

Received: June 30, 1987; accepted: December 9, 1987

ZUR DISPROPORTIONIERUNG DER PHENYLFLUORPHOSPHANE  $(C_6H_5)_2PF$  UND  $(C_6H_5)PF_2$ 

L. RIESEL, J. HAENEL

Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1-2, 1040 Berlin (D.D.R.)

G. OHMS

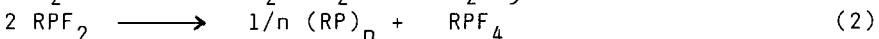
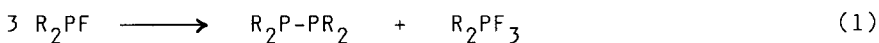
Sektion Chemie, Technische Universität Dresden, 8027 Dresden (D.D.R)

## SUMMARY

$Ph_2P-PF_2Ph_2$  has been identified by means of  $^{19}F$ - and  $^{31}P$ -NMR spectroscopy as an intermediate product of the disproportionation of  $Ph_2PF$ . The disproportionation is catalyzed by acids. The reaction mechanism is discussed.  $PhPF_2$  disproportionates faster in solution in acetonitrile than neat, forming  $(PhP)_6$ , instead of  $(PhP)_5$ .

## EINLEITUNG

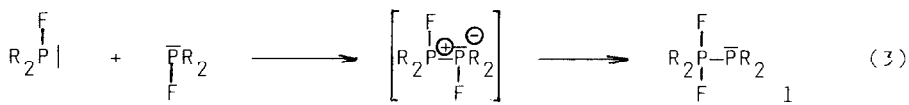
Es ist schon lange bekannt, daß Organylfluorphosphane leicht zur Disproportionierung in Fluorphosphorane und Di- bzw. Cyclophosphane neigen (Gl. (1) und (2)) [1,2].



Die Geschwindigkeit der Disproportionierung ist deutlich von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten R abhängig [3]. Elektronenschiebende Substituenten beschleunigen die Disproportionierung, elektronenziehende Reste verlangsamen bzw. unterbinden sie völlig. Die Disproportionierung unterbleibt ebenfalls, wenn die Reste R über andere Atome als Kohlenstoff, z. B. über Sauerstoff oder Stickstoff, an Phosphor gebunden sind [4]. Über die Mechanismen der Disproportionierungsreaktionen wurden zwar von verschiedenen Autoren [5,6,7,8] Vorstellungen entwickelt, gesicherte Kenntnisse liegen jedoch nicht vor.

ZUR DISPROPORTIONIERUNG VON DIORGANYLFLUORPHOSPHANEN,  $R_2PF$ 

Für den einfacheren Fall, die Disproportionierung der Diorganylfluorphosphane,  $R_2PF$ , kann aus Analogiebetrachtungen an isoelektronischen Schwefelverbindungen [5,8] eine die Reaktion einleitende Dimerisierung unter Bildung eines Phosphanophosphorans 1 erwartet werden (Gl. (3)) [6,7].



Seel und Rudolph [6] konnten bei der zeitlichen Verfolgung der Disproportionierung von Dimethylfluorphosphan im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zusätzliche Signale beobachten, die auf die zwischenzeitliche Bildung eines solchen Phosphanophosphorans 1 ( $R = \text{CH}_3$ ) schließen ließen. Weitere experimentelle Hinweise auf die Bildung von Verbindungen des Typs 1 liegen in der Literatur nicht vor. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Organylfluorphosphanen [9] gelang es uns jetzt erstmals, die Bildung von 1 ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) als Zwischenprodukt der Disproportionierung von Diphenylfluorphosphan,  $\text{Ph}_2\text{PF}$ ,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -kernresonanzspektroskopisch nachzuweisen. 1 stellt ein  $\text{ABX}_2$ -Spinsystem dar. Die experimentell erhaltenen und die simulierten Spektren sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen im Erwartungsbereich für die gegebene Kernkonstellation:  $\delta(\text{P}_A) = -4,7 \text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{P}_B) = -52,8 \text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{F}) = -35,1 \text{ ppm}$ ;  $^1\text{J}(\text{P}_A\text{P}_B) = 268 \text{ Hz}$ ;  $^1\text{J}(\text{P}_B\text{F}) = 736 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}(\text{P}_A\text{F}) = 43 \text{ Hz}$ . Im simulierten F-NMR-Spektrum zeigen die äußeren Linien eine Feinaufspaltung von 5 Hz, die in Abb. 1 jedoch nicht maßstabsgetreu dargestellt werden konnte.

