Zur Reaktion zwischen Bortrifluorid und tertiären Phosphiten

Darstellung von Mono- und Difluorphosphiten

The Reaction between Boron Trifluoride and Tertiary Phosphites
Preparation of Mono- and Difluorophosphites

HERBERT BINDER und RUDI FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 b, 753—759 [1972]; eingegangen am 21. März 1972/20. April 1972)

BF_3 reacts at 0° with tertiary phosphites, $\text{P}(\text{OR})_3$, stepwise to give mono- and difluorophosphites, $\text{FP}(\text{OR})_2$ and $\text{F}_2\text{P}(\text{OR})$, by ligand exchange. A new method for the preparation of mono- and difluorophosphites is described. ^{31}P and ^{11}B N.M.R. spectra are reported.

In früheren Untersuchungen wurde das chemische Verhalten der Lewisäuren BCl_3 und BBr_3 gegenüber den Lewisbasen $\text{P}(\text{OR})_3$ bereits eingehend studiert^{1, 2}. Entgegen einer zu erwartenden Adduktbildung zeigte es sich, daß sowohl Alkoxy- als auch Aroxygruppen auf das Boratom übertragen werden, wobei je nach Mischungsverhältnis und Reaktionsbedingung ein, zwei oder alle drei Liganden ausgetauscht werden können, Gl. (1):

Die analoge Umsetzung zwischen $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und BF_3 ergab, daß zwar bei tiefen Temperaturen ein 1:1-Addukt entsteht, ohne daß über die Struktur eine Aussage gemacht wird, das aber beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur zerfällt. Unter den Zerfallsprodukten wurden die gasförmigen Verbindungen PF_3 und CH_3OPF_2 IR-spektroskopisch nachgewiesen³.

Für das Auftreten eines 1:1-Komplexes sprechen auch die Ergebnisse von VERKADE et al.^{4, 5} bei der Reaktion zwischen BF_3 und polycyclischen Phosphiten, **1** und **2**:

Diese unterschiedlichen Ergebnisse ließen es sinnvoll erscheinen, erneut das System $\text{BF}_3/\text{P}(\text{OR})_3$ mittels der ^{11}B - und ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie näher zu untersuchen.

Für die Entstehung einer Donor-Akzeptor-Bindung zwischen BF_3 und $\text{P}(\text{OR})_3$ gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, nämlich erstens die Adduktbildung unter Ausbildung einer direkten Bor-Phosphor-Bindung, **3**, und zweitens die Anlagerung einer BF_3 -Molekel an das freie Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms, **4**:

Neben einer Adduktbildung ist zu erwarten, daß entsprechend Gl. (1) ein Ligandenaustausch erfolgt.

Die Reaktion zwischen BF_3 und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$

Leitet man bei Raumtemperatur in eine Mischung aus $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und Petroläther ($100-160^\circ$) BF_3 ein, so findet eine exotherme Reaktion statt. Gleichzeitig beobachtet man das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase, die sich nach unten absetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der oberen Phase zeigt, daß schon nach kurzer Zeit aus $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ausschließlich $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ entstanden ist, was durch ein Dublett bei $-132,5$ ppm zu erkennen ist. Die Kopplungskonstante $J_{\text{P-F}}$ beträgt 1188 Hz. Das ^{11}B -NMR-Spektrum beweist, daß die untere Phase in der Hauptsache aus den beim Ligandenaustausch entstehenden Borverbindungen besteht. Das Spektrum besteht aus zwei Resonanzlinien bei $-18,0$ ppm

und 0,0 ppm. Erstere, mit der viel geringeren Intensität, wird von $B(OCH_3)_3$ hervorgerufen, letztere von $(BF_2OCH_3)_3$ ^{6, 7}. Beide Borverbindungen sind auch in der oberen Phase enthalten, ebenso enthält die untere Phase auch geringe Mengen an $FP(OCH_3)_2$.

Die Reaktion zwischen BF_3 und $P(OCH_3)_3$ vollzieht sich demnach gemäß Gl. (2):

Für den Mechanismus der Ligandenaustauschreaktion nehmen wir an, daß im Übergangszustand ein cyclischer Komplex, **8**, auftritt, dessen Zerfall zu den Reaktionsprodukten führt:

Die Entstehung von Borsäuretrimethylester ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Intermediär auftretendes $BF(OCH_3)_2$ ist nicht beständig und wandelt sich nach Gl. (3) um ⁷:

7 kann oberhalb 25° unter Ringöffnung und erneutem Ligandenaustausch mit $P(OCH_3)_3$ zu $FP(OCH_3)_2$ und $B(OCH_3)_3$ reagieren, Gl. (4):

Das trimere **7** ist in Petroläther weitgehend unlöslich und bildet die flüssige untere Phase. Die Struktur von **7** konnte schon früher durch ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Untersuchungen aufgeklärt werden. Es zeigte sich, daß alle drei Boratome äquivalent sind ⁶:

Leitet man in die oben beschriebene Reaktionsmischung überschüssiges BF_3 ein und kontrolliert die beiden flüssigen Phasen durch Aufnahme ihrer

¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren, so stellt man fest, daß, nachdem alles $P(OCH_3)_3$ in $FP(OCH_3)_2$ umgewandelt ist, im nächsten Reaktionsschritt $B(OCH_3)_3$ in $(BF_2OCH_3)_3$ umgewandelt wird, Gl. (5):

Während die Reaktion nach Gl. (5) noch im Gange ist, beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum keine Veränderung. Führt man nach beendeter Reaktion die Behandlung mit BF_3 weiter, so findet man schon nach kurzer Zeit im ³¹P-NMR-Spektrum ein Triplett bei -111,0 ppm, die Kopplungskonstante J_{P-F} beträgt 1275 Hz. Diese Signale werden durch neu gebildetes $F_2P(OCH_3)$ (**11**) verursacht, welches durch Fluorierung des primär entstandenen $FP(OCH_3)_2$ entsteht, Gl. (6):

Diese Reaktion eröffnet die Möglichkeit, aus $P(OCH_3)_3$ quantitativ $F_2P(OCH_3)$ darzustellen. Dabei ist es interessant festzustellen, daß die Reaktion nach Gl. (6) nicht gleichzeitig neben der Reaktion nach Gl. (2) stattfindet. Schließlich ist es möglich, bei sehr langer Einleitungszeit von BF_3 auch PF_3 darzustellen.

Bezüglich des reaktiven Verhaltens gegenüber BF_3 läßt sich aus diesen Befunden eine Reaktivitätsreihe der bei der Umsetzung zwischen Triphosphit und BF_3 auftretenden Verbindungen angeben:

Diese Reaktivitätsreihe läßt sich in dem folgenden Diagramm der Abb. 1 leicht erkennen, das die nacheinander entstehenden Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der BF_3 -Behandlungsdauer darstellt:

Abb. 1. Stufenweiser Verlauf der Bildung von $FP(OC_2H_5)_2$, $(BF_2OC_2H_5)_3$ und $F_2POC_2H_5$ beim Behandeln von $P(OC_2H_5)_3$ im konstanten BF_3 -Strom bei 20°.

Daß der ersten einsetzenden Ligandenaustauschreaktion, die zu $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ führt, eine Adduktbildung vorausgeht, konnte in einem Versuch bewiesen werden, bei dem bei -78° in eine Lösung von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in Petroläther BF_3 eingeleitet wurde. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, dessen Unlöslichkeit in Petroläther auf eine polare Struktur schließen läßt. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Petrolätherphase folgt, daß diese nur unumgesetztes $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ enthält. Ein Ligandenaustausch F/OCH_3 hat also noch nicht stattgefunden. Der bei -78° gebildete Festkörper reagiert beim Erwärmen auf Raumtemperatur sehr stark exotherm unter Entwicklung von gasförmigem $\text{F}_2\text{P}(\text{OCH}_3)$ und PF_3 . Die Zwischenstufe $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$, die unter kontrollierbaren Reaktionsbedingungen zuerst entsteht, konnte bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der jetzt flüssig gewordenen Phase besteht aus insgesamt acht Singulets, die nicht identifiziert wurden (vgl. Tab. 1/a).

Läßt man dagegen die Temperatur des festen Produkts langsam auf -65° ansteigen, so erscheint nach ca. 2 Stdn. im ^{31}P -NMR-Spektrum das Dublett von $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$, dessen Intensität bei weiterem, langsamem Erwärmen ständig zunimmt. Aber auch bei 0° bildet $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in Petroläther mit BF_3 zuerst ein Addukt, welches allerdings sehr unbeständig ist. Es fällt beim Einleiten von BF_3 bei 0° infolge seiner geringen Löslichkeit in Petroläther in der unteren Phase an. Das bei 0° aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt neben dem Dublett von $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ und dem Singulett von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ noch insgesamt sechs Singulets, die nicht identifiziert wurden (vgl. Tab. 1/b). Daß es sich hierbei um Resonanzlinien von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{BF}_3$ -Addukten handelt und nicht etwa um BF_3 -Addukte von durch Umlagerung entstandenem Methylphosphonsäuredimethyl-

ester, läßt sich der Tatsache entnehmen, daß vier dieser Singulets bei fortgesetzter BF_3 -Behandlung verschwinden, wobei $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ gebildet wird (vgl. Tab. 1/c).

Dies kann aber nur geschehen, wenn die ursprünglichen Signale von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{BF}_3$ -Addukten herrühren, da Phosphonsäureester/ BF_3 -Addukte eine solche Reaktion nicht zu geben vermögen. Die in keinem Falle zu beobachtende Kopplung zwischen dem ^{31}P - und ^{11}B -Kern legt die Vermutung nahe, daß keine Koordination der BF_3 -Molekel am Phosphoratom erfolgt. Man muß vielmehr aus der großen Anzahl von ^{31}P -Signalen schließen, daß eine Molekel $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ imstande ist mehrere Molekeln BF_3 koordinativ zu binden, wobei es denkbar ist, daß die Anlagerung, außer an Sauerstoffatomen der Methoxygruppen, auch über Fluoratome von bereits angelagertem BF_3 eintreten kann, z. B.

Die Ligandenaustauschreaktionen zwischen BF_3 und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ sind temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen; zweierlei Beobachtungen beweisen dies. Ein bei 0° hergestelltes Reaktionsgemisch aus $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und BF_3 in Petroläther zeigt beim Stehen bei Raumtemperatur nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums eine Veränderung dahingehend, daß die Intensität des Dubletts von $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ unter gleichzeitigem Intensitätsanstieg der Signale, die wir $\text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{BF}_3$ -Addukten zuordneten, abnimmt. Außerdem findet man wieder die Resonanzlinie des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. Die Veränderungen erklären sich aus der Umkehrbarkeit der Gln. (2 u. 4). Erhöht man die Temperatur auf 80° oder höher, so finden weitere Austauschreaktionen statt, Gln. (7 u. 8):

Höhere Temperaturen begünstigen aber nicht nur die Entstehung von PF_3 , sondern auch die Umlage-

[ppm]	(a) Intensität	[ppm]	(b) Intensität	[ppm]	(c) Intensität
		-63,2	1		
-54,2	1	-54,2	2,4	-54,2	1
-41,7	10	-41,7	1		
-33,0	1	-33,0	1		
-27,5	4				
-20,8	1				
		-17,9	1,5	-17,9	1,5
- 2,9	3				
+ 3,0	6	+ 3,0	1,5		
+10,4	1				

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten und relative Intensitäten der Resonanzsignale.

Verbindung	chemische Verschiebung [ppm]	Kopplungs-konstante [Hz]	Bemerkung	Literatur
FP(OCH ₃) ₂	— 132,5	1188	isoliert	15
FP(OC ₂ H ₅) ₂	— 132,0	1188	isoliert	11, 15, 16, 17
FP(O—i—C ₃ H ₇) ₂	— 131,0	1187	nicht isoliert	18, 19
FP(O—n—C ₄ H ₉) ₂	— 132,5	1187	nicht isoliert	
FP(O—CH ₂ —CH ₂ —Cl) ₂	— 131,8	1198	nicht isoliert	
FP $\left[\text{O—CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH(CH}_3)_2 \end{array} \right]_2$	— 133,5	1187	nicht isoliert	
FP $\left[\text{O—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	— 132,0	1187	nicht isoliert	
FP(O—C ₉ H ₁₈ —C ₆ H ₅) ₂	— 133,5	1187	nicht isoliert	
FP(OC ₆ H ₅) ₂	— 123,0	1250	isoliert	12

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Monofluorophosphiten.

Verbindung	chemische Verschiebung [ppm]	Kopplungs-konstante [Hz]	Bemerkung	Literatur
F ₂ P(OCH ₃)	— 111,0	1275	isoliert	13, 14, 21
F ₂ P(OC ₂ H ₅)	— 110,5	1275	isoliert	
	— 116,7	1300		22
F ₂ P(O—n—C ₄ H ₉)	— 110,5	1288	isoliert	10, 12, 21
F ₂ P(OC ₆ H ₅)	— 110,3	1326	isoliert	10, 21
F ₂ P(O—i—C ₃ H ₇)	— 110,3	1286	nicht isoliert	12
F ₂ P $\left(\text{O—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)$	— 110,5	1286	nicht isoliert	
F ₂ P(O—C ₉ H ₁₈ —C ₆ H ₅)	— 110,5	1287	nicht isoliert	
F ₂ P(O—CH ₂ —CH ₂ —Cl)	— 110,5	1290	nicht isoliert	20

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Difluorophosphiten.

rung von Triphosphit in Phosphonsäureester⁸. Die bisher beschriebenen Reaktionen zwischen BF₃ und P(OCH₃)₃, die aufgrund der Reaktivitätsreihe zur Darstellung von Mono- bzw. Difluormethylphosphit geeignet sind, lassen sich ganz allgemein auch auf andere tertiäre Alkyl- bzw. Arylphosphite übertragen (vgl. Tabn. 2 u. 3).

Dabei stellt man fest, daß die Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes bzw. beim Übergang zur Phenylgruppe abnimmt. Nach Aussage des ³¹P-NMR-Spektrums nimmt auch die Intensität der Signale der bei 0° gebildeten Addukte in der nachstehenden Reihenfolge ab:

Ein P(OC₆H₅)₃/BF₃-Addukt konnte nie beobachtet werden. Diese Abstufung der Reaktivität ist sicher auf eine sterische Hinderung zurückzuführen. Wegen der sich einstellenden Gleichgewichtsreaktionen ist es aber nicht möglich, die Fluorophosphite durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Die Löslichkeit des Folgeproduktes

(BF₂OR)₃ in Petroläther ist zwar gering, aber hinreichend groß, um die Rückreaktionen bei Temperaturerhöhung zu begünstigen. Ein Versuch, (BF₂OR)₃ mit Pyridin, Trimethylamin oder NH₃ als Donor-Akzeptor-Komplex zu entfernen, schlug fehl, da bei diesen Reaktionen eine Disproportionierung nach Gl. (9) erfolgt⁹:

Borsäureester bilden aber mit Ausnahme des Triphenyl- und Trimethylesters mit Aminen keine Addukte, so daß eine andere Trennmethode erforderlich wurde.

Wir fanden, daß in vielen Fällen das Nebenprodukt (BF₂OR)₃ auf einfache Weise durch Ausfrieren entfernt werden kann. Dazu kühlt man das Reaktionsgemisch mit Trockeneis/Methanol auf −78° und läßt einige Zeit stehen. (BF₂OR)₃ fällt dabei in kristalliner Form an und kann durch Filtrieren oder Dekantieren entfernt werden.

Die Reaktion zwischen BF_3 -Ätherat und $\text{P}(\text{OR})_3$

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagiert ganz allgemein mit tertiären Phosphiten mit oder ohne Lösungsmittel spontan unter Bildung von Monofluorphosphit. Versuche, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ergaben, daß stets nur Monofluorphosphit entsteht. Diese Reaktion stellt ebenso wie die Reaktion zwischen BF_3 und $\text{P}(\text{OR})_3$ eine Gleichgewichtsreaktion dar. Abb. 2 demonstriert die Abhängigkeit der gebildeten Menge an $\text{FP}(\text{OR})_2$ vom Molverhältnis $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / \text{P}(\text{OR})_3$.

Abb. 2. Verlauf der Bildung von $\text{FP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bei der Reaktion zwischen $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und BF_3 -Ätherat in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\frac{[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]}{[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]}$.

Experimentelles

Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren sind mit einem HFX-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Die in der Arbeit angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich für ^{11}B auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und für ^{31}P auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure.

Monofluordimethylphosphit

Zu 124,0 g (1,0 Mol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, gelöst in 150 ml Petroläther (100–160°), wird unter Rühren und Eiskühlung im Verlaufe von 1½ Stdn. BF_3 eingeleitet. Man wählt den Gasstrom so, daß das BF_3 stets absorbiert wird. Es bilden sich alsbald zwei flüssige Phasen. Nach dieser Reaktionszeit findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum kein $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Signal mehr, ebenso zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum, daß kein $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ mehr vorliegt.

Die untere Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit je 50 ml Petroläther (100–160°) bei 0° extrahiert. Die vereinigten Petrolätherextrakte werden in

einem Trockeneis/Methanol-Kältebad über Nacht auf -78° gekühlt. Hierbei kristallisiert das $(\text{BF}_2\text{OCH}_3)_3$ vollständig aus. Man trennt die farblosen Kristalle mittels einer G3-Fritte ab und unterwirft das Filtrat einer Destillation bei Normaldruck. Die Ausbeute an $\text{FP}(\text{OCH}_3)_2$ beträgt 79,5 g; d. s. 71% d. Th., Sdp. 60 bis 61°/760 Torr.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{PF}$ (112)

Ber.	C 21,43	H 5,36	P 27,68	F 16,96,
Gef.	C 21,40	H 5,25	P 27,50	F 16,71.

Monofluordiäthylphosphit

Zu 83,0 g (0,5 Mol) $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, gelöst in 200 ml *n*-Pentan, wird unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 1½ Stdn. BF_3 eingeleitet. Man beachte dabei, daß der BF_3 -Strom stets absorbiert wird. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt nach dieser Zeit die vollständige Umwandlung des $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in $\text{FP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Durch Aufnahme eines ^{11}B -NMR-Spektrums kontrolliert man den Endpunkt der Umwandlung von $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in $(\text{BF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, der im allgemeinen nach dieser Zeit schon erreicht ist. Es bilden sich bei der Reaktion zwei flüssige Phasen, wovon die untere in der Hauptsache $(\text{BF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ enthält. Nach dem Abtrennen der unteren Phase wird diese noch insgesamt zweimal mit je 50 ml *n*-Pentan bei 0° extrahiert. Die beiden *n*-Pentan-Extrakte werden mit der oberen Phase vereinigt und über Nacht auf -78° gekühlt mittels einer Trockeneis/Methanol-Kältemischung. $(\text{BF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ kristallisiert vollständig in Form farbloser Kristalle aus, die anschließend über eine G3-Fritte abgetrennt werden. Aus dem Filtrat lassen sich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 66,5 g $\text{FP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ gewinnen, d. s. 95% d. Th., Sdp. 101°/760 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$ (140)

Ber.	C 34,29	H 7,14	P 22,14	F 13,57,
Gef.	C 34,10	H 7,00	P 21,95	F 13,43.

Monofluordiphenylphosphit

Zu 31,0 g (0,1 Mol) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ wird bei Raumtemperatur innerhalb einer Stde. unter Rühren BF_3 eingeleitet. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nach dieser Zeit nur das Dublett von $\text{FP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ an. Man extrahiert das Reaktionsgemisch insgesamt dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan. In die vereinigten *n*-Pentan-Extrakte leitet man anschließend bei -15° so lange NH_3 ein, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach dem Abfritzen des Niederschlags wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem Rückstand lassen sich bei 119–120°/3 Torr 16,0 g $\text{FP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ erhalten, d. s. 67,7% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$ (236)

Ber.	C 61,02	H 4,24	P 13,14	F 8,05,
Gef.	C 60,88	H 4,14	P 13,01	F 7,86.

Difluormethylphosphit

Zu einer Lösung von 37,2 g (0,3 Mol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in 60 ml Petroläther (100–160°), die sich in einer normalen Waschflasche befindet, wird unter Rühren

und Eiskühlung BF_3 eingeleitet. Das Einleitungsrohr hat am unteren Ende einen G2-Frittenboden. An die Waschflasche ist eine auf -78° gekühlte Falle angeschlossen, die mit einem P_4O_{10} -Trockenturm verbunden ist. Nach 20 Min. währendem BF_3 -Einleiten entfernt man das Kühlbad, da die Reaktion nur zu Beginn stark exotherm verläuft und setzt die Behandlung mit BF_3 noch insgesamt 40 Min. bei Raumtemperatur fort. Nach dieser Reaktionsdauer ist die Umwandlung zu $\text{F}_2\text{P}(\text{OCH}_3)$ nahezu vollständig, was sich durch ein ^{31}P -NMR-Spektrum kontrollieren läßt. Wegen seines niedrigen Siedepunktes wird das entstehende $\text{F}_2\text{P}(\text{OCH}_3)$ kontinuierlich in die auf -78° gekühlte Falle einkondensiert. Das Rohprodukt wird noch zweimal mittels eines auf 0° gekühlten Intensivkühlers in dem Temperaturgefälle 0° bis -78° umkondensiert. Man erhält so 24,5 g borfreies $\text{F}_2\text{P}(\text{OCH}_3)$, d. s. 81,5% d. Th., Sdp. $-15,6^\circ$. Der Ausbeuteverlust ist auf die Entstehung von PF_3 zurückzuführen.

CH_3OPF_2 (100)

Ber.	C 12,00	H 3,00	P 31,00	F 38,00,
Gef.	C 11,93	H 2,89	P 31,10	F 37,49.

Difluoräthylphosphit

In einem 100 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, der an einen P_4O_{10} -Trockenturm angeschlossen ist sowie einem Gaseinleitungsrohr mit G2-Frittenboden, befinden sich 49,8 g (0,3 Mol) $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Unter Eiskühlung und Rühren mittels Magnetrührer leitet man BF_3 ein. Den Reaktionsverlauf kontrolliert man durch Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren. Nach 75 Min. findet quantitative Umsetzung zu $\text{FP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ statt, nach weiteren 75 Min. quantitative Umsetzung zu $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Man erwärmt nun die Reaktionsmischung auf 50° und treibt im leichten BF_3 -Strom, zur Verhinderung der Rückreaktion, das $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ in eine auf -78° gekühlte Falle, die man an den Kühler anschließt. Nach 45 Min. ist alles $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ umkondensiert. Das Rohprodukt wird zur Entfernung von $(\text{BF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ noch zweimal in einem Temperaturgefälle von $+35^\circ$ bis -78° über eine Füllkörperkolonne umkondensiert. Die Ausbeute beträgt 27,0 g $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, d. s. 79% d. Th.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPF}_2$ (114)

Ber.	C 21,05	H 4,39	P 27,19	F 33,33,
Gef.	C 20,94	H 4,25	P 26,88	F 33,01.

