

Alkylenbis(difluorphosphorane) durch Hydrofluorierung silylierter Phosphor(V)-imide¹⁾

Rolf Appel* und Ingo Ruppert

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

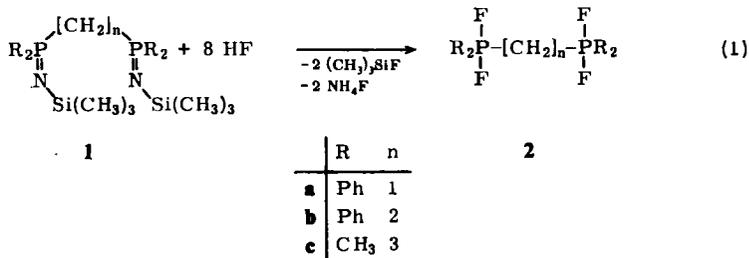
Eingegangen am 10. September 1974

Die Synthese neuartiger Alkylenbis(difluorphosphorane) des Typs $R_2PF_2-[CH_2]_n-PR_2F_2$ **2a–c** ($R = Ph, CH_3, n = 1, 2$ bzw. 3) gelingt durch fluorierende Spaltung der entsprechenden bifunktionellen, silylierten Iminophosphorane $R_2P[=NSi(CH_3)_3]-[CH_2]_n-PR_2[=NSi(CH_3)_3]$ mit ätherischem Fluorwasserstoff. Ihre Identifizierung und Charakterisierung erfolgte spektroskopisch.

Alkylenbis(difluorphosphorane) by Hydrofluorination of Silylated Phosphorus(V) Imides¹⁾

The synthesis of new alkylenbis(difluorophosphoranes) of the type $R_2PF_2-[CH_2]_n-PR_2F_2$ **2a–c** ($R = Ph, CH_3, n = 1, 2$ or 3) is possible by cleavage and fluorination of the corresponding bifunctional silylated iminophosphoranes $R_2P[=NSi(CH_3)_3]-[CH_2]_n-PR_2[=NSi(CH_3)_3]$ with hydrogen fluoride in ether. **2a–c** were identified and characterized by spectroscopy.

Schon früher hatten wir bei der Umsetzung von Iminophosphoranen mit Schwefel-tetrafluorid²⁾ beobachtet, daß Fluorwasserstoff sich gegenüber N-funktionellen Triorganylphosphin-imiden grundsätzlich anders verhält als die übrigen Halogenwasserstoffsäuren. Statt der üblichen Addition zu Aminophosphonium-halogeniden, trat eine fluorierende Spaltung der ylidischen Phosphazenen-Bindung zu Difluororganylphosphoranen ein. Durch Übertragung dieser Hydrofluorierungsreaktion auf die kürzlich beschriebenen silylierten Alkylenbis(iminophosphorane)³⁾ sollten auf einfache Weise alkylenverbrückte Bis(difluorphosphorane) zugänglich werden.



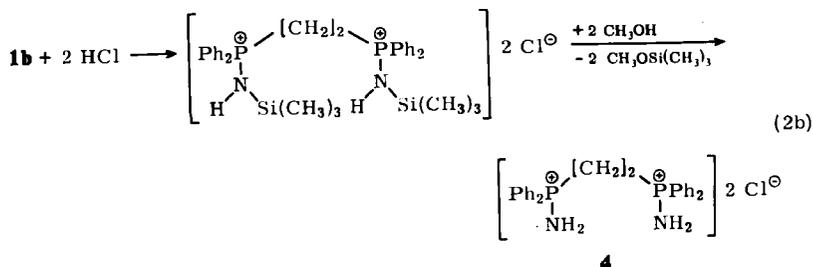
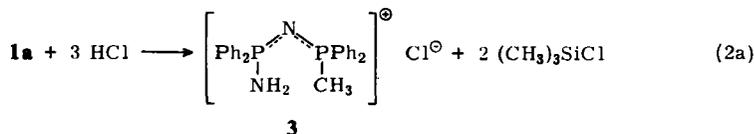
¹⁾ 62. Mitt. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 61. Mitt.: R. Appel und H. Einig, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. 104, 2246 (1971).

³⁾ R. Appel und I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 129 (1974).

Wird eine ätherische Lösung der bifunktionellen Phosphor(V)-imide **1a–c** bei -78°C zu in Äther vorkondensiertem Fluorwasserstoff getropft, so fällt direkt ein feinkristalliner Niederschlag aus, der aus einem Gemisch der schwerlöslichen Bis(difluorphosphorane) **2a** und **b** und Ammoniumfluorid, bei der Darstellung von **2c** lediglich aus Ammoniumfluorid besteht^{3a)}. Das entsprechende methylierte Fluorphosphoran **2c** muß aus der Ätherphase isoliert werden. Als weiteres Spaltprodukt läßt sich jeweils Trimethylfluorsilan NMR-spektroskopisch an seinem charakteristischen Dublett- ($^1\text{H-NMR}$) bzw. Dezett- ($^{19}\text{F-NMR}$) Kopplungsmuster nachweisen. Ein in bezug auf das Molverhältnis der Gl. (1) angewandter Überschuß an Fluorwasserstoff wirkt sich nicht störend aus, führt jedoch zur Bildung von Ammoniumhydrogendifluorid.

Die präparativen Befunde stehen mit der Annahme einer einleitenden Desilylierung und anschließenden HF-Spaltung der Phosphorimid-Gruppierungen im Einklang. Sie unterscheiden sich jedoch von den Ergebnissen der Hydrochlorierung an den gleichen Substraten³⁾:



Im Falle des silylierten Methylenebis(phosphinimids) **1a** führte hier die Umsetzung mit ätherischer Chlorwasserstofflösung nach Halosilanabspaltung unter Umlagerung zum methylsubstituierten Diphosphornitrid-Salz **3**, einem isomeren Monohydrochlorid des freien Bis(iminophosphorans). **1b** addierte zunächst zwei Moleküle HCl zu einem stabilen Zwischenprodukt, das erst durch anschließende Solvolyse mit Methanol desilyliert und zum erwarteten Bis(aminophosphonium)-dichlorid **4** abgebaut wird.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Halogenwasserstoffsäuren gegenüber den Alkylenbis(iminophosphoranen) wird aufgrund der geringeren Acidität des Fluorwasserstoffs, der bevorzugten Trimethylfluorsilan-Abspaltung und vor allem der hohen Bildungstendenz der P–F-Bindung als treibender Kraft verständlich.

^{3a)} **2a** wurde bereits früher aus Bis(diphenylphosphino)methan und SF_4 erhalten: T. A. Elazer, J. K. Gregor und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **24B**, 1081 (1969).

Die dargestellten alkylenverbrückten Bis(difluorphosphorane) sind farblose Festsubstanzen, deren Hydrolyseempfindlichkeit und Löslichkeit von den phenylsubstituierten Verbindungen zum methylierten **2c** stark zunimmt. Ihr kovalenter Charakter wird durch die massenspektroskopischen Untersuchungen bzw. die leichte Sublimierbarkeit von **2c** nahegelegt und durch die kryoskopisch bestimmte Molekülmasse von **2c** gesichert. Ferner bestätigen die ^{31}P -NMR-Spektren durch ihre übergeordneten Triplet-Muster, daß — auch in Lösung — jeweils zwei Fluoratome jeden Phosphoran-Phosphor koordinieren, denkbare Phosphoniumstrukturen also ausgeschlossen sind.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die ^{19}F -NMR- und vor allem die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der methylen- bzw. äthylenverbrückten Bis(difluorphosphorane) **2a** und **2b** weisen das typische Kopplungsmuster eines $\text{XX}'\text{AA}'\text{X}''\text{X}'''$ -Phosphor/Fluor-Spinsystems auf. Sie stehen damit in Übereinstimmung mit der strukturell geforderten Symmetrie von vier chemisch, jedoch magnetisch nicht äquivalenten Fluor- (X) und zwei Phosphor- (A) Atomen. Eine entsprechende Kernanordnung liegt in den Aminobis(difluorphosphinen) $\text{F}_2\text{P}-\text{NR}-\text{PF}_2$ vor, die quantitativ nach Größe der Kopplungskonstanten untersucht wurden⁴⁾. Die gut aufgelöste ^{31}P -NMR-Aufnahme von **2b** wird im Original wiedergegeben, da sie in bezug auf Anzahl der Signale und deren Intensitätsverteilung praktisch deckungsgleich mit dem für $\text{ÄtN}(\text{PF}_2)_2$ berechneten Spektrum und somit charakteristisch für den AA'-Teil des vorliegenden Spinsystems ist.

