

Kernresonanzspektrographische Untersuchungen im System Phenylphosphoroxydifluorid—Bor(III)chlorid

Von

V. Gutmann, J. Imhof und F. Mairinger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1968)

Phenylphosphoroxydifluorid reagiert mit Bor(III)chlorid bei Raumtemperatur zu Phenylphosphoroxydichlorid und Bor(III)-fluorid, wobei Phenylphosphoroxyfluoridchlorid als stabiles Zwischenprodukt entsteht, das dann mit BCl_3 weiterreagiert.

Phenylphosphonic difluoride reacts with boron chloride at room temperature to give phenylphosphonic dichloride and boron fluoride with phenylphosphonic fluoride chloride as a stable intermediate.

Vor kurzem wurden Koordinationsverbindungen von Phenylphosphoroxyhalogeniden mit einigen Akzeptoren hergestellt¹. Für die Nichtkristallisierbarkeit der Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2 \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2 \cdot \text{BF}_3$ wurde Halogenaustausch in Erwägung gezogen, bei dem gemischte Halogenide entstehen sollten²; diese sollten sich durch kernmagnetische Resonanzuntersuchungen, z. B. im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2\text{—BF}_3$, nachweisen lassen.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit einem Gerät der Associated Electrical Industries (GB), Typ RS 2, aufgenommen und nach der üblichen Seitenbandtechnik vermessen. Die Seitenbandfrequenz wurde mit einem Frequenzzähler kontrolliert. Die Fluorspektren wurden bei einer Resonanzfrequenz von 60 MHz mit 5 Vol. % CCl_3F (Hoechst) als internem Standard unter-

¹ V. Gutmann und E. Wychera, Mh. Chem. 96, 828 (1965).

² R. H. Herber, J. Amer. Chem. Soc. 82, 792 (1960).

sucht, während die Phosphorspektren bei einer Resonanzfrequenz von 25 MHz und 85proz. H_3PO_4 ext. (Merck) aufgenommen wurden. Alle Proben wurden ohne Lösungsmittel untersucht.

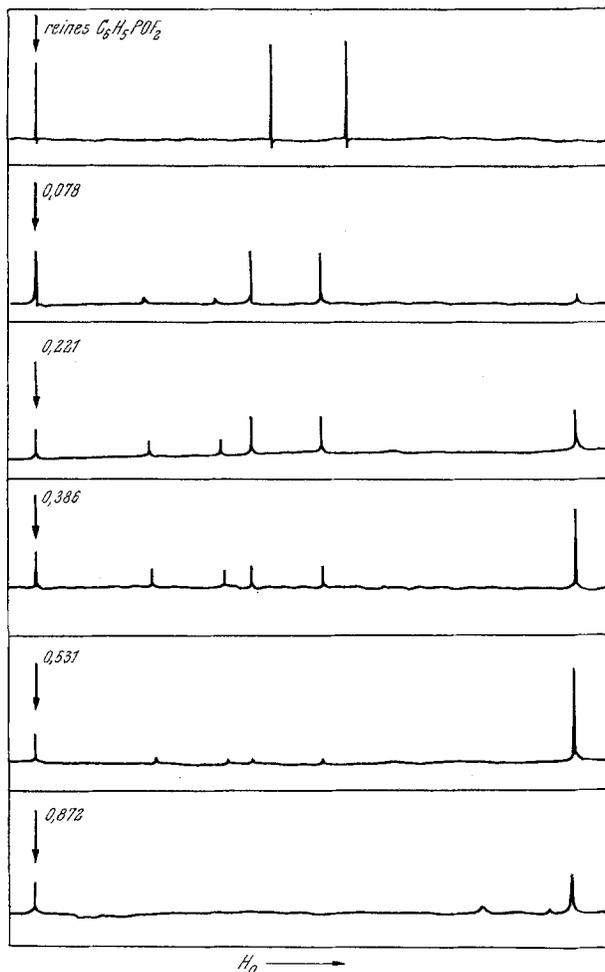
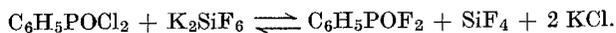


Abb. 1a. ^{19}F —KMR-Spektren; (\downarrow) Standard ^{19}F : CCl_3F , 5 Vol. % intern

BCl_3 (BDH, Poole, U. K.) wurde ohne weitere Reinigung verwendet; $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ wurde durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ (Stauffer Chemicals, N. Y.) mit K_2SiF_6 erhalten³.



