

Über Dimethylfluorphosphin und Dimethyldifluorphosphoran*)

Von F. SEEL und K. RUDOLPH

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Dimethylchlorphosphin-Dampf mit aktivem Kaliumfluorid konnte Dimethylfluorphosphin gewonnen werden. $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ disproportioniert zu Dimethyltrifluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$, und Tetramethyldiphosphin, $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$, zersetzt sich mit Wasser ebenso wie $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ über Dimethylphosphinoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}$, zu Dimethylphosphoniumhalogenid, $[(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und Dimethylphosphinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$, es ist selbstentzündlich und läßt sich zu Dimethylphosphoroxidfluorid, $(\text{CH}_3)_2\text{POF}$, oxydieren.

Dimethylfluorphosphin addiert Fluorwasserstoff zu Dimethyldifluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$, welches auch bei der Spaltung von Tetramethyldiphosphin mittels Fluorwasserstoffs und als Nebenprodukt bei der Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ zu $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$ gebildet wird.

Die neuen Verbindungen werden durch ihre Umwandlungspunkte, die Temperaturabhängigkeit ihres Dampfdruckes, ihre Massenspektren, IR-Spektren und die ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren charakterisiert.

Summary

Dimethylfluorophosphine may be obtained on reacting the vapour of the respective chlorine compound with active potassium fluoride. $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ undergoes decomposition by disproportionation and hydrolysis quite readily. It is spontaneously inflammable and easily oxidised. (Products and formulas see "Inhaltsübersicht"). Hydrogen fluoride forms a 1:1 adduct, which could be recognized as dimethyldifluorophosphoran. $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ is also formed by the cleavage of tetramethyldiphosphine by hydrogen fluoride and as a byproduct when dimethylfluorophosphine and dimethylphosphine are condensed to yield tetramethyldiphosphine. Vapour pressure data, boiling and melting points, mass, IR, and NMR spectra of the new compounds are reported.

*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **359**, 333 (1968).

1. Dimethylfluorophosphin

Bisher sind nur drei Dialkylfluorophosphine bekannt geworden: $(\text{CF}_3)_2\text{PF}^1)$, $(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2\text{PF}^2)$ und $(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{PF}^3)$. Es gelang uns, durch ein Verfahren, welches es sicher gestattet, viele weitere Mitglieder dieser interessanten Stoffklasse herzustellen, deren einfachsten Vertreter, Dimethylfluorophosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$, zu erhalten⁴⁾. Ebenso wie Methylidfluorophosphin, CH_3PF_2 ⁵⁾, bildet sich die Dimethylverbindung, wenn man den Dampf der entsprechenden Chlorverbindung, $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, bei 120 °C und unter niedrigem Druck mit dem hochaktiven Kaliumfluorid reagieren läßt, das durch Abbau von Kaliumfluorosulfit gewonnen werden kann⁶⁾.

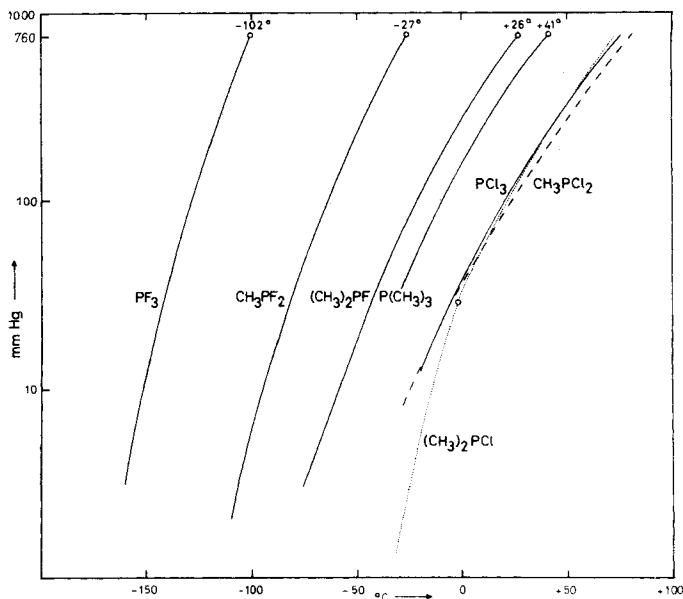


Abb. 1. Dampfdruckkurven von Methyl-, Fluor- und Chlor-Verbindungen des dreiwertigen Phosphors

Das Massenspektrum der neu hergestellten Verbindung (vgl. Tab. 1) zeigt eindeutig, daß es sich um $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ handelt. In Abb. 1 ist ihre

¹⁾ A. B. BURG u. G. BRENDL, U. S. Patent Nr. 2959620 (8. Nov. 1960).

²⁾ J. F. NIXON, *Advances in Fluorine Chemistry* **5**, 47 (1965).

³⁾ R. N. STERLIN, R. D. YATSENKO, L. N. PINKINA u. I. L. KNUNYANTS, *Izvest. Akad. Nauk SSSR [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR]* **1960**, 1991, *Chim. Nauka i Prom.* **4**, 810 (1959).

⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: F. SEEL, K. RUDOLPH u. W. GOMBLER, *Angew. Chem.* **79**, 686 (1967).

⁵⁾ F. SEEL, K. RUDOLPH u. R. BUDENZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **341**, 196 (1965).

⁶⁾ F. SEEL u. D. GÖLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 28 (1964).

Flüchtigkeit mit der anderer nahestehender Verbindungen verglichen. Die Dampfdruckwerte (vgl. Tab. 2) erfüllen gut die Beziehung $\log p = 7,46 - 1370/T$ (Einheiten: °K, Torr). Die Verdampfungswärme ist 10,0 kcal/Mol,

Tabelle 1
70 eV-Massenspektren des
Dimethylfluor- und Dimethylchlorphosphins

Teilchen	relative Häufigkeit	
	X = F	X = Cl
$(\text{CH}_3)_2\text{PX}^+$	65,3	100,0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{PX}^+$	4,0	
$\text{CH}_2(\text{CH})\text{PF}^+$	4,0	
CH_3PX^+	100,0	85,9
CH_2PX^+	8,4	4,6
$(\text{CH}_3)_2\text{P}^+$		24,4
$(\text{CH}_2)_2\text{P}^+$	6,6	17,4
$(\text{CH}_2)\text{P}^+$		8,7
PHX^+	6,4	
PX^+	3,0	
CH_2P^+	9,5	36,8

Tabelle 2
Dampfdrucke überflüssigem
Dimethyldifluorphosphin

Temp. °C	Druck in Torr	
	gef.	ber.
-76,5	3,0	3,0
-62,0	9,0	8,7
-57,5	11,5	11,7
-43,3	29,0	28,8
-38,5	41,5	40,7
-31,6	61,0	60,2
-26,5	81,0	79,4
-19,0	119,0	115,0
- 4,2	237,0	235,0
+ 4,8	334,0	331,1
+13,0	470,0	467,7
+26,3		760,0

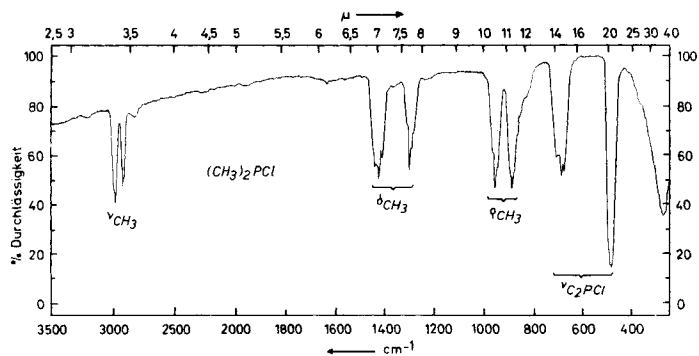
die Verdampfungsentropie (TROUTON-Konstante) ist 21,0 cal/Grad · Mol, d. h. normal. Über Schmelzpunkte orientiert Tab. 3. Das IR-Spektrum des gasförmigen Dimethylfluorphosphins ist dem der Chlorverbindung sehr ähnlich, weil im kurzwelligen Bereich die Banden der Methylgruppen dominieren (vgl. Abb. 2a und b); jedoch ist es nicht schwierig, auch die Banden zu erkennen, welche den Valenzschwingungen des C—P—F-Gerüsts zuzuordnen sind. (Vgl. hierzu auch Tab. 4.) Die ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren ergeben einfache Beispiele für eine Molekel mit drei Sorten resonanzfähiger Kerne, welche im Vergleich zu den Kopplungskonstanten große chemische Verschiebungen zeigen. Infolge der Spinkopplung zeigen die Fluor- und Phosphor-Spektren zwei Septetts, das Protonenspektrum besteht erwartungsgemäß aus zwei Dubletts. Einzelheiten der Kernresonanzdaten von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ sind aus der Tab. 5 zu entnehmen.

Tabelle 3
Schmelzpunkte von Phosphinen in °C

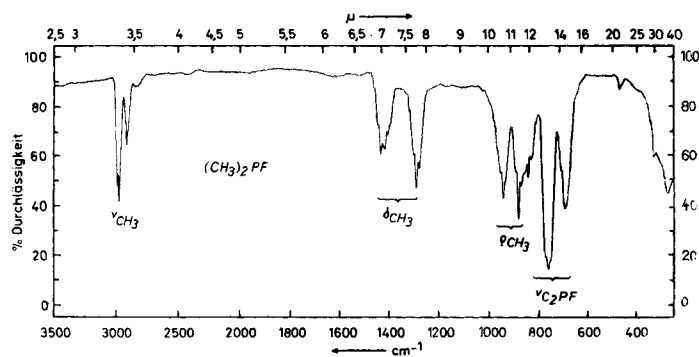
	X = F	X = Cl
PX_3	-160	-92
CH_3PX_2	-110	-80
$(\text{CH}_3)_2\text{PX}$	-109	- 2
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	-85	

Tabelle 4
Sehr starke IR-Banden der
Methylgruppen und des P—C-
Halogengerüsts von Dimethylhalogenphosphinen

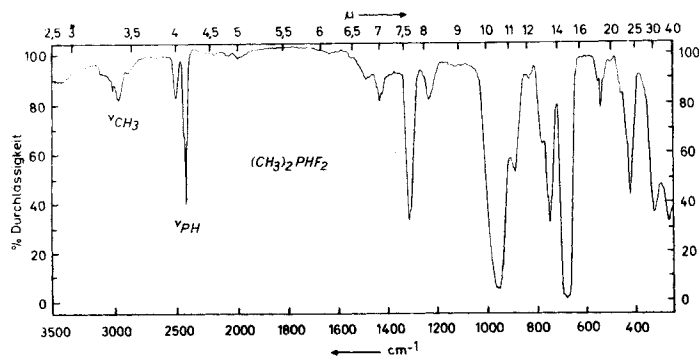
	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ cm^{-1}	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ cm^{-1}
$\nu(\text{CH}_3)$	2975, 2910	2972, 2903
$\delta(\text{CH}_3)$	1430, 1290	1425, 1300
$\rho(\text{CH}_3)$	948, 878	947, 875
$\nu(\text{C}_2\text{PX})$	883, 760, 690	680, 670, 478



a



b



c

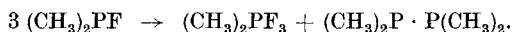
Abb. 2a–c. IR-Spektren von Dimethylchlor- und Dimethylfluorphosphin sowie Dimethyldifluorphosphoran (Gasdruck 20 Torr, Zellenlänge 10 cm)

Tabelle 5

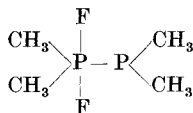
Kernresonanzdaten von Dimethylfluor- und Dimethylchlorphosphin sowie Dimethyldifluor- und Dimethyltrifluorphosphoran (Bezugssubstanzen: 85% H_3PO_4 , CFCl_3 , TMS, intern im Falle von Literaturwerten, sonst extern). Angaben für axiale stehen über den Daten für äquatoriale Fluor- atome

		$(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ -50 °C	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ 33 °C	$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ 0 °C	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$
chemische Verschiebung in ppm	P	-187	-96,5	31,7	-8,0 ⁷⁾
	F	195,5		26,6	{ 2,6 ⁸⁾ 86,4 ⁸⁾
	H _P			-6,97	
	H _C	-1,45	-2,0	-1,77	-1,76
Kopplungs- konstanten in Hz	PH			733	
	PCH	5,9	8,7	18,3	17,3 ⁹⁾
	PF	823		535	{ 787 ⁷⁾ 975 ⁷⁾
	FPH			98,4	
	FPCH	18,5		12,1	{ 12,9 3,3 26,2
	FPP				
	HPCH			2,7	

Dimethylfluorophosphin besitzt sehr interessante chemische Eigenschaften. Im Gegensatz zur Chlorverbindung, welche — abweichend von Literaturangaben¹⁰⁾ — in verschlossenen Ampullen durchaus beständig ist, zer- setzt es sich zu Dimethyltrifluorphosphoran und Tetramethyldiphosphin:



Die bei Raumtemperatur einige Tage beanspruchende quantitativ verlaufende Disproportionierungsreaktion läßt sich kernresonanzspektroskopisch eindrucksvoll verfolgen: Im ^{19}F -Spektrum des Dimethylfluorophosphins ($\delta_{\text{F}} = 195,5$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 823$ Hz) kann man schon zu Beginn der Untersuchung die Andeutung eines Dubletts von Multipletts ($\delta_{\text{F}} = 18,5$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 560$ Hz) erkennen. Am zweiten Tag sind die Signale von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ bereits stark abgeschwächt und die des Dubletts von Multipletts vorherrschend. Die Auflösung der Multipletts zeigt, daß es sich um zwei Septetts mit Septett-Feinstruktur handelt, welche auf eine Verbindung mit zwei (bezüglich ihrer Position) verschiedenen Paaren von Methylgruppen zurückzuführen sind. Daß eine Verbindung der Art



⁷⁾ J. F. NIXON u. R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1835 (1964).

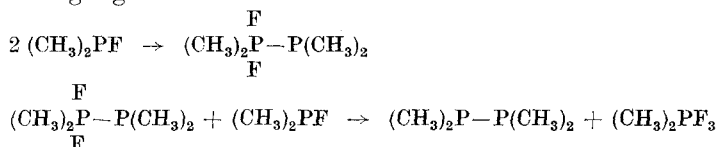
⁸⁾ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER u. R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 613 (1963).

⁹⁾ J. F. NIXON u. R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta [London] **22**, 565 (1966).

¹⁰⁾ J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOCH u. U. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 174 (1965).

das Zwischenprodukt der Disproportionierung des Dimethylfluorphosphins bildet, ist somit sehr wahrscheinlich. Auch die chemische Verschiebung der aus 98 Einzelsignalen bestehenden ^{19}F -Signalgruppe, 18,5 ppm, und die (relativ niedrige) F—P-Kopplungskonstante, 560 Hz, stehen damit in Einklang, daß die Fluoratome der Zwischenverbindung axial an koordinativ fünfzähligen Phosphor gebunden sind. Nach fünf Tagen sind im ^{19}F -NMR-Spektrum der ursprünglich aus $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ bestehenden Probe nur noch die Signale des Dimethyltrifluorphosphorans, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ (vgl. Tab. 5) zu erkennen.

Offensichtlich liegen der Disproportionierung des Dimethylfluorphosphins die Vorgänge



zugrunde. Die Siedepunkte der beiden Endprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$ — 58,5—59,5 °C und 135 °C bei 740 Torr (Literaturwerte: 60 bis 61 °C bei 745 Torr¹¹⁾ bzw. 140 °C, extrapol.¹²⁾) — liegen so weit auseinander,

Tabelle 6

70 eV-Massenspektren des Dimethylfluorphosphins, Dimethyldifluor- und Dimethyltrifluorphosphorans

m/e	Teilchen	relative Häufigkeit		
		$(\text{CH}_3)_3\text{PF}$	$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$
118	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2^+$			Spur
117	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{PF}_2^+$			1,0
116	$(\text{CH}_2)_2\text{PF}^+$			0,5
114	$(\text{CH})_2\text{PF}_2^+$			0,5
112	C_2PF_2^+			1,0
103	CH_3PF_2^+			100,0
102	CH_2PF_2^+			2,9
100	$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}^+$		0,4	
99	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2^+$		26,0	30,8
98	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{PF}^+$			10,8
85	CH_3PHF_2		100,0	
84	$\text{CH}_2\text{PHF}_2^+$		2,0	
83	CHPHF_2^+ , CH_2PF_2^+		1,1	3,6
81	$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}^+$		23,3	
80	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}^+$	65,3	13,4	
79	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{PF}^+$, $(\text{CH}_2)_2\text{PHF}^+$	4,0	1,2	
69	PF_2^+		14,0	29,2
65	CH_3PF^+	100,0	36,2	7,4
64	CH_2PF^+	8,4	2,7	2,8
59	$(\text{CH}_3)_2\text{P}^+$	6,6		
51	HPF^+	6,4	3,9	2,1
50	PF^+	3,0	3,1	2,5
45	CH_3P^+	9,5	6,6	1,9
15	CH_3^+		5,5	8,4

¹¹⁾ J. P. KOMKOV, S. Z. IVIN, K. W. KARAVANOV u. L. E. SMIRNOV, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **32**, 301 (1962).

¹²⁾ A. B. BURG, J. inorg. nuclear Chem. **11**, 258 (1959).

daß sie ohne Schwierigkeiten durch Destillation bei Normaldruck getrennt und einzeln NMR- und massenspektroskopisch identifiziert werden können (vgl. Tab. 5, 6 und 7). Die Disproportionierung des Dimethylfluorosphins stellt somit einen sehr bequemen Weg zur Darstellung von Dimethyltrifluorosphoran und Tetramethyldiphosphin dar.

Tabelle 7
70 eV-Massenspektrum des Tetramethyldiphosphins

m/e	Teilchen	relative Häufigkeit	m/e	Teilchen	relative Häufigkeit
122	$P_2(CH_3)_4^+$	27,6	58	$P(CH)CH_3^+$	5,6
107	$P_2(CH_3)_3^+$	25,8	57	$P(CH)_2^+$	19,0
76	$P_2CH_2^+$	36,8	56	PC_2H^+	3,7
75	P_2CH^+	12,2	47	$PHCH_2^+$	18,1
62	P^+	88,5	46	PCH_3^+	100,0
61	$P(CH_3)_2^+$	63,0	45	PCH_2^+	41,7
60	$P(CH_3)CH_2^+$	2,8	44	PCH^+	9,8
59	$P(CH_3)_2^+$	48,8			

$(CH_3)_2PF$ ist ebenso wie $(CH_3)_2PCl$ äußerst wasserempfindlich. Bei der Hydrolyse beider Substanzen mit der äquivalenten Menge flüssigen Wassers entstehen feste, farblose Substanzgemische. Die Protonenresonanzspektren wäßriger Lösungen, welche durch Zersetzung der Dimethylphosphorhalogenide mit Wasser im Überschuß entstanden, zeigten — an der Signalaufspaltung ($J_{HCP} = 14,6$ bzw. $17,0$ und $14,7$ Hz) deutlich erkennbar — die

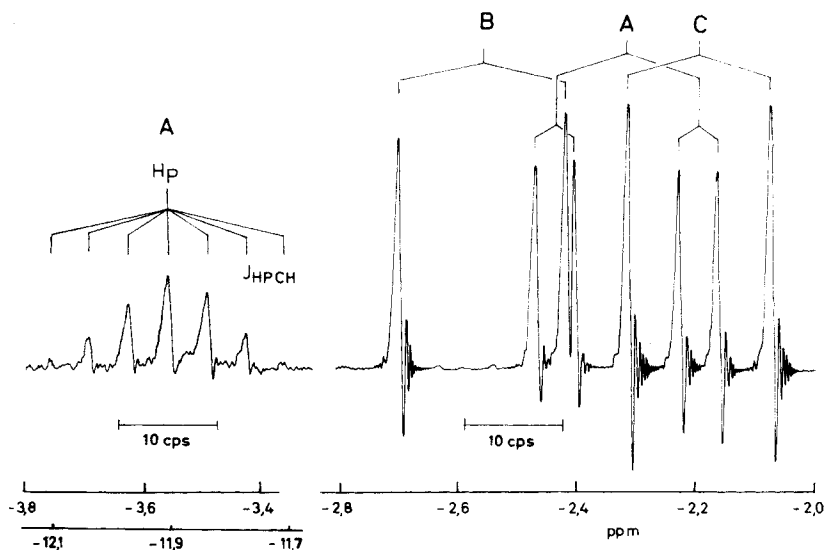
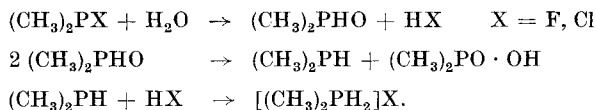


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum der Hydrolyseprodukte des Dimethylchlorosphins (ext. Ref. TMS)

Signale dreier Methylverbindungen (vgl. Abb. 3). Eine davon (A) besitzt offensichtlich eine Phosphor—Wasserstoff-Bindung ($J_{\text{HP}} = 500 \text{ Hz}$), deren Wasserstoff mit Wasser nicht austauscht; die weit auseinander liegenden Septetts der beiden H_P -Signale deuten auf eine Dimethylverbindung. Die beiden weiteren Verbindungen (B und C) besitzen die gleichen Kopplungskonstanten wie Dimethylphosphoniumchlorid (17,0 Hz) und Dimethylphosphinsäure (14,8 Hz) in wäßrigen Lösungen.

Das Fehlen eines weiteren H_P -Signals erklärt sich daraus, daß die Protonen des Dimethylphosphoniumions rasch gegen die Protonen des Lösungsmittels ausgetauscht werden. [Deshalb zeigt auch die Lösung von $[(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2]\text{Cl}$ die Komplikationen des Protonenspektrums von Dimethylphosphin¹³⁾ nicht.] Überdies ließen sich aus den Hydrolysaten auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit Dimethylphosphin und Dimethylphosphinsäure isolieren und NMR- sowie massenspektroskopisch identifizieren.

