

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. 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^[**]

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

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^[1]. Von gemischten Dihalogeno-oxosäuren 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, $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$ ^[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 Dihalogeno-oxosäuren $\text{H}[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1) bzw. $\text{H}[\text{PO}_2\text{BrF}]$ (2).



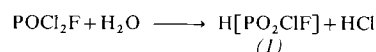
(1), X = Cl

(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 P_2J_4 bestehen.

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

	$\text{H}[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1)	$\text{H}[\text{PO}_2\text{BrF}]$ (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 $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$, 876 sst νPF , 630 sst νPCL , (551 ss), 490 s δ , 452 st δ , 381 sst δ , 274 st 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 $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$, 874 sst νPF , 558 st, 522 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) $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$ getropft. Nach Entfernen von CCl_4 , HCl und überschüssigem Cl_2 bei vermindertem Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl im Hochvakuum unterhalb 50°C . (1) kondensiert in einer Kühlfalle 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 vermindertem 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) $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$. 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).