

Vereinfachte Synthese von Monoorganyltrifluorphosphoranen¹⁾

Rolf Appel* und Armin Gilak

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

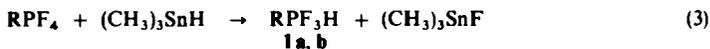
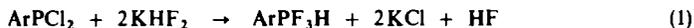
Eingegangen am 6. Februar 1975

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^{es}¹⁾

Organyldichlorphosphines react with HF in tetrahalomethane, preferably in fluorotrichloromethane, causing halogen exchange and HF addition, to give monoorganyltrifluorophosphoranes (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, ArPF₃H (Ar = Phenyl, *p*-Tolyl-, *p*-Chlorphenyl), wurden zuerst 1961 von Ivanova und Kirsanov²⁾ durch Umsetzung von Aryldichlorphosphinen mit KHF₂ nach Gl. (1) erhalten. Alkyldichlorphosphine reagieren analog. Die in einer Patentschrift³⁾ 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.⁴⁾ erhielten Trifluormethylphosphoran (1a) durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an Difluormethylphosphin [Gl. (2)]. Goodrich und Treichel⁵⁾ gingen zur Darstellung von 1a, b von den entsprechenden Alkyltetrafluorphosphoranen aus, die sie mit Trimethylstannan nach Gl. (3) umsetzten.



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

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

³⁾ 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)].

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

⁵⁾ 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.



1	a	b	c	d	e
R	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_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 haben⁶⁾. 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. — ^1H - und ^{19}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}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°C , Proben temp. ca. $40^\circ\text{C}^*)$. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Typ 325 in 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°C) zusammengebaut und unter Argon erkalten gelassen.

^{*)} Massenspektren von **1a–e** wurden aufgenommen und sind bei den Autoren erhältlich.

⁶⁾ R. Appel und A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2169 (1974).

Tab. 1. NMR-Daten der Monoorganyltrifluorphosporane bei -60°C

	$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ (1a)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3\text{H}$ (1b)	n-BuPF ₃ H (1c)	t-BuPF ₃ H (1d)	PhPF ₃ H (1e)
	chem. Verschiebungen δ (ppm)				
F _{ax}	13.9	23	33.71	31.5	30.6
F _{eq}	94.5	97	96.2	94.4	86.2
H _{PH}	7.1	7.5	7.3	7.2	7.0
H _{CH₃}	1.6	1.2	1.1	1.3	—
H _{CH₂}	—	2.2	1.2	—	—
P	5.4	6.6	7.1	6.3	30.2
Kopplungskonstanten (Hz)					
P-F _{ax}	780	814.1	843.4	853.1	822
P-F _{eq}	972	986.7	986.7	994.5	955.5
P-H _P	850	862	840	845	863
P-H _{CH₃}	13.5	22.4	—	21	—
P-H _{CH₂}	—	18.5	23.5	—	—
F _{ax} -H _P	116	120	129	126.8	123.5
F _{ax} -H _{CH₃}	12	1.6	—	2.4	—
F _{ax} -H _{CH₂}	—	11	2.6	—	—
F _{eq} -H _P	25.6	28	23	22	30
F _{eq} -H _{CH₃}	4	3.8	0.4	0.8	—
F _{eq} -H _{CH₂}	—	25	0.9	—	—
F _{ax} -F _{eq}	22	23	32.5	31	30
H _P -H _{CH₃}	1.1	1.2	—	2.5	—
H _P -H _{CH₂}	—	1.5	—	—	—
H _{CH₃} -H _{CH₂}	—	7	2.8	—	—

Tab. 2. IR-Daten der Monoorganyltrifluorphosporane (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 ₃ H (1c)	t-BuPF ₃ H (1d)	PhPF ₃ 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°C 26.2 g (0.2 mol) Äthyldichlorphosphin langsam getropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei 0°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°C 31.8 g (0.2 mol) Butyldichlorphosphin⁷⁾, 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*-Butyldichlorphosphin⁸⁾, 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°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°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

⁷⁾ A. B. Fox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4147 (1950).

⁸⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 100, 692 (1967).