Offensichtlich werden die Dimethylhalogenphosphine primär zu Dimethylphosphinoxid (A) hydrolysiert, das unter Mitwirkung der gleichzeitig gebildeten Halogenwasserstoffsäure in Dimethylphosphin und Dimethylphosphinsäure disproportioniert:



(Auffällig ist, daß die Verbindung (A) in wäßriger Lösung durchaus beständig ist.)

Dimethylfluorphosphin ist selbstentzündlich. Primär wird es zu Dimethylphosphinsäurefluorid, $(\text{CH}_3)_2\text{POF}$, oxydiert. (Es gleicht in dieser Hinsicht dem Methyldifluorphosphin.)

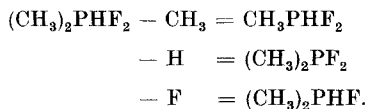
2. Dimethyldifluorphosphoran

Besonders interessant ist, daß $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ ebenso wie CH_3PF_2 ¹⁴⁾ Fluorwasserstoff im Molverhältnis 1:1 anlagert. Daß das Addukt nicht etwa ein Phosphonium-Salz der Art $[(\text{CH}_3)_2\text{PHF}]^+\text{F}^-$ ist, das seine Existenz der Erhöhung der Basizität des Phosphors durch Methylsubstitution verdankt, ergibt sich daraus, daß es unzersetzt in das Hochvakuum eines Massenspektrometers eingeführt werden kann. Die drei neben CH_3PF^+ häufigsten Fragmente des Massenspektrums, $\text{CH}_3\text{PHF}_2^+ > (\text{CH}_3)_2\text{PF}_2^+ > (\text{CH}_3)_2\text{PHF}^+$

¹³⁾ ST. L. MANATT, G. L. JUVINALL, R. I. WAGNER u. D. D. ELLEMANN, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2689 (1966).

¹⁴⁾ Vgl. F. SEEL, W. GOMBLER u. K. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **23b**, 387 (1968). Phosphorane mit der Molekularformel RPHF_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) sind erstmals von ZH. M. IVANOVA u. A. G. KIRSANOV, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **31**, 3991 (1961) beschrieben worden.

(vgl. Tab. 6), beweisen eindeutig, daß es sich um eine Verbindung mit fünf-,bindigem“ Phosphor, d. h. Dimethyldifluorphosphoran, handelt:



In den Massenspektren von Phosphoranen findet man im Gegensatz zu den Spektren der Phosphine das Molekelkation nur in sehr geringer Konzentration, in hoher dagegen

