

## Darstellung und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Vinyl- und Ethinyl-Phosphor-Verbindungen<sup>1)</sup>

Wolfgang Althoff, Manfred Fild, Hans-Peter Rieck und Reinhard Schmutzler\*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 5. September 1977

Die Synthesen einer Reihe von Phosphorverbindungen der Typen  $\text{CH}_2=\text{CHPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) und  $\text{CH}_2=\text{CHP(Y)X}_2$  ( $\text{Y} = \text{O, S; X} = \text{Hal, OEt}$ ) sowie von  $\text{CH}_2=\text{CHPF}_4$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CP(O)F}_2$  und  $\text{HC}\equiv\text{CPF}_4$  werden beschrieben. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte vor allem durch NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden, unter Heranziehung von weiteren Daten aus der Literatur, in bezug auf den Zusammenhang zwischen  $J(\text{CP})$  und dem s-Charakter der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung untersucht.

### Synthesis and NMR Spectroscopic Studies of Phosphorus Compounds with Vinyl and Ethinyl Groups<sup>1)</sup>

The synthesis of a series of phosphorus compounds of types  $\text{CH}_2=\text{CHPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) and  $\text{CH}_2=\text{CHP(Y)X}_2$  ( $\text{Y} = \text{O, S; X} = \text{Hal, OEt}$ ) as well as of  $\text{CH}_2=\text{CHPF}_4$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CP(O)F}_2$ , and  $\text{HC}\equiv\text{CPF}_4$  is described. Characterization of the new compounds was, especially, by NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ). The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were investigated with regard to a correlation between  $J(\text{CP})$  and the s-character of the carbon-phosphorus bond.

Die Verknüpfung von Phosphor mit ungesättigten Gruppen, z. B. Olefin- oder Acetylen-Funktionen, stellt einen zwar kleinen, jedoch intensiv untersuchten Teilbereich der Organischen Chemie des Phosphors dar<sup>2-4)</sup>. Solche Verbindungen sind von Interesse, da sie Reaktionen sowohl am Phosphoratom wie an der ungesättigten Gruppe eingehen können. Bisher bekannte Verbindungen dieser Typen enthielten zumeist Phosphor der Koordinationszahl drei und vier. Phosphor-Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl fünf waren dagegen, abgesehen von der Vinylverbindung  $\text{CH}_2=\text{CHPF}_4$ <sup>5)</sup>, nicht bekannt.

Die Bindungsverhältnisse in ungesättigten Phosphorverbindungen interessieren im Hinblick auf die Möglichkeit der Wechselwirkung von Phosphororbitalen mit p-Orbitalen des ungesättigten Kohlenstoffsystems<sup>2, 6)</sup>. Solche Wechselwirkungen wurden bisher zumeist mit schwingungsspektroskopischen Methoden studiert, während die NMR-Spektroskopie wenig eingesetzt wurde. Gerade diese Methode sollte jedoch einen Ein-

<sup>1)</sup> 41. Mittel.: Chemie der Phosphorfluoride; 40. Mittel.: G. V. Rösenthaler und R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 289 (1975).

<sup>2)</sup> E. N. Tsvetkov und M. I. Kabachnik, Usp. Khim. **40**, 177 (1971) [Russ. Chem. Rev. **40**, 97 (1971)].

<sup>3)</sup> V. K. Promonenkov und S. Z. Ivin, Usp. Khim. **37**, 1577 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 4166b (1969)].

<sup>4)</sup> B. I. Ionin, G. M. Bogolyubov und A. A. Petrov, Usp. Khim. **36**, 587 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 90858u (1967)].

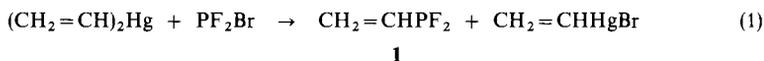
<sup>5)</sup> P. M. Treichel und R. A. Goodrich, Inorg. Chem. **4**, 1424 (1965).

<sup>6)</sup> M. I. Kabachnik, Tetrahedron **20**, 655 (1964).

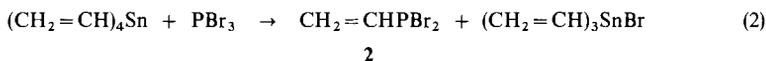
blick in die Bindungsverhältnisse und Ladungsdichteverteilungen geben können. Hier bietet sich vor allem die Untersuchung der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzabsorption an; besonders wichtig erschien uns in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten von der molekularen Geometrie und der Natur der Substituenten am Phosphor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und Eigenschaften einer Reihe von Phosphor-Verbindungen mit einer Vinyl- oder Ethinyl-Funktion beschrieben. Andere für NMR-spektroskopische Untersuchungen eingesetzte Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt bzw. nach abgewandelten Verfahren erhalten.

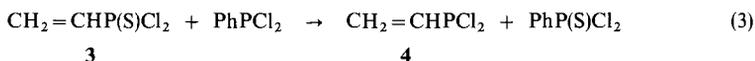
Difluorvinylphosphin (**1**) wurde gemäß Gl. (1) erhalten<sup>7)</sup>. Die Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Phosphorhalogenide wurde schon von *Bartocha* et al.<sup>8)</sup>



zur Darstellung von Dichlorvinylphosphin (**4**) und von *Kaes* und *Stone*<sup>9)</sup> zur Darstellung von Dibromvinylphosphin (**2**) eingesetzt; es wurde jedoch in beiden Fällen über geringe Ausbeuten und eine ausgesprochene Polymerisierungstendenz von **2** und **4** berichtet. Aus diesem Grunde wurde versucht, **2** und **4** auf anderen Wegen darzustellen. Eine Übertragung der Vinylgruppe aus Tetravinylstannan auf  $\text{PCl}_3$  wurde weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Aluminiumchlorid beobachtet. Es zeigte sich aber, daß **2** gemäß Gl. (2) nach dieser Methode zugänglich ist.



Erfolglos verliefen Versuche der Entschwefelung von Vinylthiophosphonsäure-dichlorid (**3**) mit Tributylphosphin oder Chlordiphenylphosphin; beim Zusammengeben der Reaktanten erfolgte eine heftige Reaktion, die auch durch Anwendung niedriger Temperaturen nicht gemäßigt werden konnte. Es wurden nur schwarze Zersetzungsprodukte beobachtet; flüchtige Verbindungen wurden nicht isoliert. Nach Arbeiten von *Levin* und *Pyrkin*<sup>10)</sup> soll Dichlorphenylphosphin zur Entschwefelung von **3** geeignet sein, entsprechend Gl. (3).



Die Nacharbeitung ergab, laut Aussage der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, daß neben sehr viel  $\text{PCl}_3$  nur minimale Mengen **4** gebildet wurden. Das nach Gleichung (3) zu erwartende  $\text{PhP}(\text{S})\text{Cl}_2$  wurde kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen. Die Entschwefelung muß daher stattgefunden haben, jedoch scheint das gebildete **4** unter den Reaktionsbedingungen raschem Substituentenaustausch an  $\text{P}^{\text{III}}$  gemäß Gl. (4) zu unterliegen. Beim Erwärmen einer Mischung von **4** mit  $\text{PCl}_3$  im NMR-Röhrchen konnte im NMR-Spektrum die Abnahme von **4** und die Zunahme von  $\text{PCl}_3$  unter Bildung eines schwarzen Zersetzungsproduktes beobachtet werden; eine Identifizierung der in Gl. (4) formulierten

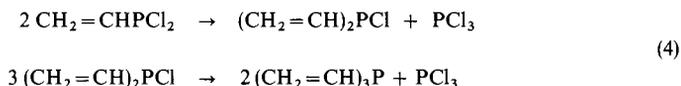
<sup>7)</sup> E. L. Lines und L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **13**, 1517 (1974).

<sup>8)</sup> B. Bartocha, C. M. Douglas und M. Y. Gray, *Z. Naturforsch., Teil B* **14**, 809 (1959).

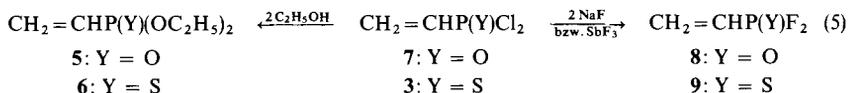
<sup>9)</sup> H. D. Kaesz und F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **24**, 635 (1959).

<sup>10)</sup> Y. A. Levin und R. I. Pyrkin, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 281 (1972) [*Chem. Abstr.* **79**, 5415e (1973)].

Zwischenprodukte war infolge deren rascher Polymerisation nicht möglich. Die Ausbeute von **4** kann erheblich gesteigert werden, wenn man analog Gl. (3)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  anstelle von  $\text{PhPCl}_2$  einsetzt und nach Zugabe von *n*-Decan die flüchtigen Produkte laufend aus dem Gemisch abdestilliert.



Vinylverbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor sind thermisch wesentlich stabiler als Vinyl-Phosphor(III)-Verbindungen. Ausgehend von Vinylphosphonsäure-dichlorid (**7**) wurde durch Schwefelung mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  nach bekanntem Verfahren **3** erhalten; **3** und **7** setzen sich leicht mit Ethanol zu den entsprechenden Estern, Vinylphosphonsäure-diethylester (**5**) und Vinylthiophosphonsäure-diethylester (**6**) um. Die Difluoride **8** und **9** konnten in guten Ausbeuten nach Gl. (5) durch Chlor-Fluor-Austausch mittels Antimontrifluorid oder Natriumfluorid in Sulfolan synthetisiert werden.



Über die Synthese von Tetrafluorvinylphosphoran (**10**) in geringen Ausbeuten aus Tetravinylstannan und Phosphorpentafluorid haben *Treichel* und *Goodrich*<sup>5)</sup> bereits berichtet. Wir haben gefunden, daß **10** durch Fluorierung von **8** mit Schwefeltetrafluorid mit einer Ausbeute von etwa 80% leicht zugänglich ist.

Auch **9** läßt sich unter Verwendung von  $\text{SbF}_5$  als Fluorierungsmittel unterhalb Raumtemperatur in allerdings nur 12proz. Ausbeute zu **10** umsetzen. Nach *Karavanov* et al.<sup>11)</sup> sollen Tetrafluorphosphorane auch aus Thiophosphonsäure-dichloriden und  $\text{SbF}_3$  entstehen; aus **3** entstand mit  $\text{SbF}_3$  jedoch kein **10**.

Tetrafluorvinylphosphoran ist eine Flüssigkeit und auch in einer zugeschmolzenen Glasampulle wegen Angriffs auf das Glas nur begrenzt haltbar. Sie geht die für Fluorophosphorane typischen Reaktionen<sup>12)</sup> ein, wie z. B. die Aminierung mit (Diethylamino)-trimethylsilan zu (Diethylamino)trifluorvinylphosphoran (**11**); über weitere Derivate soll an anderer Stelle berichtet werden.



Bei den wenigen in der Literatur beschriebenen Ethinyl-Phosphor-Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um solche, die in  $\beta$ -Stellung substituiert sind<sup>4)</sup>. Die ersten Alkinylphosphonsäure-difluoride  $\text{RC}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{F}_2$  (mit R = Me, Ph) wurden kürzlich von *Fluck* und *Seng*<sup>13)</sup> durch Chlor-Fluor-Austausch in den entsprechenden Phosphon-

<sup>11)</sup> K. V. *Karavanov*, S. Z. *Ivin* und V. G. *Gruzdev*, *Khim. Org. Soedin. Fosfora*, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. **1967**, 157 [*Chem. Abstr.* **68**, 114700n (1968)].

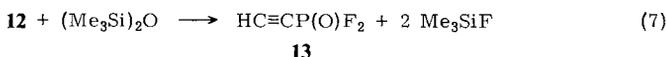
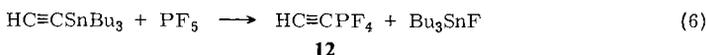
<sup>12)</sup> R. *Schmutzler* in *Halogen Chemistry* (Edit. V. *Gutmann*), Bd. 2, S. 31, Academic Press, New York 1967.

<sup>13)</sup> E. *Fluck* und N. *Seng*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 126 (1972).

säure-dichloriden mit  $\text{SbF}_3$  erhalten; Fluorierung mit  $\text{SF}_4$  würde vermutlich zu den Tetrafluorphosphoranen führen.

Mit geringerem präparativen Aufwand läßt sich die Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung mit  $\text{PF}_5$  nach Gl. (6) durchführen, wobei sich Ethinyltetrafluorphosphoran (**12**) in über 70proz. Ausbeute bildet. Die rasche Bildung von **12** bereits unterhalb Raumtemperatur zeigt, daß sich ungesättigte Kohlenwasserstoff-Substituenten wesentlich leichter als gesättigte aus Zinnverbindungen abspalten lassen.

**12** (Sdp. extrapoliert  $10^\circ\text{C}$ ) ist thermisch außergewöhnlich stabil. Eine Probe wurde in einer zugeschmolzenen Glasampulle über eine Woche auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, ohne daß eine Veränderung NMR-spektroskopisch festzustellen war.



Zur weiteren Charakterisierung von **12** wurden einige für die Mehrfachbindung bzw. für die  $\text{PF}_4$ -Gruppierung typische Reaktionen durchgeführt. Es ist bekannt<sup>14)</sup>, daß die Addition von Brom an Acetylene schwieriger verläuft als an Alkene. Addition von Brom an **12** erfolgte bereits bei  $-78^\circ\text{C}$ . Die gebildete Verbindung erwies sich als so reaktiv, daß eine präzise Dampfdruckmessung wegen allmählichen Angriffs auf Glas nicht möglich war. Durch NMR-Spektroskopie wurde das Produkt als (1,2-Dibromvinyl)tetrafluorphosphoran,  $\text{HBrC}=\text{CBrPF}_4$ , charakterisiert. Weiterhin wurde **12** durch Umsetzung mit Hexamethyldisiloxan in quantitativer Ausbeute in Acetylenphosphonsäure-difluorid (**13**) übergeführt [Gl. (7)].

Bei der Umsetzung von **12** mit (Diethylamino)trimethylsilan wurde entgegen der Erwartung<sup>15, 16)</sup> kein substituiertes Fluorphosphoran,  $\text{HC}\equiv\text{CPF}_3\text{N}(\text{Et})_2$ , sondern ein nicht vollständig identifiziertes, offenbar ionisches Produkt erhalten; die Bildung von  $[\text{PF}_6]^-$  wurde durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren nachgewiesen.

### Kernresonanzuntersuchungen

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vinyl-substituierter Phosphorverbindungen liegen stark koppelnde ABCX-Spinsysteme zugrunde; die Einführung von Fluor verursacht eine weitere Komplizierung der Spektren zum Typ  $\text{ABCX}_n$  ( $\text{M} = ^{31}\text{P}$ ,  $\text{X} = ^{19}\text{F}$ ). Obwohl das Erscheinungsbild der Spektren für einzelne Verbindungsklassen sehr ähnlich ist, wurde eine vollständige Analyse nicht durchgeführt, da die  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter starke Lösungsmittel- und Konzentrations-Abhängigkeit zeigen, wie dies auch für andere Vinyl-Verbindungen<sup>17)</sup> gefunden worden ist.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (s. exp. Teil) von Vinyl- und Ethinyl-Phosphor-Fluor-Verbindungen sind vergleichbar den Werten für andere organosubstituierte Phosphor-Fluor-

<sup>14)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1960.

<sup>15)</sup> R. Schmutzler, Angew. Chem. 76, 893 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 753 (1964).

<sup>16)</sup> R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2687.

<sup>17)</sup> J. Homer und R. R. Yadava, Tetrahedron 29, 3853 (1973).

Verbindungen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_F$  wie auch die Kopplungskonstanten  $^1J_{FP}$  variieren mit der Koordinationszahl des Phosphors in den Gruppierungen  $-PF_2$ ,  $-P(Y)F_2$  ( $Y = O, S$ ) und  $-PF_4$ , während ein nennenswerter Einfluß der organischen Gruppe nicht festgestellt wird.

Die  $^{19}F$ -NMR-Spektren der Fluorphosphorane **10** und **12** erscheinen bei Raumtemperatur als einfaches Dublett; dies legt nahe, daß in diesen Verbindungen ein auch für andere Fluorphosphorane charakteristischer Positionsaustausch von Fluorsubstituenten am trigonal-bipyramidalen Phosphor abläuft<sup>12)</sup>. Dieser Austauschprozeß läuft auch bei  $-100^\circ C$  noch ab.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta_P$  der hier beschriebenen Vinyl- und Ethinyl-Phosphor-Verbindungen sind, zusammen mit Daten für verwandte Ethyl-Phosphor-Verbindungen, in Tab. 1 aufgeführt. Für eine Serie von Verbindungen,  $RC_2H_5$ ,  $RCH=CH_2$ ,  $RC\equiv CH$  ( $R =$  phosphorhaltiger Substituent) liegt für ein und dieselbe Gruppe  $R$   $\delta_P$  für  $RC_2H_5$  stets bei tieferem Feld als für  $RCH=CH_2$ ; für  $RC\equiv CH$  dagegen liegt  $\delta_P$  bei höherem Feld als für  $RCH=CH_2$ . Hochfeldverschiebungen werden auch für substituierte Ethinyl-Verbindungen wie z. B.  $CH_3C\equiv CPF_2$  ( $\delta_P = 177^7)$  und  $CH_3C\equiv CP(O)Cl_2$  ( $\delta_P = -12.3^{13})$  gefunden.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta_P$  von Ethyl-, Vinyl- und Ethinyl-Phosphor-Verbindungen

$-R$	$R-C_2H_5$	$R-CH=CH_2$	$R-C\equiv CH$
$-PBr_2$	194.0 <sup>a)</sup>	148.6	
$-PCl_2$	196.3 <sup>a)</sup>	158.1	
$-PF_2$	245 <sup>b)</sup>	219.5	
$-P(O)Cl_2$	52.5 <sup>a)</sup>	30.9	
$-P(O)(OEt)_2$	32.8 <sup>c)</sup>	17.3	
$-P(O)F_2$	29.2 <sup>d)</sup>	10.6	-21.9
$-P(S)Cl_2$	95.4 <sup>e)</sup>	69.5	
$-P(S)(OEt)_2$		83.7	
$-P(S)F_2$	110.7 <sup>f)</sup>	90.9	
$-PF_4$	$-30^g)$	$-53.4$	$-67.8$

<sup>a)</sup> L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962).

<sup>b)</sup> V. V. Shelushenko, S. S. Dubov, G. I. Drozd und S. Z. Ivin, Zh. Strukt. Khim. **9**, 909 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 24 524 v (1969)].

<sup>c)</sup> N. Muller, P. C. Lauterbur und J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3557 (1956).

<sup>d)</sup> V. V. Shelushenko, M. A. Landau, S. S. Dubov, A. A. Neimysheva und I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **177**, 376 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 44 610 g (1968)].

<sup>e)</sup> J. W. Baker, R. E. Stenseth und L. C. D. Groenweghe, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3041 (1966).

<sup>f)</sup> G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 1199 (1970).

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

Die elektronische Wechselwirkung zwischen Phosphor und ungesättigten organischen Gruppen ist bereits mehrfach untersucht worden<sup>2, 4, 6)</sup>. Die dabei erhaltenen Aussagen über eine Kohlenstoff-Phosphor-Konjugation bleiben widersprüchlich. Das Vorliegen einer  $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung wird z. B. aus IR- und Raman-Daten<sup>18, 19)</sup> sowie aus Dipol-

<sup>18)</sup> T. V. Zykova, V. V. Moskva, A. I. Razumov, G. F. Nazvanova und R. I. Salakhutdinov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1913 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 28 657 d (1973)].

<sup>19)</sup> V. V. Moskva, G. F. Nazvanova, T. V. Zykova, A. I. Razumov und R. I. Salakhutdinov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 314 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 60 921 a (1972)].

moment-<sup>4, 20)</sup> und <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen<sup>18, 19)</sup> abgeleitet. Andererseits schließt *Kabachnik*<sup>2)</sup> auf Grund reaktionsmechanistischer Überlegungen derartige Wechselwirkungen aus. Von *Rosenberg* und *Drenth*<sup>21)</sup> stammt eine Diskussion der p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkung in Ethinyl-Phosphor-Verbindungen, die auf NMR-Daten beruht.

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß die Differenz der δ<sub>P</sub>-Werte zwischen den Ethylverbindungen und den Vinyl- bzw. Ethinyl-Derivaten für alle drei Koordinationszahlen des Phosphors von gleicher Größenordnung ist. Dies legt nahe, daß die Abschirmung des Phosphorkernes im wesentlichen durch Beiträge der diamagnetischen Anisotropie<sup>13, 21)</sup> bestimmt wird. Eine C-P-Konjugation bei den P<sup>III</sup>-Verbindungen scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein; für Phosphorane ist eine p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkung zwischen der ungesättigten Gruppe und dem Phosphoratom sicherlich auszuschließen.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ<sub>C</sub> und Kopplungskonstanten (Hz) von Vinyl-Phosphor-Verbindungen CH<sub>2</sub>=CH-R

-R	δ <sub>C<sub>α</sub></sub>	δ <sub>C<sub>β</sub></sub>	<sup>1</sup> J <sub>CP</sub>	<sup>2</sup> J <sub>CP</sub>	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub>	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub>
-P(Ph)CH=CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	136.95	128.10	-13.9	+23.2		
-PCl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	142.7	130.3	48.8	44.0		
-PF <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	142.5	138.1	36.6	50.0	12.8	14.1
-P(O)Cl <sub>2</sub>	123.8	127.3	142.3	<0.2		
-P(O)(OEt) <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	127.9	134.9	182.1	1.9		
-P(O)F <sub>2</sub>	119.1	144.4	196.7	2.8	29.3	4.5
-P(S)Cl <sub>2</sub>	135.6	132.4	109.9	3.2		
-P(S)(OEt) <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	132.5	133.3	148.3	7.3		
-P(S)F <sub>2</sub>	127.2	141.7	151.3	7.9	28.1	3.7
-PF <sub>4</sub>	125.9	149.9	261.1	4.0	26.8	f)

a) S. in Lit.<sup>38)</sup>

b) 50% v/v Lösung in PCl<sub>3</sub>; Temp. -15°C.

c) 50% v/v Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Temp. -15°C.

d) δ<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 16.7; δ<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> = 61.7; <sup>2</sup>J<sub>CO<sub>P</sub></sub> = 5.9; <sup>3</sup>J<sub>CCO<sub>P</sub></sub> = 7.1 Hz.

e) δ<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 16.4; δ<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> = 62.4; <sup>2</sup>J<sub>CO<sub>P</sub></sub> = 6.1; <sup>3</sup>J<sub>CCO<sub>P</sub></sub> = 7.3 Hz.

f) Nicht bestimmt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ<sub>C</sub> und Kopplungskonstanten (Hz) von Ethinyl-Phosphor-Verbindungen HC≡C-R

-R	δ <sub>C<sub>α</sub></sub>	δ <sub>C<sub>β</sub></sub>	<sup>1</sup> J <sub>CP</sub>	<sup>2</sup> J <sub>CP</sub>
-P(OEt) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	85.0	91.8	-50.0	+0.4
-P(O)Ph <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	77.9	95.3	+164.6	+29.0
-P(O)(OEt) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	73.9	92.2	+294.0	+51.0
-PF <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	69.9	93.3	476.0	85.5

a) S. in Lit.<sup>25)</sup>

b) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> int. Standard; Temp. -15°C; <sup>2</sup>J<sub>C<sub>α</sub>F</sub> = 44; <sup>3</sup>J<sub>C<sub>β</sub>F</sub> = 7 Hz.

<sup>20)</sup> K. S. Mingaleva, L. A. Tamm, V. N. Chistokletov und A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **44**, 103 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 107801r (1974)].

<sup>21)</sup> D. Rosenberg und W. Drenth, Tetrahedron **27**, 3893 (1971).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in den Tabellen 2 und 3, ergänzt durch Literaturwerte für ähnliche Verbindungen, angegeben. Die Absorptionslagen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatomen der Vinyl- bzw. Ethinyl-Gruppe wurden auf Grund der Intensitätsunterschiede in den rauschenkoppelten bzw. durch die <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kopplungsmuster der nichtentkoppelten Spektren zugeordnet.

Ein Vergleich der  $\delta_C$ -Werte mit den entsprechenden Parametern von Ethylen ( $\delta_C = 122.8^{22}$ ) bzw. Acetylen ( $\delta_C = 71.95^{23}$ ) zeigt, daß die Verknüpfung mit Phosphor in den Koordinationszahlen drei, vier und fünf die Kohlenstoffatome  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  entschirmt; eine Ausnahme bilden die Verbindungen  $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{F}_2$  und  $\text{HC}\equiv\text{CPF}_4$ , bei denen die  $C_\alpha$ -Absorption eine geringe Hochfeldverschiebung, relativ zum Signal von Ethylen bzw. Acetylen, aufweist. Bezogen auf die Absorption von  $C_\beta$  wird das Kernresonanzsignal des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms in den Vinyl-Verbindungen mit dreifach koordiniertem Phosphor sowie in  $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{S})\text{Cl}_2$  bei tieferem Feld gefunden; alle anderen Verbindungen mit Vinyl- oder Ethinyl-Gruppen<sup>24, 25</sup>) zeigen eine Hochfeldverschiebung der  $C_\alpha$ -Kernresonanzabsorption.

Die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung ist weitgehend eine Funktion des paramagnetischen Abschirmungsterms<sup>26, 27</sup>); dieser hängt ab von der durch induktive und mesomere Effekte bestimmten lokalen Ladungsdichte. Weiterhin ist bekannt, daß schon relativ kleine Änderungen im  $\pi$ -Elektronensystem signifikante Änderungen der <sup>13</sup>C-Abschirmungskonstante, besonders des  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatoms, bewirken können<sup>28, 29</sup>). Mesomere Effekte der phosphorhaltigen Substituenten lassen sich aus den hier angeführten Daten nicht ableiten; insbesondere wird vermerkt, daß gerade bei Verbindungen des vier- und fünffach koordinierten Phosphors die Entschirmung des  $C_\beta$ -Kohlenstoffatoms zunimmt. Vielmehr ist zu vermuten, daß die Polarität der  $\sigma$ -Bindungen C–C bzw. C–X eine größere Rolle spielt als bisher diskutiert wird<sup>30</sup>).

Die Wechselwirkung zwischen Phosphor und den daran gebundenen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Gruppen sollte in den <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten zum Ausdruck kommen. Theoretische Untersuchungen über die Spin-Spin-Kopplung des <sup>13</sup>C-Kernes existieren bisher ausschließlich für Kopplungen mit Elementen der zweiten Periode<sup>31, 32, 33</sup>), und zwar auf der Grundlage, daß der Fermi-Kontaktterm<sup>31</sup>) den wesentlichen Beitrag zur Gesamtkopplung liefert. Eine Ausnahme bilden <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungen, bei denen zusätzliche Terme zu berücksichtigen sind<sup>34</sup>). Im einfachsten Fall wird man zur Interpretation der Kopplungskonstanten, vorausgesetzt der Fermi-Kontaktterm dominiert, die „Hybridisierung“ oder den „Kohlenstoff-s-Charakter“ heranziehen, wobei dieser

<sup>22</sup>) J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

<sup>23</sup>) A. B. Strong, D. Ikenburry und D. M. Grant, J. Magn. Reson. **9**, 145 (1973).

<sup>24</sup>) M. P. Simonnin, R. M. Lequan und F. W. Wehrli, Tetrahedron Lett. **1972**, 1559.

<sup>25</sup>) R. M. Lequan, M. J. Pouet und M. P. Simonnin, Org. Magn. Reson. **7**, 392 (1975).

<sup>26</sup>) J. A. Pople, Mol. Phys. **7**, 301 (1964).

<sup>27</sup>) M. Karplus und J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 (1963).

<sup>28</sup>) G. E. Maciel, J. L. Dallas, R. L. Elliot und H. C. Dorn, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5857 (1973).

<sup>29</sup>) G. Miyajima, K. Takahashi und K. Nishimoto, Org. Magn. Reson. **6**, 413 (1974).

<sup>30</sup>) G. B. Savitzky, P. D. Ellis, K. Namikawa und G. E. Maciel, J. Chem. Phys. **49**, 2395 (1968).

<sup>31</sup>) J. A. Pople und D. P. Santry, Mol. Phys. **8**, 1 (1964).

<sup>32</sup>) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1 (1970).

<sup>33</sup>) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 11 (1970).

<sup>34</sup>) A. C. Blizzard und D. P. Santry, J. Chem. Phys. **55**, 950 (1971).

nur ein simplifizierter Ausdruck für den MO-Parameter  $P_{s_{CsX}}$  ( $X =$  Element der zweiten Periode) darstellt. Unter Heranziehung der Ergebnisse von Pople et al.<sup>32, 33)</sup> konnte Gray<sup>35)</sup> kürzlich zeigen, daß eine befriedigende Korrelation zwischen  $^1J_{CP}$  und diesem Parameter ( $P_{s_{CsP}}$ ) in Phosphonaten existiert.

Für die Diskussion der  $^{13}C$ - $^{31}P$ -Kopplungskonstanten der in Tab. 2 und 3 aufgeführten Verbindungen kommen als Faktoren in Betracht (i) die Hybridisierung und Koordinationszahl des Phosphoratoms, (ii) die Hybridisierung des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms und (iii) die Natur der Substituenten am Kohlenstoff bzw. am Phosphor. Zunächst läßt sich zeigen, daß die Konstante  $^1J_{CP}$  mit zunehmender Koordinationszahl des Phosphors ansteigt; dieses gilt sowohl für die Vinyl- als auch für die Ethinyl-Verbindungen. Dabei ist anzufügen, daß  $^1J_{CP}$  in Phosphinen mit gesättigten<sup>36, 37)</sup> und ungesättigten<sup>24, 25, 38)</sup> Kohlenwasserstoff-Gruppen negativ ist, aber für Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors positiv wird. Obwohl in der vorliegenden Arbeit Vorzeichen nicht bestimmt worden sind, ist anzunehmen, daß  $^1J_{CP}$  in den Phosphoranen ebenfalls positiv ist; positives Vorzeichen wird auch für die  $^{13}C$ - $^{31}P$ -Kopplung im Anion  $[MePF_5]^-$  mit hexakoordiniertem Phosphor gefunden<sup>39)</sup>.

In Phosphor(III)-Verbindungen werden die vom Phosphor ausgehenden Bindungsorbitale hauptsächlich p-Charakter besitzen. In Derivaten des tetrakoordinierten Phosphors sind Orbitale mit  $sp^3$ -, bei pentakoordinierten Phosphorverbindungen mit  $sp^2$ -Charakter (äquatoriale Substitution) für die Bindung mit der organischen Gruppe in Betracht zu ziehen. Daraus folgt, daß eine Zunahme des s-Charakters in der C-P-Bindung eine Vergrößerung der Konstanten  $^1J_{CP}$  bewirkt. Das negative Vorzeichen von  $^1J_{CP}$  für die Phosphor(III)-Verbindungen bedeutet, daß der Kontaktterm nicht mehr allein den Betrag bestimmt.

