

Trifluortolyiminophosphorsäuretrichloride

Von

M. Bermann und K. Utvary

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Februar 1969)

Die Kirsanov-Reaktion von Trifluormethylanilinen gibt die entsprechenden monomeren oder dimeren Trifluortolyiminophosphorsäuretrichloride. Die IR-, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden mitgeteilt.

Trifluorotolyiminophosphoric trichlorides

The reaction of PCl_5 with trifluoromethyl-anilines yields the corresponding monomeric or dimeric trichlorophosphinimines. The IR-, ^{19}F - and ^{31}P -NMR spectra are given.

Die Reaktion von Phosphor(V)chlorid mit primären Aminen (Kirsanov-Reaktion)¹ wurde in der aromatischen Reihe mit Anilin²⁻⁵ und substituierten Anilinen^{4, 5} durchgeführt. Die entsprechenden monomeren oder dimeren Aryliminophosphorsäuretrichloride wurden erhalten⁶. Kürzlich berichteten wir über die Synthese und Eigenschaften von Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloriden⁷. Eine Ausweitung der Methode auf Arylverbindungen mit einer Trifluormethylgruppe am Phenylring erschien wünschenswert, um den sterischen Einfluß der CF_3 -Gruppe auf

¹ A. V. Kirsanov, J. obscht. Khim. **22**, 1346 (1952); Chem. Abstr. **47**, 5836 (1953).

² E. Gilpin, Amer. Chem. J. **19**, 352 (1897).

³ B. H. Lincoln und G. D. Byrkit, US-Pat. 2 460 301 (Lubrizol Co.) (1945); Chem. Abstr. **43**, 2765 (1949).

⁴ A. V. Kirsanov und I. N. Zhmurova, J. obscht. Khim. **30**, 3044 (1960); Chem. Abstr. **55**, 17551 (1961).

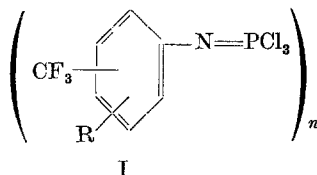
⁵ A. V. Kirsanov und I. N. Zhmurova, J. obscht. Khim. **32**, 2576 (1962); Chem. Abstr. **58**, 7848 (1963).

⁶ A. V. Kirsanov und I. N. Zhmurova, J. obscht. Khim. **30**, 4048 (1960); Chem. Abstr. **55**, 22197 (1961).

⁷ K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **99**, 2369 (1968).

die Bildung der monomeren oder der dimeren Form zu bestimmen. Bislang waren nur einige Vertreter von Trifluortolylsulfonyliminophosphorsäuretrichloriden $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ bekannt⁸.

Die durch Reaktion von Trifluormethylanilinen mit Phosphor(V)-chlorid erhaltenen Verbindungen I



(R = H oder F, $n = 1, 2$) zeigen den sterischen Einfluß der Trifluormethylgruppe. Es ist bekannt⁴, daß für die Bildung der dimeren Verbindung (Phosphor—Stickstoff-Vierring) die Basizität des eingesetzten Amins eine entscheidende Rolle spielt. o-Trifluortolyliminophosphorsäuretrichlorid 2- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$ (1) liegt ausschließlich monomer vor (Molekulargewicht und NMR-Spektrum), obwohl die Basenstärke des o-Toluidins in derselben Größenordnung liegt wie die des m- und p-Isomeren (letztere ergeben dimere Produkte).

Dieser sterische Einfluß wird noch durch die Tatsache unterstrichen, daß die entsprechende Methylverbindung ($2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$)₂ eindeutig dimer ist⁶. Eine sterische Hinderung liegt bei den m- und p-Isomeren (2 bzw. 3) nicht vor, dort werden die Phosphor—Stickstoff-Vierringe gebildet.

Belegt wird diese Tatsache durch die Lage des Phosphorsignals im ³¹P-NMR-Spektrum. 1 gibt ein Resonanzsignal bei + 49,8 ppm, bezogen auf 85% H_3PO_4 (Tab. 1); dieser Wert liegt im Gebiet des vierbindigen Phosphors (monomere Form), wobei die Abschirmung der CF_3 -Gruppe die Verschiebung zu höherem Feld bedingt. Eindeutig weisen die Lagen der Phosphorsignale für 2 und 3 (+ 81,0 bzw. + 77,9 ppm) auf die dimere Form (fünfbindiger Phosphor) hin; zum Vergleich hat PCl_5 eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = + 80$ ppm.

