsmuster der Fluorphosphazophosphonium-fluorophosphate sind vergleichbar den Phosphorspektren mehrkerniger, acyclischer Phosphonitrid-Verbindungen, wenn die in unseren Spinsystemen zusätzliche (FP)-Wechselwirkung zunächst eliminiert wird. Diese wurden im Arbeitskreis von *Becke-Goehring* dargestellt und von *Fluck*⁷⁾ ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Nach der ausführlichen Diskussion der Signalmultiplizitäten möchten wir noch auf einige Effekte bezüglich der chemischen Verschiebung aufmerksam machen. Tab. 2 ist zu entnehmen, daß — im Gegensatz zu der durch die Bindungsformeln der ersten Spalte nahegelegten Abschirmung — der Phosphonium- gegenüber dem Phosphinimid-Phosphor in der NMR-Skala bei höherem Magnetfeld zu finden ist. Die Ursache hierfür kann einerseits in einer weitgehenden Delokalisierung der Phosphonium-Ladung im konjugierten (P^*NPNP^*)-System unter Positivierung der terminalen P^* -Atome und Bindungsausgleich liegen. Diese Begründung ist jedoch nicht zwingend, da Signalverschiebungen von Phosphoratomen in einem weiten Bereich neben elektronischen Effekten vor allem durch substituentenbedingte Winkelverhältnisse beeinflußt werden können. Andererseits scheint ein starker Fluorrückbindungsanteil für die Hochfeldverschiebung des Phosphonium-Phosphors verantwortlich zu sein. Dies kommt in der Reihe $2 > 3 > 4$ zum Ausdruck, in welcher der (FP)-Doppelbindungscharakter das Signal des Phosphonium-Phosphors mit zunehmender Zahl der Fluoratome zu höherem Feld verschiebt. Die Abschirmung der Fluorkerne nimmt in gleicher Reihenfolge zu, da mit wachsender Fluorsubstitution der Doppelbindungsanteil *pro* Fluoratom zurück-

⁷⁾ E. *Fluck*, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 211ff., Springer-Verlag, Berlin 1963.

Tab. 2. NMR-Parameter der Fluor-

	¹ H-NMR Kation		¹⁹ F-NMR Kation	
	δ (ppm)	J(Hz)	δ (ppm)	J(Hz)
2a	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -1.95 dd ^{b)}	$\overset{\bullet}{P}CH$ 14.5 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ 1.2	F +82.8 dd PF ^{c)} 1033 $\overset{\bullet}{P}NPF$ 2.6
2b	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -2.30 dd Ph -7.45 bis -8.22 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 14.7 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ ≈1	F +81.9 dd PF 1038 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ≈2
2c	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -2.65 d Ph -7.37 bis -8.13 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 14.0 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ ^{c)}	F +81.2 dd PF 1040 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ≈2
2d	 PF ₆ ⁻			F +80.5 dd PF 1043 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ≈2
3a	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -1.73 dd	$\overset{\bullet}{P}CH$ 16.0 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ 0.8	F +62.1 dt PF 969 $\overset{\bullet}{P}NPF$ 1.5
3b	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -2.03 dd Ph -7.40 bis -8.15 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 14.0 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ 0.5	F +60.8 d PF 962 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ^{e)}
3c	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -2.31 d Ph -7.50 bis -8.00 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 13.7 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ ^{c)}	F +60.3 dt PF 970 $\overset{\bullet}{P}NPF$ 2.4
3d	 PF ₆ ⁻			F +59.6 dt PF 965 $\overset{\bullet}{P}NPF$ 2.5
3e	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -1.61 dd Ph -7.35 bis -7.80 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 16.0 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ 0.8	F +60.6 dt PF 965 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ≈3
4a	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -1.57 d	$\overset{\bullet}{P}CH$ 13.5 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ ^{c)}	F +39.6 d PF 893 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ^{c)}
4b	 PF ₆ ⁻	CH ₃ -1.70 d Ph -7.08 bis -7.80 m	$\overset{\bullet}{P}CH$ 13.5 $PN\overset{\bullet}{P}CH$ ^{c)}	F +36.0 PF 896 $\overset{\bullet}{P}NPF$ ^{c)}

a) Sämtliche Salze wurden in gesättigter CD₃CN (¹H-NMR)- bzw. CH₃CN-Lösung vermessen. Negative Vorzeichen gelten für Verschiebungen δ zu niedrigen Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard (S. 599), und umgekehrt. Die Spektren und damit ihre Kopplungsmuster wurden, soweit zulässig, vereinfachend nach 1. Ordnung behandelt und dementsprechend Verschiebungen und Kopplungskonstanten ohne Analyse direkt aus Übersichtsaufnahmen abgelesen.

phosphazophosphonium-hexafluorophosphate^{a)}

¹⁹ F-NMR Anion		Kation		³¹ P-NMR		Anion	
δ(ppm)	J(Hz)	δ(ppm)		J(Hz)		δ(ppm)	J(Hz)
F +73.1 d	PF ^{c)} 725	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-46.7 d	P +41.3 qd	FP ^{c)} 999 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 60 FPNP* ^{d)}	P +139.5 sept	FP ^{c)} 715
F +73.1 d	PF 723	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-39.6 d	P +41.6 qd	FP 999 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 64 FPNP* ^{d)}		
F +73.3 d	PF 724	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-33.4 d	P +37.9 qd	FP 1008 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 63 FPNP* ^{d)}		
F +73.6 d	PF 726	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-30.2 d	P +36.6 qd	FP 1013 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 61 FPNP* ^{d)}		
F +72.6 d	PF 725	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-33.8 d	P +13.1 tt	FP 936 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 25 FPNP* ^{d)}	P +139.3 sept	FP 711
F +72.8 d	PF 722	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-34.1 d	P +6.8 tt	FP 964 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 31 FPNP* ^{e)}		
F +73.7 d	PF 716	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-29.2 dt	P +6.6 tt	FP 950 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 35 FPNP* ^{e)} 2		
F +73.6 d	PF 723	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-19.0 dt	P +15.0 tt	FP 950 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ 38 FPNP* ^{e)} 2		
F +73.3 d	PF 725	$\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{CH}_3}$ -33.6 d $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{Ph}}$ -21.0 d		P +13.9 t(dd)	FP 936 $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{CH}_3}\text{P}$ 27 $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{Ph}}\text{P}$ 39 FPNP* ^{d)}		
F +72.9 d	PF 725	$\overset{\bullet}{\text{P}}$	-22.9 s	P -5.4 d	FP 864 $\overset{\bullet}{\text{P}}\text{P}$ e)	P +139.7 sept	FP 715
F +73.6 d	PF 726	$\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{CH}_3}$ -18.2 d $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{Ph}}$ -12.8 d		P -0.9 d(m)	FP 873 $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{CH}_3}\text{P}$ 4 $\overset{\bullet}{\text{P}}_{\text{Ph}}\text{P}$ 9		

b) Unter den Aufnahmebedingungen beobachtbare Multiplizität des Signals in üblicher Abkürzung.

c) Die aus ¹⁹F- bzw. ³¹P-NMR-Spektren entnommenen Werte für die gleiche Kopplung differieren zum Teil beträchtlich, da sie mit einem relativen Fehler von 2–3% im Fluorbereich aus 89 ppm- und im Phosphorbereich aus 135 ppm-Übersichtsspektren abgelesen wurden.

d) Die dem Fluorspektrum zu entnehmende (³¹P-NMR)-Fernkopplung konnte äquivalent im Phosphorübersichtsspektrum nicht beobachtet werden.

e) Keine weitere, theoretisch mögliche Kopplung registrierbar.

gedrängt wird. Dieser praktisch lineare Abschirmungseffekt an den phosphorständigen Fluoratomen wird durch Abb. 1 verdeutlicht, in der die chemische Verschiebung der äquivalenten Fluorkerne gegen ihre Anzahl aufgetragen ist. Vergleichbare Verhältnisse wurden in den Reihen $\text{OPCl}_{3-n}\text{F}_n$ bzw. $\text{BCl}_{3-n}\text{F}_n$ mit $n = 1, 2$ und 3 gefunden⁷⁾.

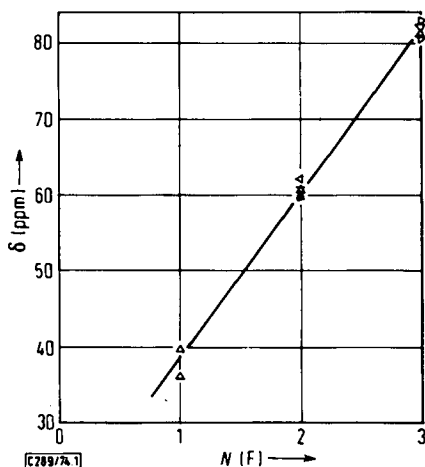


Abb. 1. Chemische Verschiebung der Fluoratome in den Fluorophosphonium-Salzen **2**, **3** und **4** als Funktion des Fluor-Substitutionsgrades

Der Wert der Korrelation nach Abb. 1 besteht darin, daß allein aus der Lage des kationischen PF-Dubletts im ^{19}F -NMR-Spektrum der Fluor- und damit der Phosphazo-Substitutionsgrad vorausgesagt werden kann.

Als Abrundung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen möchten wir das ^{13}C -PFT-Spektrum des Phenylringes von **3b** wiedergeben.

