Reaktionen von Phosphanen $\text{Me}_n\text{PH}_{3-n}$ ($n = 0-3$) mit Hexafluorisopropylidenimin

Reactions of the Phosphanes $\text{Me}_n\text{PH}_{3-n}$ ($n = 0-3$) with Hexafluorisopropylidenimine

Helmut Kischkel und Gerd-Volker Röschenhaler*

Fachbereich 2 der Universität, Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **39b**, 356–358 (1984); eingegangen am 12. August 1983

Hexafluorisopropylidenimine, Insertion,

(1,1,1-Trifluoro-2-amino-2-trifluoromethyl)ethylphosphanes,

N-[(1,1,1-Trifluoro-2-trifluoromethyl)ethyl]trimethylphosphine-imine

The insertion of hexafluorisopropylidenimine (**1**) into the P–H bonds of the phosphanes PH_3 , MePH_2 and Me_2PH yields the (1,1,1-Trifluoro-2-amino-2-trifluoromethyl)ethylphosphanes (**2–4**). Trimethylphosphane is oxidized to give the phosphine-imine $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (**5**).

In die PH-Bindungen von Phosphan und Methylphosphan kann sich Hexafluoraceton unter Bildung einer $\text{PC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ -Gruppierung einlagern [1]. Mit Dimethylphosphan wird das entsprechende Produkt nicht erhalten [1]. Trimethylphosphan hingegen ergibt mit Hexafluoraceton nach oxidativer Cyclisierung ein 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholan [2]. Mit Hexafluorisopropylidenimin (**1**) sollten ähnliche Reaktionen möglich sein [3].

Resultate

Die Phosphate $\text{Me}_n\text{PH}_{3-n}$ ($n = 0-3$), also auch Dimethyl- und Trimethylphosphan, ergeben 1:1-Reaktionsprodukte (Gl. (1) und (2)).

Die α-Aminophosphine **2**, **3** und **4** sind sauerstoffempfindliche, in guten Ausbeuten erhältliche Flüssigkeiten, während das aus der Umsetzung von Trimethylphosphan und **1** isolierbare Phosphinin **5** ein an der Luft beständiger Feststoff (Schmp. 36 °C) ist.

Die *Massenspektren* der Verbindungen **2–5** weisen mit Ausnahme von **2** ein Molekülion auf. Ionen größter Häufigkeit sind $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2^+$ (**2**), CH_3PH_2^+ (**3**) und CF_3CNH^+ (**4**). Charakteristische Bruchstücke sind für **5** $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $\text{M}^+ - \text{F}$ und $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (100%).

Die *IR-Spektren* aller Verbindungen besitzen breite, intensive CF_3 -Banden bei 1250 cm^{-1} , die im Falle von **5** die zu erwartende $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung [4] überdecken. Die H_2N -Valenzschwingungen werden bei **2**, **3** und **4** um 3400 cm^{-1} , die entsprechenden Deformationsschwingungen bei 1625 cm^{-1} beobachtet. P–H-Frequenzen treten bei 2300 cm^{-1} (**2** und **3**) auf, C–H-Valenzschwingungen bei $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ (**3**, **4** und **5**).

Die *NMR-Daten* (Tab. I) beweisen die angenommenen Strukturen. Die breiten Signale der H_2N -Gruppe werden zwischen 1,40–1,93 ppm in den ^1H -NMR-Spektren gefunden. Die Phosphinprotonen von **2** und **3** erscheinen als Dublett von Septetts (**2**) bzw. als Dublett von Quartetts von Septetts (**3**). Überraschend groß ist die P–H-Kopplungskonstante $^3J_{\text{PH}} = 32,0\text{ Hz}$ von **5**. Das Phosphan **3** besitzt an Phosphor ein chirales Zentrum, welches die magnetische Inäquivalenz der CF_3 -Gruppen bewirkt ($\delta_{\text{F}} = -73,25; -73,65\text{ ppm}$). Die ^{31}P -Verschiebungswerte sind bei höherem Methylierungsgrad bei tieferem Feld zu finden (siehe auch Lit. [1]). Ergänzende ^{13}C -NMR-Daten sichern die Struktur von **5** [5].

Experimentelles

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G.-V. Röschenhaler.

Verbindung	PH ($^1J_{\text{PH}}$, $^4J_{\text{HF}}$)	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ NH ₂	CH ₃ ($^2J_{\text{PH}}$)	$\delta_{\text{F}}^{\text{a}}$ ($^3J_{\text{PF}}$)	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$
2	3,08 (201,9; 1,9)	1,60		−75,46 (7,0)	−125,92
3	3,70 ^b (212,5; 1,6)	1,93	1,33 (8,2)	−73,25 ^c ; −73,65 ^c (9,8) ^d (10,8) ^d	−60,63
4		1,40	1,05 ^d (5,4)	−71,33 (13,5)	−15,54
5^{e,f}			1,40 (12,2)	−75,09	+24,23

^a Hochfeld von TMS, CCl_3F und 85% H_3PO_4 negativ angegeben; ^b $^3J_{\text{HH}} = 8,4$; ^c $^4J_{\text{FF}} = 9,7$; ^d $^5J_{\text{HF}} = 1,1$; ^e $\delta_{\text{H}} [\text{CH}(\text{CF}_3)_2] = 3,83$ ($^3J_{\text{HP}} = 32,0$, $^3J_{\text{HF}} = 6,8$); ^f $\delta_{\text{C}} (\text{CH}_3) = 15,87$ ($^1J_{\text{PC}} = 69,0$, $^1J_{\text{HC}} = 130,5$); $\delta_{\text{C}} [\text{CH}(\text{CF}_3)_2] = 60,60$ ($^1J_{\text{HC}} = 130,5$, $^2J_{\text{FC}} = 31,1$); $\delta_{\text{C}} (\text{CF}_3) = 123,67$ ($^1J_{\text{FC}} = 285,3$).

Tab. I. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten von **2**, **3**, **4** und **5** sowie ^{13}C -NMR-Daten für **5** (δ in ppm, J in Hz; 5%-ige Lösung von **2**, **3** und **4** in d_3 -Acetonitril, von **5** in d_8 -Toluol).

Verbindungen wurden beachtet. Die Reaktanden wurden bei -196°C im Hochvakuum in Glasampullen kondensiert, verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Produkte wurden, wenn notwendig, im Hochvakuum durch fraktionierende Kondensation oder durch Sublimation gereinigt.

IR-Spektren wurden in einer 10-cm-Gasküvette mit NaCl-Fenstern (**2**, **3** und **4**) bzw. in CCl_4 gelöst zwischen CsI-Fenstern einer Flüssigkeitsküvette an einem Perkin-Elmer-577-Gerät vermessen (schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark). Massenspektren wurden an einem CH7-Varian-Gerät bei 70 eV (**2**, **3** und **4**) bzw. 40 eV (**5**) aufgenommen. ^1H -NMR-Spektren wurden an einem EM-360-Varian-Gerät bei 60 MHz, ^{19}F , ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren an einem Bruker-WH-360-Gerät bei 338,68, 145,72 und 90,52 MHz erhalten. Als Referenzsubstanzen dienten TMS, CCl_3F und 85% H_3PO_4 (extern).

(1.1.1-Trifluor-2-amino-2-trifluormethyl)ethylphosphan (**2**)

Das Produkt aus 1,02 g (0,03 mol) Phosphan und 4,95 g (0,03 mol) **1** [6] wurde nach zwei Tagen bei 91°C destilliert. 4,75 g (96%) **1** wurden erhalten.

IR: 3420 m, 3350 m (NH_2); 2320 m (PH_2); 1615 m (NH_2); 1380 st, 1310 m; 1250 st (CF_3); 1130 m, 970 st; 920 st (PH_2); 810 m; 740 st (NH_2); 700 st, 670 m [cm^{-1}].

MS: 199 (M^+ , −), 166 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2^+$, 100%), 147 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NH}_2^+$, 8), 146 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NH}^+$, 25), 96 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{NH}^+$, 66), 69 (CF_3^+ , 63).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_6\text{NP}$ (199,02)

Ber. C 18,1 H 2,0 F 57,3,
Gef. C 18,6 H 2,0 F 56,9.

[(1.1.1-Trifluor-2-amino-2-trifluormethyl)ethyl]-methylphosphin (**3**)

1,73 g (0,036 mol) Methylphosphin und 5,90 g (0,036 mol) **1** wurden nach 12 Tagen bei 105°C destilliert. 4,98 g (91%) **2** wurden erhalten.

IR: 3420 schw, 3350 schw (NH_2); 3000 schw, 2980 schw (CH_3); 2300 m (PH); 1620 m (NH_2); 1440 schw, 1400 m, 1350 m, 1310 st; 1280 st, 1250 sst (CF_3); 1160 st, 1130 st, 1110 st, 1000 m, 960 m, 905 m, 890 m, 820 m; 740 st (NH_2); 660 m [cm^{-1}].

MS: 213 (M^+ , 20%), 197 ($\text{M}^+ - \text{NH}_2$, 4), 166 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2^+$, 56), 147 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NH}_2^+$, 7), 146 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NH}^+$, 22), 98 ($\text{C}_2\text{F}_2\text{PH}_3^+$, 90), 96 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{NH}^+$, 27), 69 (CF_3^+ , 28), 48 (CH_3PH_2^+ , 100).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_6\text{NP}$ (213,06)

Ber. C 22,5 H 2,8 F 53,5,
Gef. C 22,7 H 2,9 F 53,1.

[(1.1.1-Trifluor-2-amino-2-trifluormethyl)ethyl]-dimethylphosphan (**4**)

2,00 g (0,032 mol) Dimethylphosphan und 5,28 g (0,032 mol) **1** wurden nach sechs Tagen bei 98°C destilliert. 6,98 g (96%) **4** wurden erhalten.

IR: 3425 schw, 3350 schw (NH_2); 3010 schw, 2990 schw, 2930 schw (CH_3); 1615 m (NH_2); 1440 m, 1320 st; 1260 sst, 1250 sst, 1200 sst (CF_3); 1140 st, 1120 st, 950 st, 900 m, 860 m; 750 m (NH_2) [cm^{-1}].

MS: 227 (M^+ , 5%), 166 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2^+$, 3), 146 ($\text{C}_3\text{F}_5\text{NH}^+$, 8), 96 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{NH}^+$, 100), 69 (CF_3^+ , 85), 62 ($(\text{CH}_3)_2\text{PH}^+$, 10).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_6\text{NP}$ (227,09)

Ber. C 26,4 H 3,5 F 50,2,
Gef. C 26,5 H 3,4 F 50,3.

N-[(1.1.1-Trifluor-2-trifluormethyl)ethyl]-trimethylphosphinimin (5)

3,00 g (0,04 mol) Trimethylphosphan und 6,52 g (0,04 mol) **1** wurden zwei Tage bei 0 °C belassen und anschließend während eines Tages auf 20 °C erwärmt. Aus dem entstandenen dunkelbraunen Öl wurden bei 20 °C/10⁻⁴ Torr 2,40 g (25%) **5** absublimiert (Schmp. 36 °C).

IR: 2970 schw, 2900 schw, 2830 schw (CH_3); 1330 m, 1300 m; 1280 m, 1250 st (CF_3); 1190 m, 1160 st, 1080 st, 995 m, 925 m, 875 m, 860 m [cm^{-1}].

MS: 241 (M^+ , 18%), 226 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 5), 222 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 8), 172 ($\text{M}^+ - 69$, 100), 69 (CF_3^+ , 1).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_6\text{NP}$ (241,12)

Ber. C 29,9 H 4,2 F 47,3 N 5,8,

Gef. C 29,2 H 4,6 F 47,2 N 5,9.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei gedankt für finanzielle Unterstützung, Dr. G. Elsner, HOECHST AG, Knapsack-Hürth, für die freundliche Überlassung von Phosphan, J. Stelten und I. Erxleben für die Messung von NMR- bzw. Massenspektren.

- [1] G.-V. Rösenthaller, Z. Naturforsch. **33b**, 311 (1978).
 [2] F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6726 (1968).
 [3] A. F. Janzen, J. R. Daniel, S. N. Kay und R. Galka, J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 639 (1981).

- [4] E. W. Abel und S. A. Mucklejohn, Phosphorus & Sulfur **9**, 235 (1981).
 [5] F. Wehrli und T. Wirthlin, „Interpretation of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra“, Heyden, London (1976).
 [6] W. J. Middleton, Org. Synth. **50**, 81 (1970).