

## Hochfluorierte Phosphor-Ylide und Phosponiumsalze<sup>1)</sup>

Hubert Schmidbaur\* und Christian E. Zybill

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 9. März 1981

Die aus weißem Phosphor und  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  bei  $235^\circ\text{C}$  unter Druck dargestellten (Perfluoralkyl)iodophosphane  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{PI}_2$  und  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{PI}$  werden mit  $\text{HgCl}_2$  in die Chloride  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{PCl}_2$  und  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{PCl}$  umgewandelt und diese mit  $\text{LiCH}_3$  in die Methylphosphane  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (**6**) und  $\text{CH}_3\text{P}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2$  (**5**) übergeführt. Von diesen ist nur **6** mit  $\text{CH}_3\text{I}$  quartärisierbar. Das entstehende Salz  $[n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$  (**8**) ergibt mit starken Basen nicht das korrespondierende Ylid, sondern das Phosphoran  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_4$  (**10**). Höher fluorierte Phosponiumsalze sind nicht zugänglich. – Die Phosphane  $(\text{CH}_3)_2\text{PC}_6\text{F}_5$  (**11**) und  $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**12**) ergeben mit Methylierungsmitteln noch die Oniumsalze  $[(\text{CH}_3)_3\text{PC}_6\text{F}_5]\text{X}$  (**13**) bzw.  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{X}$  (**14**).  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  erleidet dagegen unter vergleichbaren Bedingungen eine Entarylierung. **13** und **14** werden von starken Basen in tief rote instabile Ylide übergeführt, die durch Autokondensation oligomerisieren und nicht faßbar sind. Mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$  entsteht aber aus **12** über das Oniumsalz **16** ein rotes Ylid **17**, das isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden kann. Analog ergeben sich aus Salzen  $[\text{R}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{F}_5]\text{Br}$  stabile gelbe Ylide  $\text{R}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{F}_5$  (**19a–c**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Die Verminderung der Carbanion-Nucleophilie dieser Ylide durch die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe verhindert die Autokondensation.

### Highly Fluorinated Phosphorus Ylides and Phosponium Salts<sup>1)</sup>

The (perfluoroalkyl)iodophosphanes  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{PI}_2$  and  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{PI}$ , obtained from  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  and white phosphorus at  $235^\circ\text{C}$  under pressure, are converted into the chlorides  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{PCl}_2$  and  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{PCl}$  with  $\text{HgCl}_2$ . The chlorides are methylated with  $\text{LiCH}_3$  to form the methylphosphanes  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_2$ , (**6**) and  $\text{CH}_3\text{P}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2$  (**5**), respectively. Only **6**, but not **5**, can be quaternized with  $\text{CH}_3\text{I}$  to yield a phosphonium salt,  $[n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$  (**8**). In reactions of **8** with strong bases no corresponding ylide is generated, but a phosphorane  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{P}(\text{CH}_3)_4$  is obtained instead. More highly fluorinated phosphonium salts could not be prepared. – The phosphanes  $(\text{CH}_3)_2\text{PC}_6\text{F}_5$  (**11**) and  $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**12**) yield onium salts  $[(\text{CH}_3)_3\text{PC}_6\text{F}_5]\text{X}$  (**13**) and  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{X}$  (**14**), resp., when treated with methylating agents.  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  undergoes dearylation reactions under comparable conditions. **13** and **14** are transformed into dark red unstable ylides, which oligomerize with autocondensation and could not be identified. From **12** and  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$  a red ylide **17** is obtained, via the onium salt **16**, which can be isolated and characterized by spectroscopic data. Stable yellow ylides  $\text{R}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{F}_5$  (**19a–c**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) are generated similarly from the phosphonium salts  $[\text{R}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{F}_5]\text{Br}$ . Reduction of the carbanion nucleophilicity by the  $\text{C}_6\text{F}_5$  groups appears to prevent autocondensation in these cases.

Basizität und Nucleophilie von Phosphor-Yliden werden stark von der Natur der Substituenten am ylidischen Carbanion und am Phosponiumzentrum beeinflusst. Die

Reaktivität<sup>2)</sup> und das Koordinationsvermögen<sup>3)</sup> von Yliden sind damit über Substituenteneffekte steuerbar. Derartige Effekte werden zweckmäßigerweise in induktive und mesomere Einflüsse untergliedert, ohne daß scharfe Trennlinien gezogen werden können.

Fluororganische Substituenten sollten in diesem Zusammenhang besonders ausgeprägte induktive Effekte zeigen, die denen des Fluors selbst nahekommen. Erstaunlicherweise existieren aber über Prototypen für derartige Phänomene und ihre Konsequenzen fast keine experimentellen Anhaltspunkte. Erste Beispiele für hochfluorierte Phosphor-Ylide finden sich lediglich bei *Nesmeyanov*, *Berman* und *Reutov*<sup>4)</sup>, die zur Synthese von fluorierten Olefinen einige perfluorphenyl-substituierte Vertreter darstellten. Auch dort wurden diese Ylide aber nicht isoliert, sondern sofort weiter mit Carbonylverbindungen umgesetzt. In den wenigen anderen einschlägigen Fällen sind lediglich ein oder zwei Fluoratome eingeführt worden<sup>5-8)</sup>. Von den sporadisch auftauchenden *p*-fluorphenyl-substituierten Yliden etc. sei hier abgesehen<sup>2)</sup>, da sie die gewählte Problematik nicht direkt berühren.

