

$\text{CF}_3\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ ALS SCHLÜSSELSUBSTANZ FÜR CF_3 -SUBSTITUIERTE PHOSPHANE -
DIREKTSYNTHESE UND VERWENDUNG

Wolfgang Volbach und Ingo Ruppert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1,
D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: For the first time $\text{CF}_3\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ is easily available by the three component reaction of $\text{P}(\text{NEt}_2)_3/\text{PCl}_3/\text{CF}_3\text{Br}$. The advantages of the title compound as educt for phosphanes containing one CF_3 -group are pointed out.

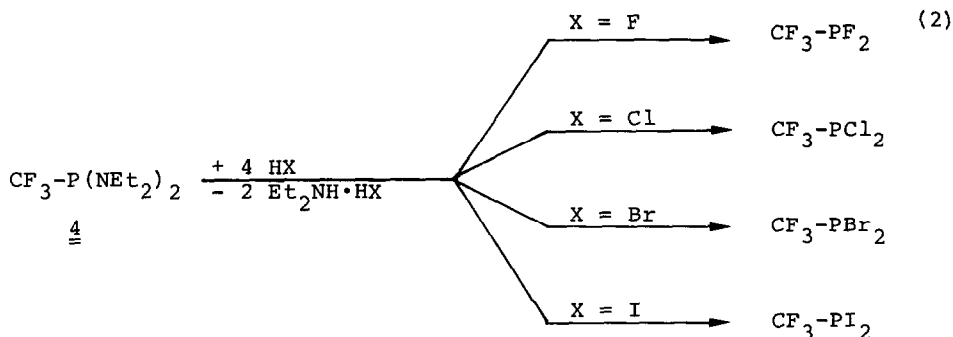
Derzeit werden funktionelle Trifluormethylphosphane vom Typ $\text{CF}_3\text{-PY}_2$ ($\text{Y}=\text{F}^1, \text{Cl}^1, \text{Br}^2$ bzw. NR_2^3) fast ausschließlich durch Derivatisierung des Diiodides ($\text{Y}=\text{I}$) gewonnen. CF_3PI_2 selbst ist jedoch nur durch eine aufwendige und zudem kostspielige Druckreaktion (aus $\text{CF}_3\text{I}/\text{P}_{\text{rot}}^4$) bzw. $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OAg}/\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}^5$) in wechselnden, stets geringen Ausbeuten zugänglich.

Auch die Einwirkung des teuren CF_3I auf $\text{P}(\text{NMe}_2)_3^6$ ist wenig empfehlenswert, da das gewünschte Phosphan $\text{CF}_3\text{-P}(\text{NMe}_2)_2$ nach eigenen Untersuchungen nur in untergeordneter Menge entsteht.

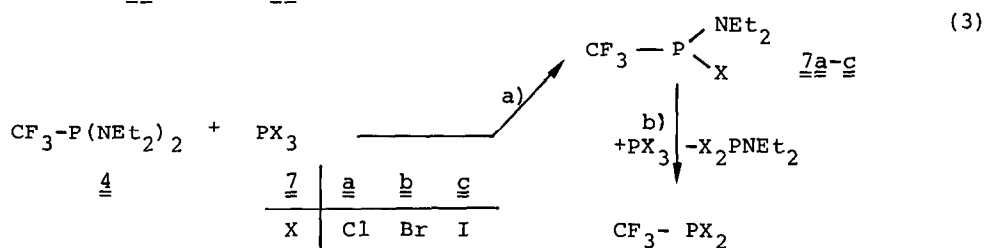
Direktsynthese

Wir fanden nun in der simultanen Einwirkung von Tris(diethylamino)phosphan 1 und Chlor-bis(diethylamino)phosphan 2 auf CF_3Br eine effiziente Alternativsynthese für CF_3 -substituierte Phosphane.