Das Rohprodukt wurde im Vak. abdestilliert und unter Feuchtigkeitsausschluß bei einem Rücklaufverhältnis von 20:1 unter trockenem N_2

³ V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 196 (1961).

über eine 60 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert ($\kappa_{20}^0 < 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Sdp._{2,5}: 47,8° C).

Die Herstellung der Proben erfolgte in einem speziellen Einleitgefäß, aus dem unter trockenem N₂ die Proben gezogen wurden. Auf diese Weise

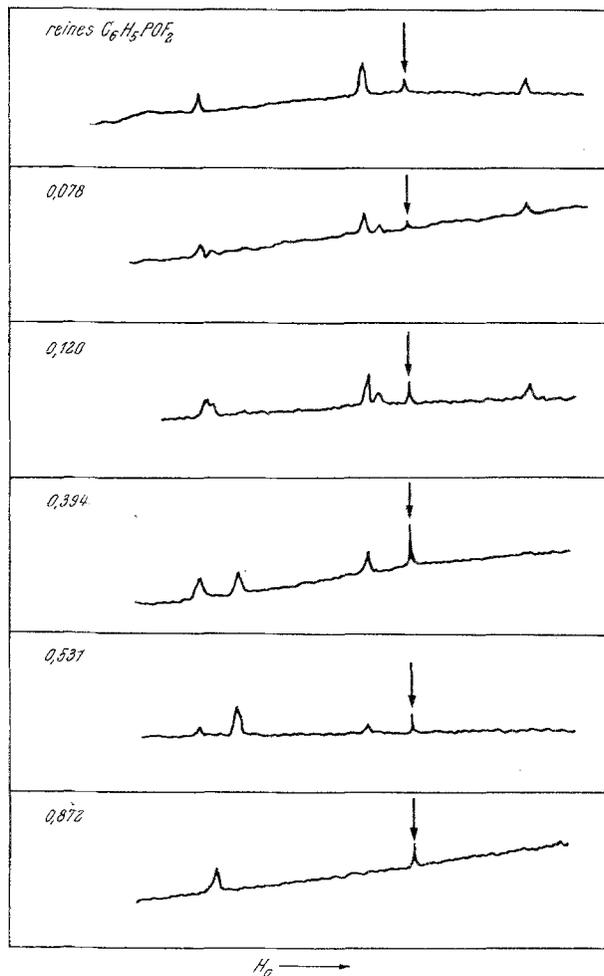


Abb. 1 b. ³¹P—KMR-Spektren; (↓) Standard ³¹P: 85proz. H₃PO₄ extern. Die Zahlen geben die Mol BCl₃/Mol C₆H₅POF₂ an

konnten genau abgewogene Mengen von BCl₃ mit dem vorgelegten C₆H₅POF₂ vereinigt werden, da die vorher eingeleitete BCl₃-Menge durch Differenzwägung bestimmt worden war. Die Molverhältnisse BCl₃ zu C₆H₅POF₂ wurden bis 1 : 1 variiert.

Im ³¹P-Spektrum des C₆H₅POF₂ tritt ein Triplett auf, hervorgerufen durch die Kopplung des Phosphors mit den beiden Fluoratomen, während

im ^{19}F -Spektrum durch die P—F-Kopplung das Signal in ein Dublett aufgespalten wird. Mit zunehmendem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ verlieren sowohl das Triplett des $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ im ^{31}P -Spektrum, als auch das Dublett im ^{19}F -Spektrum an Intensität, bis sie schließlich nicht mehr erkennbar sind (Abb. 1a, 1b).

