

- [145] B. Weinstock, H. Niki u. R. B. Timmons, J. Phys. Chem. 74, 988 (1970); L. T. Cupitt u. G. P. Glass, Trans. Faraday Soc. 66, 3007 (1970).
- [146] E. L. Merryman u. A. Levy, Symp. Combust., 13th, Pittsburgh 1971.
- [147] M. A. A. Clyne, C. J. Halstead u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 295, 363 (1966).
- [148] M. F. R. Mulcahy, J. R. Steven, J. C. Ward u. D. J. Williams, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 323.
- [149] L. I. Avramenko, R. V. Kolesnikova u. N. L. Kusnetsova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 6, 983 (1962).
- [150] K. T. Aganesjan u. A. B. Nalbandjan: Doklady Akad. Nauk SSSR 160, 165 (1965).
- [151] E. L. Wong u. E. A. Potter, J. Chem. Phys. 39, 2211 (1963); 43, 3371 (1965).
- [152] E. A. Albers, K. Hoyerermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 313.
- [153] M. J. Kurylo, G. A. Hollinden, H. F. Le Fevre u. R. B. Timmons, J. Chem. Phys. 51, 4497 (1969).
- [154] M. Gehring, K. Hoyerermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 956 (1969).
- [155] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 49, 3724 (1968); 53, 4377 (1970).
- [156] G. C. Fettis u. J. H. Knox, Progr. Reaction Kinetics 2, 3 (1964).
- [157] K. H. Homann, W. C. Solomon, H. Gg. Wagner, J. Warnatz u. C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970).
- [158] G. C. Pimentel u. K. L. Kompa, J. Chem. Phys. 48, 5273 (1968).
- [159] J. C. Polanyi u. D. C. Tardy, J. Chem. Phys. 53, 3385 (1970).
- [160] D. J. Spencer, T. A. Jacobs, M. Mirels u. R. W. F. Gross, Int. J. Chem. Kinetics 1, 493 (1969).
- [161] T. A. Cool, J. A. Shirley u. R. R. Stephens, Appl. Phys. Lett. 17, 278 (1970).
- [162] H. S. Johnston: Gas Phase Reaction Rate Theory. Ronald Press Comp., New York 1966.
- [163] L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 69, 542 (1947).
- [164] S. W. Mayer u. L. Schieler, J. Phys. Chem. 72, 236 (1968).
- [165] J. H. Sullivan, J. Chem. Phys. 30, 1292 (1959).
- [166] S. W. Benson, F. R. Cruickshank u. R. Shaw, Int. J. Chem. Kinetics 1, 29 (1969).
- [167] D. D. Davis, W. Braun u. A. M. Bass, Int. J. Chem. Kinetics 2, 101 (1970).
- [168] R. Foon u. N. A. McAshitt, Trans. Faraday Soc. 65, 10, 74, 2083, 3005 (1969).
- [169] A. S. Rodgers, J. Phys. Chem. 72, 3407 (1968).
- [170] D. M. Golden u. S. W. Benson, Chem. Rev. 69, 125 (1969).
- [171] A. B. Callear u. J. F. Wilson, Trans. Faraday Soc. 63, 1983 (1967).

## ZUSCHRIFTEN

### Tetrakismethylmercurio-phosphonium-Salze<sup>[\*\*]</sup>

Von Dietrich Breiting, Klaus Geske und  
Walter Beitel Schmidt<sup>[\*]</sup>

Untersuchungen an Methylmercurio-ammonium-Komplexen<sup>[1,2]</sup> haben wir auf Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe ausgedehnt. Durch Einwirkung von Phosphan auf Methylquecksilber-Verbindungen  $\text{CH}_3\text{HgX}$  stellten wir Tetrakismethylmercurio-phosphonium-Salze  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ , dar<sup>[3]</sup>.

