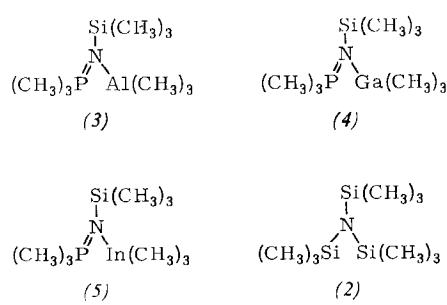




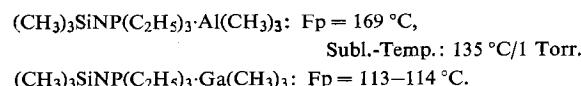
tions- und hydrolyse-empfindlichen Kristalle sind in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich und zeigen in Benzol einfaches Molekulargewicht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen drei flächengleiche Signale, von denen das eine durch  $^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P}$ -Kopplung ein Dublett ist.



	(3)	(4)	(5)
Fp [°C]	79–80	32–34	43–44
Kp [°C/Torr]	120/1	56/0,1 (Zers.)	—
NMR [4]: $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$	–13,2	–9,0	–6,6
$\delta(\text{CH}_3\text{P})$	–104,0	–98,2	–95,6
$\delta(\text{CH}_3\text{M})$	+61,0	+36,5	+32,5
$J(^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P})$	12,8	12,7	12,6
$J(^1\text{H}-\text{C}^{29}\text{Si})$	6,6	6,55	6,5

Mit Trimethylgallium- oder -indium - Äther-Addukt statt  $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entstehen aus (1) die Verbindungen (4) bzw. (5) in quantitativen Ausbeuten. Die systematische Abstufung der Werte der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten innerhalb der Reihe (1), (3), (4) und (5) beweist die höhere Bindungsordnung der P–N- relativ zur Si–N-Bindung und die in der Reihenfolge  $(\text{CH}_3)_3\text{Al} > (\text{CH}_3)_3\text{Ga} > (\text{CH}_3)_3\text{In}$  abnehmende Acceptorstärke der Metallorganyle.

N-Trimethylsilyl-triäthylphosphin-imin<sup>[2]</sup> liefert in analoger Weise die entsprechenden P-Triäthyl-Homologen von (3) und (4):



Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 1291]

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919); H. Staudinger u. E. Hauser, ibid. 4, 861 (1921); E. Bergmann u. H. A. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1176 (1930).

[2] L. Birkofser, A. Ritter u. S. M. Kim, Chem. Ber. 97, 2100 (1964).

[3] F. Schindler, H. Schmidbaur u. G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152 (1965); Chem. Ber. 98, 3345 (1965).

[4] 60 MHz,  $\text{CCl}_4$ -Lösung, 30 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

## Ringglied-Tausch bei Cyclopolyphosphinen<sup>[1]</sup>

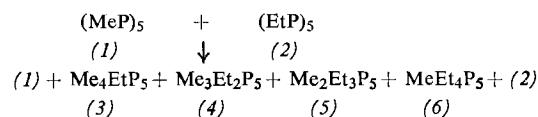
Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt, cand. chem. R. Schröer und Dr. H. Achenbach

Chemisches Laboratorium der Universität, Freiburg/Brsg.

Diäthyldisulfid bildet mit Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (das sogenannte Tetraphenyl-cyclotetraphosphin wurde in letzter Zeit als pentamer erkannt) beim Erhitzen Phenylidithiophosphonigsäure-diäthylester. Diese Reaktion wurde als Einschiebung eines Phenylphosphinidens ( $\text{Ph}-\text{P}:$ ) in die Disulfidbindung gedeutet<sup>[1]</sup>.

Ein thermischer Zerfall von Cyclopolyphosphinen in Phosphinidene sollte sich in einer „Disproportionierung“ zweier

verschiedener symmetrischer Cyclopolyphosphine bemerkbar machen. Wir konnten jetzt einen derartigen Austausch von Ringgliedern zwischen Pentamethyl-cyclopentaphosphin (1) und Pentaäthyl-cyclopentaphosphin (2)<sup>[2]</sup> nachweisen:



Bei gleichzeitiger Einführung der Verbindungen (1) und (2) in ein Massenspektrometer<sup>[3]</sup> beobachtet man eine Überlagerung der Massenspektren von (1) und (2). Nimmt man dagegen unter gleichen Bedingungen das Massenspektrum eines bei 100–125 °C/0,1 Torr siedenden Gemisches (150 °C Badtemperatur) von (1) und (2) auf, so registriert man neben den Molekülionen und Fragmenten von (1) und (2) auch die Massen 244, 258, 272 und 286. Diese Massen entsprechen den Molekulargewichten der gemischten Cyclopentaphosphine (3) bis (6).

Eingegangen am 14. Januar 1966 [Z 136]

[1] 2. Mitteilung über Phosphinidene. — 1. Mitteilung: U. Schmidt u. Ch. Osterroth, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

[2] Hergestellt nach W. A. Henderson, M. Epstein u. F. S. Sechter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2462 (1963). Nach diesen Autoren ist das Präparat identisch mit einem Cyclophosphin von K. Issleib u. B. Mitscherling, Z. Naturforsch. 15b, 267 (1960), gewonnen aus Äthylchlorphosphin und Äthylphosphin, für das aus kryoskopischen Messungen die tetramere Struktur abgeleitet wurde. Nach dem Ergebnis der Massenspektrometrie ist das Präparat pentamer; die wichtigsten Signale im Spektrum von (2) finden sich bei m/e = 300 (70%) [ $\text{Et}_5\text{P}_5^{\oplus}$ ] und 271 (100%) [ $\text{Et}_4\text{P}_5^{\oplus}$ ].

[3] Atlas-CH-4-Massenspektrometer. Die Substanzen wurden durch das HTE-System bei 110 °C eingebracht.

## Darstellung von Fluormethan in geschmolzenen Fluoriden

Von Dipl.-Chem. W. Verbeek und Dr. W. Sundermeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Zur Darstellung des Fluormethans geht man meist von Methyl-Verbindungen wie Estern und Alkoholen aus, die mit wasserfreier HF oder KF zu  $\text{CH}_3\text{F}$  gespalten werden. Die Umsetzung von Methan mit Fluor führt zu schwer trennbaren Fluorkohlenwasserstoffen, in der Hauptsache zu höher fluorierten Produkten. Bei der Elektrofluorierung von Methan entsteht ein Fluorkohlenwasserstoffgemisch. Der direkte Halogen austausch konnte bisher nur durch die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{J}$  mit  $\text{HgF}_2$  oder  $\text{AgF}$  erreicht werden.

Wir haben jetzt in einer bereits beschriebenen Apparatur<sup>[1]</sup> (bei der jedoch Reaktionsgefäß, Rührer, Einleitungsrohr und Thermoelementstützen aus Nickel bestanden) Chlormethan unter starkem Rühren bei 500 °C in eine  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ -Schmelze geleitet. Es entstand mit 85 % Ausbeute (Umsatz 42 %)  $\text{CH}_3\text{F}$ <sup>[2]</sup>, das leicht von Spuren  $\text{CO}_2$  und nicht umgesetztem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gereinigt werden kann. Eine Ausbeute von 96 % und einen Umsatz von 32 % erreicht man beim Einleiten von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in eine  $\text{KF}-\text{HF}$ -Schmelze bei 350 °C. Die Reaktion von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der  $\text{KF}-\text{HF}$ -Schmelze führt mit einer Ausbeute von 82 % und einem Umsatz von 34 % zu  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , während  $\text{CHCl}_3$  in der Hauptsache ein Gemisch teilweise substituierter Produkte ergibt.

Eingegangen am 23. Dezember 1965 [Z 130]

[1] W. Sundermeyer, Z. anorg. allg. Chem. 313, 290 (1962).

[2] Das hierdurch leicht zugängliche Fluormethan haben wir zu den Fluorbrommethanen bromiert. Diese können in bekannter Weise zum Hexafluorbenzol pyrolysiert werden.