

Received: February 8, 1986; accepted: May 20, 1986

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS
TEIL IV. IF₅ EIN SELEKTIVES OXIDATIVES FLUORIERUNGS-
MITTEL FÜR ORGANOPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN

H.J. FROHN und H. MAURER

Fachbereich 6 - Fachgebiet Anorganische Chemie - Universi-
tät -GH- Duisburg, Lotharstr. 1, D 4100 Duisburg 1 (BRD)

SUMMARY

Aryl- and alkylphosphines R₃P, R₂PF, R₂PCl, and RPCl₂ are oxidized by IF₅ to the corresponding fluorophosphoranes in a fast one step-reaction at or below 0°C. The only co-product is elemental iodine. IF₃ or IF as reduction products of IF₅ are not observed. Fission of P-C - bonds by <IF> from I₂ and IF₅ is negligible under reaction conditions. In alkylfluorophosphoranes fluoride donor-acceptor-interactions between fluorophosphoranes and IF₅ are observed.

EINLEITUNG

Umfangreich ist die Zahl der Publikationen, die sich mit der Darstellung von Fluorphosphoranen beschäftigt [1]. Beschränkt man sich auf die Methode der oxidativen Fluorierung von Phosphanen, so ergibt sich nachfolgende Zusammenstellung bekannter oxidativer Fluorierungsmittel:

N-F-Verbindungen: NF₃ [2], N₂F₄ [3]

C-F-Verbindungen des Stickstoffs: CF₂N₂ [4], C₅F₁₀NF [2]

C-F-Verbindungen des Sauerstoffs: CF₃OF [5], (CF₃O)₂ [6],
CF₂O [7]

Elementares Fluor: [8]

S-F-Verbindungen: SF₄ [9]

C-F-Verbindungen des Schwefels: $(CF_3S)_2$ [6]

As-F- und Sb-F-Verbindungen: SbF_5 [10], SbF_3 , AsF_3 [11]

Edelgas-F-Verbindungen: XeF_2 [12]

Nebengruppenelement-F-Verbindungen: MoF_6 , WF_6 [13]

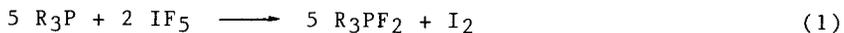
Unseres Wissens wurden bislang Halogenfluoride nicht als oxidative Fluorierungsmittel zur Darstellung von Fluorophosphoranen eingesetzt. Dies kann nicht in mangelndem Oxidationsvermögen der Halogenfluoride begründet sein, sondern dürfte auf die häufige Beobachtung von Nebenreaktionen, etwa der oxidativen Halogenaddition an Doppelbindungen im Organylteil - wie zum Beispiel beim System: BrF_3 /Arylverbindungen [14,15] - zurückzuführen sein.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie des IF_5 wollten wir Antworten auf folgende Fragen finden:

- Lassen sich Phosphane oder Fluorphosphane durch IF_5 selektiv in Fluorphosphorane überführen?
- Erfolgt die Reduktion von IF_5 dabei stufenweise? Kann man so bei tiefen Temperaturen IF_3 oder IF erhalten?
- Ist der oxidativen Fluorierung von Phosphanen eine Adduktbildung zwischen IF_5 und Phosphan vorgelagert?
- Läßt sich die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung in Fluorphosphoranen durch in situ gebildetes IF (aus $2 I_2 + IF_5$) spalten?
- Sind Fluorid Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Fluorphosphoranen und IF_5 möglich?

Die Umsetzungen der Phosphane R_3P mit IF_5 erfolgte in CH_2Cl_2 und/oder CH_3CN -Lösungen um $0^\circ C$ (FEP-Reaktionsgefäße) in stöchiometrischen Ansätzen gemäß Gleichung (1).

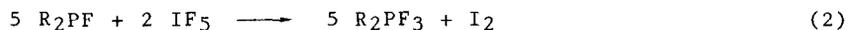


$R = C_6F_5$, $p\text{-}FC_6H_4$, $p\text{-}CF_3C_6H_4$, C_6H_5 , $t\text{-}Bu$ und $n\text{-}Bu$

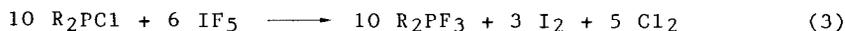
Im Falle des $(n\text{-}Bu)_3P$ setzt die Reaktion noch bei $-40^\circ C$ spontan ein und ist binnen Minuten beendet. Die Umsetzung

verläuft praktisch quantitativ. In CH_2Cl_2 verläuft die oxidative Fluorierung im allgemeinen schneller als im koordinierenden Lösungsmittel CH_3CN .

Phosphor-gebundenes Fluor stört bei der oxidativen Fluorierung von Aryl- und Alkylfluorphosphanen mit IF_5 nicht.



Da negativ polarisiertes Chlor in Element-Chlor-Verbindungen durch IF_5 zu Chlor oxidiert werden kann, lag es nahe, neben Fluorphosphanen, die in der Regel aus den entsprechenden Chlorphosphanen dargestellt werden, auch Chlorphosphate direkt mit IF_5 umzusetzen.



Die Reaktionen (3) bzw. (4) wurden an Chlorphosphanen mit $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6H_5 und $t\text{-Bu}$ erfolgreich getestet.

Vom Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid ist bekannt, daß es in definierten Schritten reduziert werden kann [16]; dabei läßt sich Pentafluorphenyliod(III)difluorid erhalten. Da bislang IF_3 und IF nur durch Tieftemperaturfluorierung von Iod [17] in Substanz erhalten werden konnten, galt unser Interesse auch der Frage, ob IF_3 und IF innerhalb ihres thermischen Existenzbereiches ($\leq -28^\circ\text{C}$) durch Reduktion von IF_5 mit Phosphanen erhalten werden können. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionen von IF_5 mit Phosphanen bei ca. -40°C ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. In keinem Falle wurden Resonanzen für Iod(III)- oder Iod(I)-gebundenes Fluor beobachtet. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der IF - und IF_3 -Bildung wäre die spontane, basenkatalysierte Disproportionierung von IF und IF_3 zu Iod und IF_5 [18,19].

Aus Tieftemperaturexperimenten ergibt sich, daß IF_5 mit Phosphanen im Gegensatz zu Aminen [20,21] weder stabile Addukte bildet, noch daß ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtbare Addukte der Fluorphosphoranbildung vorgelagert sind.

Gemische aus I_2 und IF_5 sind in der Lage, Kohlenstoff-Element-Bindungen in Organo-Element-Fluoriden mit stark negativen freien Bildungsenergien der Element-Fluor-Verbindung, wie 1,2-dipolares IF zu spalten. So läßt sich z.B. $C_6F_5SiF_3$ mit I_2/IF_5 bei $-30^\circ C$ zu C_6F_5I und SiF_4 spalten. Vergleichende Untersuchungen am System $(C_6F_5)_nPF_5-n$ mit I_2/IF_5 -Gemischen zeigen bei $n \geq 2$ keine analoge Reaktion. Hier wird selbst bei IF_5 -Überschuß (lokal oder stöchiometrisch) in Gegenwart des Coproduktes Iod kein Abbau der Fluorphosphorane R_nPF_5-n unter Bildung von $R_{n-x}PF_5-n+x$ und $x R-I$ beobachtet. Dagegen stellt man bei $n = 1$ eine Konkurrenz zwischen der schnellen oxidativen Fluorierung von $RPHal_2$ zu RPF_4 und der langsameren Spaltung von RPF_4 mittels IF zu RI und PF_5 fest. Blindversuche zeigen, daß z.B. $C_6F_5PF_4$ nur mit IF_5 oder nur mit I_2 in CH_3CN nicht reagiert. Jedoch bei Zugabe von IF_5 und I_2 nimmt die Konzentration an IF_5 und $C_6F_5PF_4$ ab und parallel dazu bilden sich C_6F_5I und $PF_5 \cdot CH_3CN$.