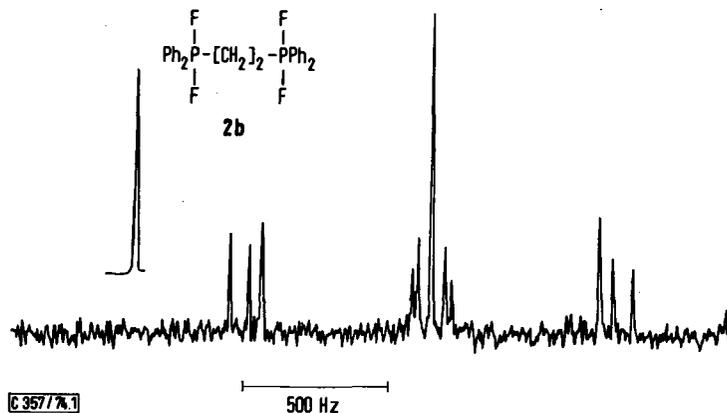


Abb. Protonenentkoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum (AA'-Teil) von **2b** bei 24 MHz. Im linken oberen Teil ist das Referenzsignal des H_3PO_4 -Standards eingeblendet

Man erkennt in der Abb. die erwähnte, übergeordnete Tripletstruktur, die durch Kopplung mit den beiden direkt gebundenen Fluoratomen hervorgerufen wird. Dementsprechend zeigt das Fluorspektrum die komplementäre Signal-Multiplizität: ein durch den Phosphoran-Phosphor bedingtes „Quasi-Dublett“ mit Feinstruktur (dm).

Während in Verbindung **2a** und **2b** Fernkopplungen über die Alkylenbrücke vom Typ $^{1+n}J(\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}')$, $^{2+n}J(\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}'-\text{F}')$ bzw. $^{3+n}J(\text{F}-\text{P}[\text{CH}_2]_n-\text{P}'-\text{F}')$

⁴⁾ J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A 1969, 1087.

für Spektren höherer Ordnung verantwortlich sind, können diese im trimethylenverknüpften **2c** verständlicherweise nicht mehr beobachtet werden, da die beiden Phosphoratome nunmehr durch drei Methylengruppen voneinander getrennt sind. Aus diesem Grund besteht das Fluorspektrum von **2c** aus einem Signaldublett mit angelegter Tripletteinfstruktur (Methylenprotonen), während im Phosphorbereich nach Protonenkopplung ein 1:2:1-Triplett registriert werden kann. Hierbei muß ein durch Spuren Fluorwasserstoff bedingter HF-Austausch (Hydrolyse) durch Tieftemperaturaufnahme unterdrückt werden.

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

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Die C-, H- und P-Analysen führte das Laboratorium F. Pascher, Bonn, durch. Der prozentuale Fluor-Gehalt wurde nach einem von Seel et al.⁵⁾ angegebenen Halbmikroverfahren, die Schmp. in ausgeheizten, unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Glaskapillaren bestimmt. — IR-Spektren: Spektrometer Typ 325 (Fa. Perkin Elmer). Aufnahmeverfahren: Preßlinge in vorgetrocknetem KBr als Einbettungsmaterial. — NMR-Spektren: Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian Associates, Typ A 56/60, bei Feldsweep und externem Protonen-Lock, die ³¹P-NMR-Spektren mit einem Gerät der Fa. Joel, Typ C 60/HL, unter Synchron-Sweep-Protonenkopplung und ebenfalls Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock aufgenommen. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, im Fluorbereich bei 56.4 MHz Fluortrichlormethan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Positive Vorzeichen gelten unter Einbeziehung aller Kerne für Verschiebungen δ (ppm) zu höheren Feldstärken hinsichtlich des jeweiligen Standards und umgekehrt. Die Kopplungskonstanten wurden unter Verwendung der Seitenband-Technik bestimmt und aus Übersichtsspektren nach 1. Ordnung entnommen. — Massenspektren: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB-Produker, Bromma/Schweden. Typ 9000 S. Die Massenspektren wurden im geheizten Direktinlaß nach der Elektronenstoßmethode registriert. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, die Ionenquellentemp. 270°C, die unterschiedlichen Probentemp. werden jeweils vermerkt. Sämtliche Fragment-Ionen $\geq 3\%$ relativer Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%), sind erfaßt, Isotopensignale werden nicht angegeben.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten, silylierten Phosphor(V)-imide sowie der dargestellten Alkylenbis(difluorphosphorane) bedingt die Verwendung feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen. Diese bestanden nur zur Verkondensation flüssigen Fluorwasserstoffs aus Teflonzuleitungen, einem Rundkolben und einem mit entsprechenden Bohrungen versehenen Normschliffstopfen gleichen Materials. Ansonsten wurden alle Arbeitsoperationen — der leichteren Zugänglichkeit und präparativ-technischen Handhabung wegen — in Solidex-Glasgeräten unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Hierbei ist eine geringfügige Anätzung des Gefäßmaterials unvermeidbar. In den abfiltrierten Rückständen lassen sich dementsprechend IR- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch Hexafluorosilicat-Salze nachweisen. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen

⁵⁾ F. Seel, E. Steigner und I. Burger, *Angew. Chem.* **76**, 632 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 424 (1964).

Verfahren getrocknet. Zu analytischen bzw. spektroskopischen Untersuchungen wurden die Fluorphosphorane in einem mit nachgereinigtem Argon gefüllten „Handschuh-Sack“⁶⁾ gehandhabt.

Ausgangsmaterialien: Die silylierten Bis(iminophosphorane) Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]methan (**1a**)³⁾, 1,2-Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]äthan (**1b**)³⁾ und 1,3-Bis[dimethyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (**1c**)⁷⁾ stellten wir in praktisch quantitativer Ausbeute nach dem Azid-Verfahren aus den entsprechenden ditertiären Bisphosphinen und Azidotrimethylsilan her. Fluorwasserstoff⁸⁾ wurde im Handel bezogen und ohne weitere Trocknung direkt eingesetzt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkylenbis(difluorphosphorane)

2a – c: Zunächst wird Fluorwasserstoff (Sdp. +20°C) aus der Stahlflasche i. Wasserstrahlvak. unter seinem eigenen Dampfdruck in einen ausgewogenen Teflonkolben vorkondensiert. Dieser taucht in ein Kältebad aus Methanol/Trockeneis ein. Ein Quecksilberüberdruckmanometer, zwischen Kolben und Pumpe im Seitenschluß geschaltet, erlaubt die Überwachung des Kondensationsvorgangs im geschlossenen System. Die Menge des eingesetzten HF wird aus der Gewichtszunahme ermittelt.

Ungefähr 8 g (400 mmol) in der angeführten Weise vorkondensierter Fluorwasserstoff werden mit 250 ml vorgekühltem Äther versetzt. Anschließend werden während 1 h unter Magnetrühren zu dieser Lösung bei –78°C 40 mmol silyliertes Bis(iminophosphoran) **1a, b** bzw. **c** in 150 ml Äther getropft. Man läßt bei dieser Temp. noch 1 h nachrühren, dann langsam auf Raumtemp. kommen. Nach weiteren 30 h Rühren wird die Suspension über eine Umkehrfritte filtriert. Die Aufarbeitung zur Isolierung der Fluorphosphorane wird von ihrem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten in Äther bestimmt und deshalb getrennt beschrieben.

Bis(difluordiphenylphosphoranyl)methan (2a): Das abgefrittete, farblose Festprodukt wird wiederholt mit wenig siedendem Acetonitril digeriert und die Suspension direkt heiß filtriert. Im Filtrat fällt sofort eine dichte Kristallmasse aus. Erneutes Abfiltrieren, Vereinigung der einzelnen Fraktionen und Befreien von Lösungsmittelsuren i. Ölpumpenvak. unter gelindem Erwärmen mit einem Fön ergeben 9.40 g (51 %) ohne weitere Umkristallisation analysenreines **2a** vom Schmp. 118°C.