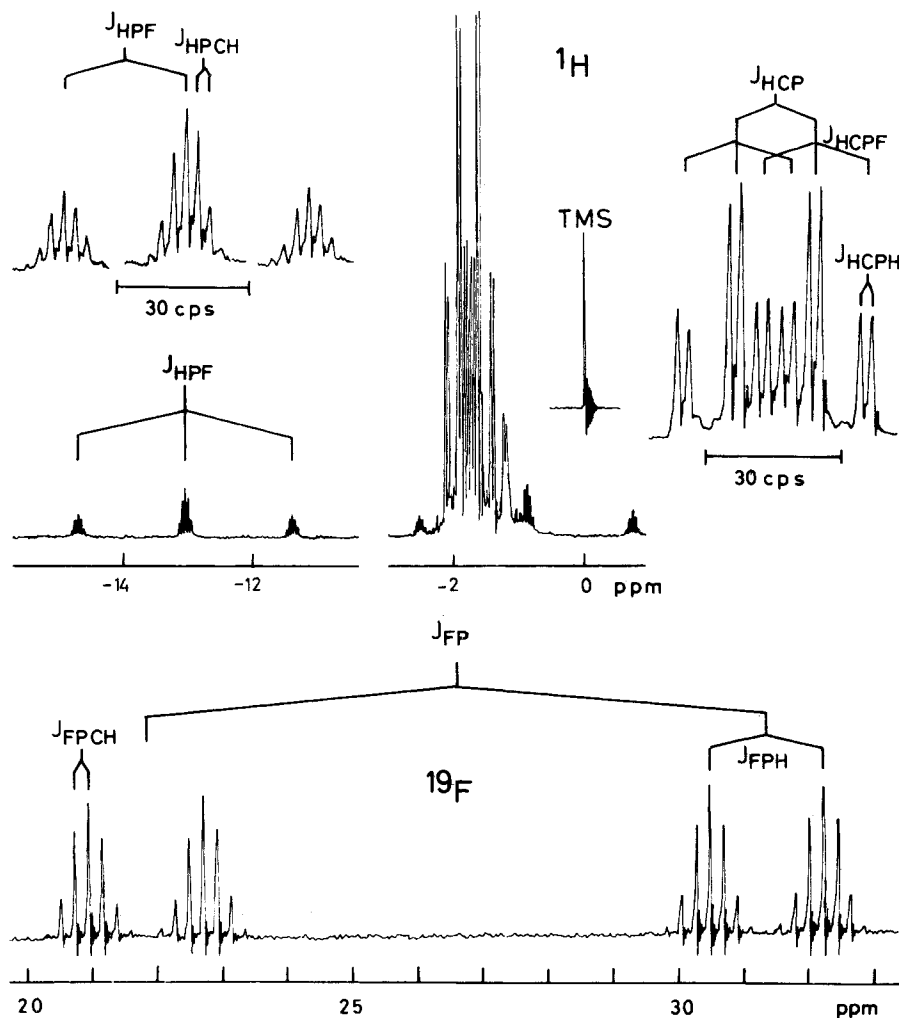


Abb. 4. ^1H - und ^{19}F -Kernresonanzspektren des Dimethyldifluorphosphorans (ext. Ref. TMS bzw. CFCl_3)

die Fragmentionen, welche isoelektronisch zu stabilen Silicium-Verbindungen sind. Die Häufigkeit der Fragmente wird durch Bindungstrennungsarbeiten bestimmt. Man kann dies auch im vorliegenden Fall eindrucksvoll beobachten.

Einen weiteren überzeugenden Strukturbeweis für die Verbindung liefert ihr NMR-Spektrum (vgl. Abb. 4 und Tab. 5), welches nicht nur die P—H-Bindung, sondern auch — durch die Lage des Phosphor-Signals — die „Fünfbindigkeit“ des Phosphoratoms und die Äquivalenz der beiden Fluoratome indiziert. Das NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ steht mit einer trigonalbipyramidalen Anordnung mit axialer Stellung der Fluoratome in Einklang. Insbesondere deutet hierauf die P—F-Kopplungskonstante 535 Hz, welche nahezu den gleichen Wert hat wie die Kopplungskonstante der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ (541 Hz), mit deren trigonalbipyramidalen Struktur Kernresonanz- und Schwingungsspektren¹⁵⁾ völlig in Einklang sind. Das IR-Spektrum des Adduktes von Fluorwasserstoff an Dimethylfluorosphosphin zeigt eine für die P—H-Bindung charakteristische Bande bei 2440 cm^{-1} (vgl. Abb. 2c). Im übrigen ist das IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ dem von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ ¹⁵⁾ sehr ähnlich (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8

Vergleich der Lage der stärkeren Banden des IR-Spektrums des Dimethyldifluorphosphorans mit dem Schwingungsspektrum des Dimethyltrifluorphosphorans

$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ cm^{-1}	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ cm^{-1}	Zuordnung	$(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ cm^{-1}	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ cm^{-1}	Zuordnung
3100	3073 } 2946 }	$\nu(\text{CH}_3)$	2440	—	$A_1 \nu_s(\text{PH})$
3020			—	836	$A_1 \nu_s(\text{PF})$
2980			765	779	$B_1 \nu_{as}(\text{PC}_2)$
1440	1419 } 1314 }	$\delta(\text{CH}_3)$	690	755	$B_2 \nu_{as}(\text{PF}_2)$
1318			—	675	$A_1 \nu_s(\text{PC}_2)$
985	983 } 892 }	$\varrho(\text{CH}_3)$	543	540	$A_1 \nu_s(\text{PF}_2)$
895			425	471	$B_2 \nu(\text{C}_2\text{PF}_2)$

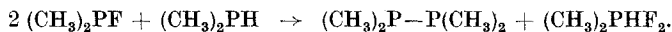
Dimethyldifluorphosphoran ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 20°C einen Dampfdruck von 131 Torr besitzt und unter 760 Torr bei 66°C siedet. (Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes $\log p = 7,92 - 1909/T$ ergibt sich die Verdampfungswärme $7,82\text{ kcal/Mol}$ und die TROUTON-Konstante 23,1.)

IR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ auch bei der Hydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ in der Gasphase durch Wasserdampf entsteht. Im Hinblick darauf, daß eines der Hydrolyseprodukte Fluorwasserstoff ist, überrascht dies nicht. Das Kernresonanzspektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ tritt im Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ als Begleiter auf, wenn es nicht gelungen ist,

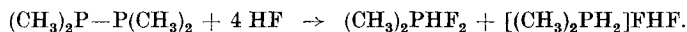
¹⁵⁾ A. J. DOWNS u. R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta [London] **23** A, 681 (1967).

Feuchtigkeit abzuhalten. Es ergab sich, daß das Phosphoran die Disproportionierung des Phosphins nicht beeinflußt.

Es ist anzunehmen, daß Dimethylfluorphosphin infolge seiner Affinität zu Fluorwasserstoff bei allen Kondensationsreaktionen mit „protonen-aktiven“ Wasserstoffverbindungen selbst als Kondensationsmittel wirkt. Ein Beispiel hierfür ist seine Umsetzung mit Dimethylphosphin zu Tetramethyldiphosphin:



Andererseits fördert die „Stabilisierung“ von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}$ als $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$ aber auch die solvolytische Abspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe durch Fluorwasserstoff. Auf diese Weise wird verständlich, daß Tetramethyldiphosphin durch flüssigen Fluorwasserstoff in Dimethyldifluorphosphoran und Dimethylphosphoniumfluorid aufgespalten werden kann:



(Die beiden letzten Reaktionen lassen sich kernresonanzspektroskopisch besonders eindrucksvoll verfolgen.)

Experimentelles

Zur Darstellung von Dimethylechlorphosphin wurde das aus Thiophosphorsäurechlorid, PSCl_3 , durch Einwirkung von Methylmagnesiumchlorid¹⁶⁾ leicht zu erhaltende Tetramethyldiphosphindisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S}) \cdot \text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, mittels Sulfurylchlorids in Dimethylthiophosphinsäurechlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{PSCl}$, umgesetzt¹⁷⁾ und letzteres mittels Tri-n-Butylphosphin¹⁸⁾ entschwefelt¹⁹⁾.

Die Versuchstechnik, welche bei der Überführung der Chlorverbindung in das Dimethylfluorphosphin angewandt wurde, entsprach völlig der bereits zur Gewinnung von CH_3PF_2 beschriebenen Arbeitsweise⁵⁾.

Die für Vergleichszwecke benötigten Verbindungen Dimethylphosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, und Dimethylphosphinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$, wurden durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ mit Lithiumalanat²⁰⁾ und durch Oxydation von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S}) \cdot \text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ mit Wasserstoffperoxid¹⁶⁾ gewonnen.

Infolge der Selbstentzündlichkeit des Dimethylfluorphosphins und der Wasserempfindlichkeit, Aggressivität sowie Giftigkeit der untersuchten Substanzen mußten sämtliche Umsetzungen in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt werden, deren Bauelemente die Funktionen der charakteristischen Bestandteile einer Hochvakuumapparatur nach Stock erfüllen konnten. Die Rohrleitungen bestanden aus Reinnickel, die Kondensationsgefäße und Manometerrohre aus starkwandigen Rohren aus Polytrifluorchloräthylen

¹⁶⁾ H. REINHARD, D. BIACHI u. D. MÖLLE, Chem. Ber. **90**, 1656 (1957).

¹⁷⁾ R. CÖLLN u. H. SCHRADER, D. P. Nr. 1 054 453 (1958).

¹⁸⁾ Für die kostenlose Lieferung von n-Tributylphosphin danken wir der Fa. Deutsche Advance Production GmbH., Marienberg, Bergstraße.

¹⁹⁾ H. E. ULMER, L. C. D. GROENWEGHE u. L. MAIER, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 82 (1961).

²⁰⁾ L. MAIER, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

(Hostaflon C, Kel F). Die einzelnen Teile der Apparatur konnten durch Nickel-Membran-ventile²¹⁾ gegeneinander abgeschlossen werden. Rohrverbindungen, welche öfters gelöst werden mußten, wurden durch Muffen mit Stopfbüchsendichtungen aus Teflon miteinander verbunden.

Massen-, IR- und Kernresonanz-Spektren wurden mit Geräten der Firmen VARIAN MAT GmbH, Bremen, Beckman Instruments und Perkin-Elmer & Co. des Typs UF, IR 10 und R 10 (Frequenzen: H: 60 MHz, F: 56,5 MHz, P: 24,3 MHz; Feldstärke 14100 Gauß) aufgenommen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie).

Herrn Chemie-Ingenieur W. GOMBLER danken wir für die sorgfältige und verständnisvolle Aufnahme der NMR- und Massenspektren.

²¹⁾ Lieferfirma: Hoke, Inc., Cresskill, N. J., U. S. A., Katalog Nr. 411 und 413.

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1968.