Das bei der oxidativen Fluorierung von Phosphanen als Coprodukt gebildete Iod vermag - wie Blindversuche zeigten - unter obigen Reaktionsbedingungen Triphenylphosphan in langsamer Reaktion unter Bildung von $(C_6H_5)_3PI_2$ zu oxidieren. Nicht isolierbar sind die Oxidationsprodukte von $(p-FC_6H_4)_3P$ oder $(p-CF_3C_6H_4)_3P$ mit Iod. Tris(pentafluorphenyl)phosphan reagiert mit Iod nicht. Die Pentafluorphenylgruppe in Triarylphosphanen bewirkt zwar eine extreme Hochfeldlage der ^{31}P -NMR-Verschiebung und der ^{13}C -NMR-Verschiebung des ipso-C-Atoms (s. Tabelle 1), was hier jedoch nicht mit leichter Oxidierbarkeit des P(III) einhergeht. So vermag das starke Oxidationsmittel Chlor $(C_6F_5)_3P$ nur bei relativ drastischen Bedingungen [22] zu oxidieren, während das Oxidationspotential von elementarem Iod dazu nicht mehr ausreicht.

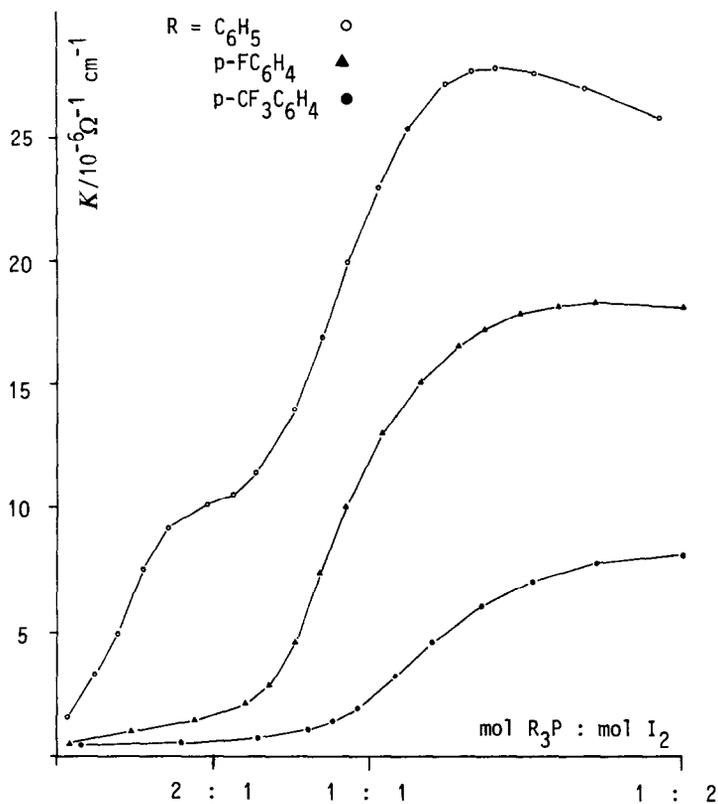
Leitfähigkeitsuntersuchungen der Reaktion obiger Phosphate mit Iod in CH_2Cl_2 zeigen Reaktionsprodukte mit Molverhältnissen von Phosphan zu I_2 von 1:1 und 1:2; nur im Falle $(C_6H_5)_3P$ wird auch ein 2:1 - Produkt nachgewiesen (s. Abb. 1). Im basischen Lösungsmittel CH_3CN wird dagegen

TABELLE 1

 ^{31}P - und ^{13}C -Verschiebungswerte der Edukt-Triarylphosphane

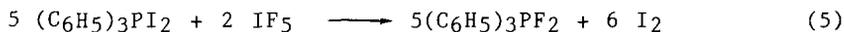
Arylrest	δ/ppm (^{31}P)	δ/ppm (^{13}C) ^a			
		C(1)	C(2,6)	C(3,5)	C(4)
C_6H_5	-3,95	137,15	133,69	128,46	128,62
$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-4,28	140,43	134,00	125,65	131,64 ^b
$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	-7,64	132,50	135,42	115,88	163,43
C_6F_5	-73,05	104,92	137,94	147,85	143,36

^a Die Zuordnung erfolgte mittels Inkrementenrechnung

^b δ/ppm (^{13}C) für die CF_3 -Gruppe: 123,87
Abb. 1. Leitfähigkeitsverlauf der Reaktion von R_3P mit I_2 in CH_2Cl_2

ein solches 2:1 - Produkt nicht beobachtet [23]. Ein 2:1 - Produkt läßt sich als basenstabilisiertes I^+ ansprechen: $\{I[P(C_6H_5)_3]_2\}^+ I^-$.

Erwartungsgemäß reagiert $(C_6H_5)_3PI_2$ mit IF_5 in schneller Reaktion zu Difluortriphenylphosphoran ab (Gleichung 5):



Die Starttemperatur bei der Reaktion von Phosphanen mit IF_5 wird stark durch die abschirmende Wirkung der organischen Reste bestimmt. Während im Falle von $(t-Bu)_3P$ die Reaktion erst bei $0^\circ C$ einsetzt, verläuft sie bei $(n-Bu)_3P$ bereits bei $-40^\circ C$ sehr heftig.

Triaryl- und Trialkyldifluorphosphorane unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber IF_5 . Während erstere keinen Fluoraustausch zeigen, beobachtet man bei letzteren im ^{19}F -NMR intermolekularen Fluoraustausch. So weist $(n-Bu)_3PF_2/IF_5$ bei $35^\circ C$ ein 34,5 Hz breites Singulett bei -2,0 ppm auf, welches sich beim Abkühlen verbreitert und schließlich bei $-100^\circ C$ in das R_3PF_2 -Signal ($\delta = -36,4$ ppm, $^1J_{PF} = 569$ Hz) und das IF_5 -Signal (IF_4 -Teil: $\delta = 4,9$ ppm) aufspaltet. Da die Lewis-Acidität von R_nPF_{5-n} -Verbindungen nach Muetterties [24] mit steigendem n abnimmt und bei den saureren R_3EF_2 -Systemen ($E = As, Sb$ und $R = n-Bu$) mit IF_5 kein Austausch beobachtet wird, schließen wir, daß IF_5 als amphoterer fluoridotropes System hier als Lewis-Säure fungiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reaktionen wurden unter Schutzgas in Gefäßen aus PFA oder FEP durchgeführt. Die Handhabung der Substanzen erfolgte in der Braun-Glovebox MB 100 G. NMR-Spektren wurden mit dem Bruker FT-Spektrometer WP 80 SY gemessen: ^{13}C bei 20,15 MHz; externer Standard: TMS; ^{19}F bei 75,39 MHz; externer Standard: CCl_3F ; ^{31}P bei 32,44 MHz; externer Standard: H_3PO_4 (85%ig). Hochfeldverschiebungen tragen negatives Vorzeichen. EI-Massenspektren wurden mit dem

Varian-Spektrometer MAT 311 A aufgenommen. IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer Gitterspektrometer 577, Raman-Spektren mit dem Spektrometer Ramalog 5 der Fa. Spex (rote Erregerlinie: $15453,5 \text{ cm}^{-1}$, Krypton-Laser 164-11, Fa. Spectra-Physics) gemessen. Leitfähigkeitsmessungen wurden an 10^{-3} molaren Lösungen mit dem Meßsystem LTA 100 der Fa. WTW, Weilheim durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die oxidative Fluorierung von Phosphanen R_3P , R_2PHal und $RPHal_2$ mit IF_5

Zu einer ca. 10%igen IF_5 - CH_3CN -Lösung (Ansatzgrößen: 0,5-2 mmol IF_5) tropft man unter Rühren bei $0^\circ C$ eine kalte gesättigte CH_3CN -Lösung des Phosphans (stöchiometrischer Ansatz). Sofort bildet sich Iod. Falls kein Fluorphosphoran ausfällt wird die Reaktionslösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Der kristalline Feststoff wird abfiltriert, mit CH_3CN iodfrei gewaschen, umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Zur Aufarbeitung flüssiger Produkte siehe Anmerkungen zu Tabelle 2.

Spektroskopische Charakterisierung neuer Difluorphosphorane

Difluortri(p-fluorphenyl)phosphoran

$C_{18}H_{12}F_5P \quad M/gmol^{-1} = 354,26$

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ/ppm

-43,12 (D, $\gg PF_2$, $^1J_{PF} 672,7 \text{ Hz}$); -109,64 (S, p- FC_6H_4).

IR (KBr-Preßling): ν/cm^{-1}

3108 vw, 3096 vw, 3071 w, 3048 vw, 1590 vs, 1498 vs, 1398 m, 1307 sh, 1302 m, 1300 sh, 1276 vw, 1241 vs, 1232 vs, 1162 vs, 1120 vs, 1085 m, 1013 m, 845 sh, 830 vs, 818 sh, 718 s, 680 s, 676 s, 670 sh, 662 s, 623 s [$\nu_{as}(PF_2)$], 535 vs, 528 s, 500 s, 493 s, 477 sh.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): ν/cm^{-1}

1590 vs, 1508 w, 1307 m, 1293 m, 1243 m, 1170 s, 1165 s, 1125 m, 1118 m, 1098 vs, 825 vvs, 728 vw, 688 s, 638 vs, 601 m, 548 m [$\nu_s(PF_2)$], 538 s, 500 w, 430 m, 375 m, 300 m, 283 m, 275 m, 265 m, 215 vs.

MS (EI: 70 eV; $T=78^\circ C$): m/e (rel. Int./Zuordnung)

354 (2,5/ M^+), 335 (9,5/[$M - F$] $^+$), 316 (1,7/[$M - 2 F$] $^+$), 259

TABELLE 2
Reaktionsprodukte der oxidativen Fluorierung von Phosphanen mit IF₅

Edukt	T oC	Produkt Literatur	Ausbeute	Smp./Sdp. oC
(C ₆ H ₅) ₃ P	0	(C ₆ H ₅) ₃ PF ₂ a) [25, 26, 27]	52,3%/CH ₃ CN	136-140
(C ₆ F ₅) ₃ P	0	(C ₆ F ₅) ₃ PF ₂ [10, 25]	74,8%/C ₆ H ₆	174-174,5
(p-FC ₆ H ₄) ₃ P	0	(p-FC ₆ H ₄) ₃ PF ₂	30,1%/CH ₃ CN	108-110
(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ Pb	0	(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ PF ₂	34,2%/CH ₂ Cl ₂	105-106
(n-Bu) ₃ P	-40	(n-Bu) ₃ PF ₂ c [25, 26, 27]	65,0%/flüssig	61-63/40 Pa
(t-Bu) ₃ P	-25	(t-Bu) ₃ PF ₂ c [28]	22,4%/flüssig	95-99/40 Pa
(C ₆ H ₅) ₂ PCl	-25	(C ₆ H ₅) ₂ PF ₃ c [26]	63,5%/flüssig	125/533 Pa
(C ₆ F ₅) ₂ PF	0	(C ₆ F ₅) ₂ PF ₃ d [10]	43,4%/fr. Subl.	58-60
(C ₆ F ₅) ₂ PCl	-30	(C ₆ F ₅) ₂ PF ₃ d [10]	53,3%/fr. Subl.	58-60
(t-Bu) ₂ PCl	-35	(t-Bu) ₂ PF ₃ c [27, 28]	66,7%/flüssig	110/3·104 Pa
(C ₆ H ₅)PCl ₂	-40	(C ₆ H ₅)PF ₄ [29]	quant. Umsätze	
(C ₆ F ₅)PCl ₂	0	(C ₆ F ₅)PF ₄ [10]	43,2%/flüssig	65-70/1,3·104 Pa

- a Umsetzung von (C₆H₅)₃PI₂ mit IF₅ liefert ebenfalls (C₆H₆)₃PF₂ (73,7% Ausbeute).
 b Umsetzung in CH₂Cl₂ aus Löslichkeitsgründen; isoliert durch Tieftemperaturfiltration bei -65oC.
 c Iod mit (C₆H₅)₃P ausgefällt; Mutterlauge fraktioniert destilliert.
 d Aufarbeitung des Rückstandsproduktes durch fraktionierte Sublimation.
 e NMR-kontrolliertes Experiment.

(29,4/[M - C₆H₄F]⁺), 240 (100,0/[M - C₆H₄F₂]⁺), 221 (12,2/[P(C₆H₄F)₂]⁺), 190 (65,0/[FC₆H₄C₆H₄F]⁺), 145 (33,0/[PF(C₆H₄F)]⁺).

Difluortris(p-trifluormethylphenyl)phosphoran

C₂₁H₁₂F₁₁P M/gmol⁻¹ = 504,28

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂/CH₃CN): δ/ppm

-36,12 (D, >PF₂, ¹J_{PF} 684,7 Hz); -62,24 (S, p-CF₃C₆H₄).

IR (KBr-Preßling): ν/cm⁻¹

3060 vvw, 1935 vw, 1612 w, 1400 m, 1326 vs, 1200 w, 1170 s, 1160 sh, 1135 vs, 1115 s, 1067 vs, 1018 s, 965 w, 845 sh, 840 s, 838 s, 800 w, 788 w, 743 m, 720 vs [ν_{as}(PF₂)], 690 vs, 635 w, 630 w, 608 vs, 585 w, 565 vw, 515 vw, 505 vw, 423 m, 390 w.

MS (EI: 70 eV; T=100°C): m/e (rel. Int./Zuordnung)

504 (0,6/M⁺), 485 (6,5/[M - F]⁺), 359 (20,5/[M - CF₃C₆H₄]⁺), 340 (100,0/[M - CF₃C₆H₄F]⁺), 290 (5,9/[(CF₃C₆H₄)₂]⁺), 271 (20,5/[CF₃C₆H₄C₆H₄CF₂]⁺), 195 (17,8/[PF(CF₃C₆H₄)]⁺).

DANK

Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien und Herrn Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung.

LITERATUR

- 1 R. Schmutzler: 'Fluorophosphoranes' in V. Gutmann (Ed.): Halogen Chemistry, Band 2, Academic Press, London-New York (1967).
- 2 R. E. Banks, R. N. Haszeldine und R. Hatton, Tetrahedron Lett. 41, 3993 (1967).
- 3 W. C. Firth, S. Frank, M. Garber und V. P. Wystrach, Inorg. Chem. 4, 765 (1965).
- 4 R. A. Mitsch, J. Am. Chem. Soc. 89, 6297 (1967).
- 5 N. J. De'Ath, D. Z. Denney, D. B. Denney und C. D. Hall, Phosphorus 3, 205 (1974).

- 6 N.J. De'Ath, D. Z. Denney und D. B. Denney, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 272.
- 7 O. D. Gupta und J.M. Shreeve, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 416.
- 8 I. Ruppert und V. Bastian, Angew. Chem. 90, 226 (1978).
- 9 W.C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 6176 (1960).
- 10 M.Fild, R. Kurpat und T. Stankiewicz, Z. Anorg. Allg. Chem. 439, 145 (1978).
- 11 R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 410 (1964).
- 12 J.A. Gibson, R. K. Marat und A. F. Janzen, Can. J. Chem. 53, 3044 (1975).
- 13 F. Mathey und J. Bensoam, C. R. Acad. Sci. (Paris) 274C, 1095 (1972).
- 14 J. C. Tatlow, J. Fluorine Chem. 7, 397 (1976).
- 15 T.W. Bastock, M. E. Harley, A. E. Pedler und J. C. Tatlow, J. Fluorine Chem. 6, 331 (1975).
- 16 H.J. Frohn und J. Helber, J. Fluorine Chem. 16, 568 (1980).
- 17 M. Schmeisser und E. Scharf, Angew. Chem. 72, 324 (1960).
- 18 E. Lehmann, D. Naumann und M. Schmeißer, J. Fluorine Chem. 7, 135 (1976).
- 19 E. Lehmann, D. Naumann und M. Schmeißer, J. Fluorine Chem. 7, 33 (1976).
- 20 M.T. Rogers und W.K. Meyer, J. Phys. Chem. 66, 1397 (1962).
- 21 S.A. Sharkov, Yu. V. Kokunov, V. S. Neporezov und Yu. A. Buslaev, Koord. Khim. 8, 1597 (1982).
- 22 H. J. Emeleus und J. M. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 662 (1966).
- 23 A. D. Beveridge, G. S. Harris und F. Inglis, J. Chem. Soc. (A) 1966, 520.
- 24 E.L. Muetterties und W. Mahler, Inorg. Chem. 9, 119 (1965)
- 25 J. Grosse und R. Schmutzler, Phosphorus 4, 49 (1974).
- 26 E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).
- 27 R. Appel und A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2169 (1974).
- 28 M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A) (1970) 2359.
- 29 R. Schmutzler, Chem. und Ind. (1962) 1868.