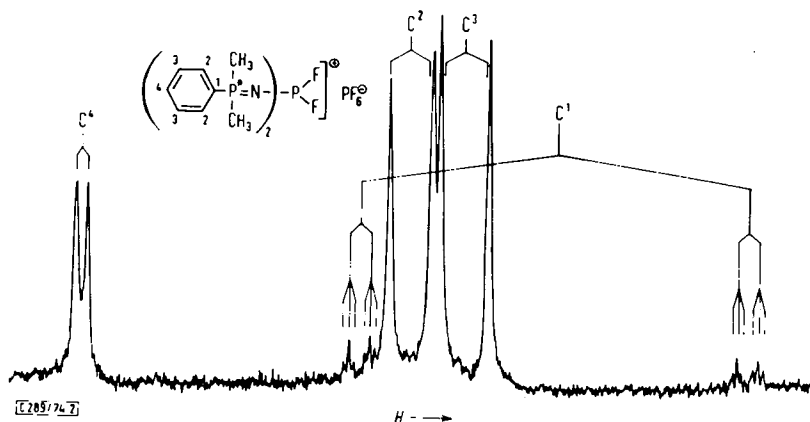


Abb. 2. Protonenrauschenkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenylringes von **3b** in hoher Auflösung (0.18 Hz pro Datenpunkt). Die Aufnahme wurde mit einem Varian XL-100-Spektrometer in gesättigter Acetonitril-Lösung bei 25.2 MHz nach der Puls-Technik erhalten

Zu hohem Feld und den linken Dublett-Teil der *ortho*-Kohlenstoffatome (C-2) flankierend, wird jeweils ein doppeltes Triplet beobachtet. Diese gesamte Signalgruppierung wird durch den direkt P-ständigen ^{13}C -Kern hervorgerufen, der zunächst vom Phosphinimid-Phosphor mit $J(\text{P}^*\text{C}^1)$ gleich 105.2 Hz und ferner durch den Phosphonium-Phosphor eine weitere Dublettaufspaltung erfährt ($J(\text{PNP}^*\text{C}^1) = 5.7$ Hz). Schließlich wird jede Linie des Doppeldubletts mit einer interessanten, über 3 Heteroatome reichenden ^{19}F - ^{13}C -Fernkopplung ($J(\text{FPNP}^*\text{C}^1)$) von 1.3 Hz in Triplets verwandelt. Die im linken Teil des Spektrums befindlichen 3 Dublettsignale werden in der Reihenfolge ihrer Tieffeldverschiebung und Abnahme der Kopplungskonstanten versuchsweise dem *meta*-, *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatom zugeordnet⁸⁾ ($J(\text{P}^*\text{C}^3) = 13.1$, $J(\text{P}^*\text{C}^2) = 11.5$, $J(\text{P}^*\text{C}^4) = 3.0$ Hz).

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

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz, Kronach/Oberfr., und F. Pascher, Bonn, durch. Der Gesamtfluorgehalt der Fluorosphosphoniumsalze wurde nach einem von Seel⁹⁾ angegebenen Halbmikroverfahren bestimmt. Hierzu müssen kationisch gebundenes Fluor sowie das schwer hydrolysiertbare Hexafluorophosphat-Anion in einer Ätzkalischmelze aufgeschlossen werden. Die Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Glaskapillaren bestimmt. — NMR: Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrographen Typ A 56/60 (Fa. Varian Associates) bei Feldsweep und externem Protonen-Lock in 5 mm Röhrchen, die ^{31}P -NMR-Spektren mit dem Spektrometer Typ C 60/HL (Fa. Jeol) in 8 mm Röhrchen aufgenommen. Hierbei wurden die Protonen bei Feldsweep und ebenfalls externem Protonen-Hetero-Lock nach dem Synchron-Sweep-Verfahren entkoppelt. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, im Fluorbereich bei 56.4 MHz Trichlorfluormethan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. — IR: Hochauflösendes IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Typ 325; Aufnahmeverfahren: wenn nicht anders vermerkt in vorge-trocknetem KBr als Einbettungsmaterial. — MS: Spektrometer 9000 S der Fa. LKB-Produkte, Bromma/Schweden.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der silylierten Iminophosphorane, des gasförmigen Phosphorptafluorids, seines Ätherates sowie der dargestellten Trifluorosphazophosphonium-Salze bedingt die Verwendung extrem feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glasgeräten. Diese werden vor Beginn der Umsetzung heiß zusammengesetzt und anschließend mehrfach i. Ölpumpenvak. mit leuchtender Flamme ausgeheizt sowie mit nachgetrocknetem Argon gefüllt. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert. Lösungsmittel, einschließlich der zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen benötigten, werden nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert.

⁸⁾ Diese Annahme steht im Einklang mit der kürzlich von G. A. Gray (J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7736 (1973)) an Organyltriphenylphosphonium-Salzen getroffenen Zuordnung und deckt sich ebenfalls mit ^{13}C -NMR-Messungen an substituierten Aminotriphenylphosphonium-halogeniden: Privatmitteil. F. Knoll, Univ. Bonn.

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

Ausgangsmaterialien: Die silylierten Triorganyliminophosphorane Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1a**)¹⁰, Dimethylphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1b**)³, Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1d**)¹¹ sind nach bekannten Synthesevorschriften aus dem entsprechenden tertiären Phosphin und Trimethylsilylazid zugänglich.

Methyldiphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (1c) wurde analog dargestellt: Eine Lösung von 66.1 g (0.33 mol) Methyldiphenylphosphin¹² (³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = +27.4$ ppm (s, P)) und 41.5 g (0.36 mol) Trimethylsilylazid¹³ wird unter Rühren langsam während ca. 10 h auf 140°C Badtemp. bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung erhitzt. Hierbei muß im Temperaturbereich von 60–70°C besonders langsam erwärmt werden, da sonst die Gefahr einer äußerst heftigen Gasentwicklung (exotherme Reaktion) besteht. Fraktionierte Destillation i. Hochvak. ergibt 91.0 g (96%) einer farblosen viskosen, hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. 103°C/0.01 Torr.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = \pm 0.00$ ppm (s, SiCH₃), -1.87 (d, $J = 13.0$ Hz, PCH₃). — ¹³P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = +1.5$ ppm (s, P). — IR (Film auf KBr-Trägern): 3070 m, 3050 m, 3030 s (Sch), 3000 s (Sch), 2970 s (Sch), 2940 st, 2890 m, 1586 s, 1480 m, 1433 st, 1409 s, 1298 sst (b), 1265 sst (b), 1232 sst, 1178 s, 1153 s, 1110 st, 1065 s; 1025 s, 995 s, 885 m (Sch), 873 st, 842 sst, 823 sst, 760 m, 744 st, 734 st, 702 m, 690 st, 670 m, 648 m, 613 s, 574 s, 503 st, 490 st cm⁻¹. — MS (Direkteinlaßverfahren nach der Elektronenstoßmethode, 70 eV, Probestemp.: Raumtemp., Ionenquellentemp.: 270°C). Es werden sämtliche Fragment-Ionen mit einer relativen Intensität $\geq 5\%$, bezogen auf den Basispeak gleich 100% erfaßt; Isotopensignale sind nicht angegeben. $m/e = 287$ (ca. 1%, M⁺), 272 (100%, M⁺ – CH₃), 242 (5%), 197 (6%), 183 (5%), 135 (24%), 121 (5%), 107 (5%), 105 (7%), 78 (7%), 77 (8%, Ph), 73 (7%, Si(CH₃)₃), 51 (8%), 43 (5%).

C₁₆H₂₂NPSi (287.4) Ber. C 66.86 H 7.72

Gef. C 66.74 H 7.76 Mol.-Masse 268 (kryoskop. in Benzol)

Gasförmiges Phosphorpentafluorid¹⁴) und sein Ätherat¹⁵) wurden im Handel bezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Trifluor(triorganylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphate 2a–d nach der PF₅-Ätherat-Methode (Tab. 3): Da das verwandte PF₅-Ätherat nach Ausweis der Fluorkernresonanz wechselnde Mengen Hydrolyseprodukte (Phosphorsäure- und monofluorid) enthält, wurde ein — gegenüber dem nach Gl. (2) geforderten stöchiometrischen Molverhältnis — 10proz. Überschuß an Phosphorpentafluorid eingesetzt. Dieser verhindert weitgehend die Disubstitution nach Gl. (4a).

Zu 22.0 g (110 mmol) PF₅-Ätherat in 100 ml Äther wird innerhalb 4 h langsam bei -10°C unter intensivem Magnetrühren eine Lösung von 50 mmol **1a–d** in 50 ml Äther getropft. An der Eintropfstelle setzt sofort die Bildung eines farblosen Niederschlages ein. Nach weiterem 3stdg. Rühren bei dieser Temp. läßt man die Suspension langsam unter Rühren auf Raumtemp. kommen. Nach ca. 12 h wird das Trifluorphosphonium-Salz **2a–d** mit einer Umkehrfritte von der äther. Lösung abgetrennt und an der Ölpumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) unter Erwärmen mit einem Föngebläse nachgetrocknet. Im Filtrat der Reaktionslösung konnte jeweils das durch Entsilylierung entstandene Fluor-

¹⁰) H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

¹¹) L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

¹²) Analog J. Meisenheimer, J. Casper, M. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

¹³) S. S. Washburne und W. R. Peterson, J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).

¹⁴) Matheson Co., Inc., USA.

¹⁵) Aldrich Co., Inc., USA.

Tab. 3. Übersicht über die dargestellten Fluorosphosphonium-Salze mit ihren analytischen Daten

Phosphoniumsalz	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	Schmp. a) (°C)	Methode	Ausb. b) g (%)
2a	[C ₃ H ₉ F ₃ NP ₂] PF ₆ (323.0)	Ber. C 11.16 H 2.81 F 52.93 N 4.34 P 28.77 Gef. C 11.27 H 2.95 F 52.61 N 4.30 P 28.60	158–160	A	7.08 (44)
2b	[C ₈ H ₁₁ F ₃ NP ₂] PF ₆ (385.1)	Ber. C 24.95 H 2.88 F 44.40 N 3.64 P 24.13 Gef. C 25.60 H 3.15 F 44.07 N 3.82 P 23.91	122	A	11.2 (58)
2c	[C ₁₃ H ₁₃ F ₃ NP ₂] PF ₆ (447.2)	Ber. C 34.92 H 2.93 F 38.24 N 3.13 P 20.78 Gef. C 34.75 H 2.96 F 37.90 N 3.19 P 20.99	120–123	A	16.5 (74)
2d	[C ₁₈ H ₁₅ F ₃ NP ₂] PF ₆ (509.2)	Ber. C 42.46 H 2.97 F 33.56 N 2.75 P 18.25 Gef. C 42.52 H 3.09 F 33.33 N 2.90 P 17.85	125	A	18.6 (73)
3a	[C ₈ H ₁₈ F ₂ N ₂ P ₃] PF ₆ (394.1)	Ber. C 18.29 H 4.60 F 38.57 N 7.11 P 31.44 Gef. C 18.45 H 4.70 F 38.45 N 7.09 P 31.57	162	A	17.1 (87)
3b	[C ₁₆ H ₂₂ F ₂ N ₂ P ₃] PF ₆ (518.2)	Ber. C 37.08 H 4.28 F 29.33 N 5.41 P 23.91 Gef. C 37.04 H 4.36 F 28.97 N 5.36 P 23.90	88	B	4.80 (61)
3c	[C ₂₆ H ₂₆ F ₂ N ₂ P ₃] PF ₆ (642.4)	Ber. C 48.61 H 4.08 F 23.66 N 4.36 P 19.29 Gef. C 48.57 H 4.18 F 23.38 N 4.32 P 19.28	109	A	22.0 (85)
3d	[C ₃₆ H ₃₀ F ₂ N ₂ P ₃] PF ₆ (766.5)	Lit. ³⁾	Lit. ³⁾ 230	A	7.25 (70)
3e	[C ₂₁ H ₂₄ F ₂ N ₂ P ₃] PF ₆ (508.3)	Ber. C 43.46 H 4.17 F 26.19 N 4.83 P 21.35 Gef. C 43.22 H 4.34 F 26.16 N 4.90 P 21.14	174	B	25.7 (80)
4a	[C ₉ H ₂₇ FN ₃ P ₄] PF ₆ (465.2)	Ber. C 23.24 H 5.85 F 28.59 N 9.03 P 33.29 Gef. C 23.38 H 5.70 F 28.49 N 9.12 P 33.29	219	A	10.0 (78)
4b	[C ₄₄ H ₄₁ FN ₃ P ₄] PF ₆ (899.7)	Ber. C 58.74 H 4.59 F 14.78 N 4.67 P 17.21 Gef. C 58.88 H 4.60 F 14.46 N 4.72 P 17.25	142	B	33.3 (87)
				e)	Lit. ³⁾ (84)

a) bzw. Zers.-Bereich.

b) An analysenreinem, umkristallisiertem Produkt; eingesetzte Molverhältnisse sind den allgemeinen Synthesevorschriften zu entnehmen.

c) S. gesonderte Synthesevorschrift.

trimethylsilan an seinem charakteristischen Kopplungsmuster ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: ^1H -NMR ($\text{Ät}_2\text{O}$): $\delta = -0.21$ ppm (d, $J = 7.3$ Hz, SiCH_3); ^{19}F -NMR ($\text{Ät}_2\text{O}$): $\delta = +157.5$ ppm (Dezett, $J = 7.2$ Hz, F).

Die abfiltrierten Rohprodukte **2a–d** enthalten nach NMR-spektroskopischer Untersuchung neben Spuren Aminotriorganylphosphonium-hexafluorophosphat (HF-Spaltung der eingesetzten silylierten Iminophosphorane) geringe Mengen Difluordiphosphazophosphonium-Salze **3a–d**.

Zur Gewinnung analysenreiner Substanzproben ist wie folgt aufzuarbeiten:

Trifluor(trimethylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (2a): Vor allem bei der Synthese von **2a** läßt sich durch gegenseitige Integration der ($\text{R}_3\text{P}^*=\text{N}$)-Dublett-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum eine hohe Beimengung des Disubstitutionsproduktes **3a** von bis zu 10 Mol-% feststellen. Fraktionierte Kristallisation unter starkem Ausbeuteverlust in wenig heißem Acetonitril erlaubt die Isolierung von reinem **2a** (Ausb. s. Tab. 3), da **2a** in diesem Lösungsmittel nur mäßig, **3a** jedoch sehr gut löslich ist.

IR (KBr): Die IR-Aufnahmen der Trifluorosphazophosphonium-Salze konnten trotz Probenzubereitung unter Schutzgasatmosphäre und Gerätespülung während der Registrierung nicht vollkommen frei von Banden der Hydrolyseprodukte erhalten werden. Aus diesem Grund sei nur das Spektrum von **2a** angegeben. Mit Fragezeichen versehene Absorptionen können von partieller Zersetzung herrühren. 3015 s, 2915 s, 1560 m (Sch, ?), 1490 m (b), 1430 m, 1423 m (Sch), 1405 s, 1330 s (Sch, ?), 1302 st, 1130 m, (Sch, ?), 1003 sst, 959 st, 930 st, 877 sst (Sch), 833 sst (b), 740 m, 723 m, 624 s, 556 sst, 470 st, 445 st, 405 s cm^{-1} .