Hierzu wird in einem exemplarischen Ansatz zunächst durch Zugabe von 11.4 g (83 mmol) Phosphortrichlorid zu 102.8 g (416 mmol) 1 unter Eiskühlung in ca. 150 ml Diethylcarbonat eine äquimolare Mischung der Reaktionskomponenten 1 und 2 erzeugt. Diese Lösung wird dann in einen zuvor evakuierten und danach mit 1 bar CF_3Br (ca. 270 mmol, geringer Überschuß) aufgefüllten 6L-Glaskolben gegeben. Nach 12-stündiger Magnetührung im geschlossenen System, Abtrennung des Salzanteils (5 und wenig 6) mit Petrolether und Destillation des



Einfacher Halogen/Amino-Austausch mit einer äquimolaren Menge an Phosphor-trihalogenid (Gl.a) ergibt die gegenüber Symmetrisierung überraschend thermo-stabilen gemischten Derivate 7a-c (NMR-Daten s. Tab.), die sich aus der Reaktionsmischung nahezu quantitativ abdestillieren lassen (Kp. in °C/mbar: 7a: 60/24; 7b: 63/9; 7c: 70/4).



Die unterschiedliche Reaktivität der Halogen- bzw. Amino-Funktionen in 7a-c erlaubt z.T., Organylreste über Grignard-Verbindungen stufenweise einzuführen. Erneute Halogenierung nach Gl.b oder einfaches Erhitzen von 4 mit überschüssigem Phosphortrihalogenid in Substanz führt unter Freisetzung der korrespondierenden Aminodihalogenphosphane ebenfalls zu den bereits erwähnten CF₃-substituierten Dihalogenphosphanen.

Hierbei ist die Neuverteilung der Säurespaltung nach Gl.(2) für den Labormaßstab vorzuziehen.

Vorversuche deuten an, daß sich die Reagenzkombination P(NEt₂)₃/CF₃Br allgemein zur nucleophilen Einführung des CF₃-Restes in Elementhalogeniden verwenden läßt.

NMR-Daten der neuen CF₃-Phosphane a)

	³¹ P{ ¹ H}	¹⁹ F	¹³ C{ ¹ H}		
			CF ₃	CH ₂	CH ₃
<u>4</u>	71.5 q (92)	- 62.6 d (92)	130.0 dq (327,27)	44.2 dq (44,1.1)	14.7 dq (3.1,0.6)
<u>7a</u>	95.7 q (86)	- 68.3 d (86)	127.4 dq (325,49)	44.7 dq (19,1.5)	14.2 (5.0,0.4)
<u>7b</u>	95.2 q (81)	- 65.6 d (81)	125.9 (324,54)	45.8 dq (17,1.5)	13.7 dq (5.6,0.3)
<u>7c</u>	86.6 q (75)	- 63.7 d (75)	123.4 (324,59)	47.5 dq (15,1.6)	12.5 d (5.9,0.0)

a) Sämtliche NMR-Daten (³¹P{¹H}: 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.; ¹⁹F: 84.7 MHz, CFCl₃ int.; ¹³C{¹H}: 22.6 MHz, TMS int.) wurden in CDCl₃/CHCl₃ erhalten. Dem δ-Wert [ppm] (für Tieffeldverschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich positive Vorzeichen) folgt die Signalmultiplizität und in Klammern die nach Entfernung zum resonanzaktiven Kern geordneten Kopplungskonstanten [Hz].

Aknowledgements:

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

References:

- Fluorierte Elementorganica: 15. Mittel., 14. Mittel.: s. Lit. 7)
- 1) J.F. Nixon u. R.G. Cavell, J.Chem.Soc. (1964), 5983.
 - 2) A.B. Burg u. J. Griffith, J.Am.Chem.Soc. 82, (1960) 3514.
 - 3) O. Adler u. F. Kober, J.Organomet.Chem. 72, 351 (1974);
l.c. weitere Literaturhinweise.
 - 4) F.W. Bennett, H.J. Emeléus u. R.N. Haszeldine, J.Chem.Soc. (1953), 1565.
 - 5) W. Mahler u. A.B. Burg, J.Am.Chem.Soc. 79, 247 (1957).
 - 6) Y.O. El Nigumi u. H.J. Emeléus, J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3211 (1970).
 - 7) Fluorierte Elementorganica: 14. Mittel.: I. Ruppert u. W. Volbach, J.Fluorine Chem., im Druck.

(Received in Germany 16 September 1983)