Parallel mit der Intensitätsabnahme der $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ -Signale entstehen neue Linien bei niedrigerem Feld sowohl im ^{31}P - als auch im ^{19}F -Spektrum. Vorerst ist in beiden Spektren ein neues Dublett zu erkennen, welches durch die Gegenwart von $\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$ bedingt ist. Die quantitative Auswertung der ^{19}F -Spektren und Umrechnung der Fluorbilanz auf eine Chlorbilanz schließt die Gegenwart von $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}^+$ aus. Für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$ spricht außerdem auch die dem Literaturwert entsprechende Kopplungskonstante $J_{\text{P-F}}$ (1133 Hz)⁴.

Das Dublett des $\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$ verliert sowohl im ^{31}P - als auch im ^{19}F -Spektrum bei weiterer Zugabe von BCl_3 an Intensität und verschwindet schließlich. Im ^{31}P -Spektrum entsteht dabei eine weitere, durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ verursachte Linie, während das Signal im ^{19}F -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von etwa 140 ppm auf gebundenes BF_3 zurückgeführt werden muß, wie Untersuchungen in den Systemen $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2\text{—BCl}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2\text{—BF}_3$ ergaben. Bei höherer BCl_3 -Konzentration treten in den Fluorspektren noch Signale bei 118 ppm (wahrscheinlich freies BF_3) und 135 ppm auf.

Tabelle 1. ^{31}P -KMR-Spektren im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2\text{—BCl}_3$

Molverhältnis $\text{BCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$	$J_{\text{P-F}}$ Hz	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	$J_{\text{P-F}}$ Hz
	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	$\delta^{31}\text{P}$ ppm		$\delta^{31}\text{P}$ ppm	
0,0781	—	—30,4	1140	—11,5	1105
0,120*	—	—31,0	1130	—11,4	1110
0,221	—44,0	—33,0	1150	—12,1	1120
0,270*	—44,8	—33,4	1140	—12,1	1110
0,386	—46,0	—33,9	1130	—	—
0,394*	—46,6	—34,4	1145	—	—
0,531	—48,0	—35,4	1150	—	—
0,548*	—47,8	—35,7	1125	—	—
0,688	—49,5	—	—	—	—
0,702*	—49,7	—	—	—	—
0,868*	—53,0	—	—	—	—
0,872	—53,2	—	—	—	—
0,986	—56,4	—	—	—	—
1,13	—56,8	—	—	—	—

⁴ E. A. Piers, private Mitteilung, zitiert in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press Oxford-London 1966, Vol. 2, 1075.

Damit ist zunächst qualitativ nachgewiesen, daß $C_6H_5POF_2$ mit BCl_3 über C_6H_5POFCl zu $C_6H_5POCl_2$ reagiert. Das ^{31}P -Signal des gebildeten $C_6H_5POCl_2$ (Tab. 1) wird um so mehr zu niedrigerem Feld verschoben, je mehr BX_3 im Reaktionsgemisch vorliegt. Die Abschirmung des Phosphors nimmt mit höheren BX_3 -Konzentrationen ab. Weniger stark wird von der

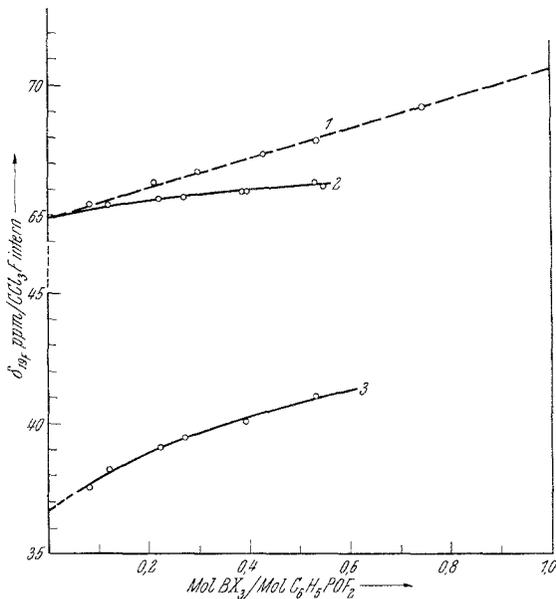


Abb. 2. (1) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{19}F vom $C_6H_5POF_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BF_3$ von der eingeleiteten BF_3 -Menge; (2) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{19}F vom $C_6H_5POF_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ von der eingeleiteten BCl_3 -Menge; (3) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{19}F vom C_6H_5POFCl in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ von der eingeleiteten BCl_3 -Menge

BX_3 -Menge die Abschirmung des Phosphors in C_6H_5POFCl und noch weniger im $C_6H_5POF_2$ beeinflusst.

Die Signale des ungebundenen Phenylphosphoroxihalogenids verschmelzen mit denen des Komplexes. Die BX_3 -Moleküle unterliegen demnach einem schnellen Austausch von Donor zu Donormolekül. Die mittlere Lebensdauer eines Komplexes liegt unterhalb einer Millisekunde.

Die größere Genauigkeit der Fluorspektren ist auf die höhere relative Empfindlichkeit und die damit verbundene bessere Auswertbarkeit des Fluors zurückzuführen.

Aus Abb. 2 und 3 geht hervor, daß die Abschirmung der Fluoratome im C_6H_5POFCl und $C_6H_5POF_2$ mit der BX_3 -Menge zunimmt, während

die Abschirmung des Phosphors abnimmt. Außerdem werden die Koppelkonstanten sowohl des C_6H_5POFCl als auch des $C_6H_5POF_2$ um so größer, je mehr BCl_3 zur Verfügung gestellt wurde.

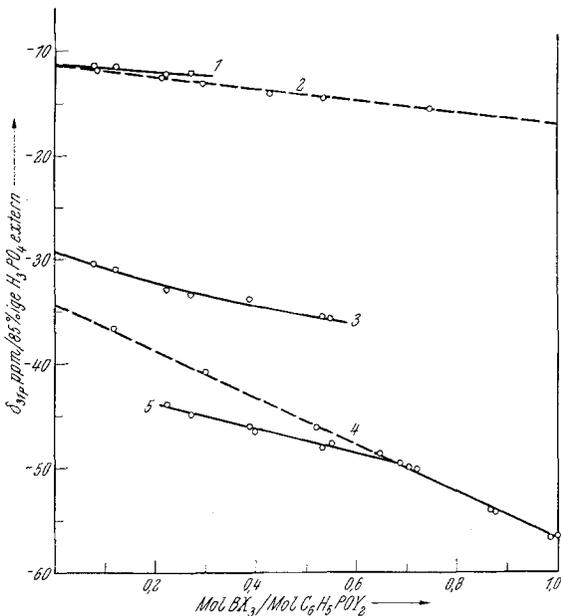


Abb. 3. (1) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P vom $C_6H_5POF_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ von der eingeleiteten BCl_3 -Menge; (2) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P vom $C_6H_5POF_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BF_3$ von der eingeleiteten BF_3 -Menge; (3) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P vom C_6H_5POFCl in dem System $C_6H_5POFCl-BCl_3$ von der eingeleiteten BCl_3 -Menge; (4) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P vom $C_6H_5POCl_2$ in dem System $C_6H_5POCl_2-BF_3$ von der eingeleiteten BF_3 -Menge; (5) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P vom $C_6H_5POCl_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ von der eingeleiteten BCl_3 -Menge

Zur Ermittlung der Mengen der im Gleichgewicht stehenden Verbindungen wurden die ^{19}F -Spektren sowie die ^{31}P -Spektren elektronisch integriert, wobei das derzeit zur Verfügung stehende Gerät nur für die Fluorspektren befriedigende Ergebnisse brachte. Das gesamte eingesetzte BCl_3 wird zu BF_3 umgesetzt, solange noch Fluor von einer Phosphorverbindung gebunden wird. Wird die eingesetzte BCl_3 -Menge auf BF_3 umgerechnet, so enthält dieses einen gewissen prozentuellen Anteil am gesamten vorhandenen Fluor. Die berechnete BF_3 -Gerade, die im Ursprung beginnt, stimmt mit den gemessenen Werten überein (Abb. 4).

Tabelle 2. ^{19}F -KMR-Spektren im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2\text{—BCl}_3$

Molverhältnis $\text{BCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$		A	B	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	$J_{\text{P-F}}$ Hz	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	$J_{\text{P-F}}$ Hz	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	$\delta^{19}\text{F}$ ppm
0,0781	37,58	1133,3	65,33	1103,1			142,14
0,120*	38,21	1134,2	65,40	1103,9			142,15
0,221	39,06	1134,9	65,67	1105,5			142,04
0,270*	39,44	1138,0	65,68	1106,3			141,94
0,386	40,06	1139,3	65,91	1109,1			141,86
0,394*	40,15	1139,6	65,88	1108,7			141,85
0,531	40,97	1140,9	66,23	1104,4			141,76
0,548*	40,98	1141,7	66,09	1109,3			141,68
0,688					(118,1)		141,47
0,702*	41,7	1152			117,8		141,49
0,868*					117,6	135,0	141,28
0,872					117,63	135,20	141,35
0,986					nm	nm	nm
1,13						135,50	

* nach 1 Monat, andere Meßwerte nach 2 Monaten; nm = nicht meßbar.

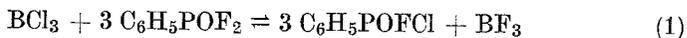
Tabelle 3. Die prozentuelle Verteilung der ^{19}F im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2\text{—BCl}_3$

Molverhältnis $\text{BCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	A	B	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
	bei 40 ppm CCl_3F	bei 66 ppm CCl_3F	bei 118 ppm CCl_3F	bei 135 ppm CCl_3F	bei 141 ppm CCl_3F
0,0781	12	78	—	—	10
0,221	23	45	—	—	32
0,386	21	21	—	—	58
0,531	12	8	—	—	80
0,688	—	—	13	—	87
0,872	—	—	27	5	68
0,986	—	—	28	10	62

Die Bildung salzartiger Verbindungen, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{POX} + \text{BF}_4^-$, ist daher auszuschließen.

Abb. 4 zeigt ferner, wie sich das Fluor auf die Reaktionspartner mit zunehmender BCl_3 -Menge verteilt.

An die Gerade der Reaktion



schmiegt sich im oberen Teil die gemessene $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ -Kurve. Diese endet aber erst bei einem Molverhältnis von 0,66, da das gebildete

C_6H_5POFCl als zusätzlicher Fluorondonor auftritt. Der Fluoraustausch erfolgt um so langsamer, je mehr C_6H_5POFCl bzw. $C_6H_5POCl_2$ schon gebildet wurde, wie die Messungen nach einem bzw. zwei Monaten zeigten. Ober-

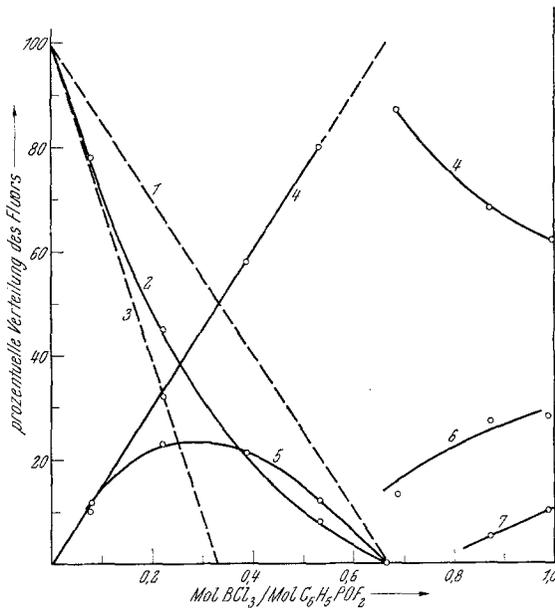
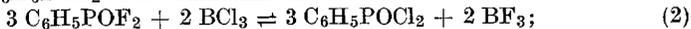
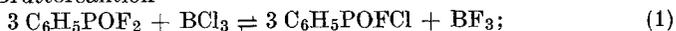