In der äther. Reaktionsmutterlösung läßt sich ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch Trimethylfluorsilan nachweisen.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –3.12 bis –4.08 ppm (breites, nicht differenziertes m, CH₂), –7.00 bis –8.18 (m, Ph). ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = +27.8 ppm (dm, ¹J(PF) = 656 Hz, F). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = +45.2 ppm (tm, ¹J(FP) = 650 Hz, P). – IR (KBr): 3110 s, 3070 s, 3055 s, 3030 s (Sch), 3010 s, 2990 s, 2000 – 1600 s (mehrere breite Banden), 1590 s, 1486 m, 1480 m (Sch), 1440 st (Sch), 1436 sst, 1395 m, 1348 s, 1321 m (Sch), 1319 m, 1280 s, 1192 st, 1182 st, 1162 m, 1111 sst, 1101 st, 1080 m (Sch), 1030 s, 999 m, 938 s, 930 s, 852 st, 816 sst, 774 sst, 759 st (Sch), 755 st, 750 sst, 740 sst, 720 st, 689 sst (br.), 670 sst (br.), 618 m, 614 m, 582 m, 536 sst, 526 st, 515 sst, 485 st, 476 st, 442 st, 418 m cm⁻¹. – MS (Probentemp. 100°C, sonstige Aufnahmeparameter s. o.): m/e = 420 (1 %, M⁺ – 2 HF), 363 (1 %, Ph₂PF₂CHPPHF), 223 (9 %, Ph₂PF₂), 217 (17 %, Ph₂PFCH), 165 (100 %, PhPF₃), 161 (19), 154 (4), 152 (6), 146 (6), 142 (54), 127 (31 %, PhPF), 108 (3), 96 (7), 91 (6), 77 (74 %, Ph), 76 (5), 75 (5), 74 (3), 69 (3), 65 (3).

C₂₅H₂₂F₄P₂ (460.4) Ber. C 65.22 H 4.82 F 16.51 P 13.46

Gef. C 65.42 H 4.78 F 16.32 P 13.75

⁶⁾ Instruments for Research and Industry, Cheltenham, Penna., USA.

⁷⁾ I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. **107**, 3426 (1974).

⁸⁾ J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey.

1,2-Bis(difluordiphenylphosphoranyl)äthan (2b): Die abfiltrierte, ätherunlösliche Substanzmischung wird analog der Isolierung von **2a** dreimal mit siedendem Acetonitril ausgezogen und hierdurch von unlöslichen Anteilen abgetrennt. Ausb. 11.2 g (59%) farbloses, grobkristallines **2b** vom Schmp. 132°C. **2b** zeigt im Gegensatz zum methylierten, trimethylenverbrückten **2c** ein zu **2a** entsprechendes Löslichkeitsverhalten: löslich in Methylenchlorid, gering löslich in kaltem Acetonitril und unlöslich in Äther.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +40.8$ ppm (dm, $^1J(\text{PF}) = 648$ Hz, F). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +42.4$ ppm (tm, $^1J(\text{FP}) = 640$ Hz, P), s. a. Abb. — IR (KBr): 3070 s (Sch), 3060 s, 3050 s (Sch), 3005 s, 2910 s, 1587 s, 1487 m (Sch), 1485 m, 1439 st, 1430 m (Sch), 1400 s (br.), 1317 s, 1209 m, 1197 m, 1190 m, 1173 s, 1162 s 1130 st, 1110 st, 1102 st, 1028 s, 997 s, 930 s, 855 s, 782 st, 745 sst, 736 sst (Sch), 730 sst, 690 sst, 660 sst (br.), 615 m, 551 sst, 530 m (Sch), 514 sst, 476 s (Sch), 469 m, 441 cm^{-1} . — MS (Probentemp. 125°C): $m/e = 397$ (43%, $\text{M}^+ - \text{Ph}$), 301 (4%, $\text{Ph}_2\text{PF}_2[\text{CH}_2]_2\text{PF}$), 232 (45%, $\text{Ph}_2\text{PF}[\text{CH}_2]_2$), 231 (41), 223 (100%, Ph_2PF_2), 204 (100%, Ph_2PF), 183 (5), 173 (29), 160 (5), 154 (20), 153 (7), 152 (5), 146 (9), 127 (39%, PhPF), 107 (4), 96 (7), 77 (51%, Ph), 51 (15).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{P}_2$ (474.4) Ber. C 65.83 H 5.10 F 16.02 P 13.06
Gef. C 66.12 H 5.07 F 15.70 P 13.29