Trifluor(dimethylphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (2b): Wiederholte Umkristallisation aus siedendem Methylenchlorid. Hierbei ist zu beachten, daß die heiße Lösung schnell über eine Umkehrfritte abgesaugt wird. Im Filtrat bilden sich bei langsamem Abkühlen lange Nadeln von **2b**.

Trifluor(methyldiphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (2c): Einmalige Umkristallisation aus wenig Methylenchlorid in der Hitze ergibt klobige Kristalle von **2c**.

Trifluor(triphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (2d): Zweimaliges Umfällen aus Methylenchlorid durch tropfenweise Zugabe von Äther. Gegebenenfalls muß die Kristallisation durch Anreiben eingeleitet werden, da **2d** zur Kristallisationsverzögerung neigt.

Sämtliche Trifluorosphazophosphonium-Verbindungen sind im Gegensatz zu den nachfolgend beschriebenen Di- und Monofluorphosphonium-Salzen extrem feuchtigkeitsempfindliche, an der Luft rauchende Substanzen. Sie zeigen abgestuft (**2a** < **2b** < **2c** < **2d**) in aprotischen, polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril und Methylenchlorid, eine weitaus geringere Löslichkeit als jene, in unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther, Äther, Benzol) sind sie unlöslich.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Difluorbis(triorganylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphate 3a–d mit PF_5 -Ätherat (Methode A) (Tab. 3): Zu einer Lösung von 100 mmol frisch dest. **1a–d** in 100 ml Äther werden innerhalb von 2 h bei 0°C unter Magnetrühren 20.0 g (100 mmol) PF_5 -Ätherat in 50 ml Äther getropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei weiterer Zugabe stetig vermehrt. Die Suspension wird anschließend noch 2 h bei dieser Temp. und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Abfritten der Festsubstanz und Entfernen von Lösungsmittelspuren an der Ölpumpe ergibt ein pulveriges Rohprodukt **3a–d**, das wie folgt umkristallisiert wird.

Difluorbis(trimethylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (3a): Lösen in wenig Acetonitril, Ausfällen durch langsame Zugabe von Äther ergibt feine Nadeln von **3a**.

IR (KBr): 3010 s, 2925 s, 1425 sst (b), 1400 sst (b), 1340 sst (b), 1304 sst, 1298 sst (Sch), 988 st (b), 959 sst, 890 sst (b), 873 st (Sch), 836 sst (b), 759 m, 740 s, 709 m, 656 m, 555 st, 479 m, 456 m, 415 s cm^{-1} .

Difluorbis(dimethylphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (3b): Umfällen aus wenig Methylenchlorid/Äther ergibt Nadeln von **3b**.

IR (KBr): 3100 s (Sch), 3080 s (Sch), 3075 s (Sch), 3060 s, 3035 s, 3010 s (Sch), 2995 s, 2925 s (Sch), 2920 m, 1590 m, 1576 s, 1480 m (b), 1443 st, 1438 st, 1425 st (Sch), 1419 st, 1410 st, 1400 st, 1352 sst (b), 1318 sst, 1303 sst (Sch), 1299 sst, 1292 sst, 1277 sst, 1186 m, 1165 s, 1122 sst, 1102 s, 1077 s, 1026 s (Sch), 1000 m, 968 st, 958 st, 943 sst, 930 sst, 899 sst (Sch), 888 sst, 877 sst, 866 sst, 832 sst (b), 775 m (Sch), 763 m, 753 st (Sch), 745 sst, 740 st (Sch), 726 st, 703 m, 693 sst, 680 m (Sch), 666 m, 625 m, 555 sst, 497 st, 483 m, 479 m (Sch), 452 sst, 422 m, 413 m cm^{-1} .

Difluorbis(methyldiphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (3c): Umkristallisation aus Acetonitril/Äther bzw. Methylenchlorid/Äther liefert **3c** als farblose Kristallmasse (Kristallisationsverzögerung).

IR (KBr): 3075 s (Sch), 3055 s, 3003 m, 2916 m, 1586 s (Sch), 1584 m, 1573 s, 1482 m, 1438 st, 1435 m (Sch), 1410 m, 1312 sst (b), 1296 sst, 1276 sst, 1186 s, 1160 s, 1122 st (Sch), 1117 st, 1110 st, 1072 s, 1024 s, 995 m, 943 st, 928 m, 917 st, 902 sst (Sch), 895 sst, 870 st, 860 sst (Sch), 854 sst (Sch), 840 sst (b), 786 st, 766 s, 750 sst, 743 st, 716 m, 713 m, 705 m, 695 m (Sch), 689 st, 675 m, 636 m (b), 613 s, 555 sst, 528 st, 512 sst, 494 st, 478 m, 466 m, 440 m (b) cm^{-1} .

