

Ligandenaustauschreaktionen von Fluoratomen mit Chloratomen bei Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3 und 4

Von J. G. RIESS, R. BENDER und J.-C. ELKAIM

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Ligandenaustauschreaktionen von Fluoratomen mit Chloratomen wurden an folgenden phosphorhaltigen Zentralgruppen ausgeführt: $\text{CH}_3\text{P}<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})<$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})<$. Wie aus den gemessenen Gleichgewichtsverteilungen hervorgeht, erweisen sich diejenigen Komponenten bevorzugt, die die größte Symmetrie aufweisen. Hingegen entspricht beim Austausch zwischen Chlor- und Bromatomen, im Falle der Methylphosphonylderivate, die Gleichgewichtsverteilung derjenigen, die auf rein statischer Basis erwartet werden kann. Es ist bemerkenswert, daß die Gleichgewichtsverteilungen kaum von der Beschaffenheit der Zentralgruppe abhängen. Infolge der Disproportionierung von CH_3PF_2 war es nicht möglich, den Austausch im System $\text{CH}_3\text{PF}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ quantitativ auszuwerten; es war jedoch möglich, während der ersten Minuten der Reaktion den Austausch zwischen den Halogenatomen, sowie die Bildung von CH_3PFCl als zusätzliche Komponente, zu beobachten.

Ligand-exchange reactions of fluorine versus chlorine atoms in phosphorus compounds with coordination number 3 or 4

Abstract. Fluorine versus chlorine ligand-exchange reactions were carried out on the following phosphorus-based central moieties: $\text{CH}_3\text{P}<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})<$ and $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})<$. The measured equilibrium distributions were shown to favour the species which result from an accumulation of like substituents on the central moieties, whereas the equilibrium distribution of chlorine vs bromine on $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})<$ was found to be almost random. These fluorine exchanging systems thus represent the unusual case of large positive deviation from random distribution. It is also noteworthy that the equilibrium distributions depend only very little on the nature of the atom which is bonded to phosphorus in the "isolated" position. System $\text{CH}_3\text{PF}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ could not be studied quantitatively owing to the competitive dismutation of CH_3PF_2 ; however, evidence is given for fast initial redistribution of the halogens on the methylphosphorus moiety and for the transient formation of CH_3PFCl .

Die Bedeutung der Austauschgleichgewichte in der Chemie des Phosphors wurde in einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung untersucht¹⁾.

¹⁾ J. G. RIESS, Ann. New York Acad. Sci. **159**, 174 (1969); Siehe auch J. R. VAN WAZER, Amer. Scientist **50**, 450 (1962), sowie J. C. LOCKARDT, Chem. Reviews **65**, 131 (1965).

Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt keine quantitativen Angaben über den Austausch von Fluoratomen durch andere Atome oder Atomgruppen in Fluorophosphorverbindungen veröffentlicht worden sind²⁾.

Um diese Lücke zu schließen, galt es zuerst festzustellen, inwieweit Fluoratome an Ligandenaustauschgleichgewichten in Phosphorverbindungen teilnehmen können und zu erforschen, ob und in welchem Maße der Austausch der Substituenten von der Natur der phosphorhaltigen Zentralgruppen abhängt. Es erschien uns zweckmäßig, zwei Versuchsreihen zu unternehmen, die erste, die der vorliegenden Mitteilung entspricht, diente der Untersuchung des Austausches zwischen Fluor- und Chloratomen an den Zentralgruppen $\text{CH}_3\text{P}<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})<$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})<$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})<$, sowie der Bestimmung und dem Vergleich der anfallenden Gleichgewichtskonstanten. In einer weiteren Mitteilung werden wir über den quantitativen Verlauf der Ligandenaustauschreaktionen des Fluors durch die Substituenten: Cl, Br, NCS, OCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, in Methylphosphonylderivaten berichten³⁾.

Zuerst ist zu bemerken, daß unter den Bedingungen des Austausches zwischen Fluor und Chlor die Bindung zwischen Methylgruppe und Phosphoratom stark genug ist, um erhalten zu bleiben. Außerdem scheint es allgemein möglich⁴⁾, die aus Methyl-Element-Verbindungen erhaltenen Ergebnisse auf die methylfreien Homologen zu extrapolieren. Die Verwendung methylsubstituierter Phosphorverbindungen anstelle von methylfreien hat große Vorteile: einmal liegt ihr Siedepunkt viel günstiger (z. B. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$: Sdp. = $+98^\circ\text{C}$; OPF_3 : Sdp. = -40°C); andererseits bietet sich in ersterem Falle die Möglichkeit, daß die Austauschreaktionen durch protonenmagnetische Resonanz (NMR) bequem verfolgt werden können.

Erhitzt man eine etwa äquimolare Mischung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ auf 120°C , so beobachtet man nach einigen Stunden im NMR-Spektrum (Abb.1) die Bildung von vier neuen, gleichstarken Signalen, welche der Verbindung $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}$ zugeordnet werden können. Ein Aus-

²⁾ B. M. ZEFFERT, P. B. COULTER u. H. TANNENBAUM, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3843 (1960), haben mit Hilfe von thermodynamischen Daten eine auf die Disproportionierung von Methylphosphonylfluorochlorid sich beziehende Gleichgewichtskonstante berechnet. Es scheint uns jedoch nicht möglich, den dort angegebenen Wert mit einem anderweitig veröffentlichten ³¹P-NMR-Spektrum (J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution NMR-Spectroscopy*, **2**, 1075 (Pergamon Press, 1966) in Einklang zu bringen, wie wir es in unseren weiteren Ausführungen bestätigen werden.

³⁾ R. BENDER u. J. G. RIESS, in Vorbereitung.

⁴⁾ Siehe z. B. K. MOEDRITZER, *Organometallic chem. Reviews* **1**, 203 (1966); D. R. WEYENBERG, L. G. MAHONE u. W. H. ATWELL, *Ann. New York Acad. Sci.* **159**, 38 (1969).

tauschgleichgewicht wurde nach 5 Tagen erreicht, wie eine sich auf 3 Monate erstreckende Meßreihe ergab. Ein in jeder Hinsicht vergleichbares Spektrum wurde an Hand einer während einer Woche auf 120°C erwärmten Probe, von $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}$ erhalten. Wird die Reaktionstemperatur auf 80°C gehalten, so stellt sich das Gleichgewicht erst nach etwa 6 Wochen ein.

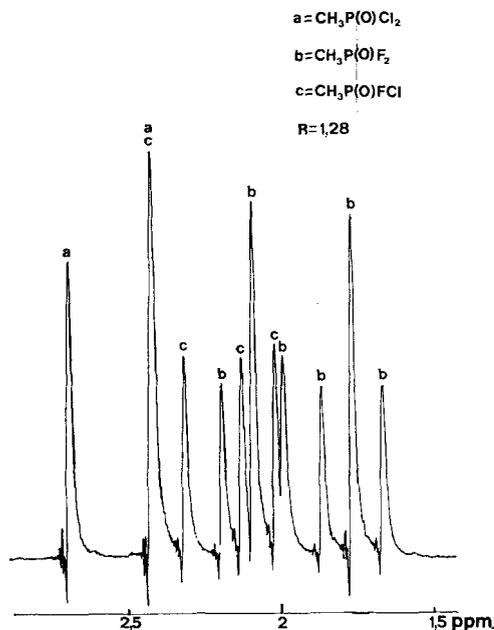


Abb. 1

Abb. 1. NMR-Spektrum der Gleichgewichtsmischung des Systems $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$; Molverhältnis $R = \text{F}/\text{P} = 1,28$

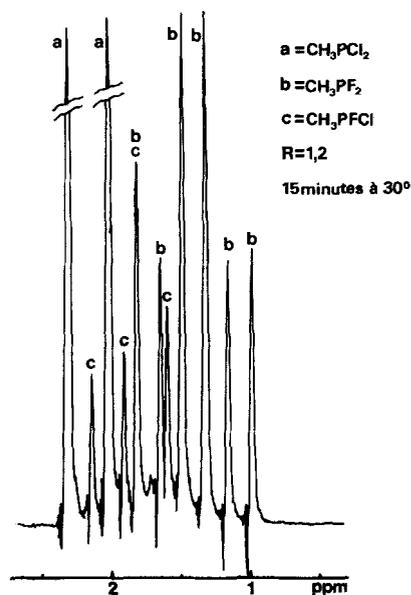


Abb. 2

Abb. 2. NMR-Spektrum von einem etwa äquimolaren Gemisch von CH_3PF_2 und CH_3PCl_2 nach 15 Minuten bei 30°C

Ersetzt man im vorherigen System O durch S, d. h. das System $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, so verläuft die Austauschreaktion viel langsamer; bei 120°C z. B. benötigt das Reaktionsgemisch etwa 18 Monate, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. An der zentralen Gruppe $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})$ hingegen ist die Wechselwirkung bezüglich der Geschwindigkeit mit derjenigen des Systems $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ vergleichbar. Im Allgemeinen ist der Austausch zwischen Fluor und Chlor bedeutend langsamer als derjenige zwischen Chlor und Brom. So genügt zum Beispiel im Falle einer Methylphosphonyl-Gruppe eine Zeitspanne von 2 Tagen bei Zimmertemperatur, um das Austauschgleichgewicht eines etwa äquimolaren Gemisches von $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und

$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$ zu erreichen. In keinem dieser Versuche wurden Nebenreaktionen beobachtet.

Im Gegensatz zu den obigen Systemen unterliegt das System $\text{CH}_3\text{PF}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, wo der Phosphor dreiwertig ist, schon bei Zimmertemperatur einer Disproportionierung⁵⁾ nach folgender Gleichung:



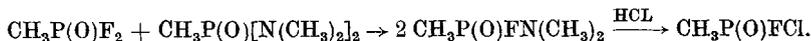
Dennoch war es uns möglich, den Beweis einer Austauschreaktion in den ersten Minuten der Herstellung des Reaktionsgemisches zu erbringen, wie aus Abb. 2 hervorgeht, die einem 10 Minuten nach Herstellung des Reaktionsgemisches aufgenommenen NMR-Spektrum entspricht. Wie vorauszu-sehen, war es uns allerdings unmöglich, das Austauschgleichgewicht bei Zimmertemperatur zu erreichen, denn die Zersetzung von CH_3PF_2 geht so schnell vonstatten, daß seine Umwandlung nach 2 Stunden vollständig ist. Eine bei tieferer Temperatur (10°C) durchgeführte Versuchsreihe ergab keine besseren Resultate.

Was die Systeme $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$; $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$ betrifft, so wurden in jedem Falle mehrere Proben durch Mischen der entsprechenden Endglieder hergestellt; die Gleichgewichtsverteilung der Komponenten wurde durch quantitative Auswertung der NMR-Spektren bestimmt. Zur vollständigen Beschreibung des Austausches wurden folgende Gleichungen hinzugezogen:



mit $K = \frac{[\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{F}_2][\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{Cl}_2]}{[\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{FCl}]^2}$ wobei M = O, S oder Se darstellt.

Im Falle der Phosphonylverbindungen (M = O) haben wir das Gleichgewicht bei 120°C von beiden Seiten der Gleichung ausgehend erreicht. Das benötigte Fluorochlorid $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}$ haben wir mit einer Gesamtausbeute von etwa 45% nach folgendem neuen Reaktionsweg erhalten:



Das System $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$ wurde zusätzlich untersucht, um das Verhalten der Fluorverbindungen mit dem der anderen Halogenverbindungen in der Austauschreaktion vergleichen zu können.

Die Ergebnisse der quantitativen Analysen der im Gleichgewicht stehenden Proben sind in den Tab. 1–4 zusammengefaßt. In jedem Falle wurden die entsprechenden ausgewichteten Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Dieselben sind zum besseren Vergleich in Tab. 5 gruppiert. Bei

⁵⁾ V. N. KULAKOVA, Y. M. ZINOV'EV u. L. Z. SOBOROVSKII, Ž. obšč. Chem. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **29**, 3957 (1959); Chem. Abstr. **54**, 20846 (1960). Siehe auch H. W. SCHILLER und R. W. RUDOLPH, Inorg. Chem. [Washington] **11**, 187 (1972).

Tabelle 1

Experimentelle und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen, in Mol-%, für den Austausch von Fluor- mit Chloratomen im System $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ bei 120°C

R = F/P	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	K ^{a)}
0,40 ^{b)} [0,38 ± 0,03 ^{d)}	8,9 ^{e)} (8,9) ^{e)}	20,4 (20,2)	70,7 (70,9)	1,50 ± 0,20
0,62 [0,64 ± 0,03]	18,1 (19,4)	27,9 (23,2)	54,0 (57,4)	1,25 ± 0,16
0,75 [0,77 ± 0,03]	24,5 (23,6)	28,1 (27,3)	47,4 (48,6)	1,47 ± 0,14
1,00 ^{f)} [0,99 ± 0,03]	34,8 (35,3)	30,1 (29,4)	35,1 (25,3)	1,35 ± 0,12
1,20 [1,21 ± 0,02]	46,3 (46,4)	28,2 (28,2)	25,5 (25,4)	1,49 ± 0,16
1,25 [1,31 ± 0,03]	50,4 (52,0)	29,5 (27,0)	20,1 (21,0)	1,22 ± 0,13
1,28 [1,32 ± 0,04]	52,6 (52,5)	26,9 (27,0)	20,5 (20,5)	1,50 ± 0,13
1,61 [1,62 ± 0,04]	71,3 (70,3)	19,8 (21,4)	8,9 (8,3)	1,63 ± 0,23

a) $K = [\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2][\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]/[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}]^2$

b) Aus der Einwaage der Ausgangsmaterialien berechnet

c) Durch quantitative Auswertung der NMR-Spektren erhalten

d) Aus den vorliegenden NMR-Daten erhalten

e) Von dem ausgewichteten Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten, $\bar{K} = 1,45$ berechnet

f) Ausgangsmaterial war $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{FCl}$.

Tabelle 2

Experimentelle und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen, in Mol-%, für den Austausch von Fluor- mit Chloratomen im System $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ bei 120°C

R = F/P	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{FCl}$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	K ^{a)}
0,39 ^{b)} [0,31 ± 0,02] ^{d)}	7,2 ^{e)} (6,9) ^{e)}	16,7 (17,2)	76,0 (75,9)	1,96 ± 0,35
0,65 [0,67 ± 0,04]	20,8 (20,1)	25,1 (24,7)	54,1 (55,2)	1,80 ± 0,36
0,81 [0,81 ± 0,05] ^{f)}	27,7 (27,2)	25,5 (26,4)	46,8 (46,4)	1,99 ± 0,39
0,99 [0,95 ± 0,04]	34,0 (36,3)	27,1 (27,2)	38,8 (36,5)	1,84 ± 0,24
1,29 [1,29 ± 0,05]	49,4 (52,0)	26,3 (25,4)	24,2 (22,6)	1,73 ± 0,30
1,40 [1,41 ± 0,06]	58,2 (57,8)	24,5 (24,3)	17,2 (18,1)	1,67 ± 0,23
1,60 [1,58 ± 0,06]	68,8 (58,5)	20,0 (21,2)	11,2 (10,5)	1,92 ± 0,26

a) $K = [\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2][\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2]/[\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{FCl}]^2$

b) c) und d) Bedeutung wie in Tab. 1

e) Von der Gleichgewichtskonstanten $\bar{K} = 1,80$ berechnet

f) Ausgangsmaterial war eine durch teilweise Fluorierung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ in $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{FCl}$ angereicherte Mischung (80% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{FCl}$, 15% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2$, 25% $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$).

Tabelle 3

Experimentelle und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen, in Mol-%, für den Austausch von Fluor- mit Chloratomen im System $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$ bei 120°C

R = F/P	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{F}_2$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{FCl}$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$	K ^{a)}
0,50 ^{b)} [0,50 ± 0,02] ^{d)}	64,0 ^{c)} (62,0) ^{e)}	21,2 (21,0)	14,8 (17,0)	2,10 ± 0,10
0,99 [0,95 ± 0,05]	39,4 (41,2)	26,0 (26,4)	34,6 (32,4)	2,02 ± 0,12
1,61 [1,59 ± 0,03]	10,6 (13,8)	19,6 (21,0)	69,8 (65,2)	1,93 ± 0,10

a) $K = [\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{F}_2][\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2]/[\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{FCl}]^2$

b) c) und d), Bedeutung wie in Tab. 1

e) Von der Gleichgewichtskonstanten $\bar{K} = 2,02$ berechnet.

Tabelle 4

Experimentelle und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen, in Mol-%, für den Austausch von Chlor- mit Bromatomen im System $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$ bei 25°C

R = Cl/P	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClBr}$	% $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$	K ^{a)}
0,40 ^{b)} [0,41 ± 0,03] ^{d)}	5,4 ^{c)} (5,3) ^{e)}	30,3 (30,4)	64,3 (64,3)	0,37 ± 0,06
0,76 [0,75 ± 0,03]	16,4 (16,1)	42,2 (43,0)	41,4 (41,0)	0,38 ± 0,03
0,94 [0,99 ± 0,03]	26,0 (26,8)	46,9 (45,4)	27,0 (27,8)	0,32 ± 0,02
1,25 [1,26 ± 0,04]	42,0 (41,6)	42,4 (42,8)	15,6 (15,6)	0,36 ± 0,02
1,26 [1,26 ± 0,06]	41,6 (41,6)	42,7 (42,8)	15,7 (15,6)	0,36 ± 0,04
1,71 [1,64 ± 0,10]	67,9 (68,0)	28,3 (28,0)	3,8 (4,0)	0,33 ± 0,06

a) $K = [\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2][\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2]/[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClBr}]^2$

b) c) und d), Bedeutung wie in Tab. 1

e) Von der Gleichgewichtskonstanten $\bar{K} = 0,36$ berechnet.

Tabelle 5

Zusammenfassung der Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Daten für die Systeme $\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{Cl}_2$, wobei M = O, S oder Se, und $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$

System	Temp.	$\bar{K}^a)$	$\Delta G_f^b)$	$\Delta H_f^b)$ ^{c)}
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	120°C	1,45 + 0,15	+0,15	+0,70
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$	25°C	0,36 + 0,04	-0,30	+0,10
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	120°C	1,80 + 0,36	+0,23	+0,78
$\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Cl}_2$	120°C	2,02 + 0,13	+0,27	+0,82
rein statistische Verteilung	unabh.	0,25		0,00

a) Ausgewählte Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten

b) ΔG_f und ΔH_f , in kcal/mol ausgedrückt, auf die Bildung der Mischspezies nach Gleichung: $\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{F}_2 + \text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{FCl}$, bezogen.

c) ΔH mit Hilfe der folgenden Näherungsgleichung berechnet:

$$\Delta H_f = \frac{RT}{2} \log \left(\frac{K_{\text{System}}}{K_{\text{rein statistisch}}} \right)$$
 In dieser Gleichung wird angenommen, daß ΔS sich nur wenig ändert, wenn man von der rein statistischen Verteilung zum der Umwandlung unterliegenden System übergeht.

rein statistischer Ligandenverteilung würde der Wert der Gleichgewichtskonstante, unabhängig von der Temperatur, $K = 0,25$ betragen. Die für die verschiedenen Verbindungen mit Hilfe der in Tab. 5 angeführten Werte berechneten Gleichgewichtskonzentrationen sind in Tab. 1–4 in Klammern unter den betreffenden experimentell bestimmten Werten angegeben. Die Übereinstimmung der beiden Werte ist zufriedenstellend und rechtfertigt die von uns unter Annahme eines Verteilungsgleichgewichtsphänomens gegebene Beschreibung.

In Abb. 3 werden die in den verschiedenen Versuchen beobachteten Molekülverteilungen mit denjenigen, die sich bei einem rein-statistischen Austausch der Liganden ergeben, verglichen. Wie leicht festzustellen ist,

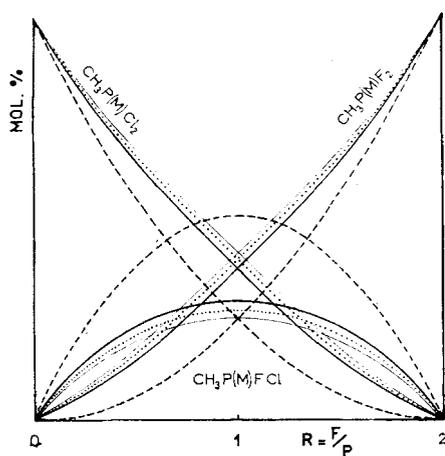


Abb. 3

Abb. 3. Vergleich der Gleichgewichtsverteilungen in den Systemen $\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{F}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{M})\text{Cl}_2$ wobei $\text{M} = \text{O}$ ———, $\text{M} = \text{S}$ ·····, $\text{M} = \text{Se}$ — · —, bei 120°C , und rein statistische Verteilung — — —

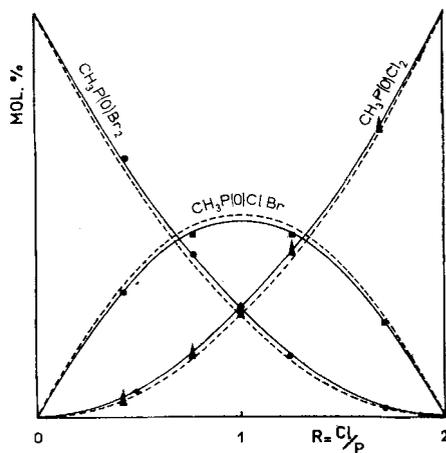


Abb. 4

Abb. 4. Vergleich der Gleichgewichtsverteilung im System $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$ ———, bei 25°C , mit rein statistischer Verteilung — — —

entsprechen die Resultate des Austausches zwischen Fluor und Chlor bei weitem nicht dem statistischen Modell; hingegen erhält man eine gute Annäherung an das Modell beim Austausch von Chlor und Brom, wie aus dem System $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$ (Abb. 4) oder dem System $\text{OPCl}_3/\text{OPBr}_3$ ⁶⁾ hervorgeht. Im Gleichgewicht sind diejenigen Molekültypen begünstigt, in denen sich entweder nur Chlor- oder nur Fluoratome am Phosphor häufen, auf Kosten der Fluorochlorverbindungen. Die in dieser Arbeit beschrie-

⁶⁾ L. C. D. GROENWEGHE u. J. H. PAYNE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6357 (1959).

benen Abweichungen vom statistischen Modell entsprechen den stärksten positiven Werten ($\Delta H > 0$), die je, so weit uns bekannt, für Austauschreaktionen am Phosphoratom beschrieben wurden. Endlich ist es wichtig festzustellen, daß die Natur des koordinativ an den Phosphor gebundenen Atoms (O, S oder Se) nur einen geringen Einfluß auf die Verteilung der Fluor- und Chloratome im Gleichgewichtsgemisch ausübt.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien. Methylchlorphosphin, Methylphosphonyldichlorid und Methylthiophosphonyldichlorid wurden von der Poudrerie Nationale de Toulouse bezogen und vor Gebrauch destilliert. Die entsprechenden fluorierten Verbindungen, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ ⁷), $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{F}_2$ ⁸), sowie das Methylphosphonyldibromid⁸), wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

Es gelang uns, Methyldifluorophosphin nach dem Verfahren von DROZD und Mitarbeiter⁹) durch Benützung von Antimontrifluorid in Pyridin-Medium darzustellen. Das so gewonnene Produkt hatte die für CH_3PF_2 , von SEEL¹⁰) beschriebenen Eigenschaften.

Die Darstellung von Methylphosphonylchlorofluorid wird an anderer Stelle beschrieben³). Das Methylselenophosphonyldichlorid wurde in guter Ausbeute durch Modifizieren eines beschriebenen Verfahrens dargestellt¹¹).

Darstellung der Proben. Für jedes untersuchte System wurde eine Reihe verschiedener Proben durch Wägen der gewünschten Mengen des Zentralgruppendifluorids und -dichlorids hergestellt. Es wurde ein Teil Benzol zugegeben, die NMR-Röhrchen zugeschmolzen und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Einige Vorversuche dienten uns, um zu prüfen, ob keine unerwarteten Nebenreaktionen die Experimente stören (z. B. der Austausch der Methylgruppen) und um die Zeit und Temperatur, die jedes System zur Erreichung seines Gleichgewichtes braucht, zu bestimmen.

NMR-Messungen. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente ein Varian A-60A-Gerät. Als Bezugssubstanz wurde Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm, positiv nach abnehmendem Feld, angegeben. Die Zuordnung der Resonanzsignale zu den entsprechenden Verbindungen wurde durch die charakteristischen Kopplungsfiguren sehr vereinfacht. In Tab. 6 sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten so, wie sie in Mischungen mit $R = \text{F/P} \sim 1$ gewonnen wurden, angegeben. Die so erreichte Zuordnung wurde durch Berechnung der Stoffbilanz aller Proben überprüft. Die Spektren wurden durch Ausschneiden und Auswiegen mehrerer Xerox-Kopien der Signale quantitativ ausgewertet.

Methylselenophosphonyldichlorid. Methylselenophosphonyldichlorid wurde in guter Ausbeute nach Verbesserung eines beschriebenen Verfahrens¹¹) dargestellt. 11,7 g CH_3PCl_2 werden mit 7 g gepulvertem Selen und einer Spatelspitze sublimiertem AlCl_3 in

⁷) R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **96**, 2435 (1963).

⁸) K. SASSE, Organische Phosphorverbindungen in Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1963).

⁹) G. I. DROZD, S. Z. IVIN u. V. V. SHELUCHENKO, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **12**, 475 (1967).

¹⁰) F. SEEL, K. RUDOLPH u. R. BUDENZ, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 196 (1965).

¹¹) E. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, J. QUINCHON u. O. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1794.

Tabelle 6
 ^1H NMR-Daten, δ (ppm/TMS) und J (Hz), sowie sie
 in Mischungen mit $R = \text{F/P} \sim 1$ gewonnen wurden

Verbindung	δ	$J_{\text{H-C-P}}$	$J_{\text{H-C-P-F}}$
CH_3PF_4	1,48	10,4	20,0
CH_3PFCl	1,90	14,0	19,0
CH_3PCl_4	2,23	18,0	—
$\text{CH}_3\text{P(O)F}_2$	1,90	20,0	7,5
$\text{CH}_3\text{P(O)FCl}$	2,11	18,0	7,0
$\text{CH}_3\text{P(O)Cl}_2$	2,64	17,0	—
$\text{CH}_3\text{P(S)F}_2$	2,18	16,0	6,2
$\text{CH}_3\text{P(S)FCl}$	2,48	15,2	6,3
$\text{CH}_3\text{P(S)Cl}_2$	2,82	14,5	—
$\text{CH}_3\text{P(Se)F}_2$	2,35	15,0	6,5
$\text{CH}_3\text{P(Se)FCl}$	2,70	14,2	6,2
$\text{CH}_3\text{P(Se)Cl}_2$	3,09	13,0	—

einem Reagenzrohr gemischt. Das Rohr wird dann zugeschmolzen und 5 Stunden lang auf 50°C erwärmt. Jeweils etwa 30 Minuten wird es von Hand geschüttelt, um das Auflösen von Selen zu vollenden. Am Ende der Reaktion nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an. $\text{CH}_3\text{P(Se)Cl}_2$ wird unter Vakuum abdestilliert. Ausbeute 16,4 g; 83% der Th. $K_{p,0,1} 20^\circ\text{C}$.

Methylselenophosphonyldifluorid. 1,3 g SbF_3 werden mit 1,4 g $\text{CH}_3\text{P(Se)Cl}_2$ in einem durch eine Kältemischung von Aceton und Trockeneis gekühlten und an eine Vakuumanlage angeschlossenen Kolben gemischt. Man läßt bis zur Temperatur einer Eis-Kochsalz-Mischung erwärmen. Nach einigen Minuten beginnt die Reaktion mit Sieden des Reaktionsgemisches. Das abdestillierende $\text{CH}_3\text{P(Se)F}_2$ wird in einer Kältefalle aufgefangen. Man vollendet die Reaktion, indem man die Mischung allmählich auf 30°C bringt. Das Methylselenophosphonyldifluorid wird unter trockener Stickstoffatmosphäre in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Ausbeute 0,7 g, 55% der Th., $K_p 63-65^\circ\text{C}$.

Anal.: ber. für $\text{CH}_3\text{P(Se)F}_2$: C 7,36 (gef. 7,80); H 1,85 (1,88); F 23,31 (23,23); P 19,01 (18,85)%.

Nice, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Labor. de Chim. minérale et structurale (J. G. R. u. J.-C. E.) und

Strasbourg, Institut de Chimie, Labor. de Chim. minérale et structurale (R. B.)

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1971.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. J. G. RIESS, Dr. R. BENDER und Dr. J.-C. ELKAIM
 Faculté des Sciences. Laboratoire de Chimie minérale et structurale
 Nice/Frankreich, Parc Valrose