In den Proben ist neben 1, Diphenylfluorphosphan und dessen Disproportionierungsprodukten (siehe Gl. (1)) stets auch eine geringe Menge  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  ( $\delta(\text{P}) = -24,5 \text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{P}') = 33,0 \text{ ppm}$ ;  $^1\text{J}(\text{PP}') = 220 \text{ Hz}$ ; Literaturwerte [10]:  $\delta(\text{P}) = -23,2 \text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{P}') = 35,2 \text{ ppm}$ ;  $^1\text{J}(\text{PP}') = 224 \text{ Hz}$ ) enthalten. Die Bildung von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  führen wir auf die Reaktion von 1 mit Feuchtigkeitsspuren ( $\text{H}_2\text{O}$ ) oder dem silikatischen Gefäßmaterial (Glas) zurück.

Aus den NMR-Spektren ergibt sich, daß 1 bei Raumtemperatur mit bis zu 10 Mol% im Reaktionsgemisch enthalten sein kann. Bei

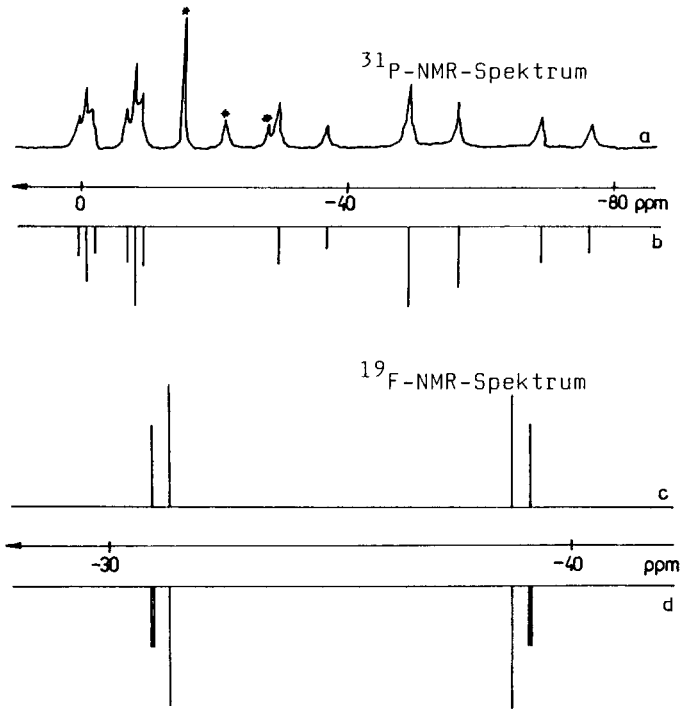
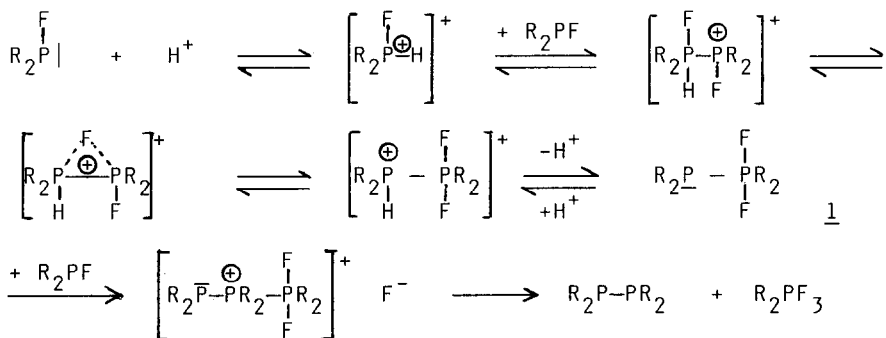


Abb. 1. NMR-Spektren von 1.  
 a,c: Ausschnitte aus den experimentellen Spektren;  
 b,d: simulierte Spektren;  
 \* Signale von  $\text{Ph}_2\text{PPPh}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{P-P(O)Ph}_2$ .