Difluorbis(triphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (3d): Umfällen aus Acetonitril/Äther oder Umkristallisation aus wenig heißem Acetonitril liefert große, prismatische Kristalle. Eigenschaften, NMR- und IR-spektroskopische Daten stimmen mit denen eines authent. Präparates³⁾ überein.

IR (KBr): 3080 s, 3063 s, 2220–1600 s, 1586 m, 1573 m, 1483 st, 1439 st (Sch), 1436 sst, 1325 sst (b), 1273 st (Sch), 1182 m, 1165 s, 1160 s, 1116 sst, 1106 st (Sch), 1071 s, 1028 s, 997 st, 984 s, 975 s, 932 st (Sch), 920 sts, 888 sst, 875 st (Sch), 840 sst (b), 758 m, 753 m, 745 st, 725 sst, 711 st, 690 sst, 682 st (Sch), 643 m, 616 s (Sch), 614 s, 556 sst, 546 sst, 535 sst (Sch), 530 sst, 494 st, 468 st, 455 m (Sch), 430 st cm^{-1} .

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Difluorbis(triorganylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphate 3a–c mit gasförmigem PF₅ (Methode B) (Tab. 3): Zur stöchiometrischen Dosierung wird PF₅ (Schmp. –83°C, Sdp. –75°C) aus der Stahlflasche i. Vak. in eine nachgeschaltete, ausgewogene Meßkapillare vorkondensiert, die in ein Kältebad mit flüssigem N₂ eintaucht. Ein Quecksilberüberdruckmanometer mit Steigrohr im Seitenschluß zur Kapillare erlaubt die Überwachung des Kondensationsvorganges sowie des sukzessiven Verbrauchs an gasförmigem PF₅ während der nachfolgenden Umsetzung im geschlossenen System. Die eingesetzte Gasmenge wird aus der Gewichts Differenz der Kühlfalle ermittelt.

5.04 g (40.0 mmol) in der beschriebenen Weise vorkondensiertes PF₅ werden bei –78°C unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels während ca. 2 h unter Magnetrühren auf die Oberfläche einer Lösung von 40.0 mmol **1a–c** in 50 ml Methylenchlorid geleitet. Nach Beendigung der Gaseinleitung wird noch 1 h bei dieser Temp. nachgerührt. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen und die weitgehend klare Lösung über Nacht stehen. Anschließend wird Methylenchlorid und entstandenes Fluortrimethylsilan i. Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (–78°C) abgezogen, die resultierende zähflüssige bis schaumige Masse mit 100 ml Äther versetzt und unter Rühren digeriert. Hierbei tritt Verfestigung des

Rückstandes zu einer farblosen, feinkristallinen Substanz ein. Diese wird von der Ätherlösung abgefrittet und — wie bei Methode A beschrieben — umkristallisiert. Die Ausbeuten an **3a–c** nach diesem Verfahren sind der vergleichenden Tab. 3 zu entnehmen. Ihre IR- und NMR-spektroskopischen Daten sind identisch denen der nach A synthetisierten Difluor-phosphonium-Salze.

Darstellung der Difluorbis(triorganylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphate 3a–d durch Substitution der entspr. Trifluor(triorganylphosphoranylidenamino)phosphonium-Salze 2a–d (Methode C): Eine Lösung von 10.0 mmol **1a–d** in 10 ml Acetonitril wird langsam während 2 h unter Magnetrühren bei Raumtemp. zu 10.0 mmol frisch hergestelltem **2a–d** in 20 ml Acetonitril getropft. Man läßt ca. 12 h nachrühren und zieht das Lösungsmittel sowie entstandenes Fluortrimethylsilan i. Ölpumpenvak. ab. Der Rückstand wird mit wenig Äther unter Rühren digeriert. Abfritten der feinkristallinen Substanz und Entfernen von Lösungsmittelspuren i. Vak. unter gelindem Erwärmen mit einem Fön ergibt nahezu quantitativ NMR-spektroskopisch reines **3a–d**.

Die unter Methode A bzw. B angegebenen Verfahren zur Darstellung der Difluordiphosphonium-Salze **3a–d** sind der Zweistufenreaktion nach C vorzuziehen. Verfahren C ist nur phänomenologisch für den Mechanismus der Mehrfachsubstitution von Interesse. Die Verwendung des PF₅-Ätherat-Komplexes nach A in Lösung hat gegenüber B den Vorteil einer präparativ einfacheren Dosierung des Phosphorpentafluorids.