In eigenen Untersuchungen wurden deshalb jetzt Möglichkeiten zur Synthese perfluorierter oder wenigstens hochfluorierter Ylide überprüft. Über erste Ergebnisse mit Perfluoralkyl- und Perfluorarylverbindungen sei hier berichtet. Von den Vorstufen sind perfluoralkylierte Phosphoniumsalze wegen ihrer oberflächenaktiven Wirkung von Interesse.

## I. Vorstufen zur Synthese von Yliden mit Perfluoralkyl-Substituenten

Als Ausgangsmaterial stand ein technisches Gemisch geradzahliger  $C_nF_{2n+1}I$ -Homologer zur Verfügung, das durch Feindestillation in seine Komponenten aufgetrennt wurde. Aus praktischen Erwägungen wurde von diesen das Perfluor-*n*-hexyliodid<sup>9)</sup>,  $C_6F_{13}I$ , für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Es besitzt günstige physikalische Eigenschaften und eignet sich für Druckreaktionen mit Phosphor im Autoklaven<sup>9,10)</sup>. Seine Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft; Isomere lagen danach nicht vor.

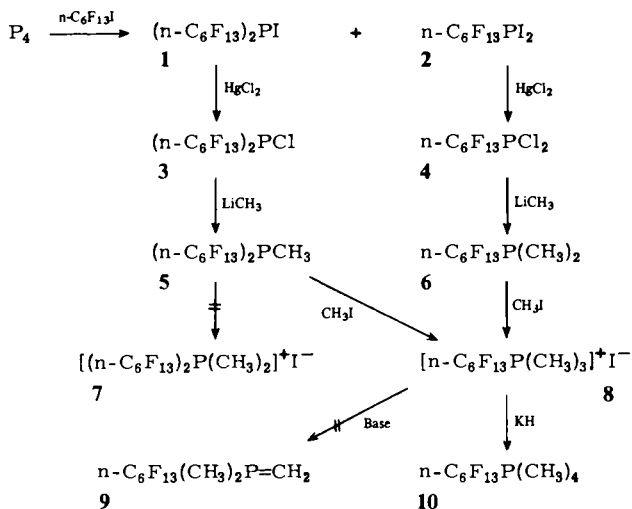
Aus  $n-C_6F_{13}I$  und weißem Phosphor wird bei 200–280°C ein Gemisch von **1** und **2** erhalten. Die optimale Temperatur für die Gewinnung von **2** liegt bei 235°C (57% Umsatz, Selektivität 62%).

Zur Verbesserung des Reaktionsverhaltens gegenüber Lithiumalkylen wurden **1** und **2** mit  $HgCl_2$  in Pentan bei Raumtemperatur zu den Chloriden **3** und **4** umhalogeniert. Diese Variante ist schneller und billiger als die Umsetzung mit  $AgCl^{11)}$ . Die Ausbeuten sind quantitativ.

Die Methylierung zu den Methyl(perfluorhexyl)phosphanen **5** und **6** verläuft auch bei schonenden Bedingungen dagegen nur mit geringen Ausbeuten. Die Produkte sind außerordentlich reaktionsfähig und unterliegen leicht der Oxidation. Besonders bedeutungsvoll ist jedoch der Befund, daß von den beiden so erhaltenen Phosphanen nur noch **6** mit  $CH_3I$  zum erwarteten Phosphoniumsalz **8** quartärisiert werden kann.

**5** ergibt mit  $CH_3I$  kein Salz **7**, sondern unter „Entfluoralkylierung“ ebenfalls **8**. Letzteres ist im übrigen aus den Komponenten  $(CH_3)_3P$  und  $n-C_6F_{13}I$  nur in verschwindend geringen Ausbeuten erhältlich. Bei der Reaktion entstehen zahlreiche Nebenprodukte.

Die Ergebnisse zeigen, daß für  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3\text{P}$  mit  $\text{CH}_3\text{I}$  überhaupt keine Quartärsalzbildung mehr zu erwarten ist. Diese Annahme ist gestützt durch Angaben von *Haszeldine*, wonach auch  $(\text{CF}_3)_3\text{P}$  nicht mehr quartärsierbar ist<sup>11,12)</sup>.



Für eine Ylidbildung steht demnach nur das Phosphoniumsalz **8** als Vorstufe zur Verfügung. Umsetzungen mit  $\text{KH}$  in Diethylether nehmen jedoch nicht den gewünschten Verlauf. Im Reaktionsgemisch werden keine Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Ylids **9** gefunden. Stattdessen wird in sehr kleinen Mengen eine farblose Flüssigkeit geringer Reaktivität erhalten, deren spektroskopische Daten (Perfluorhexyl)tetramethylphosphoran (**10**) erkennen lassen. Ein Analoges,  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CH}_3)_4$ , ist bereits durch *Cavell* bekannt<sup>13)</sup>. Der Ylidbildung wird also durch Bildung einer pentakoordinierten Spezies ausgewichen.

