

## Vereinfachte Synthese von Monoorganyltrifluorphosphoranen<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Armin Gilak

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

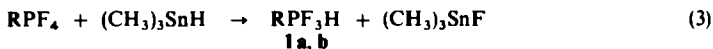
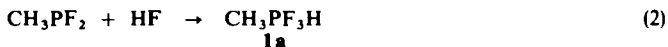
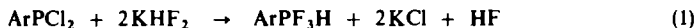
Eingegangen am 6. Februar 1975

Organyldichlorphosphine reagieren mit Fluorwasserstoff in Tetrahalomethan, vorzugsweise Fluortrichlormethan, unter Halogenaustausch und HF-Anlagerung zu Monoorganyltrifluorphosphoranen (**1a–e**). Das Verfahren eignet sich gleich gut für aromatische und aliphatische Verbindungen. Es liefert die reinen Verbindungen mit hoher Ausbeute.

### A Simplified Synthesis of Monoorganyltrifluorophosphoran<sup>es</sup><sup>1)</sup>

Organyldichlorphosphines react with HF in tetrahalomethane, preferably in fluorotrichloromethane, causing halogen exchange and HF addition, to give monoorganyltrifluorophosphoran (**1a–e**). The method is equally suitable for aromatic as well as aliphatic compounds which are obtained in pure state and with good yield.

Aryltrifluorphosphorane, ArPF<sub>3</sub>H (Ar = Phenyl, *p*-Tolyl-, *p*-Chlorphenyl), wurden zuerst 1961 von Ivanova und Kirsanov<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Aryldichlorphosphinen mit KHF<sub>2</sub> nach Gl. (1) erhalten. Alkyldichlorphosphine reagieren analog. Die in einer Patentschrift<sup>3)</sup> erwähnten Alkyltrifluorphosphorane wurden jedoch nicht isoliert, sondern nach der Darstellung sofort mit sekundären Aminen weiter umgesetzt. Die Isolierung und Charakterisierung des Methyl- und Äthylderivats (**1a, b**) gelang gleichzeitig zwei Arbeitskreisen. Seel und Mitarbb.<sup>4)</sup> erhielten Trifluormethylphosphoran (**1a**) durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an Difluormethylphosphin [Gl. (2)]. Goodrich und Treichel<sup>5)</sup> gingen zur Darstellung von **1a, b** von den entsprechenden Alkyltetrafluorphosphoranen aus, die sie mit Trimethylstannan nach Gl. (3) umsetzten.



<sup>1)</sup> 28. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 27. Mitteil.: R. Appel, G. Bäumer und W. Strüver, Chem. Ber. 108, 2680 (1975), vorstehend.

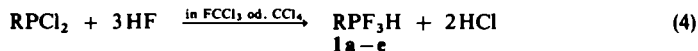
<sup>2)</sup> Zh. M. Ivanova und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 31, 3991 (1961) [C. A. 57, 8605h (1962)].

<sup>3)</sup> Organization of the State Committee on Chemistry (Erf. S. Z. Ivin, K. V. Karvanov und G. I. Drozd), U. S. S. R. Pat. 172 795 (7. Juli 1965) [C. A. 64, 756d (1966)].

<sup>4)</sup> F. Seel, W. Gombler und K. H. Rudolph, Z. Naturforsch. 23B, 387 (1968).

<sup>5)</sup> R. A. Goodrich und P. M. Treichel, Inorg. Chem. 7, 694 (1968).

Wir fanden jetzt, daß Organyldichlorphosphine mit Fluorwasserstoff schon im Temperaturbereich zwischen  $-30$  und  $+20^\circ\text{C}$  in hoher Ausbeute zu Monoorganyltrifluorphosphoranen reagieren, wenn Tetrachlorkohlenstoff oder Fluortrichlormethan als Lösungsmittel dienen. Neben den bereits bekannten Verbindungen **1a**, **b**, **e** wurden auch **1c**, **d** auf diese Weise hergestellt.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>R</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5$

Wir nehmen an, daß der glatte Halogenaustausch durch die Bildung eines aktivierten Primärkomplexes aus Phosphin und Tetrahalomethan in ähnlicher Weise begünstigt wird, wie wir es bei der Darstellung der Organylfluorphosphorane  $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$  diskutiert haben<sup>6)</sup>. Während unter den dortigen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung mit HF-Donatoren, vorzugsweise Phenylcarbonylfluorid, aber eine Oxidation zur Organylfluorphosphoran-Stufe erfolgt, findet hier mit der Lösung von HF in Tetrahalomethan lediglich ein glatter Halogenaustausch und zusätzlich eine HF-Anlagerung zum Organyltrifluorphosphoran statt. Durch dieses Verfahren können die reinen Monoorganyltrifluorphosphorane auch im präparativen Maßstab gewonnen werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

*Analysen und Spektren:* Die C,H,F,P-Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, durch. —  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Spektrograph der Firma Varian, Typ 60 A. Als Referenzsubstanz diente intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan (TMS) und im Fluorbereich bei 56.4 MHz Fluortrichlormethan (durch Seitenbandtechnik geeicht). —  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Gerät der Firma Jeol (Typ C-60/HL) bei 24 MHz. Als externer Standard diente 85proz. Phosphorsäure. — Massenspektren: Elektronenstoß-Massenspektrometer LKB 9000 S, 70 eV, Ionenquellentemp.  $190^\circ\text{C}$ , Probertemp. ca.  $40^\circ\text{C}^*)$ . — IR-Spektren: Perkin-Elmer Typ 325 in  $\text{CCl}_4$ .

*Ausgangssubstanzen:* Dichlormethylphosphin, Äthylidichlorphosphin und Fluorwasserstoff wurden von der Firma *Bayer AG* freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Dichlorphenylphosphin war Handelsware der Fa. EGA-Chemie KG, D-7924 Steinheim. Die übrigen Phosphine stellten wir nach Literaturvorschriften dar. Die Lösungsmittel waren Handelsware. Sie wurden nach einmaliger Destillation für die Reaktion eingesetzt.

*Besondere Arbeitsbedingungen:* Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte wurden die Arbeiten in Quarz- oder Teflonapparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem und nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die Teile der Apparatur wurden heiß aus dem Trockenschrank (ca.  $120^\circ\text{C}$ ) zusammengebaut und unter Argon erkalten gelassen.

<sup>\*)</sup> Massenspektren von **1a–e** wurden aufgenommen und sind bei den Autoren erhältlich.

<sup>6)</sup> R. Appel und A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2169 (1974).

Tab. 1. NMR-Daten der Monoorganyltrifluorphosporane bei  $-60^{\circ}\text{C}$ 

	$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ (1a)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$ (1b)	n-BuPF <sub>3</sub> H (1c)	t-BuPF <sub>3</sub> H (1d)	PhPF <sub>3</sub> H (1e)
	chem. Verschiebungen $\delta$ (ppm)				
F <sub>ax</sub>	13.9	23	33.71	31.5	30.6
F <sub>eq</sub>	94.5	97	96.2	94.4	86.2
H <sub>PH</sub>	7.1	7.5	7.3	7.2	7.0
H <sub>CH<sub>3</sub></sub>	1.6	1.2	1.1	1.3	—
H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	2.2	1.2	—	—
P	5.4	6.6	7.1	6.3	30.2
Kopplungskonstanten (Hz)					
P-F <sub>ax</sub>	780	814.1	843.4	853.1	822
P-F <sub>eq</sub>	972	986.7	986.7	994.5	955.5
P-H <sub>P</sub>	850	862	840	845	863
P-H <sub>CH<sub>3</sub></sub>	13.5	22.4	—	21	—
P-H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	18.5	23.5	—	—
F <sub>ax</sub> -H <sub>P</sub>	116	120	129	126.8	123.5
F <sub>ax</sub> -H <sub>CH<sub>3</sub></sub>	12	1.6	—	2.4	—
F <sub>ax</sub> -H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	11	2.6	—	—
F <sub>eq</sub> -H <sub>P</sub>	25.6	28	23	22	30
F <sub>eq</sub> -H <sub>CH<sub>3</sub></sub>	4	3.8	0.4	0.8	—
F <sub>eq</sub> -H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	25	0.9	—	—
F <sub>ax</sub> -F <sub>eq</sub>	22	23	32.5	31	30
H <sub>P</sub> -H <sub>CH<sub>3</sub></sub>	1.1	1.2	—	2.5	—
H <sub>P</sub> -H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	1.5	—	—	—
H <sub>CH<sub>3</sub></sub> -H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	—	7	2.8	—	—

Tab. 2. IR-Daten der Monoorganyltrifluorphosporane ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ (1a)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$ (1b)	n-BuPF <sub>3</sub> H (1c)	t-BuPF <sub>3</sub> H (1d)	PhPF <sub>3</sub> H (1e)
P-H	2445	2448	2450	2424	2442

*Darstellung der Aryl(Alkyl)trifluorphosporane*

**Trifluormethylphosporan (1a):** Die Umsetzung wird analog zur Darstellung von Äthyltrifluorphosporan durchgeführt. Aus 35 g (0.3 mol) Dichlormethylphosphin, 18 g (0.9 mol) Fluorwasserstoff und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 25.8 g (83%) Trifluormethylphosporan erhalten. Sdp.  $32^{\circ}\text{C}/760$  Torr.

$\text{CH}_4\text{F}_3\text{P}$  (104.0) Ber. C 11.50 H 3.88 Gef. C 10.99 H 3.92

**Äthyltrifluorphosporan (1b):** Zu einer Lösung von 12 g (0.6 mol) Fluorwasserstoff und 30 ml Fluortrichlormethan werden unter Rühren und Kühlen bei  $-30^{\circ}\text{C}$  26.2 g (0.2 mol) Äthyldichlorphosphin langsam getropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt. Durch fraktionierte Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen wird reines Äthyltrifluorphosporan erhalten. Sdp.  $62^{\circ}\text{C}/760$  Torr, Ausb. 20 g (85%).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_3\text{P}$  (118.0) Ber. C 20.35 H 5.12 Gef. C 19.81 H 5.47

*Butyltrifluorphosphoran (1c)*: Zu 12 g (0.6 mol) Fluorwasserstoff und 30 ml Fluortrichlormethan läßt man bei  $-15^{\circ}\text{C}$  31.8 g (0.2 mol) Butyldichlorphosphin<sup>7)</sup>, gelöst in 20 ml Fluortrichlormethan, im Verlauf 1 h unter Rühren tropfen. Nachdem noch 0.5 h gerührt wurde, läßt man die Temp. langsam ansteigen und rührt noch 4 h bei Raumtemp. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile wird Butyltrifluorphosphoran bei  $45^{\circ}\text{C}/20$  Torr destilliert. Ausb. 25.6 g (88%).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_3\text{P}$  (146.1) Ber. C 32.88 H 6.80 Gef. C 33.35 H 6.46

*tert-Butyltrifluorphosphoran (1d)*: Analog zu 1c werden 47.7 g (0.3 mol) *tert*-Butyldichlorphosphin<sup>8)</sup>, 18 g (0.9 mol) Fluorwasserstoff und 50 ml absol. Fluortrichlormethan umgesetzt. Man läßt 5 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wird das *tert*-Butyltrifluorphosphoran bei  $95^{\circ}\text{C}$  unter Normaldruck destilliert. Ausb. 39.4 g (90%).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_3\text{P}$  (146.1) Ber. C 32.88 H 6.80 Gef. C 32.77 H 6.74

*Trifluorphenylphosphoran (1e)*: Zu einer Lösung von 30 g (1.5 mol) Fluorwasserstoff in 150 ml absol. Fluortrichlormethan tropft man langsam unter Rühren und Kühlen bei  $0^{\circ}\text{C}$  89.5 g (0.5 mol) Dichlorphenylphosphin. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch noch ca. 5 h, solange bis keine HCl-Gasentwicklung mehr festzustellen ist, gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Anteile abgezogen und das zurückbleibende Trifluorphenylphosphoran bei  $55^{\circ}\text{C}/20$  Torr destilliert. Ausb. 80 g (96%).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{P}$  (166.1) Ber. C 43.88 H 3.64 F 34.31 P 18.64  
Gef. C 43.31 H 3.55 F 34.27 P 18.92

<sup>7)</sup> A. B. Fox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4147 (1950).

<sup>8)</sup> H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 100, 692 (1967).