

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

*Arbeitsvorschrift:*

Durch Metathese von  $\text{AgX}$  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. 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.

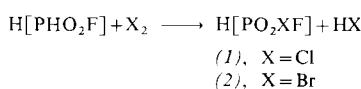
[5] G. Beringer, unveröffentlicht.

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

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

Als freie Dihalogenooxomonophosphor(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<sup>[1]</sup>. Von gemischten Dihalogenooxosäuren 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, 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 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  $\text{P}_2\text{J}_4$  bestehen.

Die Säure (1) läßt sich auch durch milde Partialhydrolyse von  $\text{POCl}_2\text{F}$  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 ( $\text{Br}_2$ ). 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 LiBr ließen sich Li $[\text{PO}_2\text{ClF}]$  (3) bzw. Li $[\text{PO}_2\text{BrF}]$  (4) erhalten. Auch sie werden hydrolysiert und benötigen zur Neutralisation dann 2 val 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.

	H $[\text{PO}_2\text{ClF}]$ (1)	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.

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 ss  $\delta$ , 452 ss  $\delta$ , 381 sst  $\delta$ , 274 ss  $\delta$ .

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) H $[\text{PHO}_2\text{F}]$  getropft. Nach Entfernen von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$  und überschüssigem  $\text{Cl}_2$  bei verminderter Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl im Hochvakuum unterhalb 50°C. (1) kondensiert in einer Kühlzelle 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 verminderter 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) 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).