

Received: March 5, 1984; accepted: April 24, 1984

2,4,6-tBu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-PF<sub>4</sub>, EIN ORGANYL-TETRAFLUORPHOSPHAN MIT EINFRIERBARER LIGANDENMOBILITÄT

ROLF APPEL und LOTHAR KRIEGER

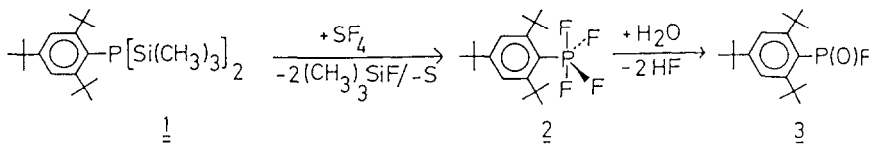
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)

## SUMMARY

Interaction of SF<sub>4</sub> with 2,4,6-tBu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-P[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> yields the organyltetrafluorophosphane 2 with rigid ligand arrangement at low temperatures.

In der Reihe monosubstituierter Derivate der Stammsubstanz Phosphorpentafluorid vom Typ R-PF<sub>4</sub> konnte bislang nur für den Diorganylamino-[1], den Mercapto-[2] sowie den Chlor-Rest[3] die fixiert trigonal-bipyramidale Anordnung der Fluoratome nachgewiesen werden. Trotz vielseitiger Bemühungen stehen Beispiele mit dem Organyl-oxo- [4] oder Organyl-Substituenten noch aus.

Wir stellen nun mit 2 das erste Organyltetrafluorophosphoran mit einfrierbarer Ligandenmobilität vor.



2 entsteht in Form farbloser Kristalle durch Einwirkung von Schwefeltetrafluorid als oxidativ wirksames Fluorierungsmittel[5] auf 1.

Vergleichbar anderen Tetrafluorphosphanen führen Spuren Feuchtigkeit zur Bildung des Arylphosphonsäuredifluorids 3; die Hydrolyse bleibt allerdings auf dieser Stufe stehen.

Während das scharfe Quintettmuster der  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Messung (32.2 MHz) bei Raumtemperatur die vier Fluoratome aus der Sicht des Phosphoratoms zunächst strukturchemisch gleichwertig erscheinen läßt, deutet die bergartige Verbreiterung der Dublett-Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (84.7 MHz) einen gehinderten dynamischen Prozeß im Rahmen der NMR-Zeitskala an. Ein alternativer HF-katalysierter Fluoridaustausch am pentavalenten Phosphor mit ähnlichem Erscheinungsbild konnte durch wiederholte Präparation hochreiner Proben und den Zusatz von Hilfsbasen ausgeschlossen werden.

Beim Abkühlen geht das diffuse Dublett-Muster langsam in das Multipllett-System der Abb. über. Man registriert im Temperaturbereich von  $-40$  bis  $-60^\circ\text{C}$  das für eine starre Anordnung erwartete doppelte Dublett axial/equatorial unterschiedlicher Fluorpaare mit identischer Triplet-Substruktur durch die Fluor-Kopplung.

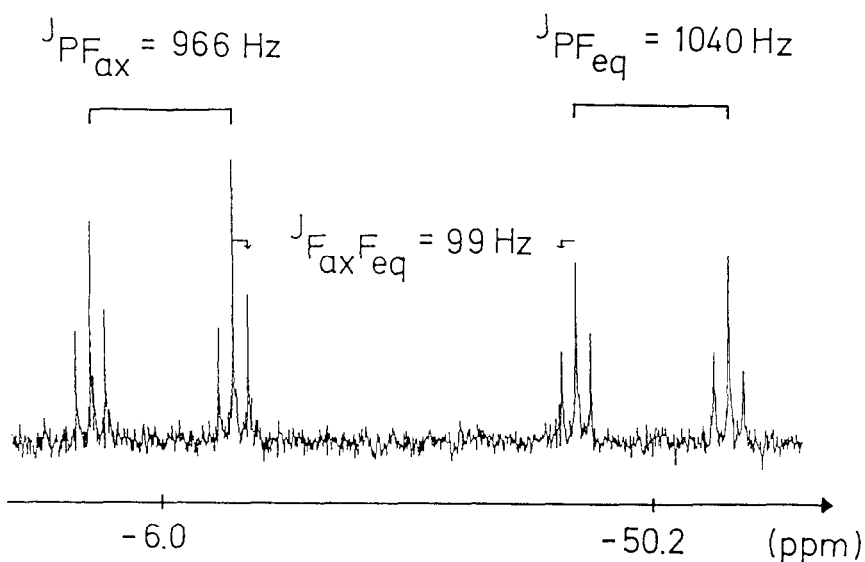


Abb. 1  $^{19}\text{F}$ -NMR von 2 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , Standard  $\text{CFCl}_3$ ).

Auch wenn die geringe Löslichkeit von 2 unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  der Aufnahme des komplementären  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums entgegensteht, so sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Befunde nur mit einer fixierbaren trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung zu erklären.

#### ARBEITSVORSCHRIFT

Zu 10 ml vorkondensiertem  $\text{SF}_4$  [5] wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 2.49 g (5.9 mmol) 1 [6] in 15 ml trockenem Ether langsam zugetropft. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen und zieht die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum ab. Umkristallisation aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  ergibt äußerst hydrolyseempfindliche Nadeln vom Fp.  $205 - 208^{\circ}\text{C}$  (Ausb. 64% analysenreiner Substanz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 32.2 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):

2:  $\delta = -31.0$  quint ( $J(\text{PF}) = 1004$  Hz)

3:  $\delta = +17.7$  t ( $J(\text{PF}) = 1083$  Hz)

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 84.7 MHz,  $\text{CFCl}_3$  int.):

2 ( $30^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = -28.0$  d ( $J(\text{PF})$  ca. 1000 Hz,  
stark verbreitert)

( $-60^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = -6.0$  dt ( $J(\text{PFax}) = 966$  Hz,  $J(\text{FaxFeg})$   
= 99 Hz);

- 50.2 dt ( $J(\text{PFeg}) = 1040$  Hz,  
 $J(\text{FaxFeg})$  s.o.)

3:  $\delta = -47.6$  d ( $J(\text{PF}) = 1086$  Hz).

## DANK

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1] E.L. Muetterties, W. Mahler, K.J. Packer, R. Schmutzler  
Inorg.Chem. 1298 (1964);  
G.M. Whitesides, H.L. Mitchell, J.Amer.Chem.Soc. 91,  
5384 (1969).
- 2] S.C. Peake, R. Schmutzler, J.Chem.Soc.(A), 1049 (1970).
- 3] M. Eisenhut, H.L. Mitchell, D.D. Traficante, R.J.  
Kaufman, J.M. Deutch, G.M. Whitesides, J.Amer.Chem.Soc.  
96, 5385 (1974).
- 4] I. Ruppert, Z.Anorg.Allg.Chem. 477, 59 (1981).
- 5] C.W. Tullock, F.S. Fawcett, W.C. Smith, D.D. Coffman,  
J.Amer.Chem.Soc. 82, 539 (1960).
- 6] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze,  
Angew.Chem. 95, 1008 (1983).