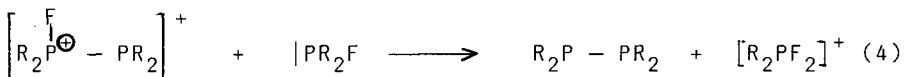


Schema 1. Vorschlag eines Reaktionsschemas der säureinitiierten Disproportionierung von Diorganylfluorphosphanen

Erhöhung der Proben­temperatur um 20° verringert sich der Gehalt an 1 auf etwa 5% zugunsten des Ausgangsproduktes. Daraus schließen wir, daß 1 wieder reversibel in Ph<sub>2</sub>PF überführt werden kann. Unsere experimentellen Beobachtungen zeigen weiterhin, daß die Disproportionierung durch Säuren katalysiert wird [9]. Das führt uns zur Formulierung des in Schema 1 angegebenen reaktionsmechanistischen Modells.

Die Erhöhung der Elektrophilie des Phosphors eines Teils der Phosphanmoleküle infolge ihrer Protonierung begünstigt den nucleophilen Angriff unprotoniert gebliebener Phosphanmoleküle unter Ausbildung der P–P-Bindung. Aus dem so entstandenen primären Wechselwirkungsprodukt bildet sich schließlich 1 durch eine intramolekulare Fluorübertragung und die sich dann anschließende Deprotonierung. Bezüglich der Weiterreaktion von 1 zu den Disproportionierungsprodukten stützen unsere Ergebnisse [9] den schon von Brown, Murray u. Schmutzler [7] vorgeschlagenen Weg.

Unlängst publizierten Schmutzler et al. [8] jedoch noch einen prinzipiell anderen Disproportionierungsmechanismus, der den nucleophilen Angriff eines Phosphanmoleküls, R<sub>2</sub>PF, am kovalent gebundenen Fluor eines Phosphanophosphonium-Kations vorsieht (S<sub>N</sub>2(F)-Mechanismus) (Gl. (4)).

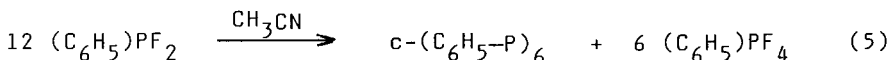


Phosphanophosphorane (1) spielen nach ihrer Ansicht keine Rolle, statt dessen sollen in Gegenwart von Fluorid-Akzeptoren, wie z. B. HF, RPF<sub>4</sub> oder R<sub>2</sub>PF<sub>3</sub>, ionische Phosphanophosphonium-Spezies vorliegen. Abgesehen davon, daß wir einen solchen S<sub>N</sub>2(F)-Mechanismus, der einer Übertragung von F<sup>+</sup> entspricht, schon aus Gründen der Elektronendichteverteilung im Molekül als nicht real ansehen, ergeben unsere spektroskopischen Befunde beim Diphenylfluorophosphan auch keinerlei Hinweise auf die Bildung von Fluorophosphonium-Kationen und Fluorophosphat-Anionen, wie z. B. Ph<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, während die Verbindung 1 eindeutig als Zwischenprodukt der Disproportionierung identifiziert wurde.

ZUR DISPROPORTIONIERUNG VON ORGANYLDIFLUORPHOSPHANEN,  $\text{RPF}_2$ 

Bei Organyldifluorphosphanen,  $\text{RPF}_2$ , sind die Vorstellungen über den Mechanismus der Disproportionierung (siehe Gl. (2)) noch weitgehend unklar. Es ist zwar naheliegend, für die Startphase einen den Diorganylfluorphosphanen (siehe Schema 1) analogen Verlauf anzunehmen, für die sich anschließenden Schritte, die zur Bildung der Cyclophosphane führen, sind jedoch mehrere Varianten in Betracht zu ziehen. Die Bildung der Cyclophosphane kann sowohl durch einen schrittweisen Kettenaufbau mit abschließenden Ringschlußreaktionen wie auch über die Bildung von Diphosphanen,  $\text{RP=PR}$ , oder Phosphinidenen,  $\text{R-P}$ , als reaktiven Zwischenprodukten erklärt werden. Für keine dieser Varianten gibt es bisher direkte experimentelle Hinweise. Bislang konnte noch kein Zwischenprodukt der  $\text{RPF}_2$ -Disproportionierung nachgewiesen werden.