Difluor-*n*-butylphosphit

In einem 100 ml Zweihalskolben, der ein Gaseinleitungsrohr mit G2-Frittenboden trägt, befinden sich 48,0 g (0,2 Mol) $\text{P}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. An den Kolben ist außerdem eine auf -78° gekühlte Falle angeschlossen, deren anderes Ende mit einem P_4O_{10} -Trockenturm verbunden ist. Unter Eiskühlung leitet man $1\frac{1}{2}$ Std. BF_3 ein. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nach dieser Zeit nur das Triplett von $\text{F}_2\text{P}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)$ an. Danach wird bei Raumtemperatur zwischen 13–50 mm Hg-Säule das $\text{F}_2\text{P}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)$ in die Falle einkondensiert. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch dreimal in analoger Weise über einen 1 m langen Rückflußkühler, der noch eine 20 cm lange Füllkörperkolonne trägt, umkondensiert. Die Ausbeute beträgt 20,2 g $\text{F}_2\text{P}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)$, d. s. 71% d. Th., Sdp. $75^\circ/760$ Torr. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPF}_2$ (142)

Ber.	C 33,80	H 6,34	P 21,83	F 26,76,
Gef.	C 33,75	H 6,18	P 21,45	F 26,38.

Difluorphenylphosphit

In einer 100 ml Waschflasche, die an einen P_4O_{10} -Trockenturm angeschlossen ist, befinden sich 62,0 g (0,2 Mol) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ sowie 28,4 g (0,2 Mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Bei Raumtemperatur wird durch eine G2-Fritte innerhalb von 7 Std. BF_3 eingeleitet. Nach dieser Zeit liegen nach Aussage eines ^{31}P -NMR-Spektrums 80% des Phosphors als $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ und 20% als $\text{FP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ vor. Das Reaktionsgemisch wird zuerst mit 100 ml, dann noch zweimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert. In die vereinigten Extrakte wird bei -15° NH_3 eingeleitet, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Dieser wird abgefrittet und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die Ausbeute beträgt 13,0 g $\text{F}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$, d. s. 40% d. Th., Sdp. $58^\circ/60$ Torr.

Die verminderte Ausbeute ist auf eine Rückreaktion beim NH_3 -Einleiten zurückzuführen.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2$ (162)

Ber.	C 44,44	H 3,09	P 19,14	F 23,46,
Gef.	C 44,40	H 3,01	P 18,76	F 23,10.

Herrn Prof. Dr. E. FLUCK sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. R. SCHLIEBS von den Farbenfabriken Bayer AG Leverkusen danken wir für die Überlassung von Trimethyl- und Triäthylphosphit. Herrn Dr. G. HECKMANN gebührt unser Dank für die Aufnahme von ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren.

¹ M. I. FRAZER, W. GERRARD u. I. K. PATEL, Chem. and Ind. [London] **1959**, 90, 728.

² W. GERRARD u. M. LINDSAY, *ibid.* **1960**, 152.

³ E. F. MORAN, JR., Dissertation, University of Pennsylvania, 1961, Diss. Abstr. **22**, 1004 [1961].

⁴ C. W. HEITSCH u. J. G. VERKADE, Inorg. Chem. **1**, 392 [1962].

⁵ J. G. VERKADE u. C. W. HEITSCH, Inorg. Chem. **2**, 512 [1963].

⁶ H. LANDESMANN u. R. E. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2663 [1961].

⁷ J. GOUBEAU u. K. F. LUCKE, Ann. **575**, 37 [1952].

⁸ B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET u. M. BIGORGNE, J. Organometal. Chem. **35**, 125 [1972].

⁹ P. A. MCCUSKER u. S. M. L. KILZER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 372 [1960].

¹⁰ R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **96**, 2435 [1963].

¹¹ K. A. PETROV, G. A. SOKOLSKY u. B. M. POLEES, Zh. Obshch. Khim. **26**, 3681 [1956].

¹² ZH. M. IVANOVA, Zh. Obshch. Khim. **34**, 858 [1964].

¹³ D. R. MARTIN u. P. J. PIZZOLATO, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4584 [1950].

¹⁴ D. R. MARTIN u. P. J. PIZZOLATO, Inorg. Synth. **4**, 141 [1953].

- ¹⁵ L. Z. SOBOROVSKII u. YU. M. GOLOBOV, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 1141 [1964].
- ¹⁶ H. McCOMBIE u. B. C. SAUNDERS, *Nature* [London] **157**, 776 [1946].
- ¹⁷ H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, H. G. WATSON, J. G. E. WILDING u. S. J. WOODCOCK, *J. chem. Soc.* [London] **1949**, 2921.
- ¹⁸ A. F. CHILDS u. L. T. D. WILLIAMS (to Ministry of Supply, London): British Patent No. 810,930 (March 25, 1959).
- ¹⁹ A. F. CHILDS u. L. T. D. WILLIAMS (to Ministry of Supply, London): U.S. Patent No. 2,957,017 (Oct. 18, 1960).
- ²⁰ G. SCHRADER u. O. BAYER (to I.G. Farbenindustrie A.G.) German Patent No. 664,438 (Aug. 26, 1938).
- ²¹ M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, J. H. LETCHER, V. MARK u. J. R. VAN WAZER, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York-London-Sidney, 1967.
- ²² J. G. RIESS, *Rev. Chim. Minérale* **6**, 643 [1969].

The Coordination Chemistry of Phosphoryl Compounds Containing
the $-N(CH_3)_2$ Group, Part VIII ¹

Complexes of Bisphenyldimethylaminophosphine Oxide

M. W. G. DE BOLSTER and W. L. GROENEVELD

Department of Inorganic Chemistry, State University, P.O. Box 75, Leyden, The Netherlands

(*Z. Naturforsch.* **27 b**, 759—766 [1972]; received April 12, 1972)

A number of new solvates and adducts containing bisphenyldimethylaminophosphine oxide is reported. The solvates have the general formula $M[(C_6H_5)_2P(O)N(CH_3)_2]_4^{2+}(\text{anion}^-)_2$, in which $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd}$, and the anions are ClO_4^- and BF_4^- . The adducts have the general formula $M[(C_6H_5)_2P(O)N(CH_3)_2]_2\text{Cl}_2$, where M stands for the same series of metals.

The compounds are characterized and identified by chemical analyses and physical measurements.

Ligand-field and vibrational spectra have been investigated; values for the ligand-field parameters are reported. It is concluded that coordination takes place *via* the oxygen atom of the ligand.

X-ray powder patterns were used in combination with ligand-field spectra to deduce the coordination around the metal ions.

The interesting behaviour of the nickel(II) chloride adduct upon heating is discussed and it is shown that both a square pyramidal and a tetrahedral modification exists.

In a recent paper² we studied the donor properties of the ligand phenylbisdimethylaminophosphine oxide (PAPO) and compared them with those of the ligands hexamethylphosphoramide (HMPA) and triphenylphosphine oxide (TPPO).

It was shown that the ligand-field parameter Dq relative to tetrahedral cobalt(II) did not vary for the three ligands investigated but that the parameter β seemed to be dependent on the electronic properties of the substituents. However, it was concluded that more data were required to see whether or not such a relationship might exist.

The present paper therefore describes the preparation and properties of a number of solvates and adducts with the ligand bisphenyldimethylaminophosphine oxide (BAPO).

Requests for reprints should be sent to Dr. M. W. G. DE BOLSTER, Department of Inorganic Chemistry, State University, P.O. Box, 75, Leyden, The Netherlands.

Experimental Part

Starting materials

Bisphenyldimethylaminophosphine oxide, also known as *N,N*-dimethyldiphenylphosphinamide, was prepared by the following method:

Bisphenylchlorophosphine (obtained from EGA) was added dropwise, under cooling, to a solution of dimethylamine in dry diethyl ether. After filtration of the amine hydrochloride salt, the ether was removed by distillation. The resulting bisphenyldimethylaminophosphine was then dissolved in dry benzene and refluxed for six hours with an excess of red HgO. After filtration, the benzene was distilled off and the resulting BAPO recrystallized from dry benzene. The melting point range appeared to be 103—103.5 °C compared