

Zur Kenntnis des Methyl difluor phosphins

Von F. SEEL, K. RUDOLPH und R. BUDENZ

Mit 5 Abbildungen

Professor Walter Hieber zum 70. Geburtstag am 18. Dezember 1965 gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Methyl dichlor phosphin-Dampf mit aktivem Kaliumfluorid konnte Methyl difluor phosphin, CH_3PF_2 , dargestellt werden. Die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen sowie das Massenspektrum, das IR-Spektrum und die ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren der Verbindung werden mitgeteilt.

Summary

By the reaction of gaseous methyl dichlorophosphine with active potassium fluoride, methyl difluorophosphine was prepared. The results of vapour pressure measurements, the mass spectrum, the IR spectrum and the ^{31}P -, ^{19}F - and ^1H -NMR spectra are discussed.

Methyl difluor phosphin, CH_3PF_2 , das einfachste Alkylphosphordifluorid ist bisher eine umstrittene Verbindung, während andere Verbindungen dieser Stoffklasse, wie z. B. CF_3PF_2 ¹⁾, CCl_3PF_2 ²⁾ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ ³⁾ inzwischen wohl bekannt geworden sind.

Nach KULAKOVA, ZINOV'EV und SOBOROVSKI⁴⁾ sollen Methylphosphordifluorid und ebenso das Äthyl-, Butyl-, Phenyl und Trifluormethyl-Homologe durch Umsetzung der entsprechenden Chlorverbindung mit Antimon(III)-fluorid bei niedrigen Temperaturen (d. h. unterhalb 30°C) mit einer Ausbeute von 14–36% ohne Schwierigkeiten zu erhalten sein. Später berichteten IWANOVA und KIRSANOV⁵⁾ sowie SCHMUTZLER⁶⁾ darüber, daß sie die Versuche der Erstgenannten nicht reproduzieren konnten, sondern z. B. an Stelle von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ Phenyltetrafluorphosphoran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$, erhalten hätten.

¹⁾ A. B. BURG u. G. BRENDL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3198 (1958).

²⁾ J. F. NIXON, Chem. and Ind. **1963**, 1555.; J. inorg. nucl. Chem. **27**, 1281 (1965).

³⁾ R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **98**, 552 (1965).

⁴⁾ V. N. KULAKOVA, YU. M. ZINOV'EV u. L. Z. SOBOROVSKI, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **29**, 3957 (1959).

⁵⁾ ЗН. М. IWANOVA u. А. V. KIRSANOV, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **31**, 3991 (1961).

⁶⁾ R. SCHMUTZLER, Chem. and Ind. **1962**, 1868; Inorg. Chem. [Washington] **3**, 410 (1964); J. inorg. nucl. Chem. **25**, 335 (1963).

Es ist uns nun gelungen, durch Umsetzung von Methylphosphordichlorid-Dampf bei 120 °C unter niedrigem Druck mit dem hochaktiven Kaliumfluorid, welches sich durch Abbau von Kaliumfluorosulfit gewinnen läßt⁷⁾, CH_3PF_2 in praktisch quantitativer Ausbeute herzustellen, die Verbindung durch ihre Dampfdruckkurve, ihr Massenspektrum, ihr IR-Spektrum und ihre ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren zu charakterisieren und dadurch die Existenz des Methyl difluor phosphins überzeugend zu beweisen.

In Abb. 1 ist die aus den Messungen mehrerer Versuchsreihen erhaltene Dampfdruckkurve graphisch dargestellt. Die Werte erfüllen gut die Beziehung

$$\log p = 7,83 - \frac{1220}{T} \quad (\text{Einheiten: } ^\circ\text{K, Torr})$$

(vgl. Tab. 1). Hieraus ergibt sich für den Siedepunkt bei 760 Torr $-26,9^\circ\text{C}$, d. h. ein Wert, der sehr nahe an dem von KULAKOVA, ZINOV'EV und SOBOROVSKII⁴⁾ angegebenen -28°C liegt und bestätigt, daß diese tatsächlich bereits CH_3PF_2 in Händen gehabt haben. Die Verdampfungsentropie (TROUTON-Konstante) ist $22,6 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$. Die Schmelzpunktbestimmung nach STOCK⁸⁾ ergab $-110 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Das Massenspektrum des Umsetzungsproduktes von Methyl dichlor phosphin und Kaliumfluorid zeigt eindeutig, daß es sich um CH_3PF_2 handelt. Die relativen Häufigkeiten der Bruchstücke bezogen auf $\text{PF}_2^+ = 100$ sind in Tab. 2 angegeben.

Das IR-Spektrum des gasförmigen Methyl difluor phosphins zeigt im Bereich von 300 bis 3000 cm^{-1} charakteristische Banden, welche dem CPF_2 -Gerüst und der Methylgruppe zuzuordnen sind. Die genauen Lagen der Banden sind in den Tab. 3 und 4 angegeben, ihre Konturen sind aus Abb. 2 zu ersehen.

Die ^{31}P -, ^{19}F - und Proton-Kernresonanz-Spektren des Methyl difluor phosphins, welche in der Abb. 3 aufgezeichnet sind, ergeben ein eindrucksvolles Schulbeispiel für den Fall, daß eine Molekel drei Sorten resonanzfähiger Kerne besitzt, wobei die chemischen Verschiebungen groß im Vergleich zu den Kopplungskonstanten sind. Das P-Spektrum zeigt das für

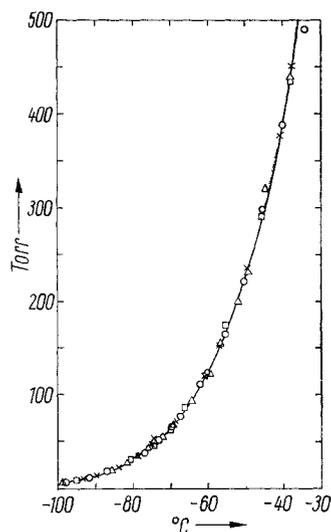


Abb. 1. Dampfdrucke flüssigen Methyl difluor phosphins

⁷⁾ F. SEEL u. D. GÖLITZ, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 28 (1964).

⁸⁾ A. STOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 156 (1917).

eine AX_2 -Verbindung zu erwartende 1-2-1-Triplett und das F-Spektrum das erwartete 1-1-Dublett. Schließlich sind die fünf Resonanzsignale der PF_2^- -Gruppe durch die Spin-Spin-Kopplung mit den Methylprotonen P-H und

Tabelle 1
Dampfdrucke über flüssigem Methyl difluor phosphin

Temp. °C	Druck in Torr	
	gef.	ber.
-98,9	7	6,8
-95,4	9	9,3
-93,4	11	11,0
-89,8	15	15,1
-85,8	20	20,9
-76,1	44	43,7
-73,2	53	53,7
-69,7	68	68,4
-67,3	78	80,4
-61,0	120	120,5
-57,0	153	153,8
-56,8	156	155,6
-55,4	176	176,2
-49,6	236	236,6
-45,9	291	290,4
-40,8	377	380,2
-38,0	439	439,5
-37,4	451	452,9

Tabelle 2
Massenspektrum des Methyl difluor phosphins

m/e	Teilchen	relative Häufigkeit
(88)	(PF_3^+)	(1,12)
84	$H_3CPF_2^+$	37,7
83	$H_2CPF_2^+$	4,91
82	$HCPF_2$	1,15
69	PF_2^+	100
64	H_2CPF^+	0,95
63	$HCPF^+$	1,37
62	CPF^+	0,65
51	HPF^+	0,76
50	PF^+	1,91
45	H_2CP^+	5,17
44	HCP^+	17,6
43	CP^+	0,40
31	P^+	0,79

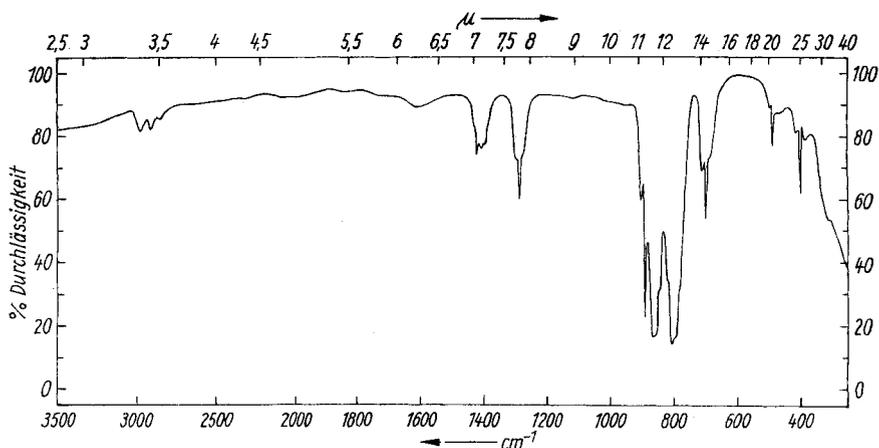


Abb. 2. IR-Spektrum des Methyl difluor phosphins

Tabelle 3

Lage der IR-Banden des Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Gerüsts von Methylphosphordifluorid und -dichlorid⁹⁾ im Vergleich zu Phosphortrifluorid und -trichlorid in cm^{-1} ($X = \text{F}$ bzw. Cl)

	PF_3	PCl_3	$\text{C}_{3v} \rightarrow \text{C}_s$	CH_3PF_2	CH_2PCl_2	
$\nu_s(\text{PX})$	892	510	$\nu_1(\text{A}_1) - \nu_1(\text{A}')$	700	692	$\nu_s(\text{PC})$
$\nu_d(\text{PX})$	860	480	$\nu_3(\text{E}) \begin{cases} \nu_2(\text{A}') \\ \nu_5(\text{A}'') \end{cases}$	806 864	489 509	$\nu_s(\text{PX})$ $\nu_{as}(\text{PX})$
$\delta_s(\text{XPX})$	647	257	$\nu_2(\text{A}_1) - \nu_3(\text{A}')$	335	335	$\delta_s(\text{CPX})$
$\delta_d(\text{XPX})$	493	190	$\nu_4(\text{E}) \begin{cases} \nu_4(\text{A}') \\ \nu_6(\text{A}'') \end{cases}$	483 402	260 191	$\delta_s(\text{XPX})$ $\delta_{as}(\text{XPX})$

F—H noch weiterhin in Quadrupletts aufgespalten. Das Methylsignal ist durch die stärkere Fluor-Proton-Kopplung zunächst in ein 1-2-1-Triplett aufgelöst, wobei jede Komponente durch Kopplung mit dem Phosphor ein Dublett bildet. Aus den Abständen der Signale lassen sich (wie in Abb. 1 angegeben) die Kopplungskonstanten $J_{\text{P-F}}$, $J_{\text{F-H}}$ und $J_{\text{P-H}}$ leicht ermitteln. Die NMR-Daten des Methyldifluorosphins und einiger verwandter Verbindungen sind in Tab. 5 aufgeführt. Der für die ^{31}P -Verschiebung von CH_3PF_2 gefundene — extrem negative — Wert schließt sich sehr gut der chemischen Verschiebung der Reihe CCl_3PF_2 , CF_3PF_2 , ClCH_2PF_2 an.

Methyldifluorosphin ist eine äußerst reaktionsfreudige Verbindung. Das Gas entzündet sich an der Luft spontan und verbrennt zu Methylphosphorsäure-difluorid, CH_3POF_2 . (Die Stoffumwandlung bei der Oxydation kann sehr eindrucksvoll beobachtet werden, wenn man in eine Ultrarotzelle, die CH_3PF_2 unter vermindertem Druck enthält, Luft einströmen läßt. Interessant ist dabei, daß scharf getrockneter Sauerstoff bei Raumtemperatur die Oxydation nicht bewirkt.) CH_3PF_2 reduziert ebenso wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ ³⁾ Antimon(III)-fluorid zu Antimon.

CH_3PF_2 löst bereits bei Raumtemperatur einen durch thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl erzeugten Nickelspiegel zum Nickel-tetraphosphin-Komplex $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{PF}_2)_4$ auf, der bereits früher durch Chlor-Fluor-Sub-

Tabelle 4

IR-Banden der Methylgruppe von CH_3PF_2 und CH_3PCl_2 in cm^{-1}

	CH_3PF_2	CH_3PCl_2
ν_s	2910	2920
ν_d	2987	2993
δ_s	1287	1288
δ_d	1410	1410
	867	890
ρ	885	900

⁹⁾ Vgl. J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOCH u. U. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 174 (1965); J. R. DURIG, F. BLOCK, I. W. LEVIN, Spectrochim. Acta [London], **21**, 1115 (1965); J. E. GRIFFITHS, ebenda **21**, 1135 (1965).

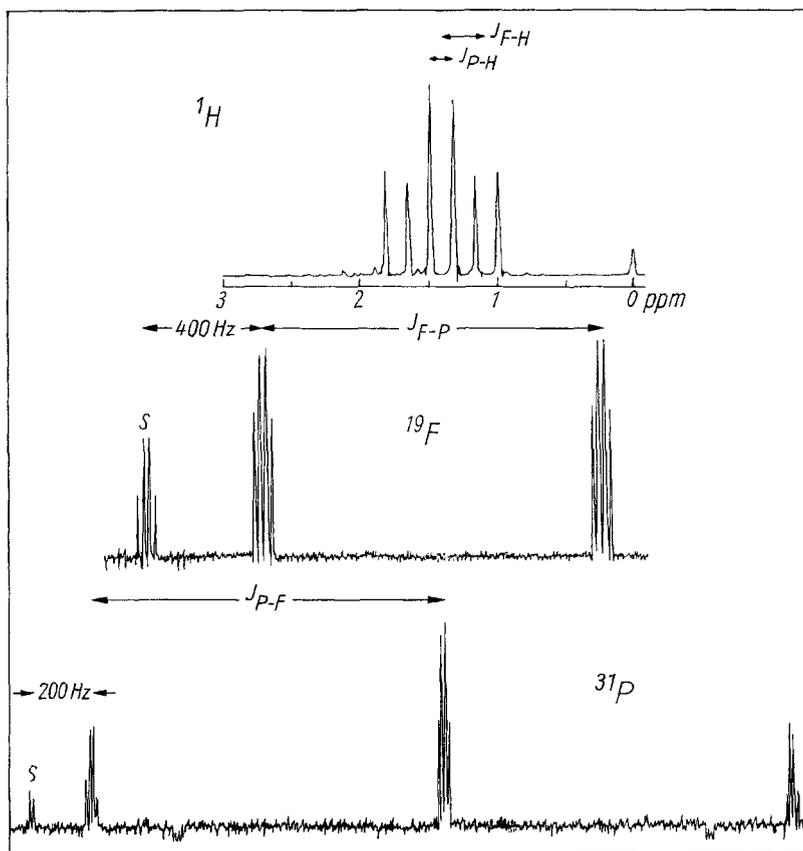
Abb. 3. ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren des Methyl difluorosphins (S = Seitenband)

Tabelle 5

 ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Daten für Methyl difluorosphin und einige verwandte Verbindungen

Verbindung	^{31}P (Ref.: 85% H_3PO_4)			^{19}F (Ref.: CFCl_3)			^1H (Ref.: TMS)		
	δ_{P} ppm	$J_{\text{P-F}}$ Hz	$J_{\text{P-H}}$ Hz	δ_{F} ppm	$J_{\text{F-F}}$ Hz	$J_{\text{F-H}}$ Hz	δ_{H} ppm	$J_{\text{P-H}}$ Hz	$J_{\text{F-H}}$ Hz
CH_3PF_2	-250,7	1157	10,4	92,9	1157	20,0	1,41	10,0	20,0
ClCH_2PF_2 ¹⁰⁾	-201,8	1203		96,3	1190				
CF_3PF_2 ¹⁰⁾	-158,3	1245		10,1	1245				
CCl_3PF_2 ¹⁰⁾	-130,9	1290		88,0	1285				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ ³⁾	-208,3	1174		92,3	1173				
CH_3PF_4 ¹¹⁾	+29,6	962		45,3	965		1,86	20,3	6,9

¹⁰⁾ J. F. NIXON u. R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta [London] **20** (1964).¹¹⁾ R. SCHMUTZLER, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4551.

stitution von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{PCl}_2)_4$ mittels Kaliumfluorosulfit erhalten worden ist¹²⁾. Durch massenspektroskopische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß CH_3PF_2 die CO-Gruppen des Nickelcarbonyls stufenweise ersetzt.

Die bereits von KULAKOVA, ZINOV'EV und SOBOROVSKII⁴⁾ beschriebene Disproportionierung des Methyldifluorphosphins in Methyltetrafluorphosphoran und Pentamethyleylopentaphosphin



konnte analytisch sowie durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab für das Methylphosphor-Oligomere den Wert 232 (ber. 230,04). Besonders eindrucksvoll ist die Umwandlung des Protonenresonanzspektrums von CH_3PF_2 in das von CH_3PF_4 und $(\text{CH}_3\text{P})_5$ (vgl. Abb. 4). Aus der Ver-

breiterung des Methylsignals ist zu ersehen, daß die Methylgruppen des Pentamethyleylopentaphosphins nicht äquivalent sind. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die P-Atome keinen ebenen Ring bilden.

Versuchsteil

Für die Darstellung von Methylphosphordifluorid aus dem Dichlorid erwies sich die neuerdings von GLEMSEK und Mitarbeitern¹³⁾ ebenfalls empfohlene Wirbelschichtarbeitstechnik als sehr vorteilhaft. Das Reaktionsgefäß bestand aus einem etwa 20 cm langen und 5 cm weiten Glasrohr, in dessen verengtem unteren Teil eine Siebplatte aus Reinnickel eingelegt werden konnte, und das oben durch einen Vakuumhahn verschlossen werden konnte, dessen Kücken im unteren Teil zu einem Sieb ausgebildet war (vgl. Abb. 5). An das Reaktionsgefäß konnten beiderseits Kondensations- und Vorratsgefäße für Flüssigkeiten angeschlossen werden, deren Hähne ebenfalls mit Vaseline gedichtet waren.

¹²⁾ F. SEEL, K. BALLREICH u. R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **94**, 1173 (1961).

¹³⁾ H. W. ROESKY, O. GLEMSEK u. K.-H. HELBERG, Chem. Ber. **98**, 2046 (1965).

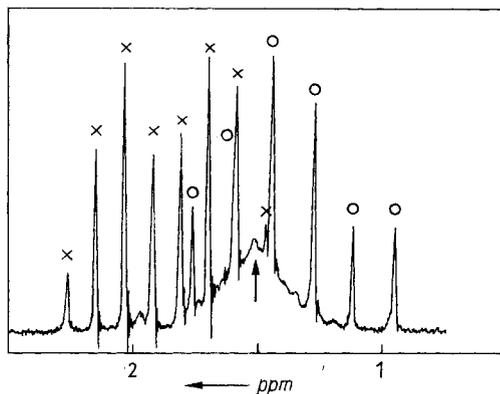


Abb. 4. Kernresonanzspektroskopischer Nachweis der Umwandlung von CH_3PF_2 (o) in CH_3PF_4 (x) und $(\text{CH}_3\text{P})_5$ (↑)

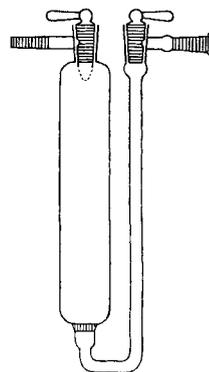


Abb. 5. Reaktionsgefäß aus Glas für die Umsetzung von Gasen mit Pulvern im Vakuum

In das Reaktionsgefäß wurden zunächst 30 g 60proz. Kaliumfluorosulfit eingefüllt, das in einer Druckflasche aus rostfreiem Stahl durch Umsetzung von Schwefeldioxid mit Kaliumfluorid hergestellt worden war. (Das Pulver ergab eine Schicht von etwa 4 cm Höhe.) Im Verlaufe zweier Tage konnte das Fluorosulfit im Vakuum bei langsam von 120 auf 150° gesteigerter Außentemperatur völlig zu aktivem Kaliumfluorid abgebaut werden. (Auf den vollständigen Abbau des Komplexsalzes ist zu achten, weil sich KSO_2F mit CH_3PCl_2 zu CH_3POF_2 und CH_3PSF_2 umsetzt¹⁴⁾.) Nunmehr konnte vor dem Sieb ein Gefäß mit 11,5 g (= 0,1 Mol) CH_3PCl_2 ¹⁵⁾ angeschlossen und zwischen die KF-Schicht und das Vakuum-system ein leeres Kondensationsgefäß mit zwei Hähnen eingeschaltet werden. Nachdem diese beiden Gefäße mit flüssigem Stickstoff abgekühlt waren, wurde evakuiert und der Inhalt des Reaktionsgefäßes mittels eines Ölbad es auf 150°C erwärmt. Um die Reaktion in Gang zu setzen, wurde das Methylchlorphosphin mittels eines Methanol-Kältebad es so weitgehend erwärmt, daß der einsetzende Dampfstrom bzw. die Gasentwicklung in der Kaliumfluorid-Schicht in dieser eine mäßig starke Wirbelbewegung hervorrief. Gleichzeitig konnte am stärkeren Sieden des flüssigen Stickstoffs, mit dem das Kondensationsgefäß gekühlt war, das Einfrieren des Reaktionsproduktes beobachtet werden. Nach etwa 3 Stunden war das gesamte Ausgangsprodukt umgesetzt. Zur Dampfdruckmessung wurde dieses in eine Vakuum-Apparatur nach Stock überführt.

Für längere Zeit wurde CH_3PF_2 stets in Gefäßen aufbewahrt, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt waren. Bei Normaltemperatur wird CH_3PF_2 in Einschlußrohren in wenigen Tagen in CH_3PF_4 und $(\text{CH}_3\text{P})_5$ umgewandelt. Hierbei bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die schwere, ölige, besteht aus Pentamethylcyclopentaphosphin.

Das Massenspektrum von Methyldifluorphosphin wurde mit einem Massenspektrometer UF der Fa. ATLAS-Meß- und Analysen-Technik Bremen bei 70 Volt Elektronenenergie aufgenommen, das IR-Spektrum mit IR-Spektrographen der Serie IR 4 und IR 10 der Fa. Beckman.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren der reinen Verbindung danken wir Herrn Dr. W. BRÜGEL, Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh. Die Protonen-Resonanzspektren wurden mit einem A-60-Spektrometer bei 60 MHz, die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren mit einem HR-Spektrometer der Fa. Varian Associates, Modell 4200, bei 56,4 bzw. 24,3 MHz aufgenommen. Die Auswertung der F- und P-Spektren geschah nach der Seitenbandtechnik (s. Abb. 3). Das ¹⁹F- und ³¹P-Spektrum einer teilweise umgewandelten Probe wurde mit dem gleichen Ergebnis in dankenwerter Weise von Herrn Dr. R. SCHMUTZLER, im University Chemical Laboratory der Universität Cambridge, England, untersucht.

Unser besonderer Dank gilt der Stiftung Volkswagenwerk für die Gewährung von Mitteln zum Erwerb eines Massenspektrometers.

¹⁴⁾ R. SCHMUTZLER, J. inorg. nucl. Chem. **25**, 335 (1963).

¹⁵⁾ Für die Lieferung von Methylchlorphosphin danken wir Herrn Dr. F. W. HOFFMANN, Chem. Research Division, Army Chemical Center, Maryland U. S. A.

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1965.