

- [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. Aganessian 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. Hoyermann, 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. Hoyermann, 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. Zetsch, 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^{**}

Von Dietrich Breitinger, Klaus Geske und
Walter Beitzelschmidt[†]

Untersuchungen an Methylmercurio-ammonium-Komplexen^[1, 2] haben wir auf Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe ausgedehnt. Durch Einwirkung von Phosphan auf Methylquecksilber-Verbindungen CH_3HgX 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^[3].

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 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): $v_1(a_1)$ 119 cm⁻¹ (RE, polarisiert: $\rho \approx 0$) (141 cm⁻¹), $v_3(t_2)$ 354 cm⁻¹ (IR; RE, depolarisiert) (584 cm⁻¹), $v_4(t_2)$ 54 cm⁻¹ (—; RE) (66 cm⁻¹). Mit den $v_1(a_1)$ -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 mdyn·Å⁻¹). Die $\text{P}-\text{Hg}$ -Bindung ist offenbar schwächer als die $\text{N}-\text{Hg}$ -Bindung.

Im ¹H-NMR-Spektrum^[4] von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (Abb. 1) liegt das Hauptsignal bei $\tau = 9.28$ ppm (9.27 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 ¹H und ¹⁹⁹Hg ergeben sich entsprechend den verschiedenen Elektronega-

tivitäten der Zentralatome zu ${}^2J = J_{\text{HgCH}} = 155 \text{ Hz}$ (173 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 $[\text{Y}({}^{199}\text{HgCH}_3)_n({}^{200}\text{HgCH}_3)_{4-n}]^+$ ($\text{Y} = \text{N}, \text{P}; 0 \leq n \leq 4$; ²⁰⁰Hg repräsentiert alle nicht koppelnden Hg-

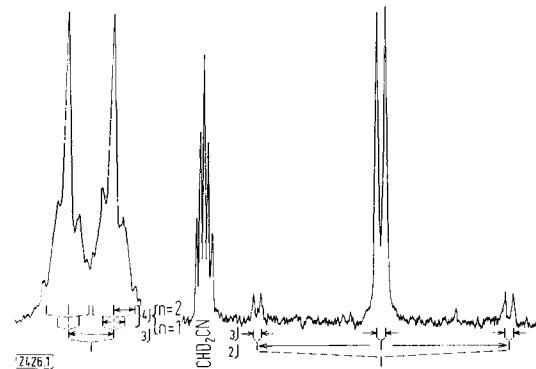


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (gesättigte CD_3CN -Lösung; 90 MHz; CHD_2CN bei $\tau = 8.09$ ppm); links: Hauptsignal gespreizt.

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

An Einkristallen von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ konnten röntgenographisch die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ 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 $d_{\text{R0}} = 4.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gegenüber $d_{\text{pyk}} = 4.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Verbindung erweist sich als isotop zum analogen Ammonium-Salz^[5]. Aus der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, gruppentheoretischen Überlegungen und dem IR-Spektrum des

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Breitinger, Dipl.-Chem. K. Geske und Dipl.-Chem. W. Beitzelschmidt
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 CH_3HgX 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 CH_3HgBr .

Eingegangen am 27. April 1971 [Z 426]

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

[2] Nguyen Quy Dao u. D. Breitinger, 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. Scheutzwou, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

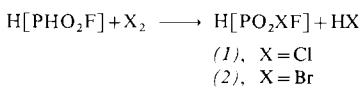
[5] G. Beringer, unveröffentlicht.

H $[\text{PO}_2\text{ClF}]$ und H $[\text{PO}_2\text{BrF}]$, zwei neue Dihalogenooxophosphorsäuren^[**]

Von Hans Falius und Klaus-Peter Giesen^[*]

Als freie Dihalogenooxonomonophosphor(v)-säuren kennt man bisher die Verbindungen H $[\text{PO}_2\text{F}_2]$ und H $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$, während eine Dibromosäure nur in Form ihrer Salze dargestellt werden konnte^[1]. Von gemischten Dihalogenooxosäuren wurden einige Ester und Alkyl- sowie Arylamide beschrieben^[2]. 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, H $[\text{PHO}_2\text{F}]$ ^[3], 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 Dihalogenosäuren H $[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1) bzw. H $[\text{PO}_2\text{BrF}]$ (2).



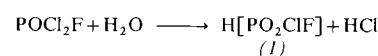
Als Nebenprodukte fallen nicht näher untersuchte hochviskose Flüssigkeiten an, vermutlich durch Kondensation gebildete Polyphosphorsäuren. Die Umsetzung mit Jod verläuft sehr langsam; in Äther entstanden dabei rote Niederschläge, die je nach den Reaktionsbedingungen aus rotem Phosphor oder P_2J_4 bestehen.

Die Säure (1) läßt sich auch durch milde Partialhydrolyse von POCl_2F gewinnen.

[*] 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.

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°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 $\Delta S_{298} = 25.1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Während (1) bei Feuchtigkeitsausschluß beständig ist, färbt sich (2), besonders bei Lichteinwirkung, langsam gelb (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 HCl bzw. HBr gebildet, was die Chromatographie bestätigte. Durch Umsetzung ätherischer Lösungen von (1) oder (2) mit 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 NaOH.

In den ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren (externe Standards: CF_3COOH , 85-proz. H_3PO_4) von (1) und (2) treten wegen der FP- und PF-Kopplungen jeweils Dubletts auf.

	H $[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1)	H $[\text{PO}_2\text{BrF}]$ (2)
^{19}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}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 cm^{-1} : 1254 sst $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$, 1133 sst $\nu_s\text{PO}_2$, 876 sst νPF , 630 sst νPCl , (551 ss), 490 ss δ , 452 ss δ , 381 sst δ , 274 ss δ .

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

Arbeitsvorschriften:

(1): a) Zu 10–12 g Cl_2 in 100 ml trockenem CCl_4 werden unter Rühren und Eiskühlung 8.4 g (0.1 mol) H $[\text{PHO}_2\text{F}]$ getropft. Nach Entfernen von CCl_4 , HCl und überschüssigem Cl_2 bei verminderter Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl im Hochvakuum unterhalb 50°C. (1) kondensiert in einer Kühlfaßle bei -23°C (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) POCl_2F in 400 ml wasserfreiem Äther werden bei -70°C unter kräftigem Rühren 18 g (1 mol) H_2O getropft. Die Mischung wird nach Wegnahme des Kühlbads so lange weiter gerührt, bis Raumtemperatur erreicht und keine HCl -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Man entfernt den Äther bei verminderter Druck und fraktioniert den Rückstand wie unter a). Ausbeute ca. 60 g (50%).

(2): Darstellung analog (1) a). 100 ml CCl_4 , 7.5 ml Br_2 , 8.4 g (0.1 mol) H $[\text{PHO}_2\text{F}]$. Ausbeute ca. 4 g (25%).

Eingegangen am 28. April 1971 [Z 428]

[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).