Wir beobachteten, daß die Disproportionierung von Phenyl-difluorphosphan,  $\text{PhPF}_2$ , in Acetonitril schneller verläuft als in Substanz. Bemerkenswerterweise entsteht dabei neben  $\text{PhPF}_4$  nicht das Cyclopentaphosphan, sondern ausschließlich das hexamere Cyclophosphan  $(\text{PhP})_6$ . Das Massenspektrum der abgetrennten Kristalle, die keinen scharfen Schmelzpunkt haben und sich beim Erhitzen oberhalb  $150^\circ\text{C}$  zersetzen, zeigt einen Molekülpeak bei  $\text{MZ} = 648$  (relative Häufigkeit 10 %). Die Intensität des  $(\text{M}+1)$ -Peaks ( $\text{MZ} = 649$ ) beträgt 39 % des Molekülpeaks, was ebenfalls für das Hexamere spricht. Das übrige Spektrum gleicht im Wesentlichen dem des Pentaphenylcyclopentaphosphans [11]. Da letzteres jedoch gut in Tetrahydrofuran löslich ist, und das NMR-Spektrum des in Tetrahydrofuran gelösten Produktes nur das Singulett des Hexameren bei  $-22,7$  ppm (Literatur:  $-23$  ppm [12]) und kein Signal des pentameren  $(\text{PhP})_5$  oder anderer Cyclophosphane zeigt, ist sicher, daß sich bei der Disproportionierung des Phenyl-difluorphosphans in Acetonitril überraschenderweise nicht das pentamere, sondern allein das hexamere Cyclophosphan bildet (Gl. (5)).



## EXPERIMENTELLE ANGABEN

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen erfolgten am Spektrometer WH 90 DS der Firma BRUKER Physik AG an der TU Dresden, die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen am Spektrometer JNM-PFI-100 der Firma JEOL am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR. Die Arbeitsfrequenzen betragen 36,44 MHz bzw. 91,4 MHz. Als externe Standards dienten 85 %ige Phosphorsäure bzw. Trifluoressigsäure. Die  $^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebung ist auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  bezogen. Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs CH 6 der Firma VARIAN MAT Bremen bei 12 eV und 70 eV aufgenommen.

Die Darstellung der Phenylfluorphosphane erfolgte aus den entsprechenden Chlorphosphanen unter Verwendung von  $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  [13] als Fluorierungsagens [9].

Acetonitril wurde durch Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Phosphor-pentoxid sorgfältig getrocknet und über  $\text{CaH}_2$  aufbewahrt.

## REFERENZEN

- 1 V.N. Kulakova, Yu.M. Zinovev u. L.Z. Soborovskii, Zh. Obshch. Khim., 29 (1959) 3957.
- 2 R. Schmutzler, Chem. Ber., 98 (1965) 552.
- 3 H.G. Ang u. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A), (1969) 702.
- 4 R. Schmutzler, Chem. Ber., 96 (1963) 2435.
- 5 F. Seel, R. Budenz u. W. Gombler, Chem. Ber., 103 (1970) 1701.
- 6 F. Seel u. K. Rudolph, Z. Anorg. Allg. Chem., 363 (1968) 233.
- 7 C. Brown, M. Murray u. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (C), (1970) 878.
- 8 R. Schmutzler, O. Stelzer u. J.F. Liebman, J. Fluorine Chem., 25 (1984) 289.
- 9 L. Riesel u. J. Haenel, Publikation in Vorbereitung.
- 10 K.M. Abraham u. J.R. van Wazer, J. Organometall. Chem., 85 (1975) 41.
- 11 U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schröer u. H.-F. Grütz-macher, Chem. Ber., 101 (1968) 1381.
- 12 M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth u. D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem., 432 (1977) 67.
- 13 R. Franz, J. Fluorine Chem., 15 (1980) 423.