Sämtliche Verbindungen **3a–d** — einschließlich des gemischt-substituierten Salzes **3e** — sowie die nachfolgend beschriebenen Monofluorphosphonium-Salze **4a** und **b** sind im Gegensatz zu den Monosubstitutionsprodukten **2a–d** nur wenig feuchtigkeitsanfällig und können sogar kurzzeitig ohne merkliche Hydrolyse an der Luft gehandhabt werden. Sie sind in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und Methylenchlorid ohne Solvolyse gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther, Äther, Benzol) nicht löslich.

Difluor(trimethylphosphoranylidenamino)(triphenylphosphoranylidenamino)phosphoniumhexafluorophosphat (3e): Analog Methode C werden 1.63 g (10.0 mmol) **1a** in 10 ml Methylenchlorid zu einer Lösung von 5.09 g (10.0 mmol) frisch dargestelltem **2d** in 10 ml Acetonitril getropft. Nach Abziehen der leichter flüchtigen Bestandteile und Digerieren mit wenig Äther wird die farblose Festsubstanz über eine Umkehrfritte abfiltriert und zweimal aus Methylenchlorid/Äther umgefällt. Ausb. 4.30 g (74%) **3e**, feinkristalline Nadeln (s. Tab. 3).

Bei der Umsetzung von 3.50 g (10.0 mmol) **1d** mit 3.23 g (10.0 mmol) **2a** konnten nach analoger Aufarbeitung 3.94 g (68%) eines mit **3e** identischen (IR, NMR) Präparates isoliert werden.

IR (KBr): 3060 s (b), 3004 s, 2910 s, 1587 m, 1483 m, 1439 m (Sch), 1436 st, 1419 m, 1328 sst (b), 1308 sst (Sch), 1301 sst, 1270 m (Sch), 1190 s (Sch), 1183 s, 1159 s, 1115 st, 995 st (b), 962 st, 908 st, 880 sst, 840 sst (b), 759 m, 753 m, 747 m, 738 st, 722 sst, 709 m, 688 st, 673 m, 611 s, 554 sst, 539 st, 528 sst, 503 st, 458 m, 440 m, 410 s cm⁻¹.

Fluortris(trimethylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (4a): Zu einer leicht unter Rückfluß kochenden Lösung (90°C Badtemp.) von 7.88 g (20.0 mmol) **3a** in 20 ml Acetonitril werden unter Rühren in 1 h 3.27 g (20.0 mmol) **1a** in 10 ml Acetonitril getropft. Das durch Halogensilankondensation gebildete Fluortrimethylsilan ist im Kühler an einer Erhöhung der Rückfluß-Intensität direkt zu beobachten. Man läßt bei dieser Temp. noch 3 h nachrühren und anschließend abkühlen. Die Lösung wird i. Ölpumpenvak. unter gelindem Erwärmen vollständig eingedampft und die resultierende, leicht gelbstichige Festsubstanz aus wenig Acetonitril in der Hitze oder durch Umfällen aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Ausb. 8.19 g (88%) **4a** (s. Tab. 3).

IR (KBr): 3005 s (b), 2920 s, 1434 m, 1422 m, 1418 m (Sch), 1319 st, 1298 st (Sch), 1294 st, 1225 sst (b, Sch), 1208 sst, 985 st, 953 st (Sch), 946 st, 876 st, 840 sst (b), 809 st, 789 st, 760 m, 748 m, 703 m, 655 m, 589 s, 556 st, 493 m, 481 m, 448 s cm^{-1} .

Fluor(dimethylphenylphosphoranylidenamino)bis(triphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-hexafluorophosphat (4b): Eine Lösung von 3.83 g (5.00 mmol) **3d** und 1.13 g (5.00 mmol) **1b** in 10 ml Acetonitril wird unter Magnetrühren langsam auf 80°C erhitzt und 24 h bei dieser Temp. belassen. Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der abgekühlten Reaktionslösung beweist eine vollständige Umsetzung von **3d** nach Gl. (6b). Nach Abziehen der leicht flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. wird das zurückbleibende hochviskose Öl mit 100 ml Äther digeriert. Hierbei tritt langsame Verfestigung (Suspension) ein. Abfritten und anschließende Umkristallisation aus wenig Acetonitril durch Überschichten mit Äther ergibt 3.06 g (68%) **4b** in Form von voluminösen Kristallen (Kristallisationsverzögerung) (s. Tab. 3).

IR (KBr): 3070 s (Sch), 3050 s, 3010 s, 2920 s, 1589 m, 1483 m, 1436 sst, 1420 s, 1412 s, 1400 s, 1320 st (Sch), 1306 sst, 1292 st, 1275 sst (Sch), 1250 sst (b), 1180 m, 1160 s (Sch), 1112 sst, 1070 s, 1027 s, 997 m, 950 m, 929 m, 873 st, 837 sst (b), 789 m, 760 s, 751 m, 743 m, 726 st (Sch), 719 sst, 693 sst, 689 st (Sch), 678 m, 669 m, 620 s, 615 s, 556 st, 533 sst, 504 m, 488 m, 473 s, 468 s (Sch), 448 m, 440 s (Sch) cm^{-1} .

[289/74]