

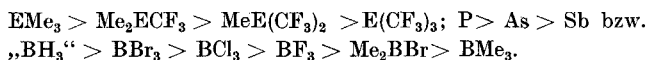
Perfluormethyl-Element-Liganden. XVII [1]

Adduktbildung von $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ -Liganden mit BX_3 -Verbindungen ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $n = 0-3$; $\text{X} = \text{H, CH}_3, \text{Hal}$)

Von J. APEL und J. GROBE

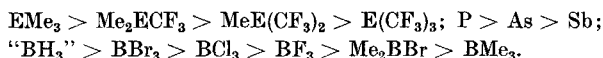
Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule

Inhaltsübersicht. Die Liganden $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $n = 0-3$) werden (z. T. nach neuen Methoden) dargestellt und NMR-spektroskopisch (^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C) untersucht. Zur Ableitung ihrer relativen Donorstärke werden sie mit den Lewis-Säuren „ BH_3 “, BMe_3 , Me_2BBr und BX_3 ($\text{X} = \text{F, Cl, Br}$) umgesetzt. Die Kontrolle der Adduktbildung erfolgt durch ^1H - und ^{19}F -Kernresonanzspektrometrie. Es ergeben sich folgende Reihen abnehmender Basizität bzw. Acidität:



Perfluoromethyl-Element-Ligands. XVII. Formation of Adducts of $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ Ligands with BX_3 Compounds ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $n = 0-3$; $\text{X} = \text{H, CH}_3, \text{Hal}$)

Abstract. The ligands $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $n = 0-3$) have been prepared (partly using new methods) and studied by n.m.r. spectroscopy (^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C). In order to deduce their relative donor strength their reactions with the Lewis acids „ BH_3 “, BMe_3 , Me_2BBr , and BX_3 ($\text{X} = \text{F, Cl, Br}$) have been studied. Control of adduct formation occurs by n.m.r. spectroscopy (^1H , ^{19}F). The following series of decreasing basicity or acidity are obtained:



Einleitung

Die Beschreibung der $\text{M}-\text{E}$ -Verknüpfung ($\text{E} = \text{P, As, S, Se}$) in Übergangsmetallcarbonylverbindungen als Kombination aus $\text{E} \rightarrow \text{M}$ σ -Donor- und $\text{M} \rightarrow \text{E}$ π -Rückbindung erweist sich nach unseren Arbeiten über $(\text{CF}_3)_n\text{E}-\text{M}(\text{CO})_m$ -Komplexe [2–5] als nützliches Modell. In der Literatur beschriebene Versuche [6–8], auf der Basis einfacher MO-Betrachtungen σ - und π -Bindungsanteile zu berechnen, konnten nicht restlos befriedigen. Eine Möglichkeit, zur Lösung dieses Problems beizutragen, sehen wir im Vergleich spektroskopischer Parameter für die Liganden $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) in drei verschiedenen Bindungssituationen:

- a) ohne Koordination als freie Liganden,
- b) in BX_3 -Addukten, in denen nur die σ -Donorfunktion von Bedeutung sein kann,

c) in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen, bei denen der σ -Donorbindung π -Akzeptorwechselwirkungen überlagert sein sollten.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Adduktbildung der Liganden mit Lewis-Säuren BX_3 berichtet.

Darstellung und Untersuchung der Addukte $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}/\text{BX}_3$

Von den zahlreichen Möglichkeiten [9–11] zur Charakterisierung von Säure/Base-Gleichgewichten kommt hier ausschließlich die Kernresonanzmethode zur Anwendung. Besondere Probleme treten bei der Untersuchung wegen der geringen Löslichkeit eines Teils der Addukte in den für die NMR-Messung geeigneten Lösungsmitteln auf. In solchen Fällen ist dem Säure/Base-Gleichgewicht ein Löslichkeitsgleichgewicht überlagert. Diese Tatsache schränkt den Informationsgehalt der Ergebnisse auf qualitative Aussagen ein.

Als Lösungsmittel diente in der Regel Benzol; für Tieftemperaturmessungen kamen Toluol bzw. Deuteriochloroform zur Anwendung. Für die Untersuchung wurden definierte Mengen der beiden Reaktionspartner zusammen mit dem Lösungsmittel an einer Hochvakuumapparatur in NMR-Röhrchen einkondensiert. Als interne Standardsubstanzen wurden TMS und CCl_3F eingebracht, die Röhrchen abgeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt. In vielen Fällen gibt sich dabei die Adduktbildung durch die Abscheidung eines weißen Feststoffes zu erkennen.

Tabelle 1 NMR-Daten der freien Phosphane $\text{Me}_n\text{P}(\text{CF}_3)_{3-n}$ und der Addukte mit BX_3 -Verbindungen

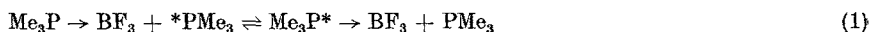
Base	Säure	Verhältnis Base/Säure	δ_{H} (PCH_3) (ppm)	$^1\text{J}(\text{PH})^b$ (Hz)	Φ_{F} (ppm)	$^1\text{J}(\text{PF})^b$ (Hz)	Bemerkungen
PMe_3	—	—	0,8	2,6	—	—	freie Base
PMe_3	BH_3	1	0,7	10,6	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	BH_3	1,43	0,8 ^a /0,7	2,6 ^a /10,6	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	BH_3	2	0,8 ^a /0,7	2,6 ^a /10,6	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	BMe_3	1	0,63	6,6	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	Me_2BBr	1	0,65	10,5	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	BF_3	1	0,65	8,0	—	—	Weißer Feststoff
PMe_3	BCl_3	1	—	—	—	—	Feststoff wenig löslich in
PMe_3	BBr_3	1	—	—	—	—	Benzol, daher keine Signale
Me_2PCF_3	—	—	0,9	3,2	63,8	64,3	freie Base
Me_2PCF_3	BH_3	1	0,7	9,6	68,6	65,4	keine Feststoffbildung
Me_2PCF_3	BH_3	2	0,9 ^a /0,7	3,2 ^a /10,2	63,8 ^a /68,4	64,3 ^a /65,4	keine Feststoffbildung
Me_2PCF_3	BMe_3	1	0,9	3,2	63,8	64,3	keine Adduktbildung
Me_2PCF_3	Me_2BBr	1	1,2	10,5	62,2	56,4	keine Feststoffbildung
Me_2PCF_3	BF_3	1	1,1	8,0	64,8	67,0	keine Feststoffbildung
Me_2PCF_3	BCl_3	1	1,2	12,1	60,4	66,6	weißer Feststoff
Me_2PCF_3	BBr_3	1	1,9	13,6	59,6	64,3	weißer Feststoff
$\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$	—	—	1,0	4,4	56,9	74,5	freie Base
$\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$	BH_3	1	1,7	10,4	62,8	75,6	keine Feststoffbildung
$\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$	BX_3	1	1,0	4,4	56,9	74,5	für $\text{X} = \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ keine Veränderung der NMR-Daten: keine Addukte
$\text{P}(\text{CF}_3)_3$	—	—	—	—	51,0	85,0	freie Base
$\text{P}(\text{CF}_3)_3$	BX_3	1	—	—	51,0	85,0	für $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ keine Veränderung der NMR-Daten: kein Addukt

a) freie Base; Lösungsmittel: Benzol; ^1H -Resonanz gegen TMS und ^{19}F -Resonanzen gegen CCl_3F als interne Standardsubstanzen. b) Kopplungskonstanten als Absolutwerte

Die Ergebnisse der ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen sind in Tab. 1 den Daten der freien Liganden gegenübergestellt. Aus den Angaben ist ersichtlich, daß PMe_3 mit allen eingesetzten Lewis-Säuren BX_3 -Addukte bildet. Generell wird hier die Ausscheidung weißer Feststoffe beobachtet. Die Änderung der chemischen Verschiebung und die Erhöhung der Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{PH})$ bis auf Beträge >10 Hz zeigen einen Wechsel der chemischen Umgebung am ^{31}P -Kern an und sind gleichfalls als Nachweis der Adduktbildung zu werten.

Große Meßprobleme ergeben sich infolge geringer Löslichkeit für die Säure/Base-Kombinationen mit BCl_3 und BBr_3 . Die Löslichkeit ihrer Addukte mit PMe_3 ist so gering, daß sie für den NMR-spektroskopischen Nachweis nicht ausreicht. Bei ausreichender Löslichkeit der Addukte beeinträchtigt der Feststoff die Homogenität und damit die Qualität der Spektren.

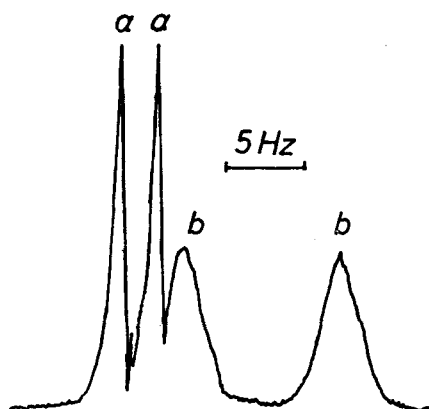
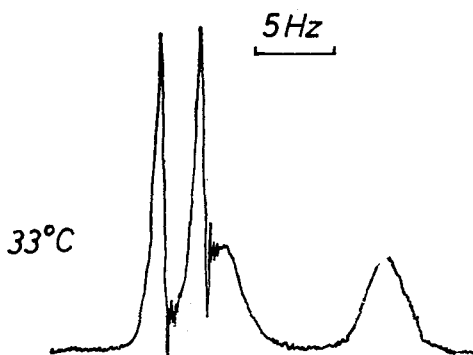
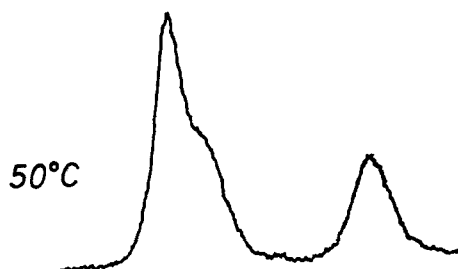
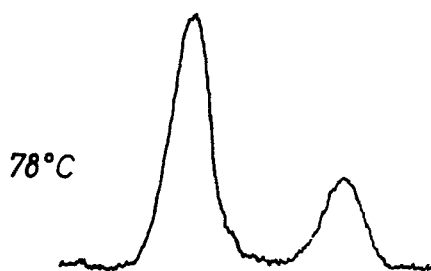
In allen Fällen der Adduktbildung werden 1:1-Kombinationen nachgewiesen. Bei Verwendung eines Phosphanüberschusses werden neben den Signalen des Addukts die Resonanzen des freien Phosphans beobachtet. Voraussetzung dafür sind allerdings hohe Stabilität des Addukts und geringe Austauschgeschwindigkeit. Für das System PMe_3/BF_3 ist der Austausch nach Gl. (1), wie in einer früheren Untersuchung [12] nachgewiesen wurde,



bei allen Mischungsverhältnissen Säure/Base zwischen 0,3 und 0,9 so rasch, daß als Resonanz für die Methylprotonen ein gemitteltes Signal registriert wird. Dieses Phänomen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht in allen Einzelfällen untersucht. Es ist daher anzunehmen, daß in Systemen, bei denen die Adduktbildung nicht mit der Ausscheidung von Feststoffen verbunden ist, die Daten des Säure/Base-Gleichgewichts (2) und nicht die Werte für das undissoziierte Addukt ermittelt werden.



In dem System BH_3/PMe_3 wurde das Verhältnis der beiden Komponenten zwischen 2,0 und 0 variiert. Für alle Verhältnisse $\text{BH}_3/\text{PMe}_3 < 1$ tritt neben der Resonanz des Addukts [$\delta_{\text{H}} = 0,7$ ppm; $|^2\text{J}(\text{PH})| = 10,6$ Hz] das Signal für das freie PMe_3 [$\delta_{\text{H}} = 0,8$ ppm; $|^2\text{J}(\text{PH})| = 2,6$ Hz] auf. Dies ist am Beispiel $\text{BH}_3/\text{PMe}_3 = 0,7$ in Abb. 1 dargestellt. Es fällt auf, daß die Dublettsignale für das Addukt wesentlich breiter sind (Halbwertsbreite $\sim 2,8$ Hz) als die des freien Phosphans. Grund dafür dürfte die Wechselwirkung mit den Quadrupolmomenten der Säurezentren ^{10}B und ^{11}B sein. Die scharfen Signale des PMe_3 beweisen, daß der Austausch entsprechend Gl. (1) bei der Meßtemperatur von 33°C im Rahmen der NMR-Zeitskala sehr langsam erfolgt. Abb. 2 zeigt am Beispiel der Kombination $\text{PMe}_3/\text{BH}_3 = 2:1$, wie sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur ändert. Schon bei 50°C ist die Austauschgeschwindigkeit so groß, daß die kleinere $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung des freien Phosphans nicht mehr aufgelöst wird. Anstelle des Dubletts aus scharfen Linien wird ein Signal mit einer Halbwertsbreite von $\sim 2,3$ Hz beobachtet. Das Protonensignal des Addukts zeigt unter den gleichen Bedingungen noch keine signifikante Änderung der Kopplungskonstante. Bei $+78^\circ\text{C}$ fällt die Resonanz des freien PMe_3 mit dem bei tieferem Feld liegenden

Abb. 1 BH_3/PMe_3 -Addukt (Verhältnis 0,7)a = freies PMe_3 ; b = koordiniertes PMe_3 Abb. 2 Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanzspektrums der Säure/Base-Kombination; $\text{PMe}_3/\text{BH}_3 = 2:1$

Dublettsignal des Addukts zusammen. Gleichzeitig verringert sich die $|\text{}^2\text{J}(\text{PH})|$ -Kopplung für das Addukt auf $\sim 9,7$ Hz. Die Tatsache, daß selbst bei $+78^\circ\text{C}$ noch keine Ausmittlung der Resonanzen von freiem und koordiniertem Phosphan erfolgt, bestätigt die auch von anderen Autoren [13] nachgewiesene hohe Stabilität des Addukts. Erst bei erheblich höheren Temperaturen ist für dieses System — ähnlich wie für BF_3/PMe_3 [12] bei Raumtemperatur — die Koaleszenz der Signale infolge eines genügend raschen Austausches zu erwarten.

Die Untersuchung der Systeme $\text{Me}_2\text{PCF}_3/\text{BX}_3$ (Tab. 1) ergibt für alle X außer $\text{X} = \text{CH}_3$ Säure/Base-Wechselwirkungen. Das Ausbleiben der Adduktbildung für BMe_3 kann kaum auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden, da PMe_3 und BMe_3 sich zu einem stabilen Addukt verbinden. Für den Befund sind dann zwei Beiträge verantwortlich zu machen:

- die Abschwächung der Basizität durch die CF_3 -Gruppe am Phosphor,
- die geringe Lewis-Acidität des BMe_3 infolge des + I-Effekts der Methylsubstituenten.

Diese Deutung wird durch die Tatsache gestützt, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch den elektronenziehenden Substituenten Brom zur Adduktbildung zwischen Me_2PCF_3 und Me_2BBr ausreicht. In der Reihe der Additionsverbindungen $\text{Me}_2\text{PCF}_3 \cdot \text{BX}_3$ resultiert mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten am Boratom eine Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz; die chemische Verschiebung folgt damit der Zunahme der Säurestärke: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Ähnliche Resultate wurden von COYLE und STONE [14] für Amin-Addukte erhalten.

Bei der Umsetzung von $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$ mit den verschiedenen Säuren BX_3 wird nur noch für „ BH_3 “ eine Adduktbildung beobachtet [$\delta_{\text{H}} = 1,7$ ppm; $|\text{}^2\text{J}(\text{PH})| = 10,4$ Hz; $\Phi_{\text{P}} = 62,8$ ppm; $|\text{}^2\text{J}(\text{PF})| = 75,6$ Hz]. In allen anderen Fällen liegen die Ausgangskomponenten unverändert nebeneinander vor. Auch bei Tieftemperaturmessungen in CDCl_3 als Lösungsmittel bei 0°C , -20°C , -40°C und -60°C ergeben sich keine Änderungen der NMR-Daten, die auf Säure/Base-Wechselwirkungen hinweisen würden. Die besondere Qualität des „ BH_3 “ als Lewis-Säure wird in der Literatur einerseits durch das „Boran-Hyperkonjugations-Modell“ [15], andererseits auf der Grundlage des Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen [16] erklärt.

Die drastische Abnahme der basischen Eigenschaften des Phosphans mit zunehmender Substitution von Methyl- durch Perfluormethylgruppen führt beim $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ mit keiner der Lewis-Säuren mehr zur Bildung von Addukten. Selbst die Kombination aus $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ und „ BH_3 “ zeigt bei Tieftemperaturmessungen bis -78°C nur die Resonanzen des freien Phosphans. Dieser Befund wird durch Dampfdruckmessungen zwischen -126 und -23°C bestätigt und ist von besonderem Interesse im Vergleich zu CO und PF_3 , für die bei der Umsetzung mit B_2H_6 Adduktbildung nachgewiesen wurde [17]. Das Donorvermögen dieser Basen steigt also in der Reihe $\text{P}(\text{CF}_3)_3 < \text{PF}_3 < \text{CO}$ an.

Aus den Untersuchungen lassen sich qualitative Aussagen über die Aciditäts- und Basizitätsabstufung der verwendeten Verbindungen ableiten:

Acidität: $\text{BMe}_3 < \text{Me}_2\text{BBr} < \text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BH}_3$

Basizität: $\text{PMe}_3 > \text{Me}_2\text{PCF}_3 > \text{MeP}(\text{CF}_3)_2 > \text{P}(\text{CF}_3)_3$.

Untersuchung der Säure/Base-Systeme $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}/\text{BH}_3$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$)

Der Substituenteneinfluß auf das Donorvermögen der Lewis-Basen wurde eingehend bei den Phosphan-Derivaten studiert. Um die Adduktbildung als Funktion

Tabelle 2 NMR-Daten der Addukte aus $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}/\text{BH}_3$ (E = As, Sb)

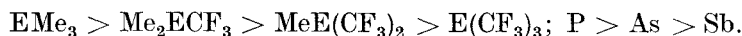
Base	Säure	Molverhältnis	δ_{H} (ppm)	ϕ_{F} (ppm)	Bemerkungen ^{a)}
AsMe_3	—	—	1,1	—	Reinsubstanz
AsMe_3	BH_3	1:1	0,7	—	weißer Feststoff
Me_2AsCF_3	—	—	1,4	57,6	Reinsubstanz
Me_2AsCF_3	BH_3	1:1	0,8	57,0	weißer Feststoff
$\text{MeAs}(\text{CF}_3)_2$	—	—	1,7	52,8	Reinsubstanz
$\text{MeAs}(\text{CF}_3)_2$	BH_3	1:1	0,8	52,0	klare Lösung
$\text{As}(\text{CF}_3)_3$	—	—	—	45,4	Reinsubstanz
$\text{As}(\text{CF}_3)_3$	BH_3	1:1	—	45,4	klare Lösung
SbMe_3	—	—	1,1	—	Reinsubstanz
SbMe_3	BH_3	1:1	1,1	—	klare Lösung
Me_2SbCF_3	—	—	1,4	46,6	Reinsubstanz
$\text{MeSb}(\text{CF}_3)_2$	—	—	1,8	43,6	Reinsubstanz
$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$	—	—	—	39,4	Reinsubstanz

a) Lösungsmittel: Benzol; ^1H -Resonanz mit TMS, ^{19}F -Resonanz mit CCl_3F als innerem Standard.

des Donoratoms zu untersuchen, werden die Kombinationen der Arsan- und Stibanverbindungen $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ mit B_2H_6 überprüft. Dazu werden äquimolare Mengen $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ und „ BH_3 “ in benzolischer Lösung in NMR-Röhrchen zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse der ^1H - und ^{19}F -Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt, aus der sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen:

1. Säure/Base-Wechselwirkungen werden für die Systeme $\text{AsMe}_3/\text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{AsCF}_3/\text{BH}_3$ durch Feststoffbildung und Änderung der NMR-Daten angezeigt.
2. Für die Kombination $\text{MeAs}(\text{CF}_3)_2/\text{BH}_3$ ergibt sich ein Hinweis auf das Addukt-Gleichgewicht nur aus der Änderung der Kernresonanzparameter.
3. Die Existenz einer Additionsverbindung $(\text{CF}_3)_3\text{As} \rightarrow \text{BH}_3$ ist auszuschließen.
4. Im Fall der Antimonverbindungen ist schon für das Trimethylderivat keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit „ BH_3 “ nachweisbar.

Die Ergebnisse der Detailuntersuchungen an der Reihe der Phosphorverbindungen lassen sich also verallgemeinern; für die Abstufung der Basizität gilt:



Kernresonanz-Daten der Liganden $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benötigten Liganden waren nur zum Teil NMR-spektrometrisch untersucht. Da vor allem die Phosphorverbindungen präparativ nur schwer zugänglich sind (s. Exp. Teil), wurden die Meßmöglichkeiten zur Ermittlung der ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{13}C -Kernresonanzdaten genutzt. Die Ergebnisse der Protonen- und Fluorresonanzmessungen sind in Tab. 1 und 2 zusammen mit den Daten von Addukten wiedergegeben; die ^{31}P - und ^{13}C -Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Werte werden hier zusammen mit Literaturergebnissen [18] diskutiert.

Die Protonenspektren der Phosphorverbindungen PMe_3 , Me_2PCF_3 und $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$ bestehen aus Dublettsignalen, die der analogen As- und Sb-Verbin-

dungen aus Singulett. Die Signale erfahren bei zunehmendem Ersatz von CH_3 durch CF_3 eine Tieffeldverschiebung um 0,2 bis 0,7 ppm. Dies läßt sich durch die zunehmende Polarisierung der Bindungselektronen durch die elektronegativen CF_3 -Gruppen erklären. $\delta(\text{CH}_3)$ steigt mit der Zahl der CF_3 -Substituenten nahezu linear an. Bei den Phosphorverbindungen ist der Austausch von CH_3 - gegen CF_3 -Gruppen außerdem mit einer Zunahme der $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstante verbunden. Zur Deutung läßt sich hier die Interpretation von BENT [19, 20, 21] heranziehen, wonach bei gemischt substituierten Phosphanen XPZ_2 , X_2PZ oder XPYZ das Verhältnis des s- und p-Anteils an den Bindungshybriden variiert, und zwar werden elektronegative Substituenten durch ein p-reicheres Orbital des zentralen P-Atoms gebunden. Als Konsequenz erhöht sich der s-Charakter in den übrigen Orbitalen und führt bei der hier untersuchten Reihe zu einem Anstieg der $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 2,6 Hz für PMe_3 auf 4,4 Hz für $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$.

Tabelle 3 ^{31}P -^{a)} und ^{13}C -^{b)}NMR-Daten von $\text{Me}_n\text{P}(\text{CF}_3)_{3-n}$ -Verbindungen im Vergleich mit Literaturwerten

Verbindung	$\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ ^{c)}	$\text{ClP}(\text{CF}_3)_2$ ^{c)}	Me_2PCF_3	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{CF}_3)$ ^{c)}	$\text{P}(\text{CF}_3)_3$ ^{c)}
δ_{P} [ppm]	6,0	49,6	-51,2	26,5	-131	2,5
$^2\text{J}(\text{PF})$ [Hz]	75,7	69,4	87	64,8	79,5	85,0
$^2\text{J}(\text{PH})$ [Hz]	4,4	216 [$^1\text{J}(\text{PH})$]	—	3,2	—	—
δ_{C} [ppm]	129,3	127,0	125,9	133,0	126,2	125,7
	0,7 (CH_3)			7,3 (CH_3)		
$^1\text{J}(\text{CF})$ [Hz]	317,5	314	320,1	318,2	323,0	318,0
$^1\text{J}(\text{CP})$ [Hz]	22,2	13,6	35,5	32,5	60,5	10,7
	16,3 (H_3CP)			13,8 (H_3CP)		
$^1\text{J}(\text{CH})$ [Hz]	133,8	—	—	130,0	—	—
$^3\text{J}(\text{CF})$ [Hz]	6,2	6,3	5,8	—	—	5,4
	3,7 (H_3CPCF_3)			3,9 (H_3CPCF_3)		
$^3\text{J}(\text{CH})$ [Hz]	6,2 (F_3CPCH_3)	—	—	6,2 (F_3CPCH_3)	—	—
				4,0 (H_3CPCH_3)		

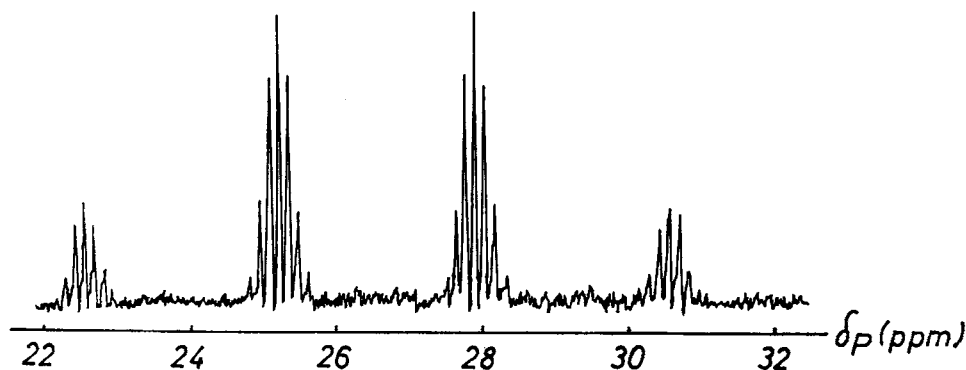
^{a)} δ_{P} rel. zu 85%iger H_3PO_4 als äußerem Standard; positive Werte zu höherem Feld

^{b)} δ_{C} rel. zu TMS als innerem Standard; positive Werte zu niederem Feld

^{c)} Daten aus Literatur [18]

Die ^{19}F -Resonanzspektren der Phosphorverbindungen zeigen die erwartete Dublettstruktur, die der As- und Sb-Verbindungen einfache Singulettsignale. Die Φ_{F} -Werte fallen mit steigender Zahl der CF_3 -Gruppen von 63,8 (57,6; 46,6) ppm für Me_2PCF_3 (As, Sb) auf 51,0 (45,4; 39,4) ppm für $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ (As, Sb) ab. In gleicher Richtung steigen die $^2\text{J}(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten von 64,3 auf 85,0 Hz etwa linear an.

Die ^{31}P -NMR-Spektren sind wegen der Kopplung mit den ^1H - und ^{19}F -Kernen wesentlich komplizierter, lassen sich aber generell als Spektren 1. Ordnung interpretieren. Abb. 3 zeigt exemplarisch das Spektrum des Me_2PCF_3 . Mit zunehmender Zahl von CF_3 -Substituenten wird in Übereinstimmung mit Literatur-

Abb. 3 ^{31}P -Spektrum des Phosphans Me_2PCF_3

angaben [18] eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals beobachtet, wobei die Einführung der ersten CF_3 -Gruppe den stärksten Effekt auf δ_P zeigt. Als Grund für die beobachtete Verschiebung der Resonanzen kommen vornehmlich induktive Effekte ($+I$ für CH_3 , $-I$ für CF_3) in Frage, da die $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ -Bindungswinkel für PMe_3 und $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ praktisch gleich sind (100°).

Die ^{13}C -Resonanzspektren sind wegen der vielfältigen Kopplungsmöglichkeiten außerordentlich kompliziert, so daß für die richtige Zuordnung Doppelresonanzexperimente erforderlich waren. Die Daten sind in Tab. 3 mit den Ergebnissen von BURG [18] verglichen. Die δ_C -Werte für die CF_3 -Substituenten zeigen nur geringe Abhängigkeit von den weiteren Bindungspartnern des Phosphors. Gleiches gilt für die $^1\text{J}(\text{CF})$ -Kopplungskonstanten, die z. B. für Me_2PCF_3 und $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ praktisch identisch sind. Die größten Änderungen sind für die Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{CP})$ zu verzeichnen. Ihre Beträge $^1\text{J}(\text{CP})$ steigen in der Reihe $\text{P}(\text{CF}_3)_3 < \text{HP}(\text{CF}_3)_2 < \text{MeP}(\text{CF}_3)_2 < \text{Me}_2\text{PCF}_3 < \text{ClP}(\text{CF}_3)_2 < \text{Cl}_2\text{PCF}_3$ an.

Experimentelles

1. Allgemeine Arbeitstechnik; Darstellung der Ausgangsverbindungen

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit praktisch aller Substanzen wurden alle Operationen mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Sämtliche Umsetzungen erfolgten in ausgeheizten Gefäßen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Für die Trennung von Substanzgemischen mit engem Siedebereich wurde ein präparativer Gaschromatograph APG 402 der Firma Hupe und Busch verwendet. Als Trennflüssigkeit diente Siliconöl DC 550 auf Chromosorb P (20%, Fa. Hupe u. Busch). Die Sauerstoffempfindlichkeit der Liganden machte eine Nachreinigung des als Trägergas verwendeten Stickstoffs erforderlich (Filterpatrone Oxisorb).

Die ^1H - und ^{19}F -Resonanzspektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer T 60 der Firma Varian aufgenommen. Als innerer Standard wurde TMS bzw. CCl_3F verwendet. Die ^{31}P -Spektren wurden mit Hilfe eines 90 MHz-Fourier-Transform-Gerätes WH 90 der Firma Bruker-Physik registriert (85%ige H_3PO_4 als äußerer Standard). Zur Messung der ^{13}C -Spektren diente ein Varian XL-100 Spektrometer.

Die Infrarot- und Raman-Spektren der Liganden wurden mit besonderer Sorgfalt mit Hilfe der Gitterspektrometer Beckman IR 12 und Perkin-Elmer 325 bzw. dem Laser-Ramangerät Cary 82 registriert und auf der Basis einer Normalkoordinatenanalyse zugeordnet [22, 23].

Die Ausgangsverbindungen BF_3 , BCl_3 und BBr_3 sind im Handel erhältlich. Zur Gewinnung von B_2H_6 diente die von NORMAN und JOLLY [24] beschriebene Umsetzung von NaBH_4 mit H_3PO_4 . Dimethylborbromid Me_2BBr wurde nach dem von PAETZOLD und HANSEN [25] angegebenen Verfahren aus BBr_3 und SnMe_4 dargestellt; Trimethylboran wurde nach einer Vorschrift von BROWN [26] synthetisiert.

Die für die Darstellung der Liganden benötigten Ausgangsverbindungen Me_2PH [27], Me_2PNMe_2 [28], $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ [29], Me_2PPMe_2 [30], Me_2PHgCl [31], $\text{Me}_2\text{AsSiMe}_3$ [32], $\text{Me}_2\text{AsSnMe}_3$ [33], $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ [34], $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ [35], $(\text{CF}_3)_2\text{PSnMe}_3$ [36], $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ [37] wurden nach Literaturvorschriften, z. T. unter Abwandlung der Verfahren, gewonnen.

2. Darstellung der Liganden $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb; } n = 0-3$)

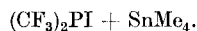
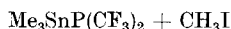
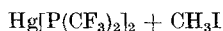
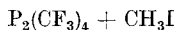
Die Endglieder EMe_3 und $\text{E}(\text{CF}_3)_3$ der drei Reihen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: PMe_3 [38], $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ [39], AsMe_3 [40], $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ [41], SbMe_3 [40], $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ [42]. Gleiches gilt für die Zwischenglieder $\text{MeAs}(\text{CF}_3)_2$ [43], Me_2SbCF_3 [43] und $\text{MeSb}(\text{CF}_3)_2$ [44].

Für die Gewinnung der Zwischenglieder Me_2PCF_3 , $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$ und Me_2AsCF_3 erschienen die bekannten Syntheseverfahren [43, 44] für größere Produktmengen wenig geeignet. Es wurde daher systematisch nach besseren Methoden gesucht. Hier werden allerdings nur die alternativen Synthesewege beschrieben, die mit den Literaturverfahren gleichwertig oder ihnen überlegen sind.

Me_2PCF_3 . Als alternative Möglichkeiten zur Darstellung dieses Phosphans wurden die Spaltungsreaktionen von Me_2PNMe_2 , $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$, Me_2PHgCl , Me_2PPMe_2 und Me_2PH mit CF_3I untersucht. Keines der Verfahren reicht bezüglich der Ausbeute an die Literaturmethode [43] heran. Allerdings ergeben sich im Fall der Spaltung von P_2Me_4 mit CF_3I Vorteile bei der Isolierung der gewünschten Verbindung aus dem Produktgemisch.

In eine an der Hochvakuumapparatur unter Vakuum ausgeheizte und anschließend mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle von 50 cm³ Volumen werden unter N_2 1,4 g (11,5 mmol) P_2Me_4 einpipetiert. Das Reaktionsgefäß wird unter Kühlung auf -196°C evakuiert und mit 3 g (15,3 mmol) CF_3I beschickt. Nach dem Abschmelzen wird die Ampulle langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei bildet sich sofort ein weißer Feststoff. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 25°C wird die Ampulle geöffnet, der flüchtige Anteil abkondensiert und einer fraktionierten Kondensation unterworfen. Ausbeute an Me_2PCF_3 : 1,5 mmol (13% d. Th.). Die Natur des als Hauptmenge gebildeten Feststoffes wurde bisher nicht geklärt.

$\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$. Außer dem Literaturverfahren [43] wurden folgende Reaktionen näher untersucht:



Hier wird nur das erstgenannte Verfahren beschrieben, da die übrigen keine Vorteile gegenüber der Literaturmethode bringen.

3,9 g (11,5 mmol) $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ werden zusammen mit 1,7 g (11,5 mmol) CH_3I in ein Bombenrohr ($V = 50 \text{ cm}^3$) kondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird 30 Stunden auf $140-150^\circ\text{C}$ erhitzt, unter Vakuum geöffnet und der Umsetzungsgrad durch NMR-Messung bestimmt. Die Rohausbeute an $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$ beträgt nach dieser Zeit etwa 30%. Eine Erhöhung durch längere Reaktionszeiten bei 140°C erscheint möglich. Die Abtrennung des Phosphans aus dem Reaktionsgemisch CH_3I , $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{PI}$ und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ ist nach Bindung von CH_3I als Phosphoniumsalz ohne Schwierigkeiten durch fraktionierte Kondensation möglich. Ausbeute an $\text{MeP}(\text{CF}_3)_2$: 3,2 mmol (28% d. Th.).

Me_2AsCF_3 . Dieses Arsan ist durch Spaltung mit CF_3I aus drei verschiedenen Me_2AsX -Verbindungen in etwa gleich günstigen Verfahren zugänglich.

a) $\text{Me}_2\text{AsSiMe}_3 + \text{CF}_3\text{I}$: 1,0 g (5,6 mmol) $\text{Me}_2\text{AsSiMe}_3$ werden mit 1,1 g (5,6 mmol) CF_3I in einer zugeschmolzenen Glasampulle miteinander umgesetzt. Beim Erwärmen des Gemisches auf Raum-

temperatur bildet sich ein weißer Feststoff. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei 25°C werden die flüchtigen Anteile abgezogen und durch fraktionierte Kondensation getrennt. Me_2AsCF_3 wird in einer Ausbeute von 40% erhalten. Da das Produktgemisch noch $\text{Me}_2\text{AsSiMe}_3$ enthält, läßt sich die Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionszeit und/oder Erhöhung der Umsetzungstemperatur weiter steigern.

b) $\text{Me}_2\text{AsSnMe}_3 + \text{CF}_3\text{I}$: 3,4 g (12,7 mmol) $\text{Me}_2\text{AsSnMe}_3$ und 2,5 g (12,7 mmol) CF_3I ergeben bei den unter a) beschriebenen Bedingungen das Arsan Me_2AsCF_3 in einer Ausbeute von 45%. Auch diese Umsetzung läßt sich weiter optimieren.

c) $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2 + \text{CF}_3\text{I}$: 1,51 g (7,2 mmol) $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$ und 1,4 g (7,2 mmol) CF_3I liefern nach dem unter a) beschriebenen Verfahren bei 50°C in 5 Stunden Me_2AsCF_3 in einer Ausbeute von 78%. Als weitere Komponenten werden im Reaktionsgemisch Me_2AsI und die Ausgangsverbindungen Me_4As_2 und CF_3I nachgewiesen.

3. Darstellung der Additionsverbindungen $\text{Me}_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n} \cdot \text{BX}_3$

Alle Reaktionen dieses Typs werden in Kernresonanzröhrchen unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die zur Reaktion eingesetzten Mengen wurden auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes durch Volumen-Druck-Messung bei Raumtemperatur bestimmt und nacheinander in das NMR-Röhrchen einkondensiert ($V = 25 \text{ cm}^3$, p zwischen 40 und 114 Torr). Zusätzlich wurden Tetramethylsilan und CCl_3F als interne Standardsubstanzen sowie das jeweilige Lösungsmittel eingebracht. Das Röhrchen wurde unter Vakuum abgeschmolzen und der NMR-Messung zugeführt. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die gemessenen Daten und Informationen über die Adduktbildung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- [1] Mitteilung XVI: J. GROBE u. R. RAU, J. Organomet. Chem. **157**, 281 (1978).
- [2] J. GROBE u. N. SHEPPARD, Z. Naturforsch. **B 23**, 901 (1968).
- [3] J. GROBE, J. E. HELGERUD u. H. STIERAND, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 123 (1969).
- [4] J. GROBE u. W. MOHR, J. Fluorine Chem. **8**, 145, 341 (1976).
- [5] J. GROBE u. R. RAU, J. Fluorine Chem. **11**, 265, 291 (1978).
- [6] W. A. G. GRAHAM, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968).
- [7] R. A. BROWN u. G. R. DOBSON, Inorg. Chim. Acta **6**, 65 (1972).
- [8] C. BARBEAU u. J. TURCOTTE, Can. J. Chem. **54**, 1603 (1976).
- [9] D. P. N. SATCHEL u. R. S. SATCHEL, Chem. Rev. **69**, 251 (1969).
- [10] W. R. CULLEN, G. B. DEACON u. J. H. S. GREEN, Can. J. Chem. **43**, 3193 (1965).
- [11] A. H. COWLEY u. J. L. MILLS, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2911 (1969).
- [12] J. GROBE u. U. MÖLLER, Z. Naturforsch. **B 26**, 639 (1971).
- [13] A. B. BURG, J. Chem. Educat. **37**, 482 (1960), (weitere Zitate dort).
- [14] T. D. COYLE u. F. G. A. STONE, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4138 (1961).
- [15] A. B. BURG, Rec. Chem. Progr. **15**, 159 (1954).
- [16] R. G. PEARSON, Science **151**, 172 (1966); J. Chem. Educat. **45**, 581, 643 (1968).
- [17] R. W. PARRY u. T. C. BISSOT, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1524 (1956).
- [18] A. B. BURG, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **13**, 199 (1977), (weitere Zitate dort).
- [19] H. A. BENT, J. Chem. Phys. **33**, 1258 (1960).
- [20] H. A. BENT, J. Chem. Educat. **37**, 616 (1960).
- [21] H. A. BENT, Chem. Rev. **61**, 275 (1961).
- [22] R. DEMUTH, J. APEL u. J. GROBE, Spectrochim. Acta **A 34**, 357 (1978).
- [23] R. DEMUTH, J. APEL u. J. GROBE, Spectrochim. Acta **A 34**, 361 (1978).
- [24] W. L. JOLLY u. A. D. NORMAN, Inorg. Synth. Vol. **11**, 124 (1968).

- [25] P. J. PAETZOLD u. H. J. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 85 (1966).
- [26] H. C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 374 (1945).
- [27] G. W. PARSHALL, Inorg. Synth. **11**, 157 (1968).
- [28] A. B. BURG u. P. J. SLOTA, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).
- [29] J. E. BURNE u. C. R. RUSS, J. Organomet. Chem. **22**, 357 (1970).
- [30] L. MAIER, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 275 (1962).
- [31] G. FRITZ u. G. POPPENBURG, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 147 (1964).
- [32] G. FRITZ u. H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. **406**, 167 (1974).
- [33] H. SCHUMANN, H. KÖPF u. M. SCHMIDT, J. Organomet. Chem. **2**, 159 (1964).
- [34] R. G. CAVELL u. R. C. DOBBIE, J. Chem. Soc. **A 1967**, 1308.
- [35] G. R. A. BRANDT, H. J. EMELÉUS u. R. N. HASZELDINE, J. Chem. Soc. **1952**, 2552.
- [36] S. ANSARI u. J. GROBE, Z. Naturforsch. **B 30**, 531 (1975).
- [37] J. GROBE u. R. DEMUTH, Angew. Chem. **84**, 1153 (1972).
- [38] K. D. CROSBIE u. G. M. SHELDRIK, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3684 (1969).
- [39] F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS u. R. N. HASZELDINE, J. Chem. Soc. **1953**, 1565.
- [40] L. H. LONG u. J. F. SACKMAN, Res. Correspondence **8**, 23 (1955).
- [41] G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, Organic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Interscience, New York 1970.
- [42] J. W. DALE, H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE u. J. H. MOSS, J. Chem. Soc. **1957**, 3708.
- [43] R. N. HASZELDINE u. B. O. WEST, J. Chem. Soc. **1956**, 3631.
- [44] R. N. HASZELDINE u. B. O. WEST, J. Chem. Soc. **1957**, 3880.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. J. APEL und Prof. Dr. J. GROBE, Eduard-Zintl-Inst. d. TH, Hochschulstr. 4,
D-6100 Darmstadt