Für Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen (Tab. 2) läßt sich eine Abhängigkeit der Konstanten  $^1J_{CP}$  von der Natur des Substituenten nachweisen. Große Werte der Kopplungskonstanten werden für Phosphor-Fluor-Derivate erhalten, die über die Stufe der Ester zu den Chloriden hin kleiner werden. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die  $^1J_{CP}$  in Alkyl-<sup>35, 40)</sup> bzw. Ethinyl-substituierten Phosphorverbindungen<sup>25)</sup>. Eine entsprechende Korrelation von  $^1J_{CP}$  mit der Elektronegativität der Substituenten für Phosphor(III)-Derivate ist nicht möglich, ein Zeichen dafür, daß Spin-Orbital- und dipolare Wechselwirkungen eine größere Rolle spielen als der Kontaktterm.

Das „s-Charakter-Konzept“ ist auch anwendbar, wenn bei gleichem phosphorhaltigen Substituenten die Änderung der Hybridisierung des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms betrachtet wird. In der Abb. ist für zwei Verbindungsklassen,  $R-P(O)(OEt)_2$  und  $RPF_4$ , der Zusammenhang zwischen der Konstanten  $^1J_{CP}$  und dem s-Charakter des Kohlenstoff-Hybridorbitals  $s_C$  aufgetragen. Dabei wurde in erster Näherung  $s_C = 0.25$  für  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff,  $s_C = 0.33$  bzw.  $0.5$  für  $sp^2$ - bzw.  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoff gesetzt, und angenommen, daß der Beitrag des Phosphoratoms zu  $^1J_{CP}$  innerhalb einer gegebenen Serie konstant bleibt.

<sup>35)</sup> G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2132 (1971).

<sup>36)</sup> W. McFarlane, Proc. R. Soc. London, Ser. A **306**, 185 (1968).

<sup>37)</sup> H. Elsner und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 619 (1969).

<sup>38)</sup> T. Bundgaard und H. J. Jacobsen, Tetrahedron Lett. **1972**, 3353.

<sup>39)</sup> H. Dreeskamp, C. Schumann und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. D **1970**, 671.

<sup>40)</sup> W. Althoff, M. Fild und H.-P. Rieck, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 153 (1976).

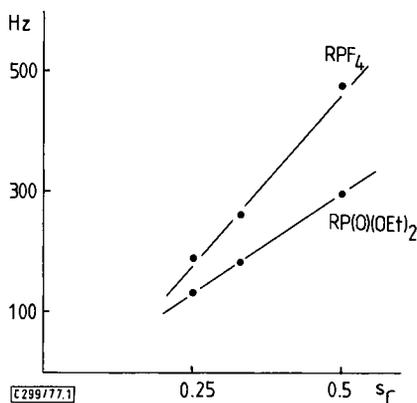


Abb.:  $^1J_{CP}$  in Abhängigkeit vom s-Charakter des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms. (Die Punkte beziehen sich, von links nach rechts, jeweils auf die Ethyl-, Vinyl- und Ethinylverbindung)

Es zeigt sich, daß die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante mit dem Parameter  $s_C$  des direkt an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatoms linear korreliert werden kann. Die niedrigsten Werte ergeben sich für  $\text{EtP}(\text{O})(\text{OEt})_2$  ( $^1J_{CP} = 131.7 \text{ Hz}^*$ ) und  $\text{EtPF}_4$  ( $^1J_{CP} = 189.2 \text{ Hz}$ ). Beide Geraden gehen nicht durch den Nullpunkt; daraus ist zu folgern, daß zwar der Fermi-Kontaktterm dominiert, aber andere Beiträge zu Kopplung nicht zu vernachlässigen sind. Eine entsprechende Serie von Verbindungen mit dreibindigem Phosphor ist nicht vorhanden, so daß die Korrelation für diesen Fall nicht überprüft werden kann.

Während die Kopplungskonstante  $^1J_{CP}$  hauptsächlich durch den s-Charakter der C–P-Bindung bestimmt wird, kann eine ähnliche Abhängigkeit für die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung über zwei Bindungen nicht festgestellt werden. Nach *McFarlane*<sup>36)</sup> sind die Kopplungskonstanten  $^2J_{CP}$  für Phosphor(III)-Verbindungen mit gesättigten organischen Gruppen als Substituenten positiv; entsprechende Ethinyl-Derivate besitzen ebenfalls positive Werte für  $^2J_{CP}$ <sup>25)</sup>. Wir vermuten daher, daß positive Vorzeichen auch für Vinyl-Phosphor(III)-Verbindungen gelten. Alle anderen vinyl-substituierten Phosphorverbindungen zeichnen sich durch kleine Werte für  $^2J_{CP}$  aus. Die Größe dieser Kopplung ändert sich z. B. von 6.1 Hz in  $\text{EtP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ <sup>35)</sup> über 1.9 Hz in  $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2$  zu +51 Hz in  $\text{HC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ <sup>25)</sup> bzw. von 9.8 Hz in  $\text{EtPF}_4$  über 4.0 Hz in  $\text{CH}_2=\text{CHPF}_4$  zu 85.5 Hz in  $\text{HC}\equiv\text{CPF}_4$ .

Es erscheint daher wahrscheinlich, daß mit einer Änderung der Hybridisierung des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms (von  $sp^3$  zu  $sp$ ) ein Wechsel des Vorzeichens von  $^2J_{CP}$  eintritt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und ein Doktorandenstipendium (W. A.). Die *Hoechst AG* und *Schering AG* stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung. Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Bereitstellung des Bruker-NMR-Gerätes; der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das Jeol-NMR-Gerät.

\*) Zusatz bei der Korrektur: Neuester Wert für  $^1J_{CP}$  142.6 Hz (*L. Ernst, Org. Magn. Reson.* 9, 35 (1977)).

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Sämtliche Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff in getrockneten Schlißapparaturen durchgeführt; es wurden die üblichen Vorkehrungen zum Ausschluß von Feuchtigkeit getroffen. Difluorvinylphosphin, Tetrafluorvinylphosphoran und Ethinyltetrafluorphosphoran wurden in einer Hochvakuumapparatur mit einem System von U-Fallen<sup>41)</sup> gehandhabt. Umsetzungen mit flüchtigen Verbindungen wurden in abgeschmolzenen, dickwandigen Glasrohren durchgeführt.

