

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^{1,2} 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^{3,4} 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 Dobbie⁵ 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		
	φ_F	$^2J(FP)$	$^3J(FD/H)$	δ	$^2J(PF)$	$J(PD/H)$
$(CF_3)_2PD$	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 Wimett⁶ und später von Gutowsky⁷ in der Protonenresonanzspektroskopie beobachtet. Die gefundenen Effekte betragen maximal 0,1 ppm. Wesentlich größere Verschiebungen von etwa 0,6 ppm konnte Tiers^{8,9} in Fluorresonanzspektren von Fluoralkanen nachweisen. Ein Deuterium-Isotopeneffekt in der ^{31}P -Resonanzspektroskopie wurde von Fluck, Bürger und Goetze¹⁰ 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 gedeutet¹¹. 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^{12,13,14}.

Die für $(CF_3)_2PD$ und CF_3PD_2 erhaltenen Daten bestätigen die Ergebnisse von Fluck *et al.*¹⁰. 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.

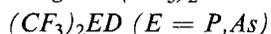
EXPERIMENTELLES

Allgemeine Untersuchungsmethoden

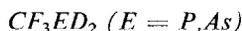
Die ^{19}F -KMR-Spektren wurden mit einem Variant T60-KMR-Spektrometer, die ^{31}P -Spektren mit einem Modell HFX 90 der Firma Bruker Physik aufgenommen. Alle Operationen wurden an einer Standard-Hochvakuumapparatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorgenommen.

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° 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 Schiffischem Hahn) bei Raumtemperatur 4 Stunden kräftig geschüttelt. Danach wird der Kolben auf -196° gekühlt, entstandenes D_2 abgepumpt und nochmals 4 mMol DJ einkondensiert. Nach erneutem dreistündigen Schütteln wird das Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert (Bäder bei -95° , -196°). 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° und -196°) 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.