

## DARSTELLUNG UND KMR-SPEKTREN VON $(CF_3)_2ED$ UND $CF_3ED_2$ (E = P,As)

R. DEMUTH UND J. GROBE

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule,  
Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 28. April 1972)

---

### ZUSAMMENFASSUNG

$(CF_3)_2ED$  und  $CF_3ED_2$  (E = P,As) sind durch Umsetzung von  $(CF_3)_2EJ$  bzw.  $CF_3EJ_2$  mit  $DJ/Hg$  in hoher Ausbeute zugänglich. Die  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -KMR-Spektren werden mitgeteilt. Die deuterierten Verbindungen zeigen gegenüber den H-Analogen Isotopenverschiebungen der  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -Resonanzsignale.

### SUMMARY

$(CF_3)_2ED$  and  $CF_3ED_2$  (E = P,As) may be obtained in high yield by the reaction of  $(CF_3)_2EI$  and  $CF_3EI_2$ , respectively, with  $DI/Hg$ .  $^{19}F$ - and  $^{31}P$ -NMR spectra are reported. When compared with the H-analogues, the deuterated compounds show isotopic shifts of the  $^{19}F$ - and  $^{31}P$ -resonance signals.

---

### EINLEITUNG

Im Rahmen eines größeren Programmes zur Untersuchung der Schwingungsspektren von  $CF_3$ -Elementverbindungen<sup>1,2</sup> interessierten auch die Verbindungen  $(CF_3)_2EH(D)$  und  $CF_3EH_2(D_2)$  (E = P,As). Das Literaturstudium ergab, daß die deuterierten Verbindungen bisher nur zum Teil beschrieben<sup>3,4</sup> und auch die H-Analogen kernresonanzspektroskopisch noch nicht vollständig charakterisiert sind. Es ist Ziel der vorliegenden Mitteilung, diese Lücke zu schließen.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die  $(CF_3)_2ED$ - und  $CF_3ED_2$ -Verbindungen (E = P,As) sind nach dem von Cavell und Dobbie<sup>5</sup> für die Darstellung von  $(CF_3)_2EH$  bzw.  $CF_3EH_2$  beschriebenen Verfahren in Ausbeuten von etwa 90% zugänglich. Für die vollständige Umsetzung

ist ein Überschuß an DJ und Quecksilber erforderlich, da diese unter  $D_2$ -Entwicklung und  $HgJ_2$ -Bildung miteinander reagieren.

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurde neben der Molekulargewichtsbestimmung die Kernresonanzspektroskopie herangezogen. In den  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -KMR-Spektren sind alle erwarteten Kopplungen ( $^2J(PF)$ ,  $^3J(FD)$ ,  $J(PD)$ ) nachzuweisen.

Die  $^{19}F$ -Resonanz des  $(CF_3)_2PD$  besteht aus einem Dublett, dessen Signale bei höherer Auflösung in drei Linien gleicher Intensität aufspalten ( $^3J(F-D)$ ). Im  $^{31}P$ -Spektrum beobachtet man drei intensitätsgleiche Linien ( $J(PD)$ ), die jeweils Septettstruktur zeigen ( $^3J(FD)$ ). Das  $(CF_3)_2AsD$  zeigt im  $^{19}F$ -Bereich ein Signal, das als Folge der F-D-Kopplung aus drei Linien gleicher Intensität besteht.

Bei den zweifach deuterierten Verbindungen  $CF_3PD_2$  und  $CF_3AsD_2$  ist die von der Theorie geforderte Aufspaltung in ein Quintett der Intensität 1:2:3:2:1 ( $^3J(FD)$  bzw.  $J(PD)$ ) sowohl im  $^{19}F$ - als auch im  $^{31}P$ -Spektrum zu beobachten. Das  $^{19}F$ -Spektrum des  $CF_3PD_2$  besteht aus einem Dublett ( $^2J(PF)$ ) aus Quintetts ( $^3J(FD)$ ), das  $^{31}P$ -Spektrum aus einem einfachen Quintett ( $J(PD)$ ), wobei jede Linie Quartettstruktur ( $^2J(PF)$ ) zeigt.  $CF_3AsD_2$  wird im  $^{19}F$ -Spektrum durch ein Quintett (1:2:3:2:1) angezeigt ( $^3J(FD)$ ). In Tabelle 1 sind die Daten den Werten der entsprechenden H-Verbindungen gegenübergestellt.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG [ppm]\* UND KOPPLUNGSKONSTANTEN [Hz] VON  $(CF_3)_2ED$  BZW.  $CF_3EH_2$  IM VERGLEICH MIT  $(CF_3)_2EH$  BZW.  $CF_3EH_2$  (E = P, As)