Kristallin ist auch 2-Fluor-5-trifluortolyliminophosphorsäuretrichlorid ($2\text{-F, 5-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PCl}_3$)_n ($n = 1, 2$) (4), zeigt aber in Lösung (CCl_4 , Benzol) eine teilweise Dissoziation: das gefundene Molekulargewicht (480, Benzol) (s. Tab. 2) liegt zwischen dem der monomeren (314,5) und der dimeren Form (629), was einer 52%igen Dissoziation ($c = 8,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) entspricht. Ein weiterer Hinweis auf das Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form in Lösung wird aus dem entsprechenden ³¹P-NMR-Spektrum (in CCl_4) gewonnen (Tab. 1), wo zwei

⁸ F. Yagupol'skii und V. I. Troitskaya, J. obscht. Khim. **29**, 552 (1959); Chem. Abstr. **54**, 356 (1960).

Tabelle 1. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Parameter von I (R = H oder F; $n = 1, 2$)

Verbindung	Lösungs- mittel f. ^{19}F -NMR	$\delta_{\text{CF}_3} [\text{CFCl}_3]$ 2	3	4	$\delta_{\text{CF}_3} [\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^*$ 2	3	4	Lösungs- mittel f. ^{31}P -NMR	δ_{P} [85% H_3PO_4]
2- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	CCl_4	63,2	—	—	—	49,8	—	—	—
2- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$ (1)	CCl_4	62,8	—	—	—	50,3	—	Substanz	+ 49,8
3- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	CCl_4	—	62,7	—	—	—	50,4	—	—
(3- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂ (2)	CHCl_3	—	63,8	—	—	—	49,3	CCl_4	+ 81,0
4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	CCl_4	—	—	61,5	—	—	—	—	—
(4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂ (3)	CCl_4	—	—	61,7	—	—	—	C_6H_6	+ 77,9
$\delta_{\text{F}} [\text{CFCl}_3]$ $\delta_{\text{F}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^*$ $\delta_{\text{CF}_3} [\text{CFCl}_3]$ $\delta_{\text{CF}_3} [\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]^*$									
2-F, 5- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	CCl_4	127,2	—	14,1	—	64,0	—	—	—
(2-F, 5- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PCl}_3$) _n (4)	CCl_4	119,1	—	6,0	—	63,6	—	CCl_4	+ 40,0; + 77,1

* $\delta_{[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]} = \delta_{[\text{CFCl}_3]}$ — 113,1 [ppm].

Linien von annähernd gleicher Intensität gefunden werden: der Peak bei + 40,0 ppm kommt der monomeren Form zu, jener bei + 77,1 ppm stellt die chemische Verschiebung des pentakoordinierten Phosphors in der dimeren Form dar.

Erwartungsgemäß zeigt die chemische Verschiebung der Fluoratome in den CF₃-Gruppen keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Amin und dem entsprechenden Iminophosphorsäuretrichlorid.

Die IR-Spektren der Verbindungen 1—4 sind sehr komplex (s. IR-Bandentabelle), Zuordnungen können nur zu den üblichen Frequenzen gemacht werden.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet. Die substituierten Aniline: 3-Trifluormethylanilin (Columbia Organic Chem. Co., USA), 2- und 4-Trifluormethylanilin sowie 2-Fluor-5-trifluormethylanilin (Peninsular Chemresearch Inc., USA) wurden, wie erhalten, eingesetzt. Die Analysen wurden vom Mikrochemischen Universitätslaboratorium, Wien, ausgeführt; die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol (Molekularbestimmungsapparat, Knauer [Berlin]) bestimmt.

o-Trifluortolyiminophosphorsäuretrichlorid, 2-CF₃-C₆H₄N=PCl₃ (1)

Zu einer Aufschlammung von 37,05 g (117,5 mMol) PCl₅ in 200 ml CCl₄ wurde innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 28,60 g (117,5 mMol) *o*-Trifluormethylanilin in 100 ml CCl₄ zugegeben und unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung beendet war (etwa 2 Stdn.). Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand (bräunliches Öl) destilliert; hellgelbes Öl, $n_D^{20} = 1,5294$.

Die anderen Trifluortolyiminophosphorsäuretrichloride (2—4) wurden wie folgt dargestellt:

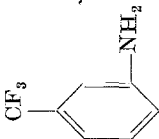
Beispiel: *Darstellung von dimerem m*-Trifluortolyiminophosphorsäuretrichlorid:

Eine Lösung von 22,2 g (0,138 Mol) *m*-Trifluormethylanilin in 100 ml CCl₄ wurde innerhalb von 10 Min. (50°) einer Suspension von 28,8 g (0,138 Mol) PCl₅ in 200 ml CCl₄ zugefügt. Kochen unter Rückfluß während 2 Stdn. (HCl-Entwicklung) und Abziehen des Lösungsmittels ergaben weiße, hygroskopische Kristalle, welche aus wenig CCl₄ umkristallisiert wurden. Ausb. 38,3 g (94,4% d. Th.), Schmp. 96—99°.

IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 237 Spektrometer entweder in kapillarer Schicht oder in CCl₄/CS₂-Lösungen aufgenommen.

NMR-Spektren: Die NMR-Spektren wurden mittels eines RS II-Kernresonanzspektrometers (Allied Electric Ind.) registriert. Die ¹⁹F-Spektren wurden bei 60 MHz in CCl₄- oder CHCl₃-Lösung mit 10% CFCl₃ als internem Standard in Röhrchen von 4,6 mm Durchmesser, die ³¹P-Spektren bei 25 MHz entweder als Substanz oder in den angegebenen Lösungsmitteln mit 85% H₃PO₄ als externem Standard in Röhrchen von 9 mm Durchmesser aufgenommen. Die chemischen Verschiebung wurde nach der Seitenbandmethode bestimmt.

Tabelle 2. Schmelz- bzw. Siedepunkte sowie Analysendaten nebst Molgewichten (kryoskopisch in Benzol) von I (R = H oder F; $n = 1, 2$)

eingesetztes Amin	g Amin	g PCl_5	ml CCl_4	Reaktionszeit (h)	Ausbeute g	Schmp. oder Sdp./mm $[\text{°C}]$	% C	% H	% Cl	% N	% P	Molgewicht
	28,60	37,05	300	2	43,7	83,1	ber. 28,34 gef. 28,64	1,35 1,43	35,92 35,50	4,72 5,47	10,46 10,51	296,5 308
	22,20	28,80	300	2	38,3	94,4	ber. 28,34 gef. 28,30	1,35 1,22	35,92 35,80	4,72 4,87	10,46 10,62	593 635
	5,40	7,00	250	2	8,2	97,6	ber. 28,34 gef. 28,15	1,35 1,62	35,92 35,13	4,72 5,01	10,46 10,37	593 618
	6,20	7,20	300	1	9,5	87,5	ber. 26,72 gef. 27,11	0,95 1,34	33,86 33,35	4,45 4,70	9,86 9,35	629 480

IR-Bandentabelle*

2-CF₃-C₆H₄N=PCl₃ (kapillare Schicht): 1608 (m), 1500 (s), 1465 (m), 1400 (m, b), 1320 (vs), 1257 (m), 1170 (m), 1130 (s, b), 1120 (vs), 1050 (m), 1035 (m), 950 (w), 795 (w), 760 (m), 695 (m) [cm⁻¹].

(3-CF₃-C₆H₄N=PCl₃)₂ (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 3080 (w), 3050 (w), 1620 (w), 1600 (w), 1495 (s), 1450 (vs), 1345 (vs), 1335 (vs), 1315 (vs), 1305 (vs), 1285 (s), 1275 (m), 1242 (m), 1175 (vs), 1135 (vs), 1097 (s), 1073 (vs), 1030 (vs), 1005 (s), 980 (w), 935 (vs), 915 (vs), 868 (vs), 803 (s), 775 (s), 705 (m), 697 (vs), 655 (s), 627 (s) [cm⁻¹].

(4-CF₃-C₆H₄N=PCl₃)₂ (CCl₄/CS₂, 0,5 mm): 3000 (w), 1750 (w, sh), 1720 (vs), 1620 (w), 1510 (w), 1418 (m), 1360 (s), 1328 (vs), 1255 (m), 1170 (s), 1135 (s), 1110 (s), 1070 (m), 1020 (m), 1015 (m), 975 (w), 960 (w), 890 (m), 815 (w), 780 (w), 735 (w), 690 (m), 645 (w) [cm⁻¹].

(2-F, 5-CF₃-C₆H₃N=PCl₃)_n (n = 1, 2) (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 1620 (w), 1600 (w), 1515 (s), 1428 (s), 1330 (vs), 1305 (m), 1275 und 1270 (s), 1260 (m), 1242 (w), 1222 (m), 1175 (vs), 1140 (vs), 1090 (w), 1075 (vs), 1030 (vs), 955 (w), 930 (vs), 895 (w), 880 (m), 835 (vs), 815 (vs), 760 (w), 730 (s), 695 (w), 650 (w), 640 (w), 627 (m) [cm⁻¹].

* vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit.