

Chemie der Phosphorfluoride. XXXIX. [1]

Synthese und Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der kernmagnetischen Resonanzspektren von Hexafluorisopropylideniminofluorophosphoranen und Fluorophosphin-Bis(Trifluormethyl)hexafluorisopropylideniminomethylimiden

Von J. A. GIBSON und R. SCHMUTZLER

Braunschweig, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Professor Fritz Seel zum 60. Geburtstag am 21. September 1975 gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Titelverbindungen wurden durch Umsetzung des Lithiumsalzes des Hexafluorisopropylimins mit Fluorophosphoranen, R_nPF_{5-n} ($n = 0, 1$; R = Kohlenwasserstoffgruppe) erhalten. Ihre ^{19}F -NMR-Spektren bei variabler Temperatur zeigen, daß am Phosphor ein intramolekularer Ligandenaustausch von mittlerer Geschwindigkeit, am Stickstoff eine offensichtlich schnelle „Isomerisierung“ abläuft. Bei den Fluorophosphinimiden andererseits wird eine „Isomerisierung“ am Stickstoff der Hexafluorisopropyliden-Gruppierung von mittlerer Geschwindigkeit beobachtet.

Chemistry of Phosphorus Fluorides. XXXIX. Synthesis and Investigation of the Dependence of Temperature of the NMR Spectra of Hexafluoroisopropylidene Iminofluorophosphoranes and Fluorophosphin-Bis(Trifluormethyl)hexafluoroisopropylidene Iminomethylimides

Abstract. The title compounds were obtained by the reaction of the lithium salt of hexafluoroisopropylimine with fluorophosphoranes, R_nPF_{5-n} ($n = 0, 1$; R = hydrocarbon group). ^{19}F variable temperature n.m.r. spectra show intermediate rate of intramolecular exchange at phosphorus but apparent fast "isomerisation" at nitrogen. The fluorophosphine imides, on the other hand, show intermediate rates of "isomerisation" at nitrogen in the hexafluoroisopropylidene moiety.

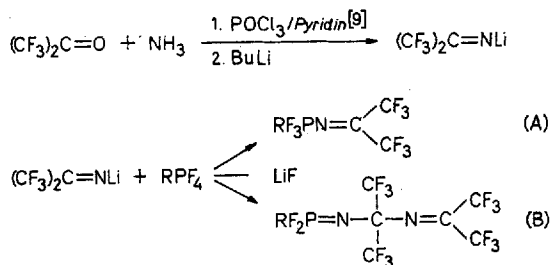
Einleitung

Die Verwendung der Hexafluorisopropylidenimino-Gruppe als Ligand sowohl in der Hauptgruppen- [2–5] wie auch Übergangsmetall-Chemie [6, 7] ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden. Als bequemste Darstellungsmethode für solche Derivate wurde die Umsetzung von Hexafluorisopropylideniminolithium mit den entsprechenden Halogeniden eingesetzt. Nur wenige Phosphor(V)-Derivate mit dieser Ligandengruppe sind bekannt, und bisher wurde nur ein einziges Phosphoran mit der $(CF_3)_2C=N$ -Gruppe als Substituent beschrieben

[2]. Wir haben über die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit Fluorphosphoranen unter Bildung von Hexafluorisopropylideniminofluorphosphoranen bzw. Fluorphosphin-bis(Trifluormethyl)hexafluorisopropylideniminomethyl-Imiden kurz berichtet [8]. In der vorliegenden Arbeit werden zusätzliche Präparationen sowie ^{19}F -NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur an den erhaltenen Produkten beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Hexafluorisopropylideniminofluorphosphorane (A) und der Fluorphosphin-bis(trifluormethyl)-hexafluorisopropylideniminomethylimide (B) erfolgte entsprechend dem nachstehenden Schema. Der mögliche Mechanismus der Bildung von B wurde bereits diskutiert [8].



(A): R = Me (1); Et (2); F (vgl. Diskussion)

(B): R = Me (3); Et (4); Ph (5); F (vgl. Diskussion)

Die Auftrennung der Produktgemische erfolgte durch Vakuumdestillation oder fraktionierte Kondensation in der Hochvakuumapparatur (vgl. Experimententeil). Die Reinigung der Produkte erwies sich als sehr schwierig, da einmal die Ausbeuten zumeist niedrig waren und zum anderen weitere Produkte mit CF_3 -Gruppen von ähnlicher Flüchtigkeit wie die erwarteten Verbindungen zugegen waren. Auf Grund der IR-, massenspektroskopischen und Kernresonanz-Daten ist jedoch die Identität der erhaltenen Verbindungen klar bewiesen.

Die IR-Spektren der Verbindungen 1 bis 5 sind in Tab. 1 angegeben; es läßt sich daraus klar feststellen, ob ein Fluorphosphoran oder ein Fluorphosphinimid vorliegt. Für die Fluorphosphorane 1 und 2 wurden $\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen bei 1783 bzw. 1787 cm^{-1} , aber keine $\text{P}=\text{N}$ -Absorption beobachtet. Die $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Werte sind vergleichbar mit denen für die Verbindung $\text{Si}[\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2]_4$ [3], liegen aber höher als für andere Hexafluorisopropylidenimin-Derivate. Eine Korrelation zwischen der Elektronegativität von X und den $\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen in Verbindungen des Typs $\text{X}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ist diskutiert worden [3]; mit zunehmender Elektronegativität von X wurde eine Verschiebung von $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ zu höheren Frequenzen beobachtet. Ob diese Beobachtung einem π - oder σ -Effekt zuzuschreiben ist, bleibt offen. Der Effekt von $d_\pi-p_\pi$ -Überlappung in Phosphoranen mit stickstoffhaltigen Gruppen ist diskutiert worden [10]; ob diese Betrachtungen auch für Substituenten mit stark elektronegativen Gruppen wie $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}$ gelten, ist nicht geklärt. Es

Tabelle 1 Infrarot-Daten für Fluorophosphorane und Fluorophosphinimide

1	2	3	4	5
$\text{CH}_3\text{F}_2\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ a)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}_2\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ a)	$\text{CH}_3\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ b)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ c)
2920 (vw)	2998 (m) 2964 (m)	2950 (vw)	2952 (m) 2884 (m)	3060 (w) 2950 (w) 2890 (w) 1728 (m) 1593 (m) 1466 (vs)
1789 (m)	1787 (s)	1728 (w)	1731 (m)	1318 (sh, w) 1313 (vs) 1268 (vs) 1228 (vs) 1195 (vs) 1140 (vs)
1375 (w) 1329 (m)	1459 (w) 1323 (s)	1486 (s) 1418 (vw) 1318 (m)	1473 (s) 1410 (vw) 1320 (m)	1080 (m) 1028 (m) 970 (s) 950 (sh, m) 884 (m) 857 (m) 741 (m) 730 (s) 718 (m) 679 (m) 673 (m)
1266 (vs) 1208 (vs)	1290 (sh, w) 1255 (vs) 1201 (vs)	1269 (sh, m) 1233 (vs) 1198 (vs) 1152 (m)	1275 (vs) 1241 (vs) 1205 (vs) 1165 (vs)	1084 (m) 1025 (s) 952 (s) 870 (s) 779 (w) 761 (m) 730 (m) 714 (m) 672 (m)
1004 (sh, m) 972 (s) 926 (m) 837 (m) 813 (m) 769 (w) 605 (w)	1028 (m) 901 (s) 915 (s) 861 (m) 810 (s) 759 (w) 708 (m) 607 (w)	1095 (m) 1035 (m) 972 (s) 935 (m) 876 (m) 850 (w) 771 (w) 745 (w) 678 (w)		

a) Gasphasenspektrum. b) Flüssigkeitsspektrum (Kapillarfilm zwischen NaCl-Platten). Frequenzangaben in cm^{-1} . vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; sh = Schulter.

scheint jedenfalls, daß die elektronegative RF_3P -Gruppe in 1 und 2 die $\text{C}=\text{N}$ -Frequenz zu höheren Werten verschiebt, als dies in anderen Verbindungen $\text{X}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ der Fall ist.

Für die Fluorophosphinimide 3, 4 und 5 werden beträchtlich niedrigere $\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen ($1725-1730\text{ cm}^{-1}$) beobachtet; die Werte liegen jedoch noch immer höher als die für andere Organo-N-substituierte Hexafluorisopropylidenimine [11]. Dieser Effekt reflektiert vermutlich die höhere Elektronegativität der $\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppierung; tatsächlich liegen die $\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen sehr nahe denen für die entsprechenden Schwefelimide mit der Gruppierung $\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ [4]. Eine starke, breite Absorption zwischen 1466 und 1486 cm^{-1} in den Verbindungen 3, 4 und 5 wird der $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung [12] zugeschrieben.

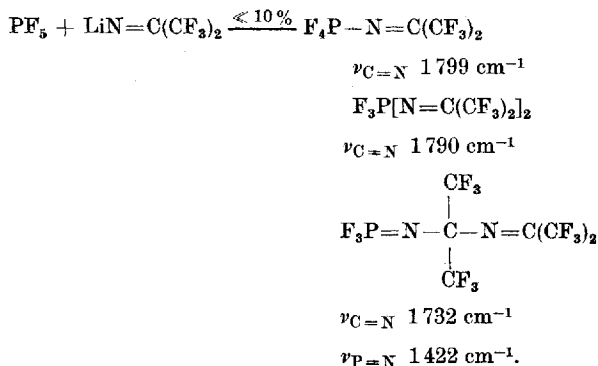
Für alle Verbindungen wurden die erwarteten, sehr starken CF_3 -Valenzschwingungen im Bereich $1150-1300\text{ cm}^{-1}$ beobachtet; die Spektren der Imide wiesen dabei eine größere Multiplizität als erwartet auf. Es wurde in Tab. 1 nicht versucht, $\text{P}-\text{F}$ -Frequenzen zuzuordnen, da Absorptionen auf Grund von CF_3 -bending Schwingungen oder von der Gruppe R herrührend nicht mit Sicherheit unterschieden werden können.

Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit PF_5

Obwohl in dieser Reaktion Produkte in nennenswerter Menge nicht isoliert werden konnten, gibt es aus den IR-Spektren Anhaltspunkte für die Bildung von Verbindungen des Typs A und B.

Eine flüchtige Fraktion (ausgefroren bei -100°C , flüchtig bei -78°C) des Reaktionsproduktes zeigte eine $\text{C}=\text{N}$ -Absorption bei 1799 cm^{-1} , zusammen mit den entsprechenden CF_3 -Banden. Eine zweite Fraktion (teilweise flüchtig bei 0°C , ausgefroren bei -25°C) zeigte eine $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung bei 1790 cm^{-1} sowie eine zweite Absorption bei 1732 cm^{-1} . Bei 1422 cm^{-1} wurde eine weitere breite Absorption beobachtet.

Die flüchtige Fraktion ist vermutlich das Monosubstitutionsprodukt, $\text{F}_4\text{PN}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, mit der erwarteten hohen $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung, während es sich bei dem weniger flüchtigen Produkt um eine Mischung von disubstituierten und Imid-Produkten handeln könnte. Folgender Reaktionsablauf wird daher vorgeschlagen:



Wegen der geringen Menge dieser Produkte war deren Reinigung in für NMR-Studien hinreichenden Mengen nicht möglich. Die Hauptmenge des Produktes aus der Reaktion von PF_5 mit

$\text{LiN}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ bestand aus einem nichtflüchtigen Öl, das nach dem ^{19}F NMR-Spektrum eine größere Anzahl von CF_3 -haltigen sowie einige $\text{P}-\text{F}$ -Verbindungen enthielt. Diese Tatsache, sowie die bei der Umsetzung beobachtete geringe Menge an Lithiumfluorid legen nahe, daß eine unkontrollierte Mehrfach-Substitution, möglicherweise unter Bildung salzartiger Produkte, abläuft. Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, daß die Reaktion nur mit Schwierigkeiten auf dem Stadium der Monosubstitution gehalten werden kann, vor allem bei Halogeniden von Hauptgruppenelementen [2].

Massenspektren

Die monomere Natur der Imide **2**, **3** und **4** wurde durch ihre Massenspektren bestätigt; sowohl für Imide wie für Fluorophosphorane wurden charakteristische Fragmentierungsmuster beobachtet, die zur Bestätigung der vorgeschlagenen Strukturen beitragen:

Für Verbindungen **1** und **2** beispielsweise wurde sehr leichte Abspaltung von F beobachtet; für **2** konnte kein Molekülpeak gefunden werden, und der stärkste Peak entsprach dem Fragment $\text{M}-\text{F}^+$. Die leichte Abspaltbarkeit von F aus Fluorophosphoranen ist auch aus den Massenspektren anderer derartiger Verbindungen bekannt [13]. Für **1** war der stärkste Peak MePF_3^+ , i. e. entsprechend der Abspaltung der Imid-Gruppierung. Bei **1** und **2** wurde stufenweiser Verlust von CF_2 beobachtet; dafür spricht auch das Auftreten metastabiler Fragmente von Verbindung **1**. Andere Fragmente in den Massenspektren von **1** und **2**, z. B. CF_3^+ usw., entsprachen der Erwartung.

Auch für die Fluorophosphinimide **3**, **4**, und **5** wurden Molekülpeaks nicht beobachtet, während der Verlust von F zu Peaks schwacher Intensität bei **3** und **4**, zu einem starken Peak bei **5** Anlaß gab. Stufenweise Abspaltung von CF_2 -Fragmenten fand bei allen drei Verbindungen statt, während bei **3** und **4** die Abspaltung der Imid-Funktion, gefolgt von weiterem Verlust von CF_2 -Gruppen, erfolgte. Für **3** und **4** wurden eine Reihe von Fragmenten höherer Masse beobachtet, z. B. $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ usw.

Kernmagnetische Resonanzspektren der Verbindungen 1 bis 5

Die Raumtemperatur-Kernresonanzdaten sind in Tab. 2 aufgeführt. Bei den Fluorophosphoranen **1** und **2** wurde für die CF_3 -Gruppe ein scharfes Singulett beobachtet, dessen weitere, teilweise Auflösung die bereits früher beobachteten long-range Kopplungen, $^4J_{\text{PF}}$ und $^5J_{\text{FF}}$ ergab. Die $\text{P}-\text{F}$ -Signale für **1** und **2** bei Raumtemperatur waren so breit, daß sie sich aus dem Untergrund kaum heraus hoben. Augenscheinlich läuft ein intramolekularer Austauschprozeß ab, der zu einer Mittelung der axialen und äquatorialen Resonanzen am trigonal-bipyramidalen Phosphor führt [14]. ^1H und ^{31}P NMR-Spektren befinden sich in Übereinstimmung mit den für **1** und **2** vorgeschlagenen Strukturen.

Die ^{19}F NMR-Spektren der Imide **3**, **4** und **5** zeigten bei Raumtemperatur ein scharfes $\text{P}-\text{F}$ -Dublett, wobei der hohe Wert von $J_{\text{P}-\text{F}}$ auf tetrakoordinierten Phosphor schließen läßt. Weiterhin wurde eine scharfe CF_3 -Resonanz den „inneren“ CF_3 -Gruppen zugeordnet, während zwei breite Resonanzen den „endständigen“ CF_3 -Gruppen entsprechen, wobei am Stickstoff Inversion mittlerer Geschwindigkeit abläuft. Long-range Kopplungen ließen sich bei Raumtemperatur auf Grund dieser Temperatureffekte nicht klar auflösen. Die ^1H und ^{31}P NMR-Spektren für **3**, **4** und **5** stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen vollkommen überein.

Tabelle 2 Raumtemperatur-Kernresonanzdaten der Fluorophosphorane 1 und 2 und der Fluorophosphinimide 3–5^{a)}

Verbindung	δ_H	δ_P	δ_{F-P}	δ_{CF_3}	$^1J_{PF}$	$^2J_{HP}$	$^3J_{HP}$	$^3J_{HH}$	$^3J_{FH}$	$^4J_{PF}$	$^5J_{FF}$	$^6J_{FF}$
$CH_3F_3PN=C(CF_3)_2$ 1	-2,0	+30,3	b)	+72,3	b)	19,8	—	—	9,0	0,5	2,8	—
$CH_3CH_2F_3PN=C(CF_3)_2$ 2	-1,2 (CH_3) -2,3 (CH_2)	+30,5	b)	+70,6	b)	21,0	28,0	7,5	8,0	—	—	—
$CH_3F_3P=N-C-N=C(CF_3)_2$ 3	-1,94	+0,3	+58,6	+79,2 ^{c)} +58,8 +72,1	1174	21,0	—	—	5,5	0,8	1,4 ^{f)}	1,7 ^{f)}
$CH_3CH_2F_3P=N-C-N=C(CF_3)_2$ 4	-1,1 (CH_3) ^{d)} -1,8 (CH_2)	—	+66,0	+78,3 ^{c)} +58,4 +71,2	1164	22 ^{d)}	25 ^{d)}	7 ^{d)}	9 ^{d)}	—	—	—
$C_6H_5F_3P=N-C-N=C(CF_3)_2$ 5	-7,5 ^{e)}	+12,1	+61,3	+77,1 ^{c)} +58,4 +70,5	1140	—	—	—	—	—	—	—

^{a)} NMR-Spektren wurden an 40–60%igen Lösungen in einem 3:1-Gemisch Methylcyclohexan/Trichlorfluormethan (¹⁹F und ³¹P) bzw. an den reinen Flüssigkeiten (¹H) aufgenommen. Negative shift-Werte bedeuten Verschiebung zu niedrigerem Feld, bezogen auf SiMe₄, CCl₃F bzw. H₃PO₄ (85%). Shift-Werte sind in p.p.m., Kopplungskonstanten in Hz angegeben. ^{b)} Auf Grund des Temperatureffektes nicht völlig aufgelöst (vgl. Daten für variable Temperatur – Tab.3. ^{c)} Die Resonanz bei höherem Feld wird der Gruppierung N–C(CF₃)₂–N, die zu niedrigerem Feld der Gruppierung N=C(CF₃)₂ zugeordnet. ^{d)} Spektren zweiter Ordnung nach erster Ordnung näherungsweise interpretiert. ^{e)} Phenylresonanz ist zweiter Ordnung. ^{f)} Beobachtet bei +80°C (vgl. Tab.3).

Tabelle 3 ^{19}F NMR-Spektren der Fluorophosphorane 1 und 2 und der Fluorophosphinimide 3–5 bei variabler Temperatur

Verbindung ^{a)}	Temperatur	δ_{PF}	δ_{CF_3}	$^1\text{J}_{\text{PF}}$	$^2\text{J}_{\text{FF}}$	$^3\text{J}_{\text{HF}}$	$^4\text{J}_{\text{CF}_3\text{CF}_3}$	$^6\text{J}_{\text{FF}}$
$\text{CH}_3\text{F}_3\text{PN}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ 1	–70°C +95°C	24,4 ^{b)} 72,6 ^{c)} 41,7	70,3 72,5	840 1036 912	50 —	10,4 7,3 9,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_3\text{PN}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ 2	–65°C +100°C	35,5 ^{b)} 74,3 ^{c)} 49,3	69,9 71,3	850 909 885	64 —	8,5 7,0 8,0	—	—
$\text{CH}_3\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ 3	–70°C +80°C	58,0 59,1	57,3 ^{d)} 71,0 66,7	1170 1179	— —	5,5 5,5	8,5 —	3 0 ^{f)} 1,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ 4	–65°C +100°C	66,9 65,7	57,8 71,0 65,0	1162 1165	— —	9 9	7,0 —	2 ^{f)} 0 —
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{NF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ 5	–65°C +90°C	61,0 62,0	57,0 69,6 65,3	1140 1140	— —	— —	8 ^{f)} —	1 ^{f)} 0 —

a) Lösung in Methylcyclohexan (vgl. Tab. 2). b) Dublett von Dubletts von Quartetts. c) Dublett von Triplets von teilweise aufgelösten Quartetts. d) Diese Spalte bezieht sich auf „endständige“ CF_3 -Gruppen. e) Diese Spalte bezieht sich auf „innere“ CF_3 -Gruppen. f) Näherungswerte dieser Kopplungskonstanten wurden aus schlecht aufgelösten Spektren abgeschätzt.

Auf Grund der Besonderheiten der ^{19}F NMR-Spektren der Verbindungen 1 bis 5 wurde eine NMR-Untersuchung bei variabler Temperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt; die ^{19}F -Spektren von 3 bei variabler Temperatur sind in Abb. 1 wiedergegeben.

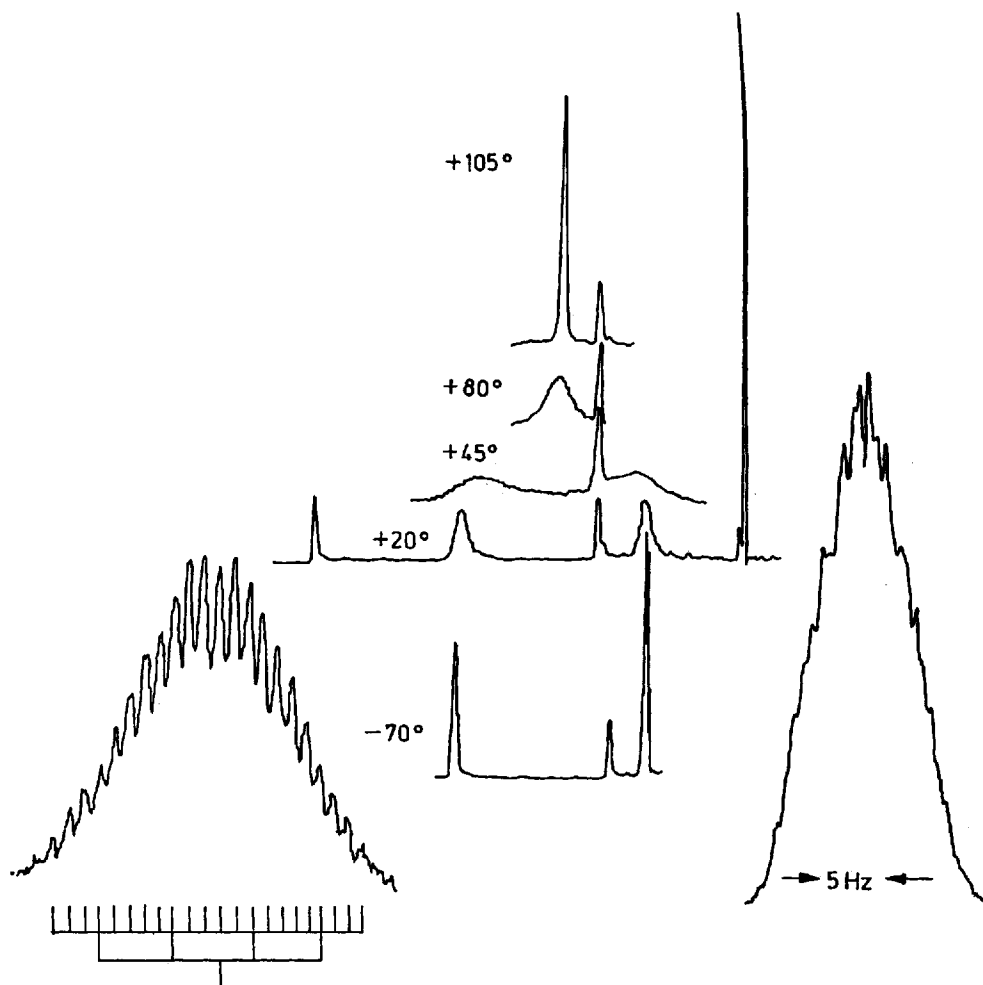
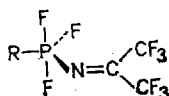


Abb. 1 ^{19}F NMR-Spektren der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 3 bei verschiedenen Temperaturen. Das Spektrum bei 20°C zeigt (von links nach rechts): P—F Dublett (1. und 3. Peak); die zwei Resonanzen für die „endständigen“ CF_3 -Gruppen (2. und 4. Peak); schließlich die von der Temperatur weitgehend unabhängige Resonanz der „mittelständigen“ CF_3 -Gruppen (5. Peak). Die gespreizten Resonanzen zeigen (bei 80°C) die Aufspaltung der P—F-Resonanz bei niedrigem Feld (links) bzw. die Feinstruktur der Resonanz für „mittelständige“ CF_3 -Gruppen (rechts). Für die anderen Temperaturen sind Teilspektren angegeben, welche die Änderungen der Resonanz für „endständige“ CF_3 -Gruppen erkennen lassen

Bei niedrigen Temperaturen wurde für die Fluorophosphorane 1 und 2, zusätzlich zu einer scharfen CF_3 -Resonanz, ein Dublett von Dubletts und ein Dublett

von Triplets der relativen Intensität 2:1 beobachtet. Dieses Spektrum befindet sich im Einklang mit nachstehender Struktur für den Grundzustand von **1** und **2**



Aus der Tatsache, daß für die CF_3 -Resonanz auch bei -85°C noch ein Singulett beobachtet wurde, ist zu schließen, daß die „Isomerisierung“ am Stickstoff auch bei dieser niedrigen Temperatur noch rasch abläuft. Für gewisse Alkylaminofluorphosphorane wurde bei niedrigen Temperaturen eine gewisse bevorzugte Orientierung der Substituenten am Stickstoff beobachtet [15]; in der vorliegenden Untersuchung fanden sich keine Anzeichen für derartige Effekte. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff in **1** und **2** wesentlich schwächer ausgeprägten Donorcharakter als z. B. in Dialkylamino-Verbindungen besitzt.

Bei höheren Temperaturen wurde schneller intramolekularer Austausch am Phosphor beobachtet, der zu einer Vereinfachung der P—F-Resonanz zu einem Dublett Anlaß gab. Obwohl disubstituierte Derivate des PF_5 in der Regel geringe Neigung zu intramolekularem Ligandenaustausch zeigen, ist bekannt, daß die Energiebarriere für den Austausch erniedrigt wird, wenn stark elektronegative Substituenten vorliegen [14].

Für die Verbindungen **1** und **2** wurde H—F-Kopplung ($^3J_{\text{HF}}$) sowohl bei hohen wie bei erniedrigten Temperaturen beobachtet. Der Hochtemperaturwert lag nahe dem arithmetischen Mittel der beiden Niedrigtemperaturwerte; daraus ist zu schließen, daß $^3J_{\text{HF(axial)}}$ und $^3J_{\text{HF(äquatorial)}}$ gleiches Vorzeichen haben.

Die Resonanzen für die „endständigen“ CF_3 -Gruppen der Verbindungen **3**, **4** und **5** zeigten Temperaturabhängigkeit, während sich der Rest des Spektrums im wesentlichen mit der Temperatur nicht veränderte. Eine temperaturabhängige Isomerisierung am Stickstoff ist für eine Reihe von Verbindungen mit der Hexafluorisopropylidenimino-Gruppierung, vor allem für die Schwefelimid-Derivate, beobachtet worden [2, 17]. Bei den von uns untersuchten Verbindungen scheint dieser Prozeß mit mittlerer Geschwindigkeit abzulaufen; schneller als für Aryl-Derivate [16], aber langsamer als bei den Schwefelimiden [3, 17].

Das ^{19}F -Spektrum von **3** bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die gespreizten Spektren wurden bei $+80^\circ$ erhalten, wobei sich die Resonanz für die „endständigen“ CF_3 -Gruppen zu einem Singulett vereinfacht. Das gespreizte P—F-Signal erscheint als Quartett von Septetts (infolge der Feinaufspaltung durch $^3J_{\text{HF}}$ und $^4J_{\text{FF}}$; vgl. Tab. 3). Die gespreizte CF_3 -Resonanz läßt sich als ein Dublett von Triplets von Septetts (auf Grund von $^4J_{\text{PF}}$, $^5J_{\text{FF}}$ und $^6J_{\text{FF}}$) beschreiben (vgl. Tab. 2 und 3). Bei Temperaturen unterhalb $+80^\circ\text{C}$ verlieren die PF und die „innere“ CF_3 -Resonanz allmählich ihre Feinstruktur, ohne daß wesentliche Verbreiterung erfolgt. Die Resonanz für die „endständigen“ CF_3 -Gruppen verbreitert sich und spaltet in zwei Signale auf, die bei niedrigerer Temperatur scharf werden. Bei -70°C wird für die beiden CF_3 -Gruppen Kopplung beobachtet ($^4J_{\text{FF}} = 8,5 \text{ Hz}$), während für das Signal bei niedrigem Feld zusätzliche F—F-Kopplung ($^6J_{\text{FF}}$) von etwa 3 Hz beobachtet wird.

Einen Überblick über die bei den beiden extremen Temperaturen beobachteten Kopplungskonstanten gibt Abb. 2.

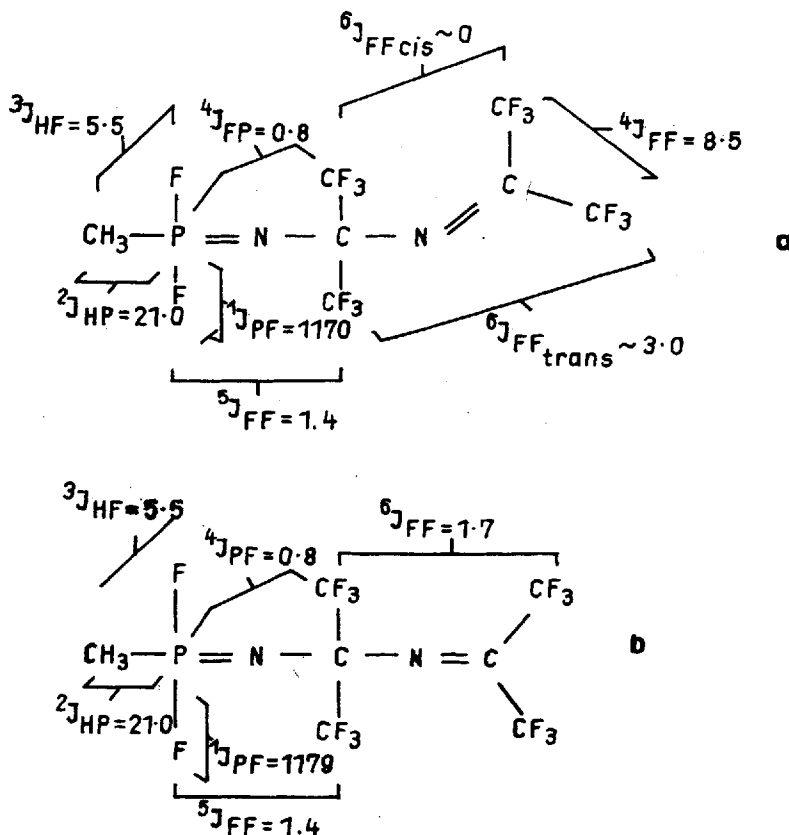


Abb. 2 Erklärung der verschiedenen Kopplungskonstanten in den ^{19}F NMR-Spektren der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{F}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ **3** bei -70°C (a) und $+80^\circ\text{C}$ (b)

Die Werte von $^6J_{\text{FF}}$ sind nahe den von SHREEVE und Mitarbeitern beobachteten [2, 17], während $^4J_{\text{FF}}$ ähnlich den für Aryl-substituierte Systeme gefundenen Kopplungskonstanten ist. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren der Verbindungen **4** und **5** ist praktisch gleich wie für **3**; die bei **1** beobachtete Feinaufspaltung war dagegen nicht immer erkennbar, vermutlich wegen der teilweisen Überlappung von Resonanzen. Für **4** und **5** wurden Werte von 7,0 bzw. etwa 8 Hz für $^4J_{\text{FF}}$ beobachtet.

Experimentelles

Die bei der Handhabung stark feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen üblichen Vorsichtsmaßnahmen wurden bei allen Experimenten beachtet. Lösungsmittel für NMR-Untersuchungen wurden sorgfältig getrocknet.

^1H , ^{19}F und ^{31}P NMR-Spektren wurden auf einem JEOL JNM C-60HL Instrument bei 60, 56,4 bzw. 24,3 MHz aufgenommen. Ein äußeres Lock-System (4000 Hz-Seitenbanden) wurde zur genauen Festlegung der Resonanzen verwendet. Kopplungskonstanten sind den ^1H bzw. ^{19}F , nicht den weniger genauen ^{31}P NMR-Spektren entnommen.

IR-Spektren wurden auf dem Gerät Beckman IR 20A aufgenommen; entweder in der Gasphase (10 cm-Zelle mit NaCl-Platten) oder als Flüssigkeitsfilme zwischen NaCl-Platten. Die Kalibrierung erfolgte mittels Polystyrolfilmen.

Massenspektren wurden auf dem Gerät MS 30 der Firma A.E.I. mit direktem Einlaßsystem aufgenommen.

Ausgangsmaterialien. Hexafluorisopropylidenimin wurde nach einer Literaturvorschrift [9] dargestellt und durch fraktionierende Umkondensierung in der Hochvakuumapparatur gereinigt. Butyllithium wurde als 15%ige Lösung in Hexan (Metallgesellschaft AG) wie Phosphor-pentafluorid (U.S. Agrichemicals Inc., Decatur, Ga., USA) direkt verwendet. Fluorophosphorane wurden nach Literaturmethoden [14] dargestellt.

Umsetzung von Hexafluorisopropylidenimin mit Butyllithium. In ein dickwandiges Glasrohr wurden auf 0,09 mol BuLi (6 ml einer 15%igen Lösung in Hexan) bei -196°C 16,5 g (0,1 mol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ kondensiert. Das Rohr wurde abgeschmolzen; der Inhalt wurde über 2 Tage auf Raumtemperatur gebracht, wobei das Reaktionsgemisch eine braune Färbung annahm. Das Rohr wurde dann erneut auf -196°C abgekühlt und im Vakuum geöffnet. Lösungsmittel und überschüssiges Imin wurden dann abgepumpt, wobei ein dunkelbrauner, viskoser Feststoff verblieb. Nach Zusatz von trockenem n-Pentan (25 ml) wurde die Mischung geschüttelt, bis eine klare braune Lösung resultierte. Für diese Lösung wurde ein Gehalt von 0,09 mol $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ angenommen; sie wurde für die Umsetzungen direkt eingesetzt.

Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit PF_5 . Auf eine Lösung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ (16,5 g; 0,1 mol) in 30 ml Pentan wurden bei -196°C 14 g (0,11 mol) PF_5 kondensiert. Das Reaktionsgefäß (dickwandiges Glasrohr) wurde abgeschmolzen und auf -140°C gebracht (Pentan-Bad). Im Verlauf von 3 Tagen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht.

Beim Öffnen des Rohres im Vakuum (-196°C) wurden 2,2 g PF_5 zurückerhalten. Die weiteren flüchtigen Produkte wurden abgepumpt; dabei verblieb ein dunkelbrauner Rückstand. Fraktionierung der flüchtigen Produkte mittels auf 0°C , -25°C , -78°C , -100°C und -196°C gehaltener Kühlfallen führte zu nur teilweiser Auftrennung des Produktgemisches (vgl. Diskussion). Die Ausbeute an flüchtigen Hexafluorisopropylidenimino-Produkten war sehr niedrig (vermutlich $<10\%$), und die quantitative Trennung, insbesondere auch vom Lösungsmittel Pentan, erwies sich als unmöglich. Der nichtflüchtige Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und filtriert; unter der Annahme, daß es sich dabei um Lithiumfluorid handelt, entspricht die gebildete Menge (0,52 g) nur einer 20%igen Umsetzung.

Umsetzung von Hexafluorisopropylideniminolithium mit Methyltetrafluorophosphoran. Wie im vorstehenden Experiment beschrieben, wurden 13,1 g (0,11 mol) MePF_4 mit der Lösung von 16,0 g (0,09 mol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ bei -196°C zusammengebracht und im zugeschmolzenen Rohr 3 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte verblieb 1,0 g (0,04 g Formelgew. LiF) einer Festsubstanz. Das Gemisch von Pentan und überschüssigem MePF_4 (etwa 15%) wurde im Vakuum fraktionierend destilliert; dabei wurden 2 g (0,008 mol; etwa 9%) **1** vom Kp. $41-43^\circ\text{C}$ (174 mm) erhalten.

Anal.: ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_9\text{NP}$: C 18,0 (gef. 18,2); H 1,1 (1,4); F 64,0 (63,8); N 5,3 (5,2); P 11,6 (11,7)%.

Als weiteres Produkt wurde **3** erhalten; Kp. $77-79^\circ\text{C}$ (98 mm), Ausbeute 2,5 g (0,006 mol; etwa 13%). Befriedigende Analysen für **3** konnten nicht erhalten werden. Nach ^1H und ^{19}F NMR-Evidenz enthielt das Produkt auch nach mehrfacher Fraktionierung noch Verunreinigungen, die sich nicht entfernen ließen.

