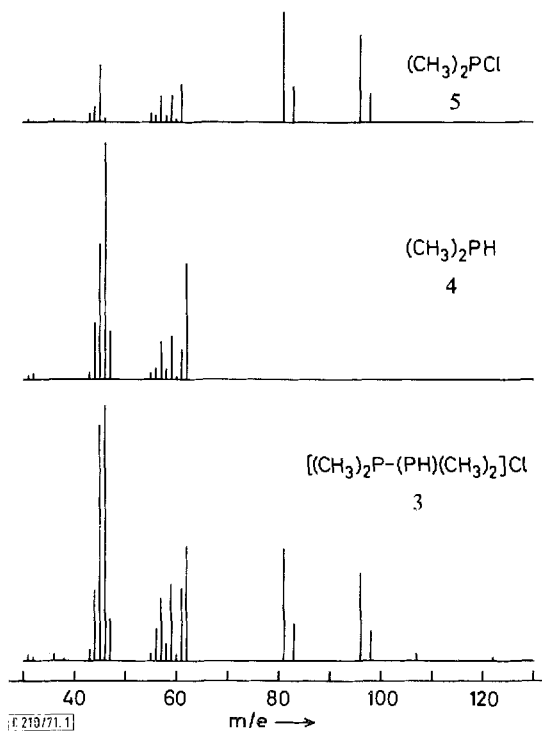
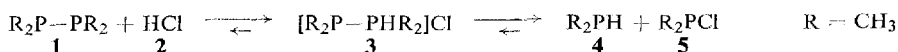


Fritz Seel und Klaus-Dieter Velleman

## Notiz über Tetramethyldiphosphoniumchlorid und Dimethylphosphoniumchlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken  
(Eingegangen am 1. Juni 1971)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung, über die in der nachfolgenden Notiz<sup>1)</sup> berichtet wird, haben wir gefunden, daß Dimethylphosphin (**4**) mit Dimethylchlorphosphin (**5**) im Molverhältnis 1:1 eine Additionsverbindung bildet, die identisch mit dem Umsetzungsprodukt äquivalenter Mengen Tetramethyldiphosphin (**1**) und Chlorwasserstoff (**2**) ist, d. h. es handelt sich um Tetramethyldiphosphoniumchlorid (**3**). Überraschenderweise stellte sich heraus, daß die Sublimierbarkeit dieser Verbindung nicht auf einer Dissoziation in **1** und **2**, sondern ganz vorwiegend auf einer Spaltung in **4** und **5** beruht.



Abbild. 1. 70-eV-Massenspektren von **5**, **4** und des Dampfes über **3**

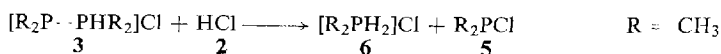
<sup>1)</sup> F. Seel und K.-D. Velleman, Chem. Ber. 104, 2972 (1971), nachstehend.

Das IR-Spektrum des Dampfes über **3** ist eine Überlagerung der Spektren der Dämpfe von **4** und **5**. (Die Banden  $\nu_{\text{PH}} = 2290/\text{cm}$  von **4** und  $\nu_{\text{PCl}} = 478/\text{cm}$  von **5** heben sich besonders deutlich ab.) Auch für das Massenspektrum der Gasphase über **3** trifft mit sehr guter Näherung das Gleiche zu (vgl. Abbild. 1 und Tab. 1); jedoch zeigt das Auftreten der Massenzahlen 107 und 122, daß in allerdings geringem Maße auch eine Dissoziation von **3** in **1** und **2** stattfindet, entsprechend einer Gleichgewichtseinstellung  $\mathbf{4} + \mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{1} + \mathbf{2}$  in der Gasphase. Der Gasdruck über **3** läßt sich mittels der Beziehung  $\log p = 10.73 - 2869/T$  berechnen. Unter Berücksichtigung von  $K = (p/2)^2$  ergeben sich für die molare Dissoziationsenthalpie und -entropie die Werte  $\Delta H = 26.3$  kcal und  $\Delta S = 71.8$  cal/Grad. Für den Gasdruck über Dimethylphosphoniumchlorid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2]\text{Cl}$  (**6**), gilt  $\log p = 10.80 - 3177/T$ . Hieraus ergibt sich für dessen Spaltung  $\Delta H = 29.14$  kcal und  $\Delta S = 72.6$  cal/Grad, d. h. das Monophosphoniumsalz ist nur wenig stabiler als das Diphosphoniumchlorid. (Die Entropiewerte, welche die richtige Größenordnung haben, stimmen erwartungsgemäß gut überein.)