Die vorgenannten neuen Perfluorhexylphosphorverbindungen wurden durch  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - oder  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren näher charakterisiert. Bei den Halogeniden **1** und **3** sind die Fluoratome an C-1 der Perfluorhexylkette magnetisch nicht äquivalent und zeigen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Effekte. Bei **2** zeigt sich zusätzlich eine Rotationsbehinderung der P-C-Bindung. Das Quartärsalz **8** besitzt mit  $\delta\text{H} = 1.58$  ( $^2J(\text{PH}) = 14$  Hz) und in  $\delta\text{P} = 53.36$  jeweils Parameter, die anderen Phosphoniumsalzen durchaus vergleichbar sind. Das Phosphoran **10** ist durch  $\delta\text{P} = -58.72$  ( $t$ ,  $^2J(\text{PF}) = 12$  Hz) gekennzeichnet. Auch  $\delta\text{H} = 0.52$  ( $d$ ,  $^2J(\text{PH}) = 20.8$ ) und das  $^{13}\text{C}$ -Signal  $\delta\text{CH}_3 = 27.5$  ( $d$ ,  $^1J(\text{PC}) = 134.3$ ) deuten pentakoordinierten Phosphor an<sup>14)</sup>.

Die Ergebnisse zeigen, daß zumindest auf den herkömmlichen Synthesewegen weder die Phosphoniumsalze vom Typ  $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^+\text{X}^-$  noch solche vom Typ  $(\text{R}_F)_3\text{PCH}_3^+\text{X}^-$  darstellbar sind. Ein Zugang zu den korrespondierenden Yliden ist dadurch vorerst nicht erkenntlich. Vermutlich könnten nur Carbenübertragungsreaktionen eine neue Erfolgchance bieten<sup>5-8)</sup>.

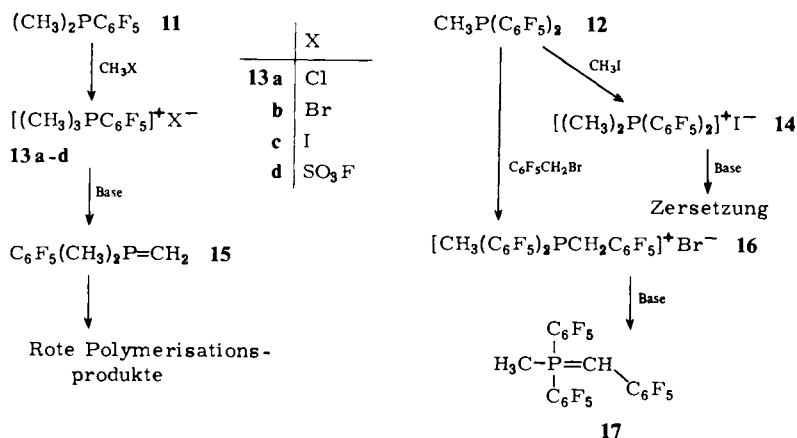
## II. Perfluoraryl-substituierte Ylide

Die Phosphanvorstufen für die einfachsten pentafluorphenyl-substituierten Ylide sind bekannt, da die Arylierung von Phosphortrihalogeniden und von Methylphosphorhalogeniden mit  $C_6F_5MgBr$  nach *Glemser*<sup>15)</sup> problemlos verläuft. Für die auf diese Weise erhaltenen Methyl(pentafluorphenyl)phosphane **11** und **12** werden hier einige  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten nachgetragen, die für Vergleichszwecke nützlich sind (vgl. Experimentalteil). Aus  $(CH_3)_2PC_6F_5$  (**11**) können mit  $CH_3Br$ ,  $CH_3I$  und  $CH_3SO_3F$  direkt die Phosphoniumsalze **13 b, c, d**, über den Ionenaustausch indirekt auch das Chlorid **13 a**, erhalten werden. Alle vier Salze sind stabile, lagerfähige Substanzen und haben nahezu gleiche NMR-Spektren.

Auch  $CH_3P(C_6F_5)_2$  (**12**) reagiert noch mit  $CH_3I$  zum Phosphoniumsalz **14**, dem bisher ersten Beispiel mit zwei perfluorierten organischen Resten.

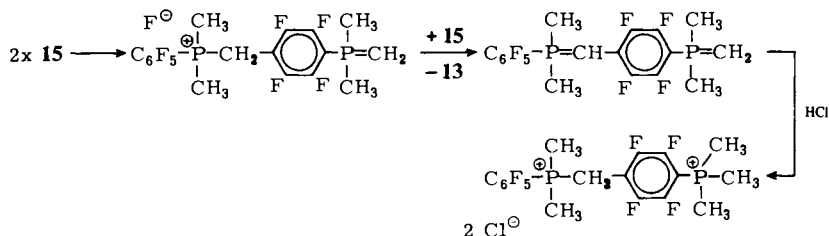
Tris(pentafluorphenyl)phosphan,  $P(C_6F_5)_3$ , ist dagegen auch mit starken Quartärisierungsmitteln nicht mehr methylierbar. Alle Versuche, selbst mit „magic methyl“  $CH_3OSO_2F$  unter verschärften Bedingungen, ergaben nur **13 c** und **14** ( $SO_3F$  statt I). Offensichtlich tritt hier sofort eine Entarylierung ein, die der Entalkylierung von  $P(CF_3)_3$  mit  $CH_3I$  entspricht (s. o.).

Über die Umsetzung von **12** mit Pentafluorbenzylbromid kann aber wenigstens eine  $C_6F_5CH_2$ -Gruppe zu **16** eingeführt werden, die eine weitere Fluorierung des Oniumsalses bedeutet. Dadurch wird die Ylidbildung zu **17** an das Benzylzentrum dirigiert, während die  $CH_3$ -Gruppe unangetastet bleiben kann.



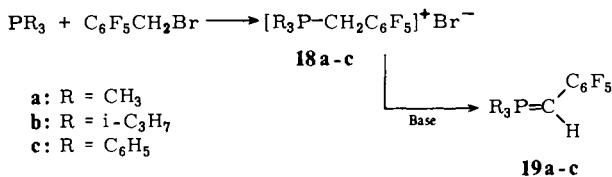
Die Einwirkung starker Basen, wie Kaliumhydrid oder *n*-Butyllithium, auf die Salze **13** und **14** ergibt intensiv rote, schwerlösliche, viscose bis feste Produkte, die bei der Behandlung mit HCl in Ether wieder augenblicklich entfärbt werden. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie zeigt für die roten Produkte mehrere breite Signale im Bereich von 5–10 ppm, für die entfärbten Hydrochloride bei ca. 30 ppm. Diese chemischen Verschiebungen deuten an, daß zunächst oligomere Ylide, nach HCl-Behandlung oligomere Phosphoniumsalze vorliegen.

Bei Experimenten unter sehr schonenden Bedingungen ( $\text{NaNH}_2$  in flüssigem Ammoniak bei  $-40^\circ\text{C}$ ) wird in der Reaktionslösung von **13b** ein  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $-8$  ppm registriert, das einem Ylid **15** zukommen könnte. Oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  treten dann bereits wieder die Signale von Oligomeren auf sowie die Resonanz von **13b**. Daraus ist zu schließen, daß **15** unter F-Substitution und Umylidierung zu mehrkernigen Yliden kondensiert, die bei HCl-Addition die korrespondierenden Salze ergeben:



Freie Ylide vom Typ **15** mit stark basischen Ylidzentren scheinen daher wegen der Möglichkeit zur Arylsubstitution instabil zu sein. Weitere Versuche mußten demnach Yliden gelten, deren Carbanionaktivität merklich reduziert ist.

Beispiele hierfür mußten sich einerseits vom Quartärsalz **16** und entsprechend andererseits auch von analogen Salzen **18a-c** ableiten. Letztere sind leicht aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  oder  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zugänglich.



**18a** und **b** ergeben bei der Umsetzung mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  oder mit  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Benzol bei  $5^\circ\text{C}$  die Ylide **19a** bzw. **b**. Die Produkte sind farblose Flüssigkeiten, deren  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Konstitution unmittelbar festlegen. **19c** (aus **18c**) ist ein kristalliner, gelber Festkörper. Im Massenspektrum von **19c** dominiert das Fragment  $m/e = 180/181$   $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2$  als Basispeak, begleitet von Ionen  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (25%),  $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (36%) und  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{CH})_2$  (21%). Das Molekül-Ion ist zu 9% vertreten.

Das aus **16** erhaltene Ylid **17** gleicht in seinen Eigenschaften dem Homologen **19c**. Der rote Feststoff besitzt als einziges der vier Ylide auch fluororganische Substituenten am Phosphoratom.

Die Existenz und Beständigkeit der Ylide **17** und **19a-c** zeigen, daß die Verminderung der Nucleophilie der Carbanionfunktion durch eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ausreicht, um die bei Yliden des Typs **15** beobachteten Folgereaktionen zu verhindern. **19a** ist dadurch sogar bis  $200^\circ\text{C}$  stabil. Die NMR- und IR-Daten zeigen eine  $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}$ -Bindungscharakteristik an, die sich von der anderer Ylide kaum unterscheidet. Einzelheiten gibt der Experimentaltteil.

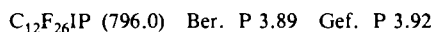
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Firma Hoechst AG*, Werke Gendorf und Knapsack, durch großzügige Chemikalienspenden und wichtige Hinweise. Herrn Dr. K. Öfele danken wir für die Hilfe bei den Autoklavenarbeiten, Fräulein S. Harm (cand. chem.) für die geschickte Mithilfe bei den Experimenten sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die sorgfältigen und zuverlässigen Analysen.

## Experimenteller Teil

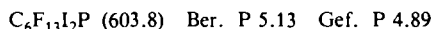
Arbeitsmethoden und Geräte. Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

IR: Perkin Elmer 577. NMR: Jeol C 60 HL; Jeol FX 60; Bruker XL 90. Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium unseres Instituts.

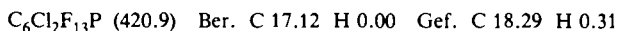
*Iodbis(tridecafluorhexyl)phosphan (1) und Diiod(tridecafluorhexyl)phosphan (2)*: 100 g trockener weißer Phosphor (3.23 mol) und 100 g (0.22 mol) frisch destilliertes Perfluorhexyliodid werden in einem 200-ml-Roth-Autoklaven mit Außenheizung und Magnetrührer bei 235°C 48 h umgesetzt. Man erhält – neben rotem Phosphor – eine gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die aus  $C_6F_{13}I$ , **1** und **2** besteht. Nach Abdestillieren von nicht umgesetztem Perfluorhexyliodid (300 Torr, 57°C) lassen sich **1** und **2** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen trennen. **1**: Ausb. 54–68 g (31–39%), Sdp. 72°C/0.01 Torr.



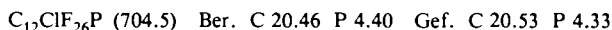
**2**: Ausb. 81–92 g (61–69%), Sdp. 65°C/0.01 Torr.



*Dichlor(tridecafluorhexyl)phosphan (4)*: 30 g (49.7 mmol) **2** werden mit 27.1 g (100 mmol)  $HgCl_2$  und 100 ml Pentan versetzt. Die Aufschlammung färbt sich karminrot. Sie wird 12 h intensiv gerührt. Die nahezu farblose Lösung wird vom ausgeschiedenen  $HgI_2$  abgetrennt, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und das Filtrat bei 150 Torr/30°C vom Pentan befreit. Destillation (10 Torr/55°C) ergibt eine farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die an der Luft spontan entzündet. **4** löst sich nicht in Benzol, gut dagegen in Pentan. Ausb. 20.9 g (98%), Sdp. 35°C/10 Torr.



*Chlorbis(tridecafluorhexyl)phosphan (3)*: Die Darstellung erfolgt, wie für **4** beschrieben, aus 39.6 g (49.8 mmol) **1**. Sdp. 52°C/0.01 Torr, Ausb. 34.7 g (99%).



*Methylbis(tridecafluorhexyl)phosphan (5)*: 5 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether, gelöst in weiteren 50 ml Diethylether, werden bei –60°C langsam zu 5.0 g **3** (7.1 mmol) in 50 ml Ether getropft. Die Reaktionslösung färbt sich braun. Nach einer weiteren Stunde intensiven Rührens filtriert man vom LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel. **5** ist eine oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich gut in Pentan und fluorierten Kohlenwasserstoffen löst. Sdp. 51°C/30 Torr, Ausb. 3.06 g (63%). Das Phosphan ist mit  $CH_3I$  nicht quartärisierbar, sondern ergibt Substitutionsprodukte.

*Dimethyl(tridecafluorhexyl)phosphan (6)*: Bei –60°C Kühlbadtemp. tropft man eine Lösung von 47.6 mmol Methylolithium in 50 ml Diethylether im Laufe von 2 h zu 10 g **4** (23.8 mmol) in 50 ml Ether. Die Reaktionslösung färbt sich braun. Von ausgefallenem LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. **6** wird durch Destillation (68°C/38 Torr) gereinigt und ist eine farb-

lose, äußerst feuchtigkeits- und luftempfindliche Substanz, die sich gut in organischen Lösungsmitteln löst. Ausb. 4.7 g (30%). Zur Analyse wurde **8** dargestellt (s.u.).

*Trimethyl(tridecafluorhexyl)phosphoniumiodid (8)*

a) 1 g (2.62 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{P}$  (**6**) werden mit 10 g  $\text{CH}_3\text{I}$  (Überschuß) 24 h unter Rückfluß gekocht. Der gebildete wachsartige Festkörper wird in Ether aufgeschlämmt und mit Ether/Pentan gewaschen. 24 h Trocknen bei 60°C im Hochvakuum ergibt die analysenreine Substanz. Ausb. 1.12 g (85%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_{13}\text{IP}$  (522.0) Ber. C 20.71 H 1.74 P 5.93 Gef. C 20.59 H 2.00 P 6.03

b) 0.50 g (0.73 mmol) **5** werden mit 5.0 g Methyljodid (Überschuß) versetzt und 56 h unter Rückfluß gekocht. Das wachsartige Produkt wird wie unter a) beschrieben weiterbehandelt. Ausb. 0.30 g (79%).

*Tetramethyl(tridecafluorhexyl)phosphoran (10)*: 948 mg **8** (1.82 mmol) werden in 20 ml THF bei Raumtemp. mit 76 mg (1.9 mmol) KH versetzt und 6 h unter Gasentwicklung gerührt. Die hellbraune Lösung wird vom Niederschlag und vom Lösungsmittel befreit. Nach Extraktion mit Pentan und Entfernen des Lösungsmittels erhält man in sehr geringer Menge eine farblose, hydrophobe Flüssigkeit. Ausb. 302 mg (ca. 40%). Wegen der geringen Mengen erfolgte die Identifizierung spektroskopisch (s. Seite 3597).

*Trimethyl(pentafluorphenyl)phosphoniumbromid (13b)*: Zu 10 g (43.9 mmol) Dimethyl(pentafluorphenyl)phosphan (**11**)<sup>15</sup> werden bei -70°C ca. 10 ml Methylbromid kondensiert. Man läßt 1 d bei -15°C reagieren. Der gebildete Festkörper wird durch Stehenlassen in Eiswasser von überschüssigem  $\text{CH}_3\text{Br}$  befreit und anschließend bei 60°C 12 h im Hochvak. belassen. Ausb. 13.2 g (93%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrF}_5\text{P}$  (323.0) Ber. C 33.46 H 2.81 P 9.59 Gef. C 33.41 H 2.94 P 9.68

*Trimethyl(pentafluorphenyl)phosphoniumiodid (13c)*: 5.0 g (21.8 mmol) **11**<sup>15</sup> werden 24 h mit einem Überschuß an Methyljodid unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des  $\text{CH}_3\text{I}$  und Umkristallisieren aus Methanol/Ether ist **13c** als weißer, kristalliner Festkörper erhältlich. Ausb. 4.5 g (56%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_5\text{IP}$  (370.0) Ber. C 29.21 H 2.45 P 8.37 Gef. C 29.26 H 2.52 P 8.09

*Trimethyl(pentafluorphenyl)phosphonium-fluorsulfonat (13d)*: 5.0 g (21.9 mmol) **11**<sup>15</sup> in 50 ml Diethylether werden bei 0°C mit 2.26 g (22 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Das Phosphoniumsalz fällt sofort aus. Man rührt noch  $\frac{1}{2}$  h, filtriert, wäscht mit Pentan und entfernt das Pentan im Hochvakuum. Farblose, kristalline Substanz, die in polaren Lösungsmitteln löslich ist. Ausb. 7.22 g (96%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}$  (342.2) Ber. C 31.59 H 2.65 P 9.05 Gef. C 31.76 H 2.76 P 9.21

*Trimethyl(pentafluorphenyl)phosphoniumchlorid (13a)*: 7.22 g (21 mmol) **13d** werden in 25 ml dest. Wasser gelöst und auf eine 30 cm Ionenaustauschssäule (2.5 cm Ø, Merck III) gegeben. Man eluiert mit 1 M HCl und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der weiße, kristalline Festkörper muß 48 h im Hochvak. getrocknet werden, Ausb. 3.63 g (62%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClF}_5\text{P}$  (278.6) Ber. C 38.80 H 3.25 P 11.12 Gef. C 38.81 H 3.21 P 10.91

*Dimethylbis(pentafluorphenyl)phosphoniumiodid (14)*: 5.0 g (13.2 mmol) Methylbis(pentafluorphenyl)phosphan (**12**)<sup>15</sup> werden in 5 ml Methyljodid gelöst und 3 d bei 20°C stehengelassen. Der gebildete weiße Festkörper wird in Ether aufgeschlämmt, filtriert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 5.9 g (86%).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{IP}$  (522.1) Ber. C 32.21 H 1.16 Gef. C 32.25 H 1.24

*Dimethylmetylen(pentafluorphenyl)phosphoran (15)*: Die Suspension von 1.5 g **13b** (4.6 mmol) in 25 ml Pentan wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit 1.5 g (40 mmol)  $\text{NaNH}_2$  versetzt und 12 h bei  $-40^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Gasentwicklung braun. Man entfernt das Ammoniak bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , extrahiert mit Toluol, filtriert über eine Kühlfritte und entfernt bei  $-25^{\circ}\text{C}$  das Toluol. Ausb. 450 mg (40%). Für eine Analyse thermisch nicht ausreichend haltbar.

*Methylbis(pentafluorphenyl)[(pentafluorphenyl)methyl]phosphoniumbromid (16)*: Zu 7.6 g (20.0 mmol) **12<sup>15</sup>** werden 5.0 g (19.2 mmol) (Pentafluorphenyl)methylbromid gegeben. Man erhitzt auf  $120^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur. Das Benzylbromid löst sich zunächst in der Schmelze. Nach einigen Tagen bildet sich ein wachsartiger Festkörper, der in Ether aufgeschlämmt und intensiv mit Pentan gewaschen wird. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Ether erhält man farblose Nadeln, die sich in polaren, weniger dagegen in unpolaren Lösungsmitteln lösen. Ausb. 7.3 g (86%).

$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{BrF}_{15}\text{P}$  (641.1) Ber. C 37.47 H 0.79 P 4.83 Gef. C 37.38 H 0.80 P 5.01

*Methylbis(pentafluorphenyl)[(pentafluorphenyl)methylen]phosphoran (17)*: Die Lösung von 1.5 g **16** (4.5 mmol) in 25 ml Benzol wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 4.5 mmol *n*-BuLi in Pentan in 25 ml Benzol versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Nach 1 h filtriert man ausgefallenes LiBr ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der rote Rückstand wird mit Benzol extrahiert. Ausb. 1.0 g (56%), klebriger roter Feststoff.

$\text{C}_{20}\text{H}_4\text{F}_{15}\text{P}$  (560.2) Ber. C 42.88 H 0.72 Gef. C 44.45 H 2.47

*Trimethyl[(pentafluorphenyl)methyl]phosphoniumbromid (18a)*: Zu 1.5 g (20 mmol) Trimethylphosphan in 100 ml Ether werden unter Eiskühlung 5.0 g (19.2 mmol) (Pentafluorphenyl)methylbromid in 20 ml Ether getropft. Man läßt 1 h rühren, filtriert und wäscht mit Ether/Pentan. 24 h Trocknen im Hochvak. ergibt ein farbloses, kristallines Pulver, Ausb. 6.4 g (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrF}_5\text{P}$  (337.1) Ber. C 35.63 H 3.29 P 9.19 Gef. C 35.84 H 3.35 P 9.15

*Triisopropyl[(pentafluorphenyl)methyl]phosphoniumbromid (18b)*: Zu einer Lösung von 3.2 g (20 mmol) Triisopropylphosphan in Benzol werden 2.5 g (10 mmol) (Pentafluorphenyl)methylbromid pipettiert. Nach wenigen min kristallisiert **18b** aus. Es wird noch 5 h unter Rückfluß gekocht, der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 30 ml Benzol gewaschen und im Hochvak. bei  $100^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 4.1 g (97%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrF}_5\text{P}$  (421.2) Ber. C 45.62 H 5.50 Gef. C 45.65 H 4.49

*Trimethyl[(pentafluorphenyl)methylen]phosphoran (19a)*: 2.2 g (6.5 mmol) **18a** in 20 ml Benzol werden bei  $10^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 6.5 mmol *n*-BuLi in Pentan/Benzol versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Bei  $6^{\circ}\text{C}$  scheidet sich im Laufe von 10 h LiBr ab. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit Pentan extrahiert. Ausb. 0.90 g (37%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{P}$  (256.15) Ber. C 46.89 H 3.94 Gef. C 46.01 H 4.10

*Triisopropyl[(pentafluorphenyl)methylen]phosphoran (19b)*: Zu einer Suspension von 1.5 g (3.6 mmol) **18b** in 50 ml Pentan werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  während 1 h 3.6 mmol *n*-Butyllithium in Pentan getropft. Nach Filtrieren vom Lithiumbromid wird bei 200 Torr das Pentan entfernt. **19b** verbleibt als farblose Flüssigkeit. Ausb. 1.1 g (89%). Die Analyse erfolgte über das nachstehende Phosphoniumsalz (Iodmethylat).

*Triisopropyl[1-(pentafluorphenyl)ethyl]phosphoniumiodid*: 0.50 g (1.5 mmol) **19b** werden in 20 ml Diethylether bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.21 g (1.5 mmol) Methyljodid versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Waschen mit Diethylether und Umkristallisieren aus Ethanol Ausb. 0.52 g (72%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{F}_5\text{IP}$  (482.25) Ber. C 42.34 H 5.23 Gef. C 43.07 H 5.43

*[(Pentafluorphenyl)methylen]triphenylphosphoran (19c)*: Zu 3.8 g (8.6 mmol) **18c<sup>8</sup>**, suspendiert in 20 ml Benzol, werden bei  $6^{\circ}\text{C}$  langsam 8.6 mmol *n*-Butyllithium/Pentan in 15 ml Benzol



getropft. Die Lösung färbt sich zitronengelb. Nach weiteren 2 h wird vom ausgeschiedenen LiBr abfiltriert und das Lösungsmittel bei 8 °C abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man gelbe, trikline Kristalle, die sich gut in Benzol, weniger hingegen in Pentan lösen. Ausb. 3.0 g (85%), Schmp. 69.5 °C.

$C_{25}H_{16}F_5P$  (442.4) Ber. C 67.88 H 3.65 Gef. C 68.07 H 3.35

#### Zusammenstellung der NMR-Daten

$\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, bei 30 °C gegen die Standards TMS,  $CF_3CO_2H$  oder  $H_3PO_4$ .  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -Spektren sind  $^1H$ -entkoppelt.

- 1 ( $C_6D_6$ ):  $^{31}P$ :  $\delta$  = 22.95, m (alle  $CF_2$ -Gruppen prochiral);  $^{19}F$ :  $\delta PCF_2$  = -16 bis -38, m. (Zur Diskussion vgl. Lit. <sup>1)</sup>).
- 2 ( $C_6D_6$ ):  $^{31}P$ : 69.5, m;  $^{19}F$ :  $PCF_2$  -22 bis -40, m.
- 3 ( $C_6D_6$ ):  $^{31}P$ : 68.52, m;  $^{19}F$ :  $PCF_2$  -35.5, m,  $^2J(PF)$  = 53.4.
- 4 ( $C_6D_6$ ):  $^{31}P$ : 145.7, m;  $^{19}F$ :  $PCF_2$  -35.1, m,  $^2J(PF)$  = 52.2.
- 5 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.06, d,  $^2J(PH)$  = 9.0;  $^{31}P$ : 5.5, breit.
- 6 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.33, d,  $^2J(PH)$  = 4.0;  $^{31}P$ : -22.7, tt,  $^nJ(PF)$  = 14 u. 16.
- 8 ( $D_2O$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.58, d,  $^2J(PH)$  = 14.0;  $^{31}P$ : 53.36, m.
- 10 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.52, d,  $^2J(PH)$  = 20.8 (Austausch);  $^{13}C$ :  $CH_3$  18.6 und 27.5, d,  $^2J(PC)$  = 127.6 und 134.3;  $^{31}P$ : -58.72, t,  $^2J(PF)$  = 12.
- 11 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.91, d,  $^2J(PH)$  = 4.5;  $^{13}C$ :  $CH_3$  12.3,  $^1J(PC)$  = 13.7;  $^{31}P$ : -47.8.
- 12 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.92, d,  $^2J(PH)$  = 8.0;  $^{13}C$ :  $CH_3$  9.25,  $^1J(PC)$  = 13.7;  $^{31}P$ : -52.5.
- 13b ( $CF_3CO_2H$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.10, d,  $^2J(PH)$  = 14.6;  $^{31}P$ : 25.2. 13a, c und d ergeben ähnliche Spektren.
- 14 ( $CF_3CO_2H$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  2.67, d,  $^2J(PH)$  = 15.8.
- 15 ( $C_6D_5CD_3$ ):  $^{31}P$ : -8.9.
- 16 ( $CF_3CO_2H$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  2.63, d,  $^2J(PH)$  = 14.4;  $CH_2$  4.63, d,  $^2J(PH)$  = 16.0;  $^{13}C$ :  $CH_3$  19.4, d,  $^1J(PC)$  = 75.2;  $CH_2$  30.2, d,  $^1J(PC)$  = 70.3;  $PC(CF_3)_5$  107.1, d,  $^1J(PC)$  = 51.7; CF 133.25, 142.8, 143.0, 150.9 und 157.3;  $^{31}P$ : 20.27.
- 17 ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.50, d,  $^2J(PH)$  = 13.8; CH 1.95, d,  $^2J(PH)$  = 15.0;  $^{13}C$ : CH 20.0, d,  $^1J(PC)$  = 141.6;  $CH_3$  ist überlagert (n-BuLi in Pentan); CF 110 und 130-140, m;  $^{31}P$ : 20.2.
- 18a ( $CF_3CO_2H$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.61, d,  $^2J(PH)$  = 14.6; CH 3.48, d,  $^2J(PH)$  = 14.8;  $^{13}C$ :  $CH_3$  10.8, d,  $^1J(PC)$  = 53.7;  $CH_2$  22.3, d,  $^1J(PC)$  = 51.8, CF 157.0-106.6;  $^{31}P$ : 29.5, s.
- 18b ( $CDCl_3$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  1.33, dd,  $^3J(PH)$  = 16.2,  $^3J(HH)$  = 7.5; CH 2.50 „dsept“,  $^2J(PH)$  = 13;  $CH_2$  3.45, d,  $^2J(PH)$  = 13;  $^{13}C$ :  $CH_3$  15.5, s; CH 11.7, d,  $^1J(PC)$  = 43.0;  $CH_2$  20.3, d,  $^1J(PC)$  = 39.0;  $^{31}P$ : 45.40, s.
- 18c ( $CF_3CO_2H$ ):  $^1H$ :  $CH_2$ , 4.26, d,  $^2J(PH)$  = 14.4;  $C_6H_5$  7.33, 7.77 m;  $^{13}C$ :  $CH_2$  23.7, m,  $^1J(PC)$  = 54.7;  $C_6H_5$  119.3-139.8;  $^{31}P$ : 22.9, s.
- 19a ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.17, d,  $^2J(PH)$  = 12.8; CH 1.4, d,  $^2J(PH)$  = 15.4;  $^{13}C$ :  $CH_3$  16.1, dt,  $^1J(PC)$  = 61.5;  $J(PF)$  = 3.4; CH 17.4, d,  $^1J(PC)$  = 137.7; CF 110-130, m;  $^{31}P$ : -4.2.
- 19b ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ :  $CH_3$  0.82, dd,  $^3J(PH)$  = 14.5;  $^3J(HH)$  = 7.0; CH 1.47, m; P = CH 1.35, d,  $^2J(PH)$  = 8.0;  $^{13}C$ :  $CH_3$  17.7, d,  $^2J(PC)$  = 2.0; CH 25.8, d,  $^1J(PC)$  = 51.8; P = CH 18.6, d,  $^1J(PC)$  = 125.5;  $^{31}P$ : 32.3, s.
- 19c ( $C_6D_6$ ):  $^1H$ : CH 3.35, d,  $^2J(PH)$  = 15.2;  $C_6H_5$  7.0-7.43, m;  $^{13}C$ : CH 19.4,  $^1J(PC)$  = 130.4;  $^{31}P$ : 14.4.

Triisopropyl[1-(pentafluorphenyl)ethyl]phosphoniumiodid: ( $CDCl_3$ ):  $^1H$ : 1.6, ddd,  $^3J(PH)$  = 15.6,  $^3J(HH)$  = 7.5,  $^5J(HH)$  = 2; CH 2.1, sept,  $^3J(HH)$  = 7.5;  $CH_3$  3.2, m; CH 4.6, m;  $^{13}C$ :  $CH_3$  17.2, d,  $^2J(PC)$  = 2.9;  $CH_3$  15.7, d,  $^2J(PC)$  = 2.9; CH 21.9, d,  $^1J(PC)$  = 37.1; CH 22.7, d,  $^1J(PC)$  = 22.7;  $^{31}P$ : 46.3, s.

- 1) Diplomarbeit Ch. E. Zybill, Techn. Univ. München 1980.
- 2) A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966; H. J. Bestmann und R. Zimmermann in Organic Phosphorus Compounds (G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg.), Bd. 3, S. 1 ff., Wiley New York 1972.
- 3) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975); Pure & Appl. Chem. **50**, 19 (1978) und **52**, 1057 (1980).
- 4) N. A. Nesmeyanov, S. T. Berman und O. A. Reutov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. **3**, 605 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 101 784d (1972)].
- 5) D. J. Burton und H. C. Krutzsch, J. Org. Chem. **35**, 2125 (1970); D. J. Burton und P. E. Greenlimb, ebenda **40**, 2796 (1975).
- 6) M. Schlosser und M. Zimmermann, Synthesis **1969**, 75.
- 7) D. Seyferth, S. O. Grim und T. O. Read, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1510 (1960); D. Seyferth und S. P. Hopper, US-Pat. 3763203 (2. Okt. 1973) [Chem. Abstr. **79**, 137296b (1973)]; US-Pat. 3803251 (9. April 1974) [Chem. Abstr. **80**, 145549x (1974)].
- 8) V. Mark, Tetrahedron Lett. **42**, 3139 (1964); R. Filler und E. W. Heffern, J. Org. Chem. **32**, 3249 (1967); S. T. D. Gough und S. Trippett, J. Chem. Soc. **1962**, 2333.
- 9) Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. Brecht) D.O.S. 2110769 (1971/72) [Chem. Abstr. **78**, 18654m (1973)].
- 10) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 24, Teil 3, S. 74 ff., Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1975.
- 11) F. W. Bennett, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 1565.
- 12) R. N. Haszeldine und B. O. West, J. Chem. Soc. **1957**, 3880.
- 13) R. G. Cavell und K. I. The, Inorg. Chem. **17**, 355 (1978); K. I. The und R. G. Cavell, ebenda **16**, 2887 (1977).
- 14) H. Schmidbaur und P. Holl, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 249 (1979).
- 15) M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 248 (1967); M. Field, O. Glemser und I. Hollenberg, ebenda **21**, 920 (1966); Naturwissenschaften **21**, 590 (1965); M. Fild und T. Stankiewicz, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 206 (1974).

[92/81]