1,3-Bis(difluordimethylphosphoranyl)propan (2c): Die über eine Umkehrfritte abgetrennte Festsubstanz wird zweimal mit je 100 ml Äther nachgewaschen. Sie besteht nach IR-spektroskopischem Vergleich mit einer authent. Probe weitgehend aus NH_4F . Die Ätherextrakte werden mit der Reaktionsmutterlösung vereinigt und Lösungsmittel bzw. entstandenes Trimethylfluorsilan unter Rühren i. Ölpumpenvak. in eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Falle abgezogen. Anschließend wird der farblose Rückstand bei 50–60°C Badtemp. und 0.01 Torr (Quecksilberdampfstrahlpumpe) sublimiert. Praktisch rückstandslose Resublimation ergibt 8.50 g (89%) **2c** in Form voluminöser Kristalle (Schmp. 62°C). **2c** zeigt gegenüber den phenylsubstituierten Bis(difluorphosphoranen) **2a** bzw. **2b** eine weitaus bessere Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln sowie erhöhte Hydrolyseanfälligkeit. Gefäßmaterial aus Glas wird nach längerer Lagerung angeätzt.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -1.65$ ppm (d, $^2J(\text{PCH}) = 17$ Hz, CH_3), -1.72 bis -2.25 (m, $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$). ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): Bei Raumtemp. wird aufgrund eines HF-Austausches (bedingt durch geringfügige Hydrolyse) nur ein diffuser Signalberg bzw. stark verbreitertes Dublett registriert. Durch Zugabe von NaF läßt sich dieses Austauschphänomen weitgehend zurückdrängen bzw. durch Tieftemperaturmessung unterdrücken. Probentemp. ca. -70°C : $\delta = +17.2$ ppm (dm, $^1J(\text{PF}) = 552$ Hz). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , -70°C): $\delta = +12.4$ ppm (t, $^1J(\text{FP}) = 547$ Hz, P). — IR (KBr): 2980 m, 2930 m, 2825 s, 1460 m, 1432 m, 1360 s, 1309 sst, 1296 m (Sch), 1275 s, 1256 s, 1240 s, 1204 m, 1192 s (Sch), 1117 sst, 1020 sst, 1003 st (Sch), 950 sst (br.), 877 st (Sch), 868 st, 836 s, 789 st, 764 st, 742 m (Sch), 729 s, 719 s, 678 m, 610 sst (br.), 492 s, 460 st, 421 st, 412 cm^{-1} . Banden aufgrund von Hydrolyse sind mit Sicherheit nicht auszuschließen, da der Preßling trotz Trockenluftspülung während der Aufnahme milchig wurde. — MS (Probentemp.: Raumtemp.): $m/e = 225$ (3%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 205 (3), 185 (4), 121 (5), 111 (6), 107 (13%, $\text{CH}_3\text{PF}[\text{CH}_2]_3$), 99 (100%, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2$), 98 (12%, $\text{CH}_3\text{PF}_2\text{CH}_2$), 94 (6%, $(\text{CH}_3)_2\text{PFCH}_2$), 84 (3%, CH_3PF_2), 80 (3%, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$), 79 (5%, CH_3PFCH_2), 69 (3%, PF_2), 65 (6%, CH_3PF).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{F}_4\text{P}_2$ (240.2) Ber. C 35.01 H 7.55 F 31.64 P 25.79
Gef. C 35.11 H 7.35 F 31.53 P 25.38

Mol.-Masse 229 (kryoskop. in Benzol), s. a. MS

[357/74]