

Darstellung und kernresonanzspektroskopische Untersuchung von Alkylen/Alkylidenbis(phosphonsäuredihalogeniden) und -bis(fluorphosphoranen)¹⁾

Wolfgang Althoff, Manfred Fild und Reinhard Schmutzler*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 14. Juli 1980

Durch Chlor-Fluor-Austausch in den Bis(phosphonsäuredichloriden) $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**1a-c**) mit AsF_3 werden die Bis(phosphonsäuredifluoride) $\text{F}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ (**2a-c**) dargestellt. Deren Umsetzung mit SF_4 liefert die Bis(tetrafluorphosphorane) $\text{F}_4\text{P}-\text{X}-\text{PF}_4$ (**3a-c**) ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{trans-CH}=\text{CH}$). Für die Verbindung **3a** ($\text{X} = \text{CH}_2$) werden weitere Darstellungsmethoden angegeben, die sich auf die Spaltung der Si-C-Bindung mit PF_5 in den Si-C-Verbindungen $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PF}_4$ gründen. Die NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **3** werden diskutiert.

Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Alkene/Alkylidenebis(phosphonic Dihalides) and -bis(fluorophosphoranenes)

Chlorine-fluorine exchange in the bis(phosphonic dichlorides) $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**1a-c**) with AsF_3 furnishes the bis(phosphonic difluorides) $\text{F}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ (**2a-c**). Reaction of **2a-c** with SF_4 leads to bis(tetrafluorophosphoranenes) $\text{F}_4\text{P}-\text{X}-\text{PF}_4$ (**3a-c**) ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{trans-CH}=\text{CH}$). Additional methods of synthesis are indicated for compound **3a** ($\text{X} = \text{CH}_2$) which are based on the cleavage of the Si-C bond with PF_5 in the Si-C bonded precursors $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$ and $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PF}_4$. The NMR spectra of compounds **2** and **3** are discussed.

In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ wurde eine Serie von Phosphorverbindungen mit ungesättigten organischen Gruppen beschrieben, die mehrere mögliche Reaktionszentren, am Phosphor sowie an der ungesättigten Substituentengruppe, besitzen. Die vorliegende Arbeit betrifft eine weitere Gruppe polyfunktioneller Phosphorverbindungen vom allgemeinen Typ **1-3**.

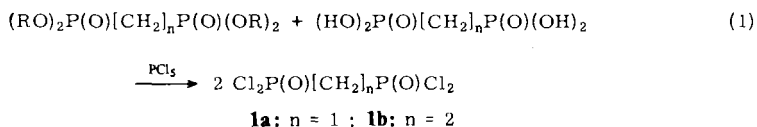
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	1a-c	X
$\text{F}_2\text{P}(\text{O})-\text{X}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	2a-c	a CH_2
$\text{F}_4\text{P}-\text{X}-\text{PF}_4$	3a-c	b CH_2CH_2
		c <i>trans-CH=CH</i>

In derartigen Verbindungen sollten Reaktionen an den Phosphor-Halogen- und an den C-H-Bindungen sowie bei **3** am ethylenischen Doppelbindungssystem möglich sein. Die Mehrzahl dieser Verbindungen war nicht bekannt; die vorliegende Arbeit beschreibt ihre Synthese. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen.

Chem. Ber. 114 (1981)

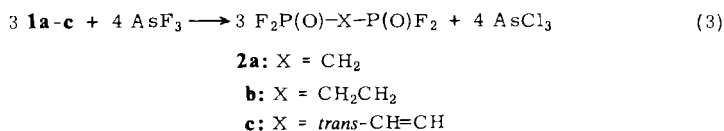
Bis(phosphonsäuredihalogenide)

Ein allgemeines Prinzip für die Darstellung von Phosphonsäurechloriden besteht in der Umsetzung des entsprechenden Phosphonsäureesters mit Phosphorpentachlorid³⁾. Diese Methode ist jedoch nicht ohne weiteres auf kohlenstoff-verbrückte Bis(phosphonate) übertragbar, wenn die Brücke aus weniger als fünf Kohlenstoffatomen besteht⁴⁾. Die Darstellung der Bis(phosphonsäurechloride) gelingt in diesen Fällen im allgemeinen nur, wenn nach (1) ein äquimolekulares Gemisch aus Phosphonsäureester und Phosphonsäure mit PCl_5 umgesetzt wird⁴⁻⁶⁾.



Während das Chlorid **1b** und die ungesättigte Verbindung **1c**⁷⁾ nach (1) dargestellt wurden, konnte **1a** auch durch Umsetzung von Methylenbis(phosphonsäurediisopropylester) mit PCl_5 nach (2) erhalten werden.

Die Bis(phosphonsäurechloride) wurden für die Darstellung der Bis(phosphonsäurefluoride) **2a-c** durch Chlor-Fluor-Austausch mittels AsF_3 nach (3) eingesetzt.



Im Gegensatz zu den bisher ausschließlich bekannten Monophosphonsäuredifluoriden $\text{RP}(\text{O})\text{F}_2$, bei denen es sich durchwegs um Flüssigkeiten handelt, sind die Bis(phosphonsäuredifluoride) **2a-c** kristallisierte Feststoffe, die in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Chloroform mäßig löslich sind. Entsprechendes gilt für die Bis(phosphonsäuredichloride)⁴⁾. Nach einer Röntgenstrukturuntersuchung an **1a**⁸⁾ besteht eine ausgeprägte intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungsbeziehung zwischen den Protonen der Methylenbrücke und dem Phosphoryl-Sauerstoff. Ein derartiges Wasserstoffbrücken-Bindungssystem kann auch für die Kristallinität der Bis(phosphonsäurefluoride) verantwortlich sein.

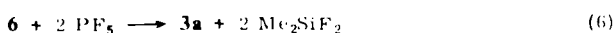
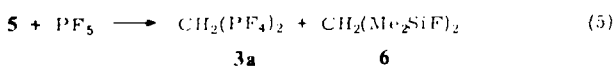
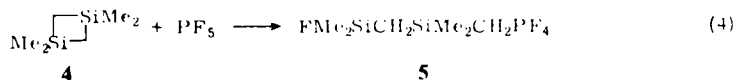
Bis(tetrafluorphosphorane)

Die einfachste Verbindung dieser Reihe, Methylenbis(tetrafluorphosphoran) (**3a**), wurde kürzlich als Produkt der Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (**4**) mit Phosphorpentafluorid beschrieben⁹⁾. In der vorliegenden Arbeit wird auf einige Details dieser ungewöhnlichen Reaktion eingegangen. Neben **3a** werden dabei Me_2SiF_2 sowie das methylenverbrückte Disilan $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{F})_2$ ¹⁰⁾ erhalten. Während die Spaltung von Element-Silicium-Bindungen (Element = N, P, O, S) durch Lewis-acide Phosphorfluoride als vielseitiges präparatives Prinzip bereits häufig ge-

nutzt wurde¹¹⁾, ist die Spaltung von Kohlenstoff-Silicium-Bindungen wenig untersucht worden¹²⁾. Es ist bekannt, daß Silacyclobutane und 1,3-Disilacyclobutane hochreaktive Systeme darstellen, deren Si-C-Bindung leicht nucleophil und elektrophil gespalten werden kann¹³⁾, wobei die Spannung im viergliedrigen Ring vermutlich von Vorteil ist. Nach Elektronenbeugungsuntersuchungen¹⁴⁾ betragen die C-Si-C-Bindungswinkel im Disilacyclobutan, (CH₂SiCl₂)₂, 89 ± 1°. Bei den bisher beobachteten Spaltungen von Silacyclobutan-Derivaten, z. B. durch Halogenwasserstoff, wurde stets nur eine Si-C-Bindung angegriffen¹³⁾, woraus geschlossen wird, daß die durch die Ringspannung bedingte Reaktivität durch die Spaltung aufgehoben wird und die Si-C-Bindung in acyclischen Systemen gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen praktisch inert ist.

Bei der Umsetzung des Disilacyclobutans **4** mit Phosphorpentafluorid unter Ringspaltung wird, unabhängig vom Verhältnis der Reaktanten (z. B. Molverhältnis **4**:PF₅ = 1:2 oder 1:4), die Bildung von Me₂SiF₂ beobachtet. Da bei der Umsetzung von **4** mit einem größeren Überschuß von PF₅ die Menge an Me₂SiF₂ erheblich größer ist, muß geschlossen werden, daß die Aufhebung der Ringspannung in **4** nicht die alleinige Triebkraft für die Reaktion sein kann, da sonst nach Gleichung (4) ausschließlich **5** gebildet werden sollte.

Diesem ersten Schritt, einem elektrophilen Angriff von PF₅ auf eine CH₂-Gruppe des Rings in **4**, muß sich ein zweiter elektrophiler Angriff von PF₅ auf das zur PF₄-Gruppe α-ständige Kohlenstoffatom in **5** anschließen (Gl. 5), andernfalls hätte die Verbindung FMe₂SiCH₂PF₄ gebildet werden müssen. Daß die Spaltung einer Si-C-Bindung durch PF₅ auch in einem acyclischen System möglich ist, wird weiter unten gezeigt.

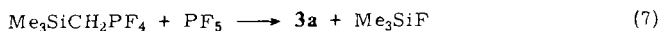


Die Bildung von Me₂SiF₂ erfolgt erst in einem weiteren Schritt, der nach Gleichung (6) offenbar sehr viel langsamer abläuft als die Reaktion nach (4) und (5).

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung aus **4** und PF₅ ließen sich **3a** und **6** weder destillativ bei Atmosphärendruck, noch durch Umkondensation im Hochvakuum trennen. Für das nach einer Alternativmethode dargestellte **3a** wurde ein Siedepunkt von 68°C bestimmt; da der Siedepunkt für **6** 115°C beträgt^{10,15)}, müßte eine Trennung leicht möglich sein. Die Nichttrennbarkeit ist vermutlich das Ergebnis einer Azeotropbildung, wobei bei wiederholter Kondensation über verschiedene Kühlfallen-Kombinationen stets ein konstantes Verhältnis **3a**:**6** von ca. 4:1 gefunden wird.

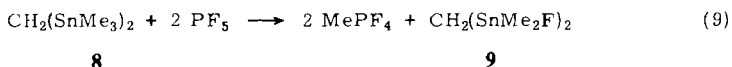
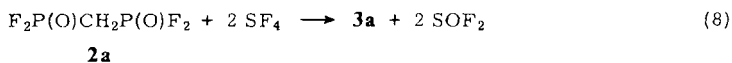
Die Umsetzung von **7**¹⁶⁾ mit PF₅ nach (7) verlief weniger spontan als die entsprechende Umsetzung von **4**. Während Me₃SiF mit 100% Ausbeute erhalten wurde, betrug die Ausbeute an **3a** nur etwa 20% neben polymerem Rückstand. Offenbar hatte unter den Bedingungen von Reaktion (7) eine teilweise Zersetzung des thermisch wenig stabilen

3a stattgefunden. Die Realisierbarkeit der Reaktion beweist, daß die Si – C-Spaltung durch PF_5 auch in acyclischen Verbindungen erfolgen kann.



7

Die Umsetzung von Phosphonsäuredifluoriden mit Schwefeltetrafluorid ist eine auch auