

Chemie der Phosphorfluoride. XXX *)

Reaktionen von N-Trimethylsilylphosphiniminen mit Fluorphosphoranen: Synthese neuartiger Phosphiniminophosphoniumkationen

VON W. STADELMANN, O. STELZER UND R. SCHMUTZLER

Professor Oskar Glemser zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. N-Trimethylsilylphosphinimine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{PR}'_3$ reagieren mit Fluorphosphoranen R_2PF_3 und RPF_4 unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Bildung von Phosphiniminophosphoniumkationen des Typs $[\text{R}_n\text{P}(\text{N}=\text{PR}'_3)_{4-n}]^+$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{Fluor, Methyl, Phenyl}$; $\text{R}' = \text{Methyl, Phenyl, Isopropyl}$) neben stabilen Fluorphosphatanionen der allgemeinen Formel $[\text{R}_n\text{PF}_{6-n}]^-$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{F, Methyl, Phenyl}$). Durch Umsetzung von N-Trimethylsilylphosphiniminen mit Dimethyltrifluorphosphoran wurde das bisher unbekannte Dimethyltetrafluorphosphatanion $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ neben den resonanzstabilisierten Phosphoniumkationen $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{N}=\text{PR}'_3)_2]^+$ erhalten. Die Strukturen der Reaktionsprodukte werden auf Grund der ^1H , ^{19}F und ^{31}P NMR-Spektren diskutiert.

Abstract. N-trimethylsilylphosphinimines, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{PR}'_3$, react with fluorophosphoranes, R_2PF_3 and RPF_4 , to give trimethylfluorosilane and phosphiniminophosphonium cations of the type $[\text{R}_n\text{P}(\text{N}=\text{PR}'_3)_{4-n}]^+$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{F}$; methyl, phenyl; $\text{R}' = \text{methyl, phenyl, isopropyl}$) and stable fluorophosphate anions of the general formula $[\text{R}_n\text{PF}_{6-n}]^-$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{F, methyl, phenyl}$). In the reaction of N-trimethylsilylphosphinimines with dimethyltrifluorophosphorane the hitherto unknown dimethyltetrafluorophosphate anion, $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$, is formed, along with the resonance-stabilized cations of type $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{N}=\text{PR}'_3)_2]^+$.

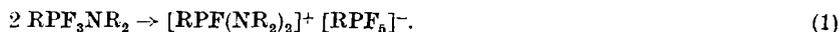
The structures of the reaction products are discussed on the basis of their ^1H , ^{19}F , and ^{31}P N.m.r.-spectra.

Einleitung

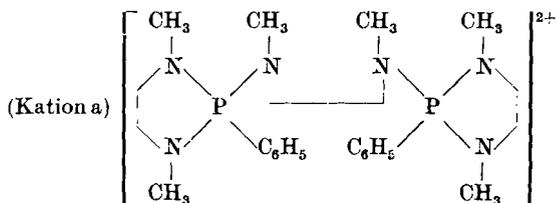
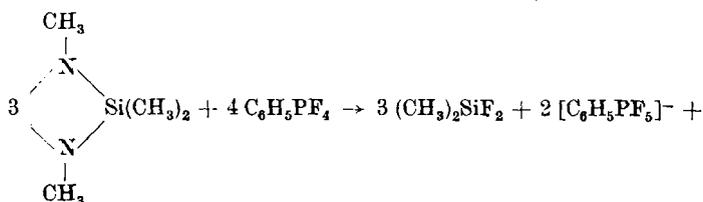
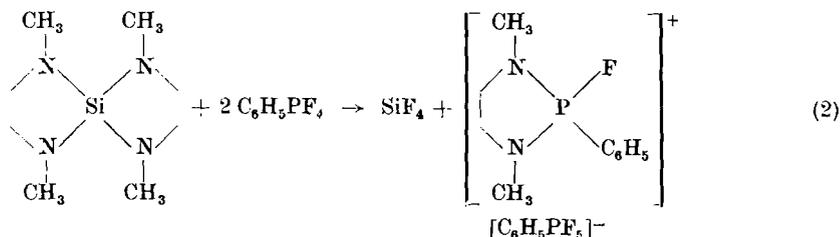
Die Spaltung der Si–N-Bindung in Silylaminen bei der Umsetzung mit Phosphorpentafluorid und Organofluorphosphoranen $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 1, 2$) stellt eine in den letzten Jahren vielfach eingesetzte Methode zur Knüpfung

*) XXIX. Mitt.: R. SCHMUTZLER, zur Veröffentlichung eingereicht.

von P—N-Bindungen dar¹⁻¹¹). Besonders interessant erschien uns die Umlagerung der bei Si—N-Spaltungsreaktionen mit Alkyl- oder Arylfluorophosphoranen gebildeten Alkyl- oder Aryldialkylaminofluorophosphorane¹⁾¹²) nach



Der Ersatz mehrerer Fluoratome in RPF_4 durch R_2N -Gruppen erhöht die Bereitschaft zur Abgabe von Fluoridionen, z. B. an RPF_4 selbst, wobei ionische Produkte entstehen¹⁻⁸), z. B.



¹) M. MURRAY u. R. SCHMUTZLER, Z. Chem. 8, 241 (1968).

²) R. SCHMUTZLER, Angew. Chem. 76, 893 (1964).

³) G. C. DEMITRAS, R. A. KENT u. A. G. MACDIARMID, Chem. and Ind. 1964, 1712.

⁴) G. C. DEMITRAS u. A. G. MACDIARMID, Inorg. Chem. [Washington] 6, 1903 (1967).

⁵) R. SCHMUTZLER (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.), U.S.-Patent 3300503 (Jan. 24, 1967).

⁶) R. SCHMUTZLER, Z. Naturforsch. 19b, 1101 (1964).

⁷) R. SCHMUTZLER, Chem. Comm. 1965, 19.

⁸) R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. [Washington] 7, 1327 (1968).

⁹) R. SCHMUTZLER (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.), U.S.-Pat. 3287406 (Nov. 22, 1966).

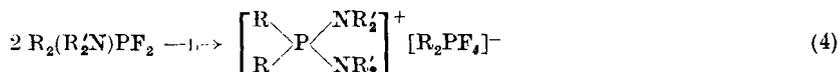
¹⁰) R. E. DUNMUR u. R. SCHMUTZLER, J. chem. Soc. [London], Sect. A, 1971, 1289.

¹¹) O. GLEMSER, E. NIECKE u. J. STENZEL, Angew. Chem. 79, 723 (1967).

¹²) R. SCHMUTZLER, J. Amer. chem. Soc. 86, 4500 (1964).

Die Übertragung der in Gln. (1–3) ausgedrückten Reaktionsprinzipien auf die Umsetzung von Fluorphosphoranen mit N-Trimethylsilylphosphiniminen sollte eine Reihe interessanter resonanzstabilisierter Phosphoniumkationen neben Organofluorphosphatanionen ergeben.

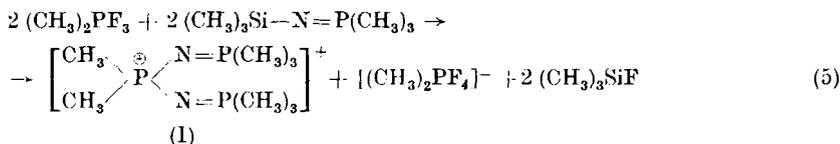
Bisorgano-dialkylaminodifluorphosphorane $R_2(NR_2)PF_2$ sind im Gegensatz zu den Alkylamino-alkyldifluorphosphoranen stabil und zeigen keine Neigung zur spontanen Umlagerung in ionische Produkte¹³⁾¹⁴⁾ nach



Der im Vergleich zu den Dialkylaminogruppen NR_2 stärkere mesomere Donatoreffekt M_D der Phosphiniminogruppen $-N=PR_3$ läßt für Bisorgano-P-trialkylphosphinimino-difluorphosphorane eine wesentliche größere Bereitschaft zur Bildung ionischer Verbindungen nach Gl. (4) erwarten.

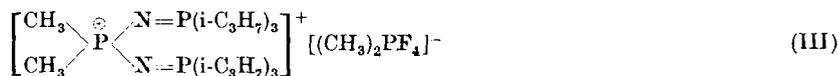
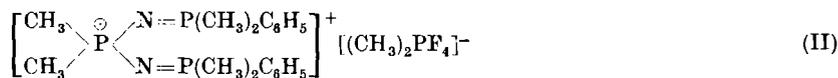
Reaktionen von Dimethyltrifluorphosphoran mit N-trimethylsilylphosphiniminen

N-Trimethylsilyl-P-trimethylphosphinimin reagiert mit Dimethyltrifluorphosphoran im Molverhältnis 1:1 unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan nach



wobei Dimethyl-bis-(P-trimethylphosphinimino)phosphoniumdimethyltetrafluorphosphat (I) entsteht.

Analog erhält man durch Umsetzung von Dimethyltrifluorphosphoran mit N-Trimethylsilyl-P-phenyldimethyl- bzw. N-Trimethylsilyl-P-triisopropylphosphinimin Dimethyl-bis-(P-phenyldimethylphosphinimino)phosphonium (II) bzw. Dimethyl-bis-(P-triisopropylphosphinimino)phosphoniumkationen (III) in Form der Dimethyltetrafluorphosphatsalze.



¹³⁾ S. C. PEAKE, M. J. C. HEWSON u. R. SCHMUTZLER, J. chem. Soc. [London], Sect. A 1970, 2364.

¹⁴⁾ S. Z. IVIN, K. V. KARAVANOV, V. V. LYSENKO u. T. N. SOSINA, Ž. obšč. chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) 36, 1246 (1966).

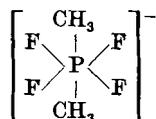
Tabelle 1
 NMR-Daten der Verbindungen (I) bis (VII)

	^{31}P -NMR		^{13}C -NMR		^1H -NMR	
	δ (p.p.m.)	J (Hz)	δ (p.p.m.)	J (Hz)	δ (p.p.m.)	J (Hz)
(I)	+20,9	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 856$ $^2\text{J}_{\text{FH}} = 10$	b, a -19,8 (P)		+3,79 +3,93 +4,35	$^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{b}} = 13,3$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 13,5$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 0,7$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{c}} = 21,8$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 9,5$
(II)	+20,5 (-60°C)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 853$ (-60°C)	a b -20,7 (P) -16,3 (P)		+3,50 +3,81 +4,16	$^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{b}} = 13,2$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 13,6$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 0,8$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{c}} = 21$
(III)	+21,8 (-60°C) +23,1 (32°C)	$^1\text{J}_{\text{PF}} = 857$ (-60°C) $^1\text{J}_{\text{PF}} = 823$ (32°C)	a b -5,8 (P) -38,9 (P)		+4,16 +3,18 +3,79 +4,23	$^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{b}} = 15,5$ $^2\text{J}_{\text{HH}}^{\text{b}} = 7,0$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{b}} = 3,5$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{a}} = 13$ $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{c}} = 20,5$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

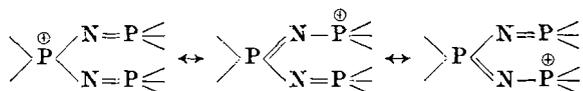
		³¹ P-NMR		¹ H-NMR	
		δ (p.p.m.)	J (Hz)	δ (p.p.m.)	J (Hz)
$\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3-\text{P} \begin{array}{l} \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{C} \end{array} \right]^-$	(IV)	+44,6 (dq)	¹ J _{PF} = 832 ¹ J _{PF} = 676	+3,57 (60 MHz) +3,49 (100 MHz) +3,87 (60 MHz) +3,86 (100 MHz)	³ J _{PH} ^b = 13 ³ J _{PH} ^a = 14
	$\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P} \begin{array}{l} \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{C} \end{array} \right]^-$	(V)	+56,0 (dq) +60 (ax)	¹ J _{PF} = 820 ¹ J _{PF} = 681 ¹ J _{PF} = 948 ² J _{PF} = 10	+4,20 (60 MHz) +4,18 (100 MHz) +3,55
$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P} \begin{array}{l} \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \\ \text{C} \end{array} \right]^-$	(VI)	+45,8 (dq) +57,5 (ax)	¹ J _{PF} = 830 ¹ J _{PF} = 678 ¹ J _{PF} = 715	+4,10	³ J _{PH} ^b = 16 ³ J _{PH} ^b = 6,5 ³ J _{PH} ^b = 3,5
	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P} \begin{array}{l} \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \\ \text{C} \end{array} \right]^-$	(VII)	+51,2	¹ J _{PF} = 961	+4,12
$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P} \begin{array}{l} \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \\ \text{C} \end{array} \right]^-$		+58,7 (ax) +62,8 (dq)	¹ J _{PF} = 822 ¹ J _{PF} = 678	+4,10 (100 MHz)	³ J _{PH} ^b = 16 ³ J _{PH} ^b = 7,0 ³ J _{PH} ^b = 10,5

Neben den angegebenen ionischen Strukturen der Reaktionsprodukte käme auch die isomere kovalente Phosphoranstruktur $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2-\text{N}=\text{PR}_3$ in Betracht. Die Interpretation der NMR-spektroskopischen Untersuchungen läßt jedoch nur die ionischen Strukturen (I)–(III) für die Reaktionsprodukte zu. Das ^1H -NMR von (I) (siehe Tab.1) zeigt 3 Dubletts bei $\delta +3,79, +3,93, +4,35$ p.p.m. (bezogen auf CH_2Cl_2) mit einem Flächenverhältnis von 9:2,7:2,8. Die Dublettlinien bei $\delta 3,93$ p.p.m. zeigen Tripletstruktur. Es handelt sich hierbei offensichtlich um die Signale der an das Phosphonium-Phosphoratom gebundenen CH_3 -Gruppen, von denen jedes durch Kopplung mit den Kernspins der beiden äquivalenten Phosphiniminophosphoratom in ein Triplet aufgespalten wird. An sehr sorgfältig präparierten NMR-Proben (CH_2Cl_2 frisch destilliert, mit K_2CO_3 behandelt, Herstellung der Probe in einer Trockenbox) beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum, daß das bei $\delta 4,35$ p.p.m. liegende Dublett in ein Dublett von Quintetts aufgespalten wird. Diese Signale sind daher dem Anion $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ zuzuordnen, in dem vier magnetisch äquivalente F-Atome vorliegen müssen. Das Dublett mit der größten Intensität zeigt keine weitere Aufspaltung beim Spreizen. Im ^{19}F -NMR von (I) (siehe Tab.1) beobachtet man ein Dublett von Septetts bei $\delta_{\text{F}} +20,9$ p.p.m. mit $^1J_{\text{PF}}$ 856 Hz und $^2J_{\text{FH}}$ 10,0 Hz, herrührend vom Dimethyltetrafluorophosphatanion mit der Struktur



Bisherige Versuche, Anionen des Typs $[\text{R}'_2\text{PF}_4]^-$ mit $\text{R}' = \text{Alkyl}$ zu synthetisieren, z. B. durch Umsetzen von CsF bzw. R_2NH mit $\text{R}'_2\text{PF}_3$, waren ohne Erfolg¹⁾¹³⁾.

Die Stabilität von $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ in (I) ist offensichtlich mit dem Vorliegen des Phosphiniminophosphoniumions in Zusammenhang zu bringen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von (I) zeigt nur ein Signal. Offensichtlich haben die drei P-Atome im Kation der Verbindung (I) die gleiche chemische Verschiebung. Die Erklärung dafür könnte in einem mesomeren Bindungsausgleich mit der damit verknüpften Ladungsverteilung nach



zu suchen sein. So wird in den symmetrischen Kationen $[\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_3]^-$ ^{15a)} und $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3]^+$ ^{15b)} ebenfalls nur ein ^{31}P -Signal beobachtet.

^{15a)} E. FLUCK, Z. Naturforsch. **20b**, 505 (1965).

^{15b)} H. SCHMIDBAUR und G. JONAS, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß die ^{31}P -NMR-Signale in Bis-trimethylphosphinimino-methylphosphin¹⁶⁾ $\text{CH}_3\text{P}^{\text{a}}[\text{N}=\text{P}^{\text{b}}(\text{CH}_3)_3]_2$, aus dem durch Quaternisierung am Phosphoratom a, z. B. mit CH_3I oder ähnlichen Agentien, das Kation (I) entstehen sollte, mit $\delta_{\text{P}}(\text{a}) -35,6$ und $\delta_{\text{P}}(\text{b}) -20,5$ p.p.m. bereits sehr nahe beieinander liegen. Der Wert von $\delta_{\text{P}}(\text{a})$ ist für ein Phosphoratom der Koordinationszahl 3 und Substituenten unterschiedlicher Größe und Elektronegativität ungewöhnlich hoch, wie besonders ein Vergleich mit den Aminophosphinen $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\delta_{\text{P}} -86$ p.p.m.)¹⁷⁾ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\delta_{\text{P}} -99,9$ p.p.m.)¹⁸⁾ zeigt.

Die Quaternisierung des Phosphoratoms P(a) in $\text{CH}_3\text{P}^{\text{a}}[\text{N}=\text{P}^{\text{b}}(\text{CH}_3)_3]_2$ verschiebt das ^{31}P -NMR-Signal nur wenig nach höherem (positiverem) Feld (siehe Tab. I).

Die starke Multiplettaufspaltung der Phosphor-Resonanz im Anion von (I) (Quintett von Septetts, also 35 Linien) erklärt, daß für dieses P-Atom keine ^{31}P -NMR-Signale beobachtet wurden. Im ^1H -NMR-Spektrum von (II) beobachtet man neben dem Multiplett der aromatischen Protonen 3 Dubletts bei $\delta + 3,50$, $+ 3,81$ und $+ 4,16$ p.p.m. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen gut mit denen für eine ionische Struktur (II) zu erwartenden überein. Wie bei (I) wird für das Dublett bei 3,81 p.p.m. Triplettstruktur beobachtet, während die Dubletts bei $\delta 3,50$ und $4,16$ p.p.m. keine Feinstruktur aufweisen.

Auch bei sehr sorgfältiger Probenzubereitung beobachtet man weder im ^1H noch im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Kopplung $^3\text{J}_{\text{PF}}$. Bei Abkühlung auf -60°C werden die bei Zimmertemperatur breiten Signale des Dubletts im ^{19}F -NMR-Spektrum schärfer. Die bei dieser Temperatur gemessenen δ_{F} und $^1\text{J}_{\text{PF}}$ -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den entsprechenden Werten von (I) überein.

Das ^{31}P -Spektrum von (II) zeigt 2 Signale bei $\delta -16,3$ und $-20,7$ p.p.m. (mit kleinerer Fläche), wobei die Resonanz bei $-20,7$ p.p.m. Septettstruktur aufweist, entsprechend einer Kopplung mit den 6 äquivalenten Methylprotonen der zwei CH_3 -Gruppen an P(a). Wie bei (I) wird kein ^{31}P -Signal für das Dimethyltetrafluorphosphatanion beobachtet.

Die Verbindung (III) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{P}} -5,8$ und $-38,9$ p.p.m. Auf Grund der Flächenverhältnisse schreiben wir das bei $-5,8$ p.p.m. liegende Signal P(a), das bei $-38,9$ p.p.m. P(b) zu.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (III) zeigt bei 32°C ein stark verbreitertes Dublett mit $\delta_{\text{F}} +23,1$ p.p.m. mit einer Kopplungskonstanten von 823 Hz. Die Dublettlinien werden bei Abkühlung auf -60°C scharf. Die chemische Verschiebung gegen CCl_3F beträgt dabei $\delta_{\text{F}} +21,8$ p.p.m., die Kopplungskonstante $^1\text{J}_{\text{PF}}$ hat den Wert 857 Hz.

Diese auch bereits bei Verbindung (II) gemachte Beobachtung läßt sich mit einem intermolekularen Fluoraustausch erklären, der bei Raumtemperatur, relativ zur NMR-Zeitskala, rasch genug ist, um die Kopplung zwischen den Kernspins der CH_3 -Gruppen und denen der Fluoratome im $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ Anion zu beseitigen. Werden für die Gruppe $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ Kopplungen über mehr als 3 Bindungen in erster Näherung (wegen ihres, im Vergleich zur Linienbreite geringen Beitrags) vernachlässigt, so kann man das System $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ im ^1H -NMR-Spektrum als ein A_6BX -System behandeln.

¹⁶⁾ H. H. PICKEL, W. WOLFSBERGER u. H. SCHMIDBAUER, Privatmitteilung.

¹⁷⁾ J. R. VAN WAZER u. L. MAIER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 811 (1964).

¹⁸⁾ L. MAIER, Helv. chim. Acta **47**, 2129 (1964).

JOHANNESSEN, FERETTI und HARRIS¹⁹) fanden bei der Analyse des ¹H-NMR-Spektrums von Triisopropylphosphin ⁴J_{HH}-Kopplungen als vernachlässigbar klein, relativ zur Linienbreite von 0,5 Hz. Das ¹H-NMR-Spektrum des bisher unbekanntes N-Trimethylsilyl-P-triisopropylphosphinimins läßt sich auf der Grundlage eines A₆BX-Systems als ein Spektrum zweiter Ordnung interpretieren.

Eine vollständige Analyse des ¹H-NMR-Spektrums unter Verwendung eines iterativen Computerprogramms ist geplant.

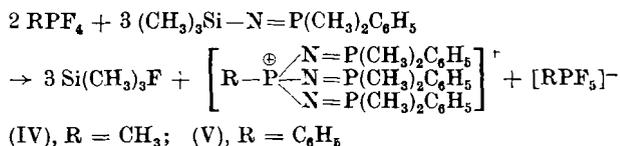
Die P-Triisopropylphosphinimino-Gruppierung in (III) zeigt ein A₆BX-¹H-NMR-Spektrum, das in gewisser Näherung nach erster Ordnung behandelt werden kann. Der A-Teil bei δ_H + 4,16 p.p.m. besteht aus einem Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten ³J_{PH} 15,5 Hz und ³J_{HH} 7,0 Hz.

Der B-Teil stellt ein Dublett von Septetts mit ³J_{HH} 7,0 Hz und ²J_{PH} 3,5 Hz dar.

Das Dublett der [⊕]P(CH₃)₂-Gruppe liegt bei δ_H + 3,79 p.p.m., die Kopplungskonstante ²J_{PH} beträgt 13 Hz; eine Kopplung zu den beiden Phosphininimino-P-Atomen ist nicht zu beobachten. Der oben erwähnte Austauschprozeß hat zur Folge, daß die F--H-Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum des Anions von (III) nicht beobachtet wird; Kopplungskonstante ³J_{PH} und chemische Verschiebung δ_H stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei (I) und (II) gefundenen überein. Für das Ion [(CH₃)₂PF₄]⁻ wurde eine besonders starke Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung gefunden. Die angegebenen δ_H-Werte beziehen sich auf Lösungen etwa vergleichbarer Konzentration (~50proz.).

Reaktionen von Tetrafluorphosphoranen mit N-Trimethylsilylphosphinininen

Methyl- bzw. Phenyltetrafluorphosphoran reagieren mit N-trimethylsilyl-P-phenyldimethylphosphininimino im Molverhältnis 1:2 (geringer Überschuß an Phosphininimino) unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Bildung von Methyl-tris(P-phenyldimethylphosphininimino)phosphonium-Methylpentafluorophosphat (IV) bzw. Phenyl-tris(P-phenyldimethylphosphininimino)phosphonium-Phenylpentafluorophosphat (V),



(IV) und (V) zeigen im ¹⁹F-NMR-Spektrum die Resonanzlinien des [CH₃PF₅]⁻ bzw. [C₆H₅PF₅]⁻ Anions. Kopplungskonstanten und Verschiebungswerte stimmen mit denen in der Literatur beschriebenen¹³⁾²⁰⁾ gut überein.

Ähnlich wie bei (I) beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum von (IV) nur ein Signal bei δ_P - 13,1 p.p.m., neben den Multipllettlinien des [CH₃PF₅]⁻ Anions bei δ_P + 125,6 p.p.m. (Lit. δ_P + 126,8 p.p.m.²⁰⁾²¹⁾. Interessant ist der Vergleich der δ³¹P-Werte der Kationen von

¹⁹) R. B. JOHANNESSEN, J. A. FERETTI u. R. K. HARRIS, *J. magn. Res.* **3**, 84 (1970).

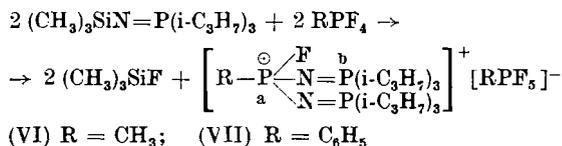
²⁰) G. S. REDDY u. R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.* [Washington] **5**, 164 (1966).

²¹) R. SCHMUTZLER, *J. chem. Soc.* [London] **1965**, 5630.

Im Gegensatz zu (IV) gibt (V) im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{P}} -5,8$ bzw. $-14,5$ p.p.m. Auf Grund der höheren Intensität des Signals bei $\delta_{\text{P}} -14,5$ p.p.m. ordnen wir es dem Phosphoratom P(b) in Struktur (V) zu.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (V) weist neben dem Multiplett der Phenylprotonen bei niedrigem Feld ein den CH_3 -Protonen an P(b) entsprechendes Dublett bei $\delta_{\text{H}} +3,55$ p.p.m. mit $^2\text{J}_{\text{PH}} 13,0$ Hz auf. Das Integrationsverhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen stimmt sehr gut mit dem aus (V) abzuleitenden überein.

Setzt man in Gl. (6) anstelle von N-Trimethylsilyl-P-dimethylphenylphosphininimin N-Trimethylsilyl-P-triisopropylphosphininimin ein, so bilden sich nach Gl. (7) unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan die Fluorosphosphoniumkationen (VI) bzw. (VII) neben Methyl- bzw. Phenylpentafluorosphat,



Im Falle der Umsetzung mit CH_3PF_4 wird nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum neben $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ auch die Bildung von $[\text{PF}_6]^-$ beobachtet (siehe Tab. 1).

Außer den Signalen für $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ beobachtet man im ^{19}F -NMR ein Dublett mit $\delta_{\text{F}} +41,2$ p.p.m. und einer Kopplungskonstanten von 948 Hz. Die beiden Linien weisen Quartettfeinstruktur auf, herrührend von der Kopplung mit den Protonen der CH_3 -Gruppe an P(a). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von (VI) weist neben dem Multiplett des $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ bei $\delta +127$ p.p.m. bei $\delta -44,3$ p.p.m. ein Singulett und bei $\delta -14,3$ p.p.m. ein Dublett mit $\text{J}_{\text{PF}} 942$ Hz auf, wie es für ein Kation des Typs (VI) zu erwarten ist.

Eine weitere Bestätigung für die Struktur von (VI) bietet das ^1H -NMR-Spektrum. Die $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ -Gruppierung ergibt näherungsweise ein Spektrum 1. Ordnung vom A_6BX -Typ.

Der A-Teil bei $\delta 4,10$ p.p.m. besteht aus einem Dublett von Dubletts mit $^3\text{J}_{\text{PH}} 16$ Hz und $^3\text{J}_{\text{HH}} 6,5$ Hz, der B-Teil, das Multiplett der CH-Protonen bei $\delta 3,08$ p.p.m. stellt ein Dublett von Septetts dar, mit $^3\text{J}_{\text{HH}} 6,5$ Hz und $^2\text{J}_{\text{PH}} 3,5$ Hz. Von den ^1H -NMR-Signalen des $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ Anions sind bei 60 MHz nur 4 zu erkennen, die restlichen liegen unter den Resonanzen des A-Teils der $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ -Gruppierung, die aus den Spektren zu entnehmende $^3\text{J}_{\text{FH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 8,5 Hz. Die Protonen der an P(a) gebundenen CH_3 -Gruppe in (VI) ergeben ein Dublett von Dubletts ($\delta_{\text{H}} +3,61$ p.p.m.) mit $^2\text{J}_{\text{PH}} 17$ Hz und $^3\text{J}_{\text{FH}} 5,5$ Hz.

Die Verbindung (VII) zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum neben den Linien des Anions $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^-$ (siehe Tab. 1) ein Dublett bei $\delta +51,2$ p.p.m. mit $\text{J}_{\text{PF}} 961$ Hz. Die Linien des Dubletts zeigen Triplettefeinstruktur, infolge Kopplung mit den beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratomen P(b) der $-\text{N}=\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ -Gruppe oder den o-Phenylprotonen der C_6H_5 -Gruppe im Kation (VII). Wie für die Struktur (VII) zu erwarten, beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Signalen des Anions $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]^-$ (siehe Tab. 1) ein Singulett bei $\delta -45,3$ p.p.m. und ein Dublett mit $\delta -3,3$ p.p.m., $\text{J}_{\text{PF}} 955$ Hz.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (VII) zeigt neben dem Multiplett der Phenylprotonen die Signale der $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppen. Das Integrationsverhältnis stimmt innerhalb der Fehlergrenzen ($\sim 5\%$) mit dem für ein Kation (VII) zu erwartenden überein.

Das Multiplett der CH-Protonen der $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ -Gruppen stellt den B-Teil eines A_6BX -Spektrums dar und ist bei 60 MHz noch zweiter Ordnung. Im 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die CH-Protonen in erster Näherung ein Dublett von Septetts bei δ_{H} 3,10 p.p.m. mit $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 10,5 Hz und $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7,0 Hz.

Der A-Teil des ^1H -NMR-Spektrums der $-\text{N}=\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ -Gruppierung besteht aus einem Dublett von Dubletts ($\delta_{\text{H}} + 4,12$ p.p.m.) mit $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16 Hz und J_{HH} 7,0 Hz. Interessanterweise sind alle 4 Linien dieses Teilspektrums in Dubletts aufgespalten. Der Abstand der Dublettlinien $\Delta\nu$ beträgt 1,8 Hz im 60 MHz- und 3,0 Hz im 100 MHz-Spektrum (etwa 50proz. Lösungen in Methylenchlorid).

Die Größe $\Delta\nu$ zeigt nur eine geringfügige Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit. Ein Kollabieren der Dubletts in Singuletts wurde jedoch nicht beobachtet. (Maximale Meßtemperatur 140 °C an Lösungen in Tetrachloräthan.)

Auf Grund dieser Ergebnisse führen wir die beobachtete Dublettaufspaltung $\Delta\nu$ auf eine magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen der Isopropylreste²³⁾ in dem pseudoasymmetrischen²⁴⁾ Kation (VII) zurück. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Dublettaufspaltung $\Delta\nu$ von der Natur der Reste am Phosphonium-Phosphoratom in Kationen des Typs (VI) und (VII) wird zur Zeit durchgeführt.

Tabelle 3

^{19}F - und ^{31}P -Daten für Dialkylamino-Fluorosphonium-Kationen¹⁾

	J_{FP} [Hz]	δ_{F} [p.p.m.]	δ_{P} [p.p.m.]
$[\text{CH}_3\text{PF}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$	1032	-82,2	-70,9
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$	1051	+91,0	-72,0
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$	1042	+86,7	-56,0
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]^+$	1042	+86,4	-49,8

Aus dem Vergleich der ^{19}F -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Dialkylamino-Fluorosphonium-Kationen in Tab. 3 und der Kationen (VI) und (VII) (c.f. Tab. 1) gehen deutlich die unterschiedlichen Substituenteneigenschaften der Dialkylamino- und Triisopropylphosphiniminogruppen hervor. Eine Trennung der sterischen und elektronischen Effekte ist allerdings wegen der geringen bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Daten nicht möglich.

²³⁾ L. FRANKEL, J. CARGIOLI, H. KLAPPER u. R. DANIELSON, *Canad. J. Chem.* **47**, 3167 (1969).

²⁴⁾ H. FINEGOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2641 (1960).

Tabelle 4
Analyseendaten der Verbindungen (I)–(VII)

Nr.	Summenformel	Analysen (%)				
		C	H	N	P	F
(I)	$C_{10}H_{30}F_4N_2P_4$	gef. 31,7	7,9	7,5	32,9	20,2
		ber. 31,7	7,9	7,4	32,8	20,1
(II)	$C_{30}H_{34}F_4N_2P_4$	gef. 47,7	6,9	5,5	24,7	14,9
		ber. 47,8	6,8	5,6	24,7	15,1
(III)	$C_{22}H_4F_4N_2P_4$	gef. 48,5	9,9	5,1	22,4	13,8
		ber. 48,3	9,9	5,1	22,6	13,9
(IV)	$C_{24}H_{10}F_4N_2P_4$	gef. 49,1	6,1	5,9	22,3	13,9
		ber. 48,5	6,1	6,5	24,1	14,8
(V)	$C_{24}H_{12}F_4N_2P_4$	gef. 47,7	6,9	5,5	24,6	14,9
		ber. 47,8	6,8	5,5	24,6	15,1
(VI)	$C_{16}H_{16}F_4N_2P_4$	gef. 45,0	8,5	5,1	22,3	20,3
		ber. 45,7	8,4	4,8	21,4	19,7
(VII)	$C_{30}H_{32}F_4N_2P_4$	gef. 53,2	7,9	4,1	18,0	16,6
		ber. 53,1	7,7	4,1	18,3	16,8

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen erfolgten unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in vorher ausgeflamnten und mit Stickstoff gefüllten Apparaturen. Die Ausbeuten an $(CH_3)_3SiF$ lagen in allen Fällen bei 90–95%.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät HA 60 IL der Firma Varian Associates, Palo Alto, California, U.S.A., aufgenommen. Als Referenzsubstanzen dienen CCl_3F (intern) bei ^{19}F -, CH_2Cl_2 (intern) bei 1H -, sowie 85proz. H_3PO_4 (extern) bei ^{31}P -NMR-Messungen. Aufgenommen wurden die Protonenspektren bei einer Frequenz von 60 MHz, die Fluorspektren bei 56,4 MHz, und die Phosphorspektren bei 24,3 MHz. Die Messung der 1H -NMR-Spektren erfolgte bei konstantem, stabilisiertem Feld, mit Frequenzvariation und -zählung. Der Meßfehler beträgt dabei etwa ± 1 Hz. Bei den ^{19}F -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren wurde bei konstanter Frequenz das Magnetfeld variiert. Die Kalibrierung erfolgte dabei mit Hilfe der Seitenbandentechnik. Der Meßfehler beträgt etwa ± 5 Hz. Bei Angaben von δ -Werten bedeutet negatives Vorzeichen Verschiebung zu niedrigerem Feld, positives Vorzeichen Verschiebung zu höherem Feld, bezogen auf das jeweilige Referenzsignal.

N-Trimethylsilyl-P-phenyldimethylphosphinimin $(CH_3)_3Si-N-P(CH_3)_2C_6H_5$. Trimethylsilylazid²⁵⁾ (23,0 g; 0,2 Mol) und Phenyldimethylphosphin²⁶⁾ (27,6 g; 0,2 Mol) reagieren bei Erhitzen auf 100 °C im Verlauf von 24 h unter Stickstoffspaltung²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾ und Bildung von N-Trimethylsilyl-P-phenyldimethylphosphinimin; Kp. 74°/0,01 mm. Die Ausbeute beträgt 40 g (89% der Theorie).

NMR-Daten: $^2J_{PH}$ 12,5 Hz; δ_H^b +3,71 p.p.m., δ_H^a +5,25 p.p.m. (in CH_2Cl_2), δ_P +3,7 p.p.m. (Reinsubstanz).

²⁵⁾ W. WOLFSBERGER, Dissertation Universität Würzburg, 1968.

²⁶⁾ J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

²⁷⁾ N. WIBERG, F. RASCHIG u. E. SUSTMANN, Angew. Chem. **74**, 388 (1962).

²⁸⁾ J. S. THAYER u. R. WEST, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 406 (1964).

²⁹⁾ L. BIRKHOFFER u. S. M. KIM, Chem. Ber. **97**, 2100 (1965).

N-Trimethylsilyl-P-triisopropylphosphinimin (CH₃)₃Si-N=P(i-C₃H₇)₃. Die Darstellung erfolgte analog zu der vorstehend geschilderten. Die Ausbeute beträgt bei 0,2-molarem Ansatz (23,0 g Trimethylsilylazid und 32 g Triisopropylphosphin) 45 g (91% der Theorie). ³¹P-NMR: δ_P -23,0 p.p.m. (Reinsubstanz).

Dimethyl-bis-(trimethylphosphinimino)phosphonium Dimethyltetrafluorphosphat (I). Zu 10 g (0,08 Mol) (CH₃)₃SiNP(CH₃)₃³⁰ läßt man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren 9,44 g (0,08 Mol) (CH₃)₂PF₃ zutropfen. Nach Zugabe etwa der Hälfte des Phosphorans kommt es zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Auf weitere Zugabe von (CH₃)₂PF₃ wird die Reaktionsmischung fest. (I) fällt bereits in hoher Reinheit in Form von weißen Kristallen an. Nicht überkondensiertes Fluorsilan wird durch nachträgliches Evakuieren an der Ölpumpe entfernt. Geringe Verunreinigungen lassen sich mit über LiAlH₄ getrocknetem n-Pentan herauswaschen. Das Produkt wird anschließend am Hochvakuum trocken gesaugt. Ausbeute 13 g (86% der Theorie).

Dimethyl-bis-(dimethylphenylphosphinimino)phosphonium Dimethyltetrafluorphosphat (II). Versuchsdurchführung und Reaktionsablauf waren wie bei der Darstellung von (I). Eingesetzt wurden 23,6 g (0,12 Mol) (CH₃)₃SiNP(CH₃)₂C₆H₅ und 14,6 g (0,12 Mol) (CH₃)₂PF₃. (II) fällt ebenfalls fast analysenrein an. Kleine Verunreinigungen werden mit n-Pentan herausgelöst. Ausbeute: 32 g (~100% der Theorie).

Dimethyl-bis-(triisopropylphosphinimino)phosphonium Dimethyltetrafluorphosphat (III). Zu 24,7 g (0,1 Mol) (CH₃)₂SiNP(i-C₃H₇)₃ läßt man bei 60° unter magnetischem Rühren langsam 11,8 g (0,1 Mol) (CH₃)₂PF₃ zutropfen. Im Gegensatz zur Darstellung von (I) und (II) verläuft diese Reaktion wesentlich langsamer. Um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen, läßt man das Reaktionsgemisch 2–3 Tage lang unter allmählicher Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100°C durchreagieren. Es fällt ein farbloses kristallines Produkt aus. Nicht auskondensiertes Fluorsilan wird nachträglich am Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Aceton bei -80°C mittels einer Oxoniumfritte. Ausbeute: 25,8 g (95% der Theorie).

Methyl-tris(dimethylphenylphosphinimino)phosphonium Methylpentafluorphosphat (IV). In einem kleinen Dreihalskolben mit Intensivkühler, Trockeneiskühler und Innenthermometer werden 39,4 g (0,2 Mol) (CH₃)₃SiNP(CH₃)₂C₆H₅ vorgelegt. Durch den Intensivkühler (gekühlt auf -10°C) läßt man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren 12,2 g (0,1 Mol) CH₃PF₅ einkondensieren. Die Reaktion setzt sofort unter Wärmeentwicklung ein. Zu Beginn der Umsetzung tritt kurzzeitig ein weißer Niederschlag auf, der bei weiterer Zugabe von Phosphoran wieder verschwindet. Das Reaktionsprodukt fällt nach Zugabe der Hälfte des Fluorphosphorans in Form von weißen Kristallen in hoher Reinheit aus. Ausbeute: 30,0 g (88% der Theorie, bezogen auf CH₃PF₄).

Phenyl-tris(dimethylphenylphosphinimino)phosphonium Phenylpentafluorphosphat (V). In einem Dreihalskolben werden 19,7 g (0,1 Mol) (CH₃)₃SiNP(CH₃)₂C₆H₅ vorgelegt und auf 100°C erwärmt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam 9,2 g (0,05 Mol) Phenyltetrafluorphosphoran zu. Um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erzielen, wird nach Zugabe des Phosphorans noch 2–3 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Erkalten erhält man ein grau-grünes viskoses Produkt, das in einigen Tagen vollständig durchkristallisiert. Verunreinigungen werden mit n-Pentan herausgelöst. Anschließend trocknet man das Reaktionsgemisch am Ölpumpenvakuum. Ausbeute 18 g (94% der Theorie, bezogen auf C₆H₅PF₄).

Methyl-bis(isopropylphosphinimino)fluorphosphonium Methylpentafluorphosphat (VI). In gleicher Weise wie bei (IV) werden 26,1 g (0,1 Mol) (CH₃)₂SiNP

³⁰ H. SCHMIDBAUR und W. WOLFSBERGER, Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ und 6,1 g (0,05 Mol) CH_3PF_4 zur Reaktion gebracht. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, das Reaktionsgemisch wird fest. Anschließend läßt man die Probe noch 2–3 Stunden bei 30–40°C durchreagieren. (VI) läßt sich aus Aceton bei –80°C umkristallisieren. Ausbeute: 13 g (94% der Theorie, bezogen auf CH_3PF_4).

Phenyl-bis(triisopropylphosphinimino)fluorophosphonium Phenylpentafluorophosphat (VII). Analog der Darstellung von (IV) werden 26,1 g (0,1 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ und 9,2 g (0,05 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ umgesetzt. Eine vollständige Umsetzung der beiden Reaktionspartner ist erst nach 2–3 Tagen erreicht. Bei Raumtemperatur entsteht, wie bei (V), ein viskoses Produkt, das innerhalb 2–3 Tagen durchkristallisiert. Ausbeute: 15 g (89% der Theorie, bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$).

Wir danken Dr. K. LORENZ, Deutsche Advance Produktion GmbH, Bensheim-Marienberg, und Dr. R. SCHLIEBS, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Organophosphorverbindungen. Fr. BREITFELD, Institut für Molekularbiologie, Stöckheim, danken wir für die Aufnahme von 100 MHz ^1H -NMR-Spektren. Für die Aufnahme der restlichen NMR-Spektren sind wir den Herren Dipl.-Chem. J. GROSSE, M. J. C. HEWSON, B. Sc., und Dr. M. MURRAY vom hiesigen Laboratorium zu Dank verbunden. Für eine Sachbeihilfe danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Braunschweig, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1971.

Anshr. d. Verf.: W. STADELMANN, Dr. O. STELZER u. Prof. Dr. R. SCHMUTZLER
Lehrstuhl B f. Anorg. Chemie d. Techn. Univ. Braunschweig
BRD-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4