Abb. 4. (1) $C_6H_5POF_2$ unter Annahme der Bruttoreaktion

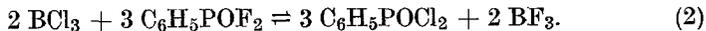


(2) $C_6H_5POF_2$ in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ bei 20° ; (3) $C_6H_5POF_2$ unter Annahme der Bruttoreaktion

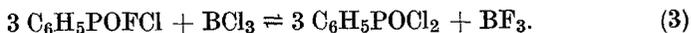


(4) $BF_3 \cdot D$ bei etwa 140 ppm in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$; (5) C_6H_5POFCl in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$; (6) A bei etwa 118 ppm in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ bei 20° ; (7) B bei etwa 135 ppm in dem System $C_6H_5POF_2-BCl_3$ bei 20°

halb eines Molverhältnisses von 0,66 liegt kein an Phosphor gebundenes Fluor mehr vor, entsprechend



C_6H_5POFCl stellt ein stabiles Zwischenprodukt dar, das mit BCl_3 zu $C_6H_5POCl_2$ weiter reagiert.



Bei Raumtemperatur liegt dieses Gleichgewicht weit auf der rechten Seite, bei höherer Temperatur (110°) konnte aber neben $C_6H_5POCl_2$ und BF_3 auch C_6H_5POFCl nachgewiesen werden.

Die Fluorverteilung läßt sich auf Phosphor umrechnen und man erhält dann das in Abb. 5 wiedergegebene Diagramm der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phosphorverbindungen, ähnlich wie in den Systemen $\text{POCl}_3\text{—POBr}_3$ ⁵ bzw. $\text{POCl}_3\text{—POF}_3$ ⁶ und $\text{CH}_3\text{POCl}_2\text{—CH}_3\text{POF}_2$ ⁷.

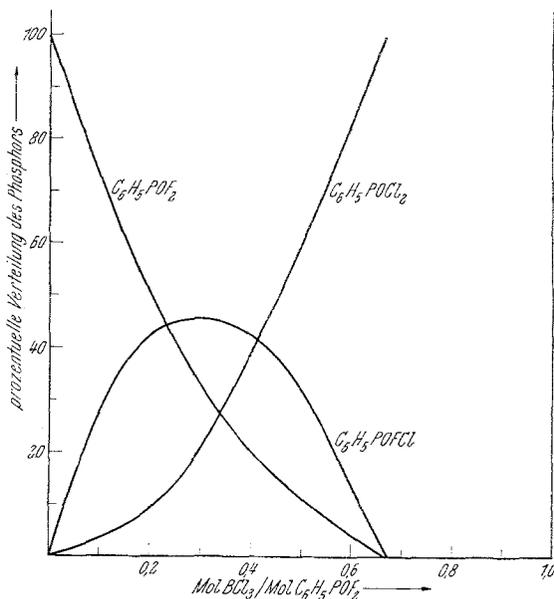


Abb. 5.

In den zuletzt genannten Systemen tauschen die Phosphorverbindungen ihre Liganden direkt aus, nicht aber im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2\text{—C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ bei Raumtemperatur, wo sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$ erst bei 110° nach 2 Tagen in kernresonanzspektroskopisch nachweisbaren Mengen bildet. Das im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2\text{—BCl}_3$ gebildete $\text{C}_6\text{H}_5\text{POFCl}$ entsteht bei Raumtemperatur, jedoch kaum durch direkte Reaktion des $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ mit bereits gebildetem $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$.

⁵ L. C. D. Groenweghe und J. H. Payne, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6357 (1959).

⁶ H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. Chem. Physics **21**, 279 (1953).

⁷ J. R. Durig, B. R. Mitchell, J. S. Di Yorio und F. Block, J. Chem. Physics **70**, 3190 (1966).