Synthese einiger phenyl- und trifluorvinylsubstituierter Phosphane

Synthesis of Some Phenyl and Trifluorovinyl Substituted Phosphanes

Hans-Georg Horn, Reinhold Köntges, Friedrich Kolkman

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum
und

Heinrich Christian Marsmann

Laboratorium für Anorganische Chemie der Gesamthochschule Paderborn

Z. Naturforsch. **33b**, 1422–1426 (1978); eingegangen am 6. September 1978

Diphenyltrifluorovinylphosphane, Phenylbis(trifluorovinyl)phosphane,
Tris(trifluorovinyl)phosphane, ^{19}F NMR, ^{31}P NMR

Trifluorovinyl substitued phosphanes have been synthesized by reactions of halogenated phosphanes and trifluorovinyllithium. Some reactions of diphenyltrifluorovinylphosphane have been investigated and ^{31}P as well as ^{19}F NMR spectra have been measured. ^{19}F NMR data – shifts and coupling constants – have been calculated for comparison with measured spectra.

Fluorkohlenstoffpolymere spielen aufgrund ihrer extremen chemischen Eigenschaften eine bedeutende Rolle als Werkstoffe. Im Hinblick auf die Möglichkeit, durch Polymerisation trifluorvinylsubstituierter tertiärer Phosphane „Derivate“ des Polytetrafluorethylens mit R_2P -Seitengruppen zu erhalten, wurden daher die Phosphane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCFCF}_2$ (**1**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CFCF}_2)_2$ (**2**) und $\text{P}(\text{CFCF}_2)_3$ (**3**) synthetisiert [1–3].

Verbindung **3** wurde schon vor längerer Zeit durch Umsetzung von PCl_3 mit F_2CFCMgI dargestellt [4–6]; nach der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode konnten Cowley *et al.* [6] **3** nicht erhalten.

Darstellung der Phosphane $(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}(\text{CFCF}_2)_n$, $n = 1, 2, 3$

Für die Synthese dieser Verbindungen sind verschiedene Reaktionswege denkbar:

So konnten mehrere Autoren [4–6] Tris(trifluorovinyl)phosphan mittels des Syntheseweges a bei -20°C darstellen ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{X}' = \text{I}$). Beim Versuch, **3** nach Weg b ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) zu synthetisieren, konnten dagegen nur „polymere Produkte“ festgestellt werden [6].

Entgegen dieser Feststellung gelang es, **1**, **2** und auch **3** in brauchbaren Ausbeuten auf dem Wege b darzustellen. Auch die beiden anderen Synthesewege ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{X}' = \text{Br}$) ergeben in geringen Mengen die gesuchten Verbindungen, wie ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, doch waren Versuche, die Substanzen aus den jeweiligen Rohprodukten zu isolieren, erfolglos.

Die Darstellung der farblosen, dickflüssigen Phosphane und ihre Ausbeute wird entscheidend durch die Einleitungsgeschwindigkeit der Ausgangsverbindungen Trifluorvinylbromid oder Trifluorvinylchlorid zur Umsetzung mit Methyl- oder Butyllithium bei der Herstellung der Zwischenverbindung F_2CFCLi beeinflusst: Bei großer Einleitungsge-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H.-G. Horn, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum.

schwindigkeit (ca. 4–5 mmol/min) entsteht nach etwa 10 min eine tiefblau gefärbte Lösung, während bei geringerer Einleitungsgeschwindigkeit (ca.

1 mmol/min) oder bei Verdünnung der Gase mit Argon oder Stickstoff keine oder nur eine schwache Braunfärbung zu beobachten ist. Außerdem üben verschiedene Seitenreaktionen einen ausbeuterniedrigenden Einfluß aus, wie z. B. Autokondensationsreaktion des F_2CFCl , Reaktionen der gesuchten Produkte unter Kettenverlängerung an der Trifluorvinylgruppe [7] und Zersetzungsreaktionen.

Reaktionen des $(C_6H_5)_2PCF=CF_2$

Die Polymerisation perfluorierter Olefine gelingt durch Anwendung hoher Drücke, mit peroxidischen Katalysatoren oder γ -Bestrahlung [8]. Diphenyltrifluorvinylphosphan polymerisierte unter den gewählten Bedingungen durch UV-Licht auch nicht in Gegenwart des Radikalketteninitiators AIBN, ebenso wenig erfolgte Telomerisation in Chloroform im verschlossenen Rohr [9, 10]. Eine Umsetzung zu Arsanderivaten, wie sie in der Literatur [11, 12] durch Anlagerung von AsF_3 an Perfluorolefine beschrieben wird, fand nicht statt. Setzt man dem Reaktionsgemisch SbF_5 zu, dann findet sich im Reaktionsgefäß ein dunkelgefärbter, hochviskoser Rückstand, dessen Zusammensetzung bishernichtgeklärt werden konnte [3]. **1** reagiert nicht mit SO_2 [14], $(C_6H_5)_2PH$ [15] oder $Fe(CO)_5$ [16, 17]; mit Halogenen bilden sich dagegen, wie spektroskopisch in einigen Fällen nachgewiesen werden konnte, erwartungsgemäß die Verbindungen $(C_6H_5)_2PCFXCF_2X$ ($X = Cl, Br$) und entsprechende Phosphorane, deren Abtrennung bisher Schwierigkeiten bereitet. Mit $(CH_3)_3SiN_3$ reagiert **1** quantitativ zum Phosphanimin **4** [13].

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-spektroskopischen Messungen dienten ganz allgemein dem Zweck, Zusammensetzung und Struktur der synthetisierten Verbindungen **1**, **2** und **3** zu sichern.

^{31}P -NMR-Spektren

Grim *et al.* [18, 19] zeigten, daß es möglich ist, mit Hilfe additiver Gruppenbeiträge die chemischen Verschiebungen tertiärer Phosphine mit Substituenten, deren Gruppenbeiträge bekannt sind, zu berechnen. Wird nach Grim [18] für die Phenylgruppe ein Beitrag von 3 ppm pro Gruppe angenommen, so kann aus den beobachteten Verschiebungen der Verbindungen **1**, **2** und **3** (siehe Tab. I) der Gruppenbeitrag der Trifluorvinylgruppe zu *ca.* 26 ppm berechnet werden.

Tab. I. ^{31}P -Chemische Verschiebungen* der Verbindungen $(C_6H_5)_{3-n}P(CF=CF_2)_n$ $n = 0, 1, 2$ und **3**.

Verbindung	Berechnet	Gefunden
$(C_6H_5)_3P$	9	6–8 [20]
$(C_6H_5)_2PCF=CF_2$	32	27,3
$(C_6H_5)P(CF=CF_2)_2$	55	$54,8 \pm 1,2$
$P(CF=CF_2)_3$	78	$76,9 \pm 0,9$

* Werte in ppm, berechnet gegen 85 % H_3PO_4

Eine Interpretation der ^{31}P -NMR-Spektren als Spektren erster Ordnung ist näherungsweise möglich. Alle Spektren besitzen nach Entkopplung der Protonen (1800 Hz – Breitbandentkopplung) z. T. komplexe Multiplettstruktur. Kopplungskonstanten können nur im Falle des $(C_6H_5)_2PCF=CF_2$ direkt dem Spektrum entnommen werden. Das beobachtete Spektrum von **1** konnte durch Berechnung (s. u.) bestätigt werden.

^{19}F -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Fluoratome (bezogen auf $CFCl_3$) der Verbindungen **1**, **2** und **3** entsprechen in etwa denen anderer trifluorvinylsubstituierter Phosphane und metallorganischer Verbindungen. Da es sich um stark gekoppelte Spin-Systeme handelt, ist eine Interpretation der Spektren als Spektren erster Ordnung nur näherungsweise möglich. Jedoch konnte eine Berechnung der ^{31}P -breitbandentkoppelten ^{19}F -NMR-Spektren von **1** und **2** mit Hilfe eines LAOCOON-Rechenprogramms durchgeführt werden. Die Zuordnung der Fernkopplungen, die bei **2** und **3** auftreten, ist anhand der gemessenen Spektren wegen der großen Zahl von Linien sehr ähnlicher Frequenz nicht mit Sicherheit durchzuführen. Die Kopplungskonstanten konnten jedoch mit Hilfe des Rechenprogramms ermittelt werden. In den Tabn. II, IIIa und IIIb sind die ^{19}F -chemischen Ver-

Tab. II. Chemische Verschiebungen* in den ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen $(C_6H_5)_{3-n}P(CF=CF_2)_n$; $n = 1, 2, 3$.

Verbindung	δF_a	δF_b	δF_c
$(C_6H_5)_2PCF=CF_2$ ber.	85,45	108,46	178,70
gef.	85,5	108,3	178,4
$C_6H_5P(CF=CF_2)_2$ ber.	84,04	107,00	176,48
gef.	83,9	107,15	176,35
$P(CF=CF_2)_3$ berichtet [6]	82,6	106,3	175,9
gef.	81,9	105,4	175,0

* Werte in ppm; berechnet gegen $CFCl_3$.

Tab. IIIa. Kopplungskonstanten von **1**, **2** und **3**, Angaben in Hz.

Verbindung		$^3J(\text{F}_a\text{-P})$	$^3J(\text{F}_b\text{-P})$	$^2J(\text{F}_c\text{-P})$	$^2J(\text{F}_a\text{-F}_b)$	$^3J(\text{F}_a\text{-F}_c)$	$^3J(\text{F}_b\text{-F}_c)$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CF}=\text{CF}_2)$	berechnet	9,19	61,36	11,8	46,40	29,92	125,05
	gefunden	9	61	13	46	30	125
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CF}=\text{CF}_2)_2$	berechnet	—	—	—	44,06	33,97	— 124,31
	gefunden	11	57,5	13	44,25	31,75	124,5
$\text{P}(\text{CF}=\text{CF}_2)_3$	Lit. [6]	—	—	—	75	30	125
	gefunden	13,6	55,0	10–13	43,0	34,6	120,5

Tab. IIIb. Berechnete Kopplungskonstanten der Fernkopplungen, Angaben in Hz.

Verbindung	$^4J(\text{F}_c\text{-F}_c')$	$^5J(\text{F}_c\text{-F}_b')$	$^5J(\text{F}_c\text{-F}_a')$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CF}=\text{CF}_2)_2$	12,21	— 1,02	4,35

schiebungen und Kopplungskonstanten zusammengefaßt. Der Berechnung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lag folgende Kennzeichnung der Fluor- und Kohlenstoffkerne zugrunde:

Die Kopplungskonstanten $J(\text{F}_x\text{-P})$ mit $x = a, b, c$ von **2** und **3** können aus den Spektren nicht exakt bestimmt werden.

Wie aus den Tabn. II, IIIa und IIIb ersichtlich ist, stimmen berechnete und beobachtete Werte recht gut überein. Auch können die von Cowley und Taylor [6] angegebenen Werte von **3** mit einer Ausnahme bestätigt werden.

^{13}C -NMR-Spektren

Bisher konnte nur **3** ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen werden.

Wegen der vielfältigen Kopplungen ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** recht komplex. Werden Fernkopplungen (4J und 5J) vernachlässigt, so kann das System als 6-Spin-System aufgefaßt, und so mit

Tab. IV. Kopplungskonstanten [Hz] im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3**.

$J(\text{C-F})$	$J(\text{C}_1\text{-F}_c)$ 292	$J(\text{C}_2\text{-F}_a)$ 288,1	$J(\text{C}_2\text{-F}_b)$ 207,6
$^2J(\text{C-F})$	$^2J(\text{C}_1\text{-F}_a)$ 8,5	$^2J(\text{C}_1\text{-F}_b)$ 8,5	$^2J(\text{C}_2\text{-F}_c)$ 40
$^nJ(\text{C-P})$	$J(\text{C}_1\text{-P})$ 49	$^2J(\text{C}_2\text{-P})$ 40	

Standard und Locksubstanz: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

einem Standard-Rechenprogramm berechnet werden; hieraus folgt die in Tab. IV zusammengefaßte Zuordnung der Kopplungskonstanten. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne betragen: $\delta_{\text{C}_1} = 124,6$ ppm, $\delta_{\text{C}_2} = 160,2$ ppm.

Experimentelle Angaben

Alle Versuche wurden, sofern nicht anders angegeben, unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsschluß bzw. unter Schutzgas wie z. B. getrocknetem sauerstofffreiem Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Ether wurde über Kalium-Natrium-Legierung/Benzophenon getrocknet.

Die ^{31}P -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer HX 60 aufgenommen, während die IR-Spektren an einem IR-Spektralphotometer von Perkin-Elmer Modell 457 vermessen wurden. Aufnahme von Massenspektren erfolgte an einem Gerät Varian MAT CH 5 mit angeschlossenem Datensystem SS 100 und Plotter (Status 1).

Die gaschromatographische Auftrennung wurde an einem Gaschromatographen Perkin-Elmer F 21 mit einer Säule DC 550, 20% auf C 22-Firebricks, durchgeführt.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen, durchgeführt.

Trifluorvinylldiphenylphosphan (**1**)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Intensivkühler (-80°C) werden 20 ml einer 1,6 M Lösung von CH_3Li in Ether mit 200 ml trockenem Ether versetzt und die Lösung auf -78°C gekühlt. Unter Rühren werden 5,5 g (0,034 mol) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ (verdünnt mit Argon) mit einer Einleitungs geschwindigkeit von ca. 1 mmol/min eingeleitet. Man läßt einige Stunden bei -78°C rühren und tropft dann sehr langsam 7,0 g (0,032 mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCL}$ in trockenem Ether zu. Dann läßt man das Gemisch innerhalb von 72 h auf Raumtemperatur kommen und frittet die ausgefallenen Lithiumsalze durch eine Vakuumfritte ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt sofort im Vakuum destilliert. Man erhält 4,7 g Destillat, das anschließend über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert wird.

Man erhält **1** als farblose Flüssigkeit. Sdp. 94 °C/0,12 Torr. Ausbeute: 1,9 g entspr. 21% d.Th. bez. auf C_2F_3Br .

IR: 3045 st, b (C–H), 1725 sst (C=C), 1480 sst (C–C), 1440 sst (C–P), 1095 sst (C–P), 998 sst (C–P), 1300 sst, b (C–F), 1180 st, b (C–F), 1135 sst, b (C–F), 1070 sst (C–F) [cm^{-1}].

MS: 266 (M^+ , 53%), 108 (C_6H_5P , 100%), Ionen > 20%.

$C_{14}H_{10}F_3P$ (266,202)

Ber.	C 63,17	H 3,79	F 21,40	P 11,64,
Gef.	C 62,60	H 4,08	F –	P 11,75.

Bis(trifluorvinyl)phenylphosphan (2)

Mit der gleichen Apparatur wie oben werden 50 ml einer 1,6 M Lösung von CH_3Li in Diethylether vorgelegt, 11,0 g (0,068 mol) C_2F_3Br einkondensiert und 7,0 g (0,039 mol) $C_6H_5PCl_2$ in 50 ml Ether zuge tropft. Nach Abfritten der Salze und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Rohprodukt, das durch Destillation nicht aufgetrennt werden kann. Das Rohprodukt wird in 100 ml Ether gelöst und mehrmals kurz mit jeweils 10 ml Wasser geschüttelt; die etherische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 über Nacht getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein braunes Rohprodukt, aus dem man durch einfache Destillation **2** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 54–55 °C/1 Torr erhält. Ausbeute: 0,15 g entspr. 1,63% d.Th. bez. auf C_2F_3Br .

IR: 3045 st, b (C–H), 1750 sst (C=C), 1725 sst (C=C), 1490 m (C–C), 1445 sst (C–P), 1005 st (C–P), 1300 sst, b (C–F), 1170 sst, b (C–F), 1050 sst, b (C–F) [cm^{-1}].

MS: 270 (M^+ , 100%), 158 ($C_6H_5PCF_2$, 78%), 120 (C_6H_5PC , 32%), 112 (PC_2F_3 , 32%), 108 (C_6H_5P , 33%), 77 (C_6H_5 , 50%), 50 (PF , CF_2 , 59%), Ionen > 30%.

$C_{10}H_5F_6P$ (270,188)

Ber.	C 44,44	H 1,85	F 42,22	P 11,48,
Gef.	C 44,47	H 1,9	F 41,5	P 11,16.

Tris(trifluorvinyl)phosphan (3)

Mit der gleichen Apparatur wie oben werden 0,16 mol CH_3Li in 250 ml Ether vorgelegt, 25,0 g

(0,155 mol) C_2F_3Br einkondensiert und 6,78 g (0,05 mol) PCl_3 in 30 ml Ether zugetropft. Nach Abfritten der Lithiumsalze werden die flüchtigen Produkte an Vakuum in eine auf –196 °C gekühlte Falle kondensiert. Man erhält das Rohprodukt durch Abdestillieren des Ethers über eine Vigreux-Kolonnen. Das leicht gelbliche Rohprodukt – Ausbeute 7,7 g entspr. 54% d.Th. bez. auf C_2F_3Br – wurde gaschromatographisch aufgetrennt. Hierbei zersetzt sich ein Teil des $P(CF=CF_2)_3$. Ausbeute 1,0 g entspr. 7% d.Th. bez. auf C_2F_3Br . Da das Produkt spektroskopisch einwandfrei charakterisiert werden konnte, wurde auf eine Analyse verzichtet.

IR: 1725 sst, b (C=C), 1330 sst, b (C–F), 1180 sst, b (C–F), 1040 sst, b (C–F).

MS: 274 (M^+ , 59,4%), 131 (FPC_2F_3 , 34,4%), 124 (CPC_2F_3 , 30,4%), 112 (PC_2F_3 , 79,2%), 105 (PC_3F_2 , 52,8%), 93 (PC_2F_2 , 83,3%), 69 (PF_2 , CF_3 , 100%), Ionen > 30%.

Diphenyltrifluorvinylphosphantrimethylsilylimin (4)

In einen 50 ml-Kolben werden 0,87 g (3,27 mmol) **1** und 0,82 g (6,26 mmol) $N_3Si(CH_3)_3$ einpipettiert und der Kolben verschlossen. In einer leicht exothermen Reaktion bildet sich nach ca. 1 h ein erster rötlicher Niederschlag aus, nach 10 h hat sich das Gemisch verfestigt. Der gebildete rote Festkörper (Schmp. 60–67 °C) ist in Tetrahydrofuran gut löslich und extrem hydrolyseempfindlich. Ausbeute: 1,16 g entspr. 100% d.Th. bez. auf **1**.

NMR: $\delta_P = -12$ ppm (breit, bez. auf 85% H_3PO_4), $\delta_{Fa} = 83,7$ ppm, $\delta_{Fb} = 106,3$ ppm, $\delta_{Fc} = 175,8$ ppm (bez. auf $(CFCl_3)$).

$C_{17}H_{25}F_3NPSi$ (353,400)

Ber.	C 57,78	H 5,42	F 16,13	N 3,96	P 8,76	Si 7,95,
Gef.	C 57,29	H 5,34	F –	N 4,03	P 8,56	Si –.

Den Farbwerken Hoechst, Frankfurt/M.-Hoechst, danken wir für eine durch Herrn Dr. S. P. v. Halasz übermittelte Chemikalienspende, dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Dietrich, Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die Berechnung des ^{13}C -NMR-Spektrums.

[1] Vorgetragen auf dem 6. Europ. Fluorsymp., Dortmund, 28. 3.–1. 4. 1977.

[2] Staatsexamensarbeit R. Köntges, Bochum 1977.

[3] Dipl.-Arbeit F. Kolkman, Bochum 1977.

[4] R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko, L. N. Pinkina u. J. L. Knunyants, *Khim. Nauka i Promy.* **4**, 810 (1959), C. A. **1960**, 10838c.

[5] R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko, L. N. Pinkina u. J. L. Knunyants, *Jzv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1960**, 1991; C. A. **55**, 13296h.

[6] A. H. Cowley z. M. W. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1929 (1969).

[7] H.-G. Horn u. F. Kolkman, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1427 (1978).

[8] H.-G. Horn, *Chem.-Ztg.* **95**, 898 (1971); dort weitere Literatur.

[9] E. A. Belmore, W. M. Ewalt u. B. H. Wojcik, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 338 (1947).

[10] W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld u. M. Prober, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 333 (1947).

- [11] Y. L. Kopaevich, G. G. Belenkii, Z. A. Stumbrevichute, L. S. German u. J. L. Knunyants, *Jzv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1972**, 213.
- [12] Y. L. Kopaevich, G. G. Belenkii, L. S. German u. J. L. Knunyants, *Jzv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 1124.
- [13] H. Staudinger u. E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).
- [14] D. Sinaesi, G. C. Bernardi u. G. Moggi, *Tetrahedron Lett.* **16**, 1313 (1970).
- [15] G. W. Parshall, D. C. England u. R. V. Lindsey (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4801 (1959).
- [16] G. Wilkinson, *U. S. Pat.* **3113145** (1963); *C. A.* **60**, 5555.
- [17] *Organometallic Comp.*, Bd. I, S. 481, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- [18] S. O. Grim, W. McFarlane u. E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967).
- [19] S. O. Grim u. A. W. Yankowsky, *Phosph. Sulf.* **3**, 191 (1977).
- [20] E. F. Mooney (Herausg.): *Ann. Rep. NMR-Spectroscopie*, Bd. 5B, S. 223, Academic Press, New York 1973.