*Massenspektren:* Atlas MAT CH 4-Spektrometer (70 eV, direktes Gaseinleitungssystem). *Dampfdruckmessungen:* Quarzspirale-Manometer, Nullpunktmethode<sup>41)</sup>. — *NMR-Spektren:* <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR: Jeol C 60/HL. <sup>31</sup>P-NMR: Varian HA 60. <sup>13</sup>C-NMR: Bruker HFX-90 (PFT-Aufnahmetechnik mit Protonenbreitbandenkopplung und internem Fluor-Hetero-Lock, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>). Als interne Referenzsubstanzen dienten Tetramethylsilan für <sup>1</sup>H und Trichlorfluormethan für <sup>19</sup>F; im Phosphorbereich wurde 85proz. Phosphorsäure als externer Standard eingesetzt. Für die <sup>13</sup>C-Messungen wurden sowohl Benzol als auch Tetramethylsilan als interne Referenzsubstanzen verwendet; die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen ( $\delta_{\text{Me}_4\text{Si}} = 128.7 + \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{25}$ ). Die <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen, die <sup>13</sup>C-Spektren in 10-mm-Röhrchen (jeweils äußerer Durchmesser) aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Proben als reine Flüssigkeiten vermessen und nach der Ausfrier/Auftau-Methode entgast.

*Ausgangsmaterialien:* Difluorvinylphosphin (1)<sup>7)</sup> und Vinylthiophosphonsäure-dichlorid (3)<sup>42)</sup> wurden nach Literaturmethoden dargestellt. Antimontrifluorid und Natriumfluorid wurden i. Vak. getrocknet; Arsenitrifluorid wurde frisch destilliert. Phosphorpentafluorid und Schwefeltetrafluorid wurden als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt.

*Dibromvinylphosphin (2):* Ein Gemisch von 30 g (0.14 mol) Tetravinylstannan und 37.1 g (0.14 mol) Phosphortribromid wurde 10 h auf 90°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde i. Vak. destilliert. Sdp. 54–55°C/13 Torr (Lit.<sup>9)</sup> 60°C/20 Torr), Ausb. 9.9 g (34%).

*Dichlorvinylphosphin (4):* Zu einer Mischung von 64.4 g (0.4 mol) 3 und 50 ml n-Decan wurden bei 110–120°C innerhalb 30 min 88.3 g (0.4 mol) Chlordiphenylphosphin gegeben. Unter Rühren wurden flüchtige Bestandteile bei 160–180 Torr (Kopftemp. bis 70°C) abdestilliert. Die Redestillation ergab ein Produkt vom Siedebereich 40–55°C/165 Torr, das nach dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wie folgt zusammengesetzt war: 60% 4, 20% 3, 20% PCl<sub>3</sub>. Durch erneute Destillation konnte zwar 3 abgetrennt werden, der Gehalt an PCl<sub>3</sub> blieb infolge fortschreitender Zersetzung von 4 jedoch konstant. An dem so erhaltenen Produkt wurden die NMR-Messungen ausgeführt.

*Vinylphosphonsäure-diethylester (5):* Zu einer Lösung von 4.6 g (0.1 mol) Ethanol und 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 150 ml Diethylether wurden bei 0°C 7.2 g (0.05 mol) Vinylphosphonsäure-dichlorid (7) getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. wurde das gebildete [Et<sub>3</sub>NH]Cl abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 52°C/1 Torr (Lit.<sup>43)</sup> 50°C/1 Torr), Ausb. 3.1 g (42.5%).

*Vinylthiophosphonsäure-diethylester (6):* Zu einem Gemisch von 63.1 g (1.37 mol) Ethanol und 81 g (1.37 mol) Triethylamin in 500 ml Petroleumbenzin (80–100°C-Fraktion) wurden bei Raumtemp. 100 g (0.62 mol) 3 getropft. Es wurde 5 h bei 100°C gerührt, dann abgekühlt und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde i. Vak. destilliert, Sdp. 43°C/0.07 Torr, Ausb. 71 g (64%).

<sup>41)</sup> D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York 1969.

<sup>42)</sup> M. I. Kabachnik und T. Y. Medved, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 604 [*Chem. Abstr.* **55**, 20922a (1961)].

<sup>43)</sup> G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1971 (1948).

**Vinylphosphonsäure-difluorid (8):** Zu 40.3 g (0.23 mol) Antimontrifluorid wurden unter Kühlung mit einem Wasserbad langsam 43.2 g (0.3 mol) **7** gegeben; anschließend wurde 2 h bei 60°C gerührt. Die Destillation ergab 17.2 g (51%) **8**, Sdp. 93°C (Lit.<sup>44</sup>) 93–95°C). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -66.2$  (<sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 1078.5 Hz).

**Vinylthiophosphonsäure-difluorid (9):** Methode 1: Zu 39 g (0.22 mol) Antimontrifluorid wurden bei Raumtemp. 48.3 g (0.3 mol) **3** getropft und langsam auf 60°C erwärmt. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temp. ergab die Destillation 27.8 g (72%) **9**, Sdp. 71–73°C.

Methode 2: Einer gerührten Suspension von 17.9 g (0.43 mol) Natriumfluorid in 40 ml Sulfolan wurden bei 60°C 32 g (0.2 mol) **3** zugesetzt. Die Mischung wurde allmählich auf 100°C erhitzt und 5 h bei dieser Temp. gehalten, wobei **9** überdestillierte. Ausb. 9.8 g (39%). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -47.3$  (<sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 1118.0 Hz).