Aus IR- und Raman-Spektren kann auf die Punktgruppe  $T_d$  für das Kation  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$  geschlossen werden. Die Zuordnung der Schwingungen des zentralen  $\text{PHg}_4$ -Tetraeders (entsprechende Daten für  $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$  in Klammern) stützt sich auf Auswahlregeln, Banden-Intensität und -Form, Polarisationszustand im Raman-Effekt (RE) und Aufspaltungen im Festkörperspektrum (Site-Symmetrie-Effekte):  $\nu_1(a_1)$   $119\text{ cm}^{-1}$  (RE, polarisiert:  $\rho \approx 0$ ) ( $141\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3(t_2)$   $354\text{ cm}^{-1}$  (IR; RE, depolarisiert) ( $584\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4(t_2)$   $54\text{ cm}^{-1}$  (—; RE) ( $66\text{ cm}^{-1}$ ). Mit den  $\nu_1(a_1)$ -Schwingungen können als Kraftkonstanten für die  $\text{P}-\text{Hg}-\text{N}(\text{Hg})$ -Bindung abgeschätzt werden:  $f + 3f' = 1.77\text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$  ( $2.52\text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ). Die  $\text{P}-\text{Hg}$ -Bindung ist offenbar schwächer als die  $\text{N}-\text{Hg}$ -Bindung.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[4]</sup> von  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$  (Abb. 1) liegt das Hauptsignal bei  $\tau = 9.28\text{ ppm}$  ( $9.27\text{ ppm}$ ). Das bedeutet gleichartige Verteilung der Kationen-Ladung auf die peripheren H-Atome im Phosphonium- und Ammonium-Komplex (Paulings Elektroneutralitätsprinzip). Die Konstanten für die Nahkopplung zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{199}\text{Hg}$  ergeben sich entsprechend den verschiedenen Elektronega-

tivitäten der Zentralatome zu  $^2J = J_{\text{HgCH}} = 155\text{ Hz}$  ( $173\text{ Hz}$ ). Kopplung zwischen den peripheren Protonen und dem zentralen P-Atom führt bei Hauptsignal und Satelliten zu einer Dublett-Aufspaltung mit  $^3J = J_{\text{PHgCH}} = 4.8\text{ Hz}$ . Schließlich treten Fernkopplungseffekte in Erscheinung, die durch die verschiedenen Nuclid-Zusammensetzungen der Kationen  $[\text{Y}(^{199}\text{HgCH}_3)_n(^{200}\text{HgCH}_3)_{4-n}]^+$  ( $\text{Y} = \text{N}, \text{P}$ ;  $0 \leq n \leq 4$ ;  $^{200}\text{Hg}$  repräsentiert alle nicht koppelnden Hg-

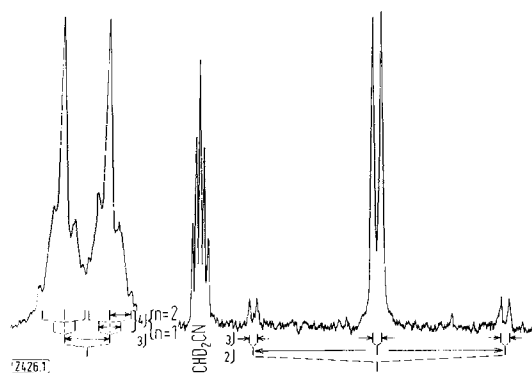


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$  (gesättigte  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung; 90 MHz;  $\text{CHD}_2\text{CN}$  bei  $\tau = 8.09\text{ ppm}$ ); links: Hauptsignal gespreizt.

Nuclide) bestimmt werden; es ergeben sich die Kopplungskonstanten  $^4J = J_{\text{HgYHgCH}} = 2.3\text{ Hz}$  ( $3.5\text{ Hz}$ ).

An Einkristallen von  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$  konnten röntgenographisch die Raumgruppe  $C_{2h} - P2_1/c$  und die Gitterparameter  $a = 8.28\text{ \AA}$ ,  $b = 16.59\text{ \AA}$ ,  $c = 12.15\text{ \AA}$  und  $\beta = 92.3^\circ$  ermittelt werden; mit  $Z = 4$  ergibt sich  $d_{R0} = 4.17\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  gegenüber  $d_{\text{pyk}} = 4.12\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Verbindung erweist sich als isotyp zum analogen Ammonium-Salz<sup>[5]</sup>. Aus der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, gruppentheoretischen Überlegungen und dem IR-Spektrum des

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Breiting, Dipl.-Chem. K. Geske und Dipl.-Chem. W. Beitel Schmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Anions folgt eine Verteilung von Kationen und Anionen auf allgemeine Punktlagen.

#### Arbeitsvorschrift:

Durch Metathese von AgX mit Methylquecksilberbromid in Diäthyläther oder Isopropanol wird  $\text{CH}_3\text{HgX}$  dargestellt. In die Lösung leitet man bei Raumtemperatur unter Luftausschluß Phosphan ein, bis sich der schnell ausfallende, kristalline Niederschlag nicht weiter vermehrt. Umkristallisation aus Isopropanol liefert z. B. analysenreines  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$  mit 10% Ausbeute, bezogen auf  $\text{CH}_3\text{HgBr}$ .

Eingegangen am 27. April 1971 [Z 426]

[1] D. Breiting u. Nguyen Quy Dao, J. Organometal. Chem. 15, P 21 (1968).

[2] Nguyen Quy Dao u. D. Breiting, Spectrochim. Acta, im Druck.

[3] Prof. G. Schwarzenbach, Zürich, teilte uns mit (März 1971), daß in seinem Arbeitskreis vor einiger Zeit  $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$  (explosiv) erhalten, aber nicht weiter untersucht wurde.

[4] Den Herren Doz. Dr. K. Geibel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, und Dr. D. Scheutzw, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

[5] G. Beringer, unveröffentlicht.

### $\text{H}[\text{PO}_2\text{ClF}]$ und $\text{H}[\text{PO}_2\text{BrF}]$ , zwei neue Dihalogeno-oxophosphorsäuren<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Falius und Klaus-Peter Giesen<sup>[\*]</sup>

Als freie Dihalogeno-oxomonophosphor(v)-säuren kennt man bisher die Verbindungen  $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$  und  $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ , während eine Dibromosäure nur in Form ihrer Salze dargestellt werden konnte<sup>[1]</sup>. Von gemischten Dihalogeno-oxosäuren wurden einige Ester und Alkyl- sowie Arylamide beschrieben<sup>[2]</sup>. Die freien Säuren waren dagegen unbekannt. Ihre Darstellung aus organischen Derivaten durch Verseifung ist nicht möglich, weil die Phosphor-Halogen-Bindung hydrolytisch gespalten wird.

Die kürzlich erhaltene Fluorophosphor(III)-säure,  $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$ <sup>[3]</sup>, schien als Ausgangssubstanz für die Darstellung gemischter Halogenofluorophosphorsäuren geeignet zu sein. Die Umsetzung mit Chlor oder Brom lieferte tatsächlich in rasch verlaufender Reaktion die beiden gemischten Dihalogeno-oxosäuren  $\text{H}[\text{PO}_2\text{ClF}]$  (1) bzw.  $\text{H}[\text{PO}_2\text{BrF}]$  (2).



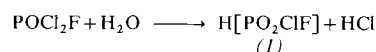
(1), X = Cl

(2), X = Br

Als Nebenprodukte fallen nicht näher untersuchte hochviskose Flüssigkeiten an, vermutlich durch Kondensation gebildete Polyphosphorsäuren. Die Umsetzung mit Jod verläuft sehr langsam; in Äther entstanden dabei rote Niederschläge, die je nach den Reaktionsbedingungen aus rotem Phosphor oder  $\text{P}_2\text{J}_4$  bestehen.

Die Säure (1) läßt sich auch durch milde Partialhydrolyse von  $\text{POCl}_2\text{F}$  gewinnen.

Die Säuren (1) und (2) sind bei Raumtemperatur flüssig und in nichtpolaren Lösungsmitteln unlöslich. (1):  $d_4^{20} = 1.522 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $n_D^{20} = 1.3674$ . (2):  $d_4^{20} = 2.140 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .



Aus wenigen Dampfdruckwerten unterhalb  $40^\circ\text{C}$  wurde für (1) auf  $K_p = 215^\circ\text{C}$  extrapoliert. Die Verdampfungsenthalpie beträgt  $\Delta H_{298} = 10900 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , die Verdampfungsentropie  $\Delta S_{298} = 25.1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ . Während (1) bei Feuchtigkeitsausschluß beständig ist, färbt sich (2), besonders bei Lichteinwirkung, langsam gelb ( $\text{Br}_2$ ). Beide Verbindungen werden in wäßriger Lösung hydrolysiert und verbrauchen dann 3 val Alkalihydroxid. Demnach werden  $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$  und  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HBr}$  gebildet, was die Chromatographie bestätigte. Durch Umsetzung ätherischer Lösungen von (1) oder (2) mit  $\text{LiBr}$  ließen sich  $\text{Li}[\text{PO}_2\text{ClF}]$  (3) bzw.  $\text{Li}[\text{PO}_2\text{BrF}]$  (4) erhalten. Auch sie werden hydrolysiert und benötigen zur Neutralisation dann 2 val  $\text{NaOH}$ .

In den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (externe Standards:  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) von (1) und (2) treten wegen der FP- und PF-Kopplungen jeweils Dubletts auf.

	$\text{H}[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1)	$\text{H}[\text{PO}_2\text{BrF}]$ (2)
$^{19}\text{F}$ -NMR:	$\delta = -33.3 \text{ ppm}$ $J_{\text{FP}} = 1055 \text{ Hz}$	$\delta = -46.3 \text{ ppm}$ $J_{\text{FP}} = 1106 \text{ Hz}$
$^{31}\text{P}$ -NMR:	$\delta = +1.96 \text{ ppm}$ $J_{\text{PF}} = 1050 \text{ Hz}$	$\delta = +15.9 \text{ ppm}$ $J_{\text{PF}} = 1103 \text{ Hz}$

Die Säuren (1) und (2) streuen so schwach, so daß Raman-Spektren nicht zu erhalten waren. Daher wurden die IR-Spektren der Salze (3) und (4) aufgenommen.

$\text{Li}[\text{PO}_2\text{ClF}]$  (3), Nujol-Verreibung, Werte in  $\text{cm}^{-1}$ : 1254 sst  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ , 1133 sst  $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ , 876 sst  $\nu\text{PF}$ , 630 sst  $\nu\text{PCL}$ , (551 ss), 490 s  $\delta$ , 452 st  $\delta$ , 381 sst  $\delta$ , 274 st  $\delta$ .

$\text{Li}[\text{PO}_2\text{BrF}]$  (4), KBr-Preßling, Werte in  $\text{cm}^{-1}$ : 1282 sst  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ , 1160 sst  $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ , 874 sst  $\nu\text{PF}$ , 558 st, 522 st  $\nu\text{PBr}$  (?).

#### Arbeitsvorschriften:

(1): a) Zu 10–12 g  $\text{Cl}_2$  in 100 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  werden unter Rühren und Eiskühlung 8.4 g (0.1 mol)  $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$  getropft. Nach Entfernen von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$  und überschüssigem  $\text{Cl}_2$  bei vermindertem Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl im Hochvakuum unterhalb  $50^\circ\text{C}$ . (1) kondensiert in einer Kühlfalle bei  $-23^\circ\text{C}$  ( $\text{CCl}_4$  fest/flüssig). Nach mehrmals wiederholter Destillation unter gleichen Bedingungen beträgt die Ausbeute ca. 3.5 g (30%).

b) Zu 137 g (1 mol)  $\text{POCl}_2\text{F}$  in 400 ml wasserfreiem Äther werden bei  $-70^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren 18 g (1 mol)  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Die Mischung wird nach Wegnahme des Kühlbads so lange weiter gerührt, bis Raumtemperatur erreicht und keine  $\text{HCl}$ -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Man entfernt den Äther bei vermindertem Druck und fraktioniert den Rückstand wie unter a). Ausbeute ca. 60 g (50%).

(2): Darstellung analog (1) a). 100 ml  $\text{CCl}_4$ , 7.5 ml  $\text{Br}_2$ , 8.4 g (0.1 mol)  $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$ . Ausbeute ca. 4 g (25%).

Eingegangen am 28. April 1971 [Z 428]

[\*] Prof. Dr. H. Falius und Dipl.-Chem. K.-P. Giesen  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Postfach 7050

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

[1] H. Grunze, Z. Chem. 3, 297 (1963); 6, 266 (1966); E. J. Schimitschek u. J. A. Trias, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 761 (1970).

[2] A. Simon u. C. Stölzer, Chem. Ber. 93, 1323 (1960).

[3] H. Falius, Angew. Chem. 82, 702 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).