Verbindung	$^{19}F$ -Resonanz			$^{31}P$ -Resonanz		
	$\varphi_F$	$^2J(FP)$	$^3J(FD/H)$	$\delta$	$^2J(PF)$	$J(PD/H)$
$(CF_3)_2PD$	49,4	68,8	1,6	50,5	69,0	33,5
$(CF_3)_2PH$	49,3	68,9	10,0	49,3	69,5	216,0
$(CF_3)_2AsD$	43,7	—	1,3	—	—	—
$(CF_3)_2AsH$	43,6	—	9,2	—	—	—
$CF_3PD_2$	43,5	48,5	1,8	129,1	48,8	31,0
$CF_3PH_2$	43,3	47,4	12,0	126,2	48,8	198,0
$CF_3AsD_2$	37,1	—	1,6	—	—	—
$CF_3AsH_2$	36,9	—	10,6	—	—	—

\* Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf  $CCl_3F$  bzw. 85%  $H_3PO_4$  jeweils als äußerer Standard (bei 30°). Die Messungen erfolgten an einem Gemisch aus Deutero- und Wasserstoff-Verbindung mit  $CCl_3F/TMS$  als Lösungsmittel.

Die deuterierten Verbindungen zeigen sowohl im  $^{19}F$ - als auch im  $^{31}P$ -Spektrum gegenüber den H-Analogen Isotopenverschiebungen. Diese wurden durch Messung an Gemischen der jeweiligen H- und D-Verbindungen bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

ISOTOPENVERSCHIEBUNG [ppm]\* VON  $(CF_3)_2ED$  BZW.  $CF_3ED_2$  GEGENÜBER  $(CF_3)_2EH$  BZW.  $CF_3EH_2$  (E = P,As)

Verbindung	Isotopenverschiebung im $^{19}F$ -Spektrum	Isotopenverschiebung im $^{31}P$ -Spektrum
$(CF_3)_2PD$	0,09	1,15
$(CF_3)_2AsD$	0,08	—
$CF_3PD_2$	0,18	2,94
$CF_3AsD_2$	0,16	—

\* Gemessen am Gemisch  $(CF_3)_2ED/H$  bzw.  $CF_3ED_2/H_2$  und relativ zur Wasserstoffverbindung.

Isotopenverschiebungen wurden erstmalig von Wimett<sup>6</sup> und später von Gutowsky<sup>7</sup> in der Protonenresonanzspektroskopie beobachtet. Die gefundenen Effekte betragen maximal 0,1 ppm. Wesentlich größere Verschiebungen von etwa 0,6 ppm konnte Tiers<sup>8,9</sup> in Fluorresonanzspektren von Fluoralkanen nachweisen. Ein Deuterium-Isotopeneffekt in der  $^{31}P$ -Resonanzspektroskopie wurde von Fluck, Bürger und Goetze<sup>10</sup> an  $(CH_3)_3SiPD_2$  und  $[(CH_3)_3Si]_2PD$  beschrieben.

Die Gründe für das Auftreten der Isotopenverschiebung sind nach wie vor nicht völlig geklärt. Ursprünglich wurde sie als Folge der unterschiedlichen Nullpunkts-Schwingungsamplituden von Wasserstoff und Deuterium gedeutet<sup>11</sup>. Wegen der Größe der Effekte bei P-D-Verbindungen neigt man heute eher dazu, sie vorwiegend der Änderung der Bindungshybridisierung bei der Substitution von Wasserstoff gegen Deuterium zuzuschreiben<sup>12,13,14</sup>.

Die für  $(CF_3)_2PD$  und  $CF_3PD_2$  erhaltenen Daten bestätigen die Ergebnisse von Fluck *et al.*<sup>10</sup>. Die Effekte in den  $^{31}P$ -Spektren sind wesentlich größer als die in den  $^{19}F$ -Spektren, ein Resultat, das wegen der größeren Entfernung zwischen Fluor und Wasserstoff bzw. Deuterium der Erwartung entspricht. Bestätigt wird auch die Vergrößerung des Effektes mit steigender Zahl von D-Substituenten. Dabei ist die Abhängigkeit des Effektes von der Zahl der D-Atome in den  $^{19}F$ -Spektren in guter Näherung linear, nicht dagegen bei den  $^{31}P$ -Resonanzspektren.

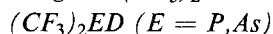
## EXPERIMENTELLES

*Allgemeine Untersuchungsmethoden*

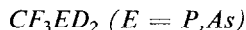
Die  $^{19}F$ -KMR-Spektren wurden mit einem Variant T60-KMR-Spektrometer, die  $^{31}P$ -Spektren mit einem Modell HFX 90 der Firma Bruker Physik aufgenommen. Alle Operationen wurden an einer Standard-Hochvakuumapparatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorgenommen.

*Ausgangsverbindungen*

$(CF_3)_2PJ$  und  $CF_3PJ_2^{15}$  bzw.  $(CF_3)_2AsJ$  und  $CF_3AsJ_2^{16}$  wurden durch Umsetzung von rotem Phosphor bzw. pulverförmigem Arsen mit  $J_2$  und  $CF_3J$  dargestellt.  $DJ$  wurde durch Hydrolyse von sorgfältig gereinigtem  $PJ_3^{17}$  mit  $D_2O$  (Uvasol, Fa. Merck, Darmstadt) erhalten. In einem sorgfältig ausgeheizten und mit trockenem Stickstoff gefüllten Zweihalskolben wird  $PJ_3$  vorgelegt und tropfenweise mit  $D_2O$  versetzt. Zur besseren Durchmischung wird dabei mit einem Magnetstab gerührt. Das  $DJ$  wird über Glasverbindungen in den Fraktionierteil einer Hochvakuumapparatur überführt, zweimal durch Bäder von  $-78^\circ$  fraktioniert (Ausbeute ca. 90%).

*Darstellung von  $(CF_3)_2ED$  und  $CF_3ED_2$* 

5 mMol  $(CF_3)_2EJ$ , etwa 10 ml Quecksilber und 10 mMol  $DJ$  werden in einem sorgfältig ausgeheizten und evakuierten 1-l-Kolben (mit Schiffschem Hahn) bei Raumtemperatur 4 Stunden kräftig geschüttelt. Danach wird der Kolben auf  $-196^\circ$  gekühlt, entstandenes  $D_2$  abgepumpt und nochmals 4 mMol  $DJ$  einkondensiert. Nach erneutem dreistündigen Schütteln wird das Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert (Bäder bei  $-95^\circ$ ,  $-196^\circ$ ). Die  $(CF_3)_2ED$ -Verbindungen werden in Ausbeuten von 90–92% erhalten und durch Molekulargewichtsbestimmung (für  $E = P$ : gef. 170,1, ber. 172; für  $E = As$ : gef. 215,5, ber. 215), IR- und  $^{19}F$ -KMR-Spektren charakterisiert. Die Reinheit der Substanzen war nach Aussage des KMR-Spektrums  $>99,5\%$ .



5 mMol  $CF_3EJ_2$ , etwa 10 ml Quecksilber und 15 mMol  $DJ$  werden in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Nach Absaugen des  $D_2$  werden erneut 8 mMol  $DJ$  einkondensiert. Reaktionsdauer insgesamt 7 Stunden. Die Fraktionierung in der Vakuumapparatur (Bäder bei  $-95^\circ$  und  $-196^\circ$ ) liefert die Substanzen in einer Reinheit  $>99,5\%$  in Ausbeuten von 89–92%. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt durch Messung des Molekulargewichtes (für  $E = P$ : gef. 103,5, ber. 104; für  $E = As$ : gef. 148, ber. 148) und Aufnahme der IR- und  $^{19}F$ -KMR-Spektren.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz [Universität (T.H.) Karlsruhe] danken wir für die Möglichkeit der Benutzung der Kernresonanzgeräte, Herrn Domnick für die Aufnahme der Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## LITERATUR

- 1 H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE UND F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 1275.
- 2 H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE UND R. DEMUTH, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 3 J. Y. M. WANG, C. O. BRITT, A. H. COWLEY UND J. E. BOGGS, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 812.
- 4 J. A. LANNON, *Diss. Abstr.*, B27 (1967) 4345.
- 5 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1308.
- 6 T. F. WIMETT, *Phys. Rev.*, 91 (1953) 476.
- 7 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1683.
- 8 G.V.D. TIERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5585.
- 9 G.V.D. TIERS, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 963.
- 10 E. FLUCK, H. BÜRGER UND U. GOETZE, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 912.
- 11 N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.*, 87 (1952) 1075.
- 12 L. PETRAKIS UND C. H. SEDERHOLM, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 1174.
- 13 J. BERNHEIM UND B. J. LAVERY, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1464.
- 14 R. M. LYNDEN-BELL, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 88.
- 15 F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1565.
- 16 H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE UND E. G. WALASCHEWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1552.
- 17 F. E. E. GERMAN UND R. N. TRAXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 307.