**Tetrafluorvinylphosphoran (10):** In einem dickwandigen Glasrohr wurden bei –196°C 6.1 g (56.5 mmol) Schwefeltetrafluorid und 5.7 g (50 mmol) **8** kondensiert. Nach Abschmelzen der Glasampulle wurde 14 h bei Raumtemp. geschüttelt. Dabei nahm das Reaktionsgemisch eine gelbliche Färbung an; außerdem bildeten sich kleine Mengen eines schwarzen Niederschlags. Zur Aufarbeitung wurden die flüchtigen Produkte in einer Hoch-Vakuum-Apparatur durch Fallen geleitet. Bei –63°C kondensierten Spuren von **8**, während 5.2 g (78%, bez. auf **8**) **10** bei –98°C kondensierten. Zur vollständigen Entfernung von SOF<sub>2</sub> war wiederholte Fraktionierung von **10** erforderlich. – Die gemessenen Dampfdruckwerte (°C/Torr: –88/3; –63.9/10; –49.8/25; –45.6/32; –31.0/68; –22.7/104) können durch die Gleichung  $\lg p = -1086.4/T + 6.264$  (*T* in K) ausgedrückt werden; der extrapolierte Sdp. beträgt 47.9°C. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -54.8$  (<sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 941.3). – MS (70 eV): *m/e* = 134 (0.7%, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>PF<sub>4</sub><sup>+</sup>), 133 (0.3%, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>+</sup>), 115 (16.4%, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 114 (1.5%, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 113 (3.7%, C<sub>2</sub>HPF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 107 (100%, PF<sub>4</sub><sup>+</sup>), 88 (5.1%, PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 69 (15.7%, PF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 50 (2.2%, PF<sup>+</sup>). Die Beobachtung von PF<sub>4</sub> als stärkstem Fragment steht in Übereinstimmung mit den Befunden an anderen Alkyltetrafluorphosphoranen<sup>45</sup>).

**(Diethylamino)trifluorvinylphosphoran (11):** In einem dickwandigen Glasrohr wurden zu 9.9 g (65 mmol) (Diethylamino)trimethylsilan i. Vak. 8.7 g (65 mmol) **10** kondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle wurde die Reaktionsmischung von –196 auf –78°C erwärmt und dann im Verlauf von 2 d auf –10°C gebracht. Es bildeten sich eine braune, hochviskose und eine farblose, leicht bewegliche Phase. Die farblose Flüssigkeit wurde nach Öffnen des Rohres in einen Kolben übergeführt und destilliert, Sdp. 36–38°C/10 Torr, Ausb. 3.5 g (43%). – <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -54.7$ . – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(\text{axial}) = -47.3$  (<sup>1</sup>J<sub>PF<sub>ax</sub></sub> = 796 Hz),  $\delta(\text{äquatorial}) = -66.9$  (<sup>1</sup>J<sub>PF<sub>äq</sub></sub> = 951; <sup>2</sup>J<sub>F<sub>ax</sub>F<sub>äq</sub></sub> = 51.7 Hz).

**Ethinyltetrafluorphosphoran (12):** In einer Glasbombe bildete sich aus 6.2 g (49.2 mmol) Phosphorpentafluorid und 13.4 g (42.7 mmol) Tributylethinylstannan nach 12 h bei –20°C ein braunes, viskoses Produkt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Hochvak. durch bei –95°C, –126°C und –196°C gehaltene Fallen geleitet. In der –126°C-Falle kondensierten 4.0 g (71%) **12**. Bei mehrfacher Wiederholung des Experiments schwankten die Ausbeuten zwischen 65 und 78%. – Die Dampfdruckwerte (°C/Torr: –86.3/5; –64/22; –49.8/50; –30.9/156) können durch die Gleichung  $\lg p = -1254.1/T + 7.3178$  (*T* in K) wiedergegeben werden; Sdp. (extrapoliert) 10°C. – IR (Gasphase, KBr): 3320 s (CH), 2090 s (C≡C), 1000 ss (PF), 925 s (PF), 910 s (PF). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.26$  (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 20.0 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -40.1$  (<sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 950.4; <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1.9 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 132 (78%, C<sub>2</sub>HPF<sub>4</sub><sup>+</sup>), 114 (14.2%, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 113 (100%, C<sub>2</sub>HPF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 112 (19%, C<sub>2</sub>PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 107 (100%, PF<sub>4</sub><sup>+</sup>), 94 (5.7%, C<sub>2</sub>HPF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 93 (16.0%, C<sub>2</sub>PF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 88 (61.7%, PF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 75 (3.7%,

<sup>44</sup> L. N. Mashlyakovskii, B. I. Ionin, V. B. Lebedev und A. A. Petrov, Khim. Org. Soedin. Fosfora, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 238 [Chem. Abstr. 68, 114704s (1968)].

<sup>45</sup> T. A. Blazer, I. K. Gregor und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B 24, 1081 (1969).

C<sub>2</sub>HPF<sup>+</sup>), 74 (4.0%, C<sub>2</sub>PF<sup>+</sup>), 69 (86.3%, PF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 56.5 (36.0%, C<sub>2</sub>HPF<sub>3</sub><sup>++</sup>), 56 (5.1%, C<sub>2</sub>HP<sup>+</sup>), 55 (19.4%, C<sub>2</sub>P<sup>+</sup>), 50 (44.6%, PF<sup>+</sup>), 47 (9.1%, C<sub>2</sub>HPF<sub>2</sub><sup>++</sup>), 37.5 (0.5%, C<sub>2</sub>HPF<sup>++</sup>).

*Acetylenphosphonsäure-difluorid (13)*: In einem dickwandigen Glasrohr wurden zu 2.9 g (17.5 mmol) Hexamethyldisiloxan 2.2 g (17 mmol) **12** kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde 12 h auf Raumtemp. gehalten und anschließend 12 h auf 80°C erwärmt. Die Fraktionierung der Produkte i. Hochvak. (Fallen bei -45, -95, -126 und -196°C) ergab 1.8 g (98%) **13** in der -95°C-Falle als farblose Flüssigkeit. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.9 (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.6; <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 0.75 Hz). - <sup>19</sup>F-NMR: δ = -55.5 (<sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 982 Hz). - MS (70 eV): m/e = 110 (95.0%, M<sup>+</sup>), 91 (29.2%, C<sub>2</sub>HPOF<sup>+</sup>), 85 (18.0%, POF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (3.9%, C<sub>2</sub>PO<sup>+</sup>), 69 (100.0%, PF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 66 (3.4%, POF<sup>+</sup>), 56 (0.9%, C<sub>2</sub>HP<sup>+</sup>), 55 (3.4%, C<sub>2</sub>P<sup>+</sup>), 50 (11.6%, PF<sup>+</sup>), 47 (13.3%, PO<sup>+</sup>).

C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>OP (110.0) Ber. C 21.8 H 0.9 P 28.1 Gef. C 21.7 H 1.0 P 28.0

[299/77]