Umsetzung von Hexafluorisopropylidenlithium mit Äthyltetrafluorphosphoran. Bei der Umsetzung von 17,0 g (0,1 mol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit 14,0 g (0,1 mol) EtPF_4 wurden neben unverändertem EtPF_4 ($\sim 23\%$) 2,3 g ($\sim 0,09$ g-Formelgew.) Lithiumfluorid erhalten. Die fraktionierende Vakuumdestillation des flüchtigen Produktes ergab **2**; Kp. 43–44°C (47 mm); Ausbeute 7,0 g (0,028 mol; 28%).

Anal.: ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_9\text{NP}$: C 21,4 (gef. 21,6); H 1,8 (2,0); N 5,0 (4,8)%.

Das als weiteres Produkt gebildete **4** (Kp. 74–75°C (38 mm); Ausbeute 12,7 g (0,03 mol; etwa 30%)) konnte nicht in analytischer Reinheit erhalten werden. Nach dem ^{19}F NMR-Spektrum enthält **4** zusätzliche Verbindungen mit CF_3 -Gruppen, die möglicherweise erst während der Destillation gebildet wurden.

Umsetzung von Hexafluorisopropylideniminlithium mit Phenyltetrafluorphosphoran. Bei der Umsetzung von 16,9 g (0,1 mol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NLi}$ mit 20,2 g (0,11 mol) PhPF_4 wurden neben unverändertem Fluorophosphoran (etwa 25%) 2,6 g (0,1 g-Formelgew.) LiF erhalten. Die Destillation des sirupösen Rückstandes im Vakuum ergab 18,9 g (0,04 mol; etwa 40% Ausbeute) **5**; Kp. 65–66°C (3 mm). Wiederholte Destillation führte zu nur unwesentlicher Erhöhung der Reinheit des Produktes, während die Ausbeute stark (auf etwa 15–20%) absank.

Anal.: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_{14}\text{N}_2\text{P}$: C 30,3 (gef. 30,4); H 1,3 (1,3); F 56,0 (54,8); N 5,9 (6,0); P 6,5 (7,2)%.

Die Bildung eines **1** bzw. **2** entsprechenden Fluorophosphorans wurde nicht beobachtet, obgleich sehr kleine Mengen flüchtiger Produkte neben einem erheblichen öligen Rückstand während der Destillation gebildet wurden. Falls ein Fluorophosphoran überhaupt gebildet wurde, so mußte die Ausbeute unter 5% liegen.

J. A. G. dankt dem Science Research Council, London, England, für ein post-doktorales N.A.T.O.-Stipendium. Dr. D. R. YOUNG, Allied Chemical Corporation, Morristown, N. J., USA, und Dr. G. R. CORAOR, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA, danken wir für Hexafluoraceton; Dr. D. HABEL, Metallgesellschaft AG, Langelsheim (Harz) für Butyllithium. Organophosphor-Zwischenprodukte verdanken wir Dr. R. SCHLIEBS, Bayer AG, Leverkusen. Die Massenspektren wurden freundlicherweise von Dr. H. M. SCHIEBEL, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH., Stöckheim/Braunschweig aufgenommen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, unterstützt.

Literatur

- [1] Vorhergehende Veröffentlichung in dieser Reihe: K. P. JOHN u. R. SCHMUTZLER, Z. Naturforsch. **29 b**, 730 (1974).
- [2] R. F. SWINDELL, D. P. BABB, T. J. QUELETTE u. J. M. SHREEVE, Inorg. Chem. **11**, 242 (1972).
- [3] M. F. LAPPERT u. D. E. PALMER, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 157.
- [4] R. F. SWINDELL u. J. M. SHREEVE, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5713 (1972).
- [5] a) S. G. METCALF u. J. M. SHREEVE, Inorg. Chem. **11**, 1631 (1972). b) K. E. PETERMAN u. J. M. SHREEVE, Inorg. Chem. **13**, 2705 (1974).
- [6] B. CETINKAYA, M. F. LAPPERT u. J. McMEEKING, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 1975.
- [7] B. CETINKAYA, M. F. LAPPERT u. K. McMEEKING, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1971**, 215.
- [8] J. A. GIBSON u. R. SCHMUTZLER, Z. Naturforsch. **29 b**, 441 (1974).
- [9] W. J. MIDDLETON u. C. G. KRESPAN, J. Org. Chem. **30**, 1398 (1965).
- [10] A. H. COWLEY u. J. R. SCHWEIGER, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4179 (1973).
- [11] N. ISHIKAWA u. Z. KITAZUME, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 3260 (1973).
- [12] Vgl. z. B. H. R. ALLCOCK, Phosphorus-Nitrogen Compounds; p. 399ff.; Academic Press, New York and London, 1972.
- [13] T. A. BLAZER, R. SCHMUTZLER u. I. K. GREGOR, Z. Naturforsch. **24 b**, 1081 (1969).

- [14] R. SCHMUTZLER in "Halogen Chemistry", Ed. V. GUTMANN, 2, p. 31; Academic Press, London und New York, 1967.
- [15] a) M. J. C. HEWSON u. R. SCHMUTZLER, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1971**, 1454;
b) M. J. C. HEWSON u. R. SCHMUTZLER, Z. Naturforsch. **27 b**, 879 (1972).
- [16] G. E. HALL, W. J. MIDDLETON u. J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4778 (1971).
- [17] R. F. SWINDELL u. J. M. SHREEVE, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 759 (1972).

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. R. SCHMUTZLER, Lehrstuhl B f. Anorg. Chemie d. TU. BRD-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4