Tab. 1. 70-eV-Massenspektren von **4** und **5** sowie des Dampfes über ihrem festen Additionsprodukt **3**. (Die Angaben für **4** und **5** sind auf die relativen Häufigkeiten ihrer Molekelionen im Spektrum von **3** bezogen.)

Teilchen	<i>m/e</i>	relative Häufigkeiten			
		$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ <b>4</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ <b>5</b>	$[(\text{CH}_3)_2\text{PPH}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ <b>3</b> ber.	gef.
$(\text{CH}_3)_4\text{P}_2^+$	122				1.7
$(\text{CH}_3)_3\text{P}_2^+$	107				3.1
$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}^+$	96 + 98		46.1	46.1	46.1
$\text{H}_3\text{CPCl}^+$	81 + 83		54.7	54.7	58.4
$(\text{CH}_3)_2\text{PH}^+$	62	44.9		44.9	44.9
$(\text{CH}_3)_2\text{P}^+$	61	11.2	15.3	26.5	28.4
$\text{H}_5\text{C}_2\text{P}^+$	60	1.1	1.5	2.6	2.6
$\text{H}_4\text{C}_2\text{P}^+$	59	17.0	11.0	28.0	30.2
$\text{H}_3\text{C}_2\text{P}^+$	58	4.0	3.0	7.0	7.0
$\text{H}_2\text{C}_2\text{P}$	57	15.0	10.6	25.6	24.3
$\text{HC}_2\text{P}^+$	56	4.5	3.1	7.6	12.6
$\text{C}_2\text{P}^+$	55	2.5	3.9	6.4	3.0
$\text{H}_3\text{CPH}^+$	47	18.7		18.7	16.6
$\text{H}_3\text{CP}^+$	46	92.1	1.6	93.7	100.0
$\text{H}_2\text{CP}^+$	45	52.9	22.7	75.6	92.5
$\text{HCP}^+$	44	22.1	6.5	28.6	27.8
$\text{CP}^+$	43	2.7	4.0	6.7	4.5
$\text{HCl}^+$	36 + 38		2.5	2.5	3.2
$\text{HP}^+$	32	2.2	0.7	2.9	1.9
$\text{P}^+$	31	1.7	1.0	2.7	2.7

Für die Gleichgewichtskonstante der Umsetzung von **3** mit **2** zu **6** und **5**



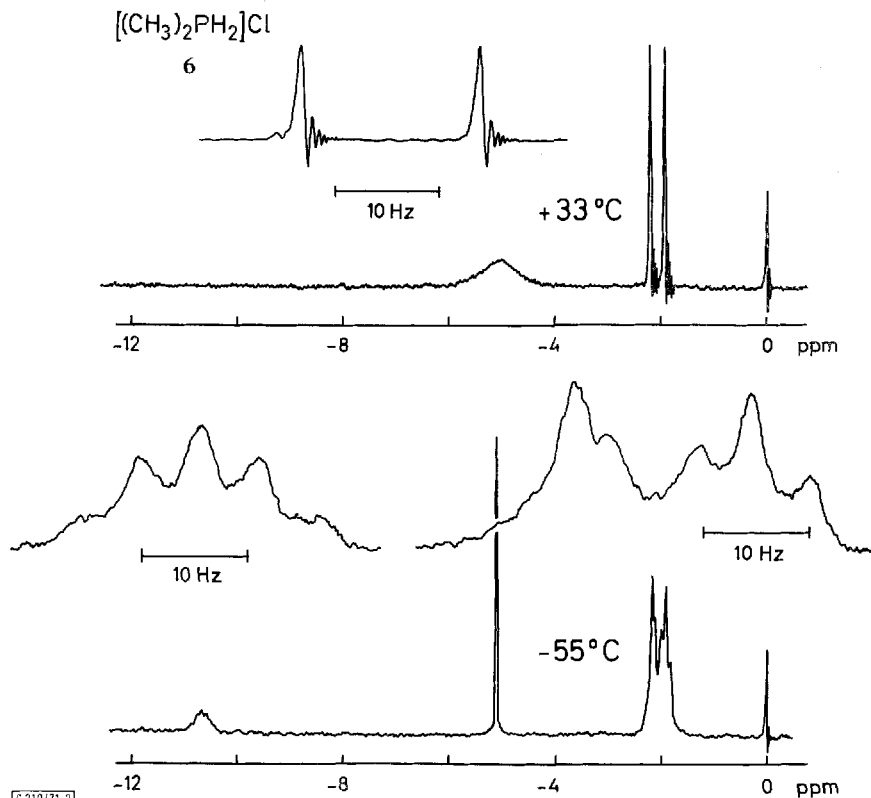
findet man mit den angegebenen thermodynamischen Daten den Wert 86 für 25°. Man versteht hiermit, daß Nöth<sup>2)</sup> feststellen konnte, daß **1** durch einen Überschuß an **2** in **6**

<sup>2)</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch. **15b**, 327 (1960).

und **5** gespalten wird. Die Umsetzung von **4** mit **5** zu **3** entspricht der *Raschigschen* Hydrazin-Synthese;  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$  wird durch  $\text{HCl}$  jedoch nicht in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_2\text{Cl}$  gespalten. Bemerkenswert ist, daß sich *Diphenylphosphin* und *Diphenylchlorphosphin* bei  $100^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  zu Tetraphenyldiphosphin umsetzen<sup>3)</sup>. Es ist verständlich, daß aus dem Gleichgewicht der **4**, **5**, **1** und **3** entsprechenden Phenylverbindungen ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) bei hoher Temperatur der weitaus flüchtigste Reaktionspartner entweicht.

Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung von **3** in Chloroform zeigen bei  $33^\circ$  nur ein einziges Resonanzsignal. Offensichtlich verlaufen bei Normaltemperatur die Umwandlungen  $\text{4} + \text{5} \rightleftharpoons \text{3} \rightleftharpoons \text{1} + \text{2}$  und vielleicht auch  $\text{2 3} \rightleftharpoons \text{5} + \text{1} + \text{6}$  sehr rasch. Der  $\tau$ -Wert des Phosphiniumsalzes **3** entspricht recht genau dem des Diphosphins **1**.  $\delta_{\text{P}}$  liegt sehr genau in der Mitte zwischen den  $\delta_{\text{P}}$ -Werten von **1** und **6**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** in  $\text{CD}_3\text{OH}$  zeigt bei Raumtemperatur außer einem Einzelsignal nur ein den Methylprotonen zuzuordnendes, auf die HCP-Kopplung zurückzuführendes Dublett. Es deutet dies auf einen Austausch der an Phosphor gebundenen Protonen mit den OH-Protonen des Lösungsmittels, welche das Einzelsignal erzeugen. Erst nach dem Abkühlen auf  $-50^\circ$  ist das vollständige  $^1\text{H}$ -Spektrum von **6** zu beobachten. (Allerdings entsprechen nicht alle Signale genau dem erwarteten Spektrum erster Ordnung, weil das



Abbild. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** bei verschiedenen Temperaturen in Methanol-Lösung

<sup>3)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

Tab. 2. NMR-Daten von Methylphosphinen und zugeordneten Phosphoniumchloriden. (Chemische Verschiebungen in  $\tau$ -Werten und ppm relativ zu 85proz. Phosphorsäure. Kopplungskonstanten in Hz.)

Verbindung	$\tau_{HP}$	$\tau_{HC}$	$\delta_P$	$J_{HP}$	$J_{HCP}$	$J_{HCPH}$	Temp. [°C]	Lösungs- mittel
$(CH_3)_2PH$ ( <b>4</b> ) <sup>7)</sup>	6.87	8.94	99.6	191	3.4	7.6	33	—
$[(CH_3)_2PH_2]Cl$ ( <b>6</b> )	3.56	7.92	27.3	516	16.5	5.4	- 55	$CD_3OH$
$(CH_3)_2P-P(CH_3)_2$ ( <b>1</b> )		8.25	59.5		6.9		0	—
$[(CH_3)_2P-PH(CH_3)_2]Cl$ ( <b>3</b> )		8.30	38.2				33	$CHCl_3$

Signal des zweiten feldaufwärts liegenden Septetts der HP-Protonen an der gleichen Stelle auftritt, wie das bei tieferem Feld liegende zweite Triplett der Methylprotonen. Vgl. Abbild. 2.) Die  $^1H$ -NMR-Daten von **3** und **6** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche mußten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in evakuierbaren Glasapparaturen durchgeführt werden. Die Arbeitsweise entsprach völlig einer Versuchstechnik, wie sie von dem einen von uns an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden ist<sup>4)</sup>.

*Dimethylchlorphosphin* (**5**) und *Dimethylphosphin* (**4**) wurden hergestellt wie früher beschrieben<sup>5)</sup>. *Tetramethyldiphosphin* (**1**) wurde durch Entschwefelung seines Disulfides mittels Tri-*n*-butylphosphin erhalten<sup>6)</sup>. Alle drei Substanzen wurden in g-Mengen in Kondensationsgefäßen mit Abbrechspitzen<sup>4)</sup> aufbewahrt und für Versuche in Mengen von 200 bis 300 mg

Tab. 3. Dampfdrucke über **3** und **6**

Temp. [°C]	<b>3</b>		Temp. [°C]	<b>6</b>	
	Druck in Torr gef.	ber.		Druck in Torr gef.	ber.
11.9	4.9	4.7	34.6	3.0	3.0
19.0	8.5	8.2	43.2	5.7	5.7
26.5	15.3	14.5	49.3	8.8	8.8
32.3	22.8	22.0	54.6	12.7	12.7
36.3	28.2	29.1	59.8	17.9	18.0
38.4	32.8	33.6	64.7	24.5	24.7
44.5	51.8	50.4	68.5	30.3	31.5
47.9	63.0	62.8	72.4	39.8	40.0
51.4	78.5	78.5	75.6	48.8	48.7
54.8	95.4	96.9	78.7	58.4	58.5
56.3	107.1	106.2	83.1	76.4	75.7
59.3	128.7	127.3	87.3	99.5	96.1
62.0	148.7	149.3	128.0	—	760.0
92.2	—	760.0			

<sup>4)</sup> F. Seel, Z. anorg. Chem. **352**, 24 (1943).

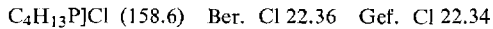
<sup>5)</sup> F. Seel und K. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 233 (1968).

<sup>6)</sup> L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 275 (1962).

<sup>7)</sup> S. L. Manatt, G. L. Juvinal, R. I. Wagner und D. D. Elleman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2689 (1966).

in Zerschlagampullen eingefüllt. NMR-Proberöhrchen wurden unmittelbar mit den Vakuumapparaten verschmolzen und konnten mittels Abschmelzkapillaren abgetrennt werden. Lediglich die Verbindung zur IR-Meßzelle mit KBr-Fenstern wurde über Hähne hergestellt, die mit Kel-F-Fett geschmiert waren. Die Dampfdrucke über den beiden festen Phosphoniumsalzen (vgl. Tab. 3) wurden mittels eines Isoteniskopes gemessen.

Die Druckmessung ergab, daß das aus **4** und **5** zunächst gebildete Gemisch aus festen und flüssigen Stoffen dreimal zwischen zwei Kondensationsrohren hin- und herkondensiert werden mußte, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Umsetzung von **1** und **2** wurde in Diäthyläther als Verdünnungsmittel durchgeführt. In diesem Falle wurde **3** auch durch eine Chlorbestimmung identifiziert:



[210/71]