

Received: December 15, 1987; accepted: January 9, 1988

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DES
MONODEUTERIERTEN TRIFLUORMETHYLPHOSPHANS $F_3CP(H)D$

J. GROBE, D. LE VAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-
Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster (B.R.D.)

und R. DEMUTH

Institut für Chemie und ihre Didaktik, Pädagogische Hochschule
Kiel, Olshausenstraße 75, D-2300 Kiel (B.R.D.)

SUMMARY

The monodeuterated trifluoromethylphosphane $F_3CP(H)D$ is formed by the reaction of $F_3CP(H)I$ with Me_3SnD in high yield and can be isolated in pure form. It has been characterized using IR, Raman, NMR (1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C) and mass spectroscopic methods. The assignment of the vibrational spectra is confirmed by comparison with the data of F_3CPH_2 and F_3CPD_2 as well as by a normal coordinate analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Das monodeuterierte Trifluormethylphosphan $F_3CP(H)D$ entsteht bei der Umsetzung von $F_3CP(H)I$ mit Me_3SnD in guter Ausbeute und ist in reiner Form isolierbar. Es wird IR-, Raman-, NMR- (1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C) und massenspektrometrisch charakterisiert. Die Zuordnung der Schwingungsspektren wird durch Vergleich mit den Daten von F_3CPH_2 und F_3CPD_2 sowie durch eine Normalkoordinatenanalyse gesichert.

EINLEITUNG

Trifluormethylphosphane sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Darstellung acyclischer Phosphaalkene der Typen $F_3CP=C(F)X$ und $HP=C(F)X$ [$X=F$ [1], NR_2 ($R = \text{alkyl, cycloalkyl}$) [2], OR [3]] sowie chiraler Phosphane [4].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur HF-Eliminierung mit Basen interessierte u. a. das Verhalten von $F_3CP(H)D$, d. h. das Ausmaß des Isotopie-Effektes. Erste Voraussetzung für diese Studie ist die Darstellung ausreichender Mengen des reinen monodeuterierten Trifluormethylphosphans. Wir berichten hier über die Synthese, die umfassende spektroskopische Untersuchung (MS, NMR, IR, Raman) und die auf den IR- und Raman-Daten basierende Normalkoordinatenanalyse.

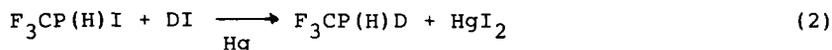
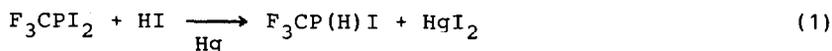
DARSTELLUNG DES PHOSPHANS $F_3CP(H)D$

$F_3CP(H)D$ wurde 1968 von Cowley und Mitarbeitern [5] durch Umsetzung von F_3CPI_2 mit PD_3 in Gegenwart katalytischer Mengen H_2SO_4 erstmalig dargestellt. Es fällt nach dieser Methode im Gemisch mit F_3CPD_2 und F_3CPH_2 an, von denen es nicht abgetrennt werden kann. Deshalb war die spektroskopische Charakterisierung nur eingeschränkt möglich. Untersucht wurde das Mikrowellenspektrum [5]; aus der NMR-Untersuchung des Gemisches wurde als wichtiges Kriterium für die Identität der Verbindung die $^2J(DH)$ -Kopplungskonstante, aber keine weiteren Parameter ermittelt [6].

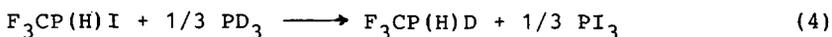
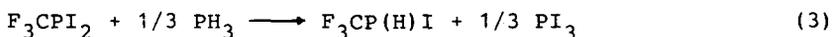
Die von Cowley verwendete Methode ist zur Reindarstellung des $F_3CP(H)D$ nicht geeignet, da sie zu kaum trennbaren Phosphangemischen führt. Mit ähnlichen Schwierigkeiten ist bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Präparation von $(CF_3)_2EH$ - oder CF_3EH_2 -Verbindungen ($E=P, As$) zu rechnen:

a) Umsetzung von $(CF_3)_2EI$ bzw. CF_3EI_2 mit Hg/HI bzw. Hg/DI [7] liefert $(CF_3)_2EH$ und CF_3EH_2 bzw. $(CF_3)_2ED$ und CF_3ED_2 in guten Ausbeuten.

Für die Synthese von $F_3CP(H)D$ wäre die Reaktion in zwei getrennten Schritten nach Gl. (1) und (2) durchzuführen.

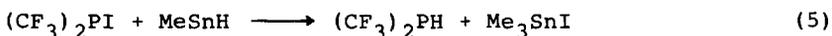


b) Als zweistufiges Verfahren ließe sich im Prinzip auch die Reduktion mit PH_3/PD_3 [8] gestalten [Gl. (3) u. (4)].



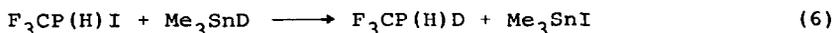
In der Praxis resultieren bei diesen Prozessen Gemische aus F_3CPH_2 , $F_3CP(H)D$ und F_3CPD_2 , weil in beiden Fällen Nebenreaktionen und damit Störungen der Stöchiometrie zu verzeichnen sind.

Die von uns entwickelte Methode der Hydrierung mit Me_3SnH als mildem Reduktionsmittel [9] bietet den Vorteil quantitativer Umsetzung und leichter Trennbarkeit der Reaktionsprodukte, wie folgende Bilanz zeigt [Gl. (5)]:

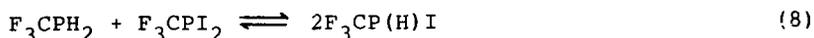
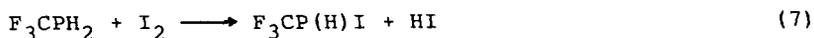


Kp.: 1°C 170°C

Es lag deshalb nahe, die in Gl. (6) angegebene Reaktion zur Reindarstellung von $F_3CP(H)D$ zu nutzen:



Dieser Prozeß setzt die Zugänglichkeit des Trifluormethyliodphosphans $F_3CP(H)I$ voraus, dessen Darstellung von Dobbie und Mitarbeitern [10] beschrieben wurde. Es läßt sich durch Iodierung von F_3CPH_2 oder durch Symproportionierung aus F_3CPH_2 und F_3CPI_2 gewinnen [Gl. (7), (8)].



$\text{F}_3\text{CP(H)I}$ ist aus dem Gleichgewichtssystem (8) durch fraktionier- te Kondensation in reiner Form zugänglich, da die Gleichgewichts- einstellung - vor allem in inerten Lösungsmitteln - bei Raum- temperatur sehr langsam erfolgt. Im Gegensatz dazu zeigt $\text{F}_3\text{CP(H)D}$ keine Tendenz zur Umwandlung in F_3CPH_2 und F_3CPD_2 .

Als alternativer Syntheseweg kommt die Umsetzung von F_3CPI_2 mit Me_3SnH (Molverh. 1,2 : 1) in Betracht, die zu einem Gemisch aus F_3CPH_2 , $\text{F}_3\text{CP(H)I}$, F_3CPI_2 und Me_3SnI führt, aus dem die gewünschte Verbindung in etwa 23%iger Ausbeute abgetrennt wer- den kann.

Spektroskopische Untersuchung von $\text{F}_3\text{CP(H)D}$

Zur Charakterisierung der Verbindung $\text{F}_3\text{CP(H)D}$ wird eine Vielzahl spektroskopischer Methoden eingesetzt, da dieses ein- fache Molekül wegen der Präsenz zweier Wasserstoffisotope grundlegende Informationen [z. B. $\nu(\text{PH})$, $\nu(\text{PD})$, Kopplung der Schwingungen] und durch Messung mehrerer magnetischer Kerne Musterbeispiele hochaufgelöster NMR-Spektren erwarten läßt.

Das Massenspektrum

Das Massenspektrum bestätigt die Reinheit der Verbindung, enthält den Molekülpeak M^+ (103, 47.2%) mit überraschend hoher Intensität und weist in der Fragmentierung Analogien zum Abbau des F_3CPH_2 auf [11]. Auffallend ist der Unterschied in den rela- tiven Intensitäten der Fragmente [M^+-H ; 102, < 1%] und [M^+-D ; 101, 17.8%].

NMR-Spektren

Es wurden die Spektren der magnetischen Kerne ^1H , ^{19}F , ^{31}P und ^{13}C registriert und ausgewertet. Die Spektren lassen

sich generell nach erster Ordnung interpretieren. Die ermittelten Parameter sind zusammen mit den MS-Daten in Tab. 1 wiedergegeben. Eine Übersicht über die Signalmuster gibt Abb. 1.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren (IR, Raman) des $F_3CP(H)D$ sind im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen an CF_3E -Verbindungen von besonderem Interesse [12, 13]. Für die Interpretation wurde deshalb das bei diesen Analysen verwendete Kraftfeld ohne wesentliche Änderungen übernommen. Die vorgenommene Zuordnung der Schwingungen findet ihre Bestätigung darin, daß die beobachteten Frequenzen mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ durch Berechnung reproduziert werden. Tab. 2 gibt die Zuordnung der IR- und Raman-Banden des $F_3CP(H)D$ wieder und enthält zum Vergleich die Frequenzen und die Zuordnung der Absorptionen der verwandten Phosphane F_3CPH_2 und F_3CPD_2 .

Eine ausführliche Diskussion der Spektren erübrigt sich angesichts der weitgehenden Analogien zu den früher beschriebenen Spektren von F_3CPX_2 -Verbindungen [12, 14, 15]. Die Bandenkonturen in den IR-Spektren von $F_3CP(H)D$, F_3CPH_2 und F_3CPD_2 zeigen, daß die lokale C_{3v} -Symmetrie der CF_3 -Gruppe auch im $F_3CP(H)D$ erhalten bleibt. Die Frequenzen der CF_3 -Schwingungen stimmen mit denen der beiden verwandten Verbindungen völlig überein; Gleiches gilt für die PC-Valenzschwingung. Die Deformationsschwingung $\delta(PHD)$ liegt mit 942 cm^{-1} etwas über dem Mittelwert der Frequenzen $\delta(PH_2) = 1072 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(PD_2) = 782 \text{ cm}^{-1}$. Damit bestätigt sich die früher [12] geäußerte Vermutung, daß die im Spektrum des F_3CPD_2 bei ca. 946 cm^{-1} beobachtete Bande auf eine Verunreinigung durch $F_3CP(H)D$ zurückzuführen ist.

Die Präzision, mit der die Normalkoordinatenanalyse die beobachteten Frequenzen zu reproduzieren erlaubt, bestätigt erneut die Qualität des verwendeten "Local Symmetry Force Field"-Modells. Da die Rechnung nur minimale Abweichungen von den

TABELLE 1

MS- und NMR-Daten ^{a)} des Phosphans F₃CP(H)D.

MS: (70 eV, Gaseinlaß)

m/z: 103 (M⁺; 47.2%), 102 (M⁺-H, 1%), 101 (M⁺-D, 17.8%), 84 (M⁺-F, 16%), 69 (CF₃⁺, 100%), 50 (CF₂⁺, 5.4%), 31 (CF⁺, P⁺, 14.3%).

¹H-NMR: (90.02 MHz, TMS extern)

$\delta_{\text{H}} = 3.75$ (dqt), $^1\text{J}(\text{PH}) = 198.5$, $^2\text{J}(\text{DH}) = 2.0$, $^3\text{J}(\text{FH}) = 12.0$

¹⁹F-NMR: (84.66 MHz, CCl₃F intern)

$\delta_{\text{F}} = -42.45$ (ddt), $^2\text{J}(\text{PF}) = 48.5$, $^3\text{J}(\text{FH}) = 12.0$, $^3\text{J}(\text{FD}) = 1.85$

³¹P-NMR: (36.44 MHz, 85% H₃PO₄ extern, ¹H-BB-Entkopplung)

$\delta_{\text{P}} = -127.95$ (qt), $^1\text{J}(\text{PD}) = 30.5$, $^2\text{J}(\text{PF}) = 48.5$

¹³C-NMR: (50.32 MHz, TMS extern, ¹H-BB-Entkopplung)

$\delta_{\text{C}} = 131.9$ (dq), $^1\text{J}(\text{FC}) = 314.2$, $^1\text{J}(\text{PC}) = 16.2$

^a Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, Meßtemperatur: 28°C, [δ]=ppm, [J] = Hz.

Anmerkung: Die für ¹J(PD) und ³J(FD) erhaltenen Werte sind erwartungsgemäß um den Faktor 6.5 (gyromagnetisches Verhältnis $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6.55$) kleiner als die entsprechenden Kopplungen ¹J(PH) und ³J(FH). Die ²J(DH) - Kopplungskonstante stimmt mit der Angabe in Lit. [6] überein.

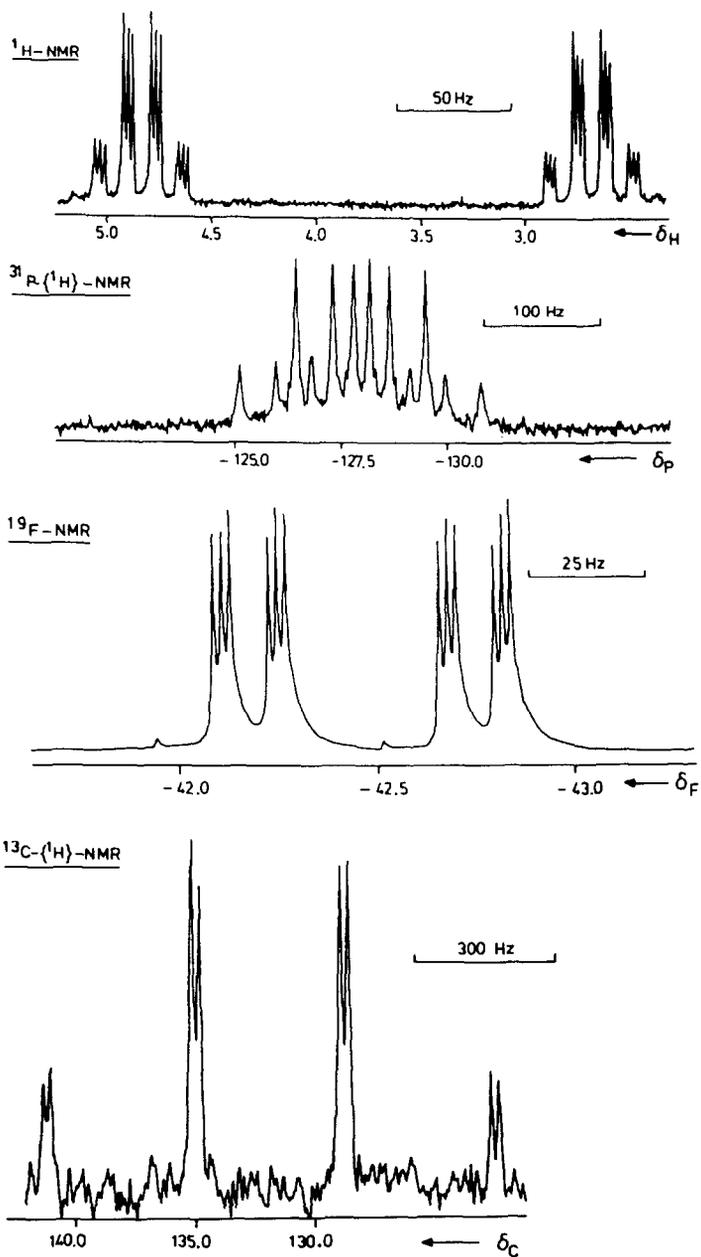


Abb. 1: 1H -, $^{31}P\{^1H\}$ -, ^{19}F - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren des $F_3CP(H)D$.

TABELLE 2

IR- und Raman-Daten von $F_3CP(H)D$; Zuordnung und Vergleich mit F_3CPH_2 ^{a)} und F_3CPD_2 ^{a)}.

$F_3CP(H)D$		Zuord- nung	F_3CPH_2	F_3CPD_2
IR	Raman			
	250 w, dp	$\rho(CF_3)$	284 w; w	276 w; w
	280 w, p			
413 s, PQR	416 vs, p	$\nu(PC)$	419 s; vs	410 s; vs
512 m	515 w	$\delta_{as}(CF_3)$	525 m; w	509 m; w
635 s	634 w, dp	$\delta(CPD)$		638 s; w
822 s	828 w, dp	$\delta(CPH)$	832 s; w	
742 m, PQR	741 vs, p	$\delta_s(CF_3)$	743 m; s	742 s; s
				782 s; w
942 s, PQR	~944 w, dp	$\delta(HPD)$		
			1072 s; w	
1148 vvs		$\nu_s(CF_3)$	1153 vvs; w	1146 vvs
1182 vs	1180 vw	$\nu_{as}(CF_3)$	1187 vvs; vw	1182 vvs; vw
1698 s	1700 s, p	$\nu(PD)$		1700 vs; s
2328 s	2337 s, p	$\nu(PH)$	2342 vs; s	

^{a)} Erste Intensitätsangabe IR-, zweite Angabe Raman-Intensität.

früher publizierten Daten [12, 14] ergibt, wird hier auf die Gegenüberstellung der gemessenen (Tab. 2) und berechneten Frequenzen verzichtet.

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie der Flüchtigkeit der verwendeten Verbindungen werden alle Operationen mit Hilfe einer Standard-Vakuumpappatur durchgeführt. Bei den spektrometrischen Untersuchungen kamen folgende Geräte zum Einsatz:

MS: CH₅-Spektrometer (MAT-Finnigan)

NMR: ¹H; ¹⁹F und ³¹P (¹H): WH 90 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik; ¹³C: AM 200 der gleichen Firma.

IR: Die Spektren wurden an der gasförmigen Probe in 10 cm-Küvetten mit KBr- bzw. Polyethylenfenstern mit dem Gitterspektrometer 325 der Firma Perkin-Elmer im Bereich von 4000 - 200 cm⁻¹ bei Drücken zwischen 1 und 150 mbar registriert.

Raman-Spektren wurden an flüssigen Proben in Kapillaren von 1 mm innerem Durchmesser mit Hilfe eines Coderg T 800 Laser-Gerätes (Ar⁺-Laser-Anregung) registriert. Die Wellenzahlgenauigkeit liegt bei ± 1 cm⁻¹. Die Polarisationszustände wurden qualitativ ermittelt.

Ausgangsverbindungen

CF₃PI₂ [16], CF₃P(H)I [10] und Me₃SnH [17] werden nach Literaturverfahren gewonnen. Me₃SnD wird in Anlehnung an die Synthese von Me₃SnH aus Me₃SnBr und LiALD₄ dargestellt.

Darstellung von F₃CP(H)I aus F₃CPI₂ mit Me₃SnH

2.4 mmol CF₃PI₂, 1 ml Toluol und 2.0 mmol Me₃SnH werden im Hochvakuum nacheinander in eine Glasampulle mit seitlich ange-

setztem NMR-Röhrchen einkondensiert. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird die Ampulle abgeschmolzen, anschließend auf 20°C erwärmt und zur Durchmischung der Komponenten geschüttelt. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs dienen NMR-Messungen (^1H , ^{19}F). Die Produkte werden durch fraktionierte Kondensation getrennt (Bäder bei -45, -78 und -196°C). Die gewünschte Verbindung $\text{F}_3\text{CP(H)I}$ sammelt sich bei der Fraktionierung zusammen mit Toluol in der -78°C-Kühlfalle. Ausbeute: 23% d. Th.

Darstellung von $\text{F}_3\text{CP(H)D}$ aus $\text{F}_3\text{CP(H)I}$ mit Me_3SnD

In die frisch hergestellte $\text{CF}_3\text{P(H)I}$ -Lösung wird in ca. 10%igem Unterschub Me_3SnD bei -196°C einkondensiert; anschließend wird die Mischung auf 20°C erwärmt. Bei dieser Temperatur läuft die Deutierung rasch und quantitativ ab. Toluol, Me_3SnI und überschüssiges $\text{CF}_3\text{P(H)I}$ werden durch fraktionierte Kondensation (-78°C/-196°C) abgetrennt.

DANK

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen, der Firma Degussa für wertvolle Chemikalien.

LITERATUR

- 1 H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto und J. F. Nixon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 653; H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi, J. Organometall. Chem. 296 (1985) 351.
- 2 J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs und M. Dartmann, Chem. Ber., im Druck.
- 3 J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, Z. Naturforsch. 41B (1986) 149.

- 4 H. Goldwhite, R. N. Haszeldine und D. G. Rowsell, J. Chem. Soc., (1965) 6875; A. B. Burg, Inorg. Chem. 20 (1981) 2739; *ibid.* (1981) 3734.
- 5 I. Y. M. Wang, C. O. Britt, A. H. Cowley und J. E. Boggs, J. Chem. Phys. 48 (1968) 812.
- 6 S. L. Manatt, E. A. Cohen und A. H. Cowley, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5919.
- 7 R. G. Cavell und R. C. Dobbie, J. Chem. Soc. (A) (1967) 1308; R. Demuth und J. Grobe, J. Fluorine Chem. 2 (1972/73) 263.
- 8 A. B. Burg und J. F. Nixon, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 356.
- 9 S. Ansari, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1974.
- 10 R. C. Dobbie, P. D. Gosling und B. P. Straughan, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 2368.
- 11 R. G. Cavell und R. C. Dobbie, Inorg. Chem. 7 (1968) 101.
- 12 H. Bürger, J. Cichon, R. Demuth und J. Grobe, Spectrochim. Acta 29A (1973) 943.
- 13 H. Bürger, J. Cichon, J. Grobe und R. Demuth, Spectrochim. Acta 29A (1973) 47.
- 14 H. Bürger, R. Eujen und R. Demuth, Spectrochim. Acta 31A (1975) 1955.
- 15 J. D. Brown, R. C. Dobbie und B. P. Straughan, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1691.
- 16 F. W. Bennett, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1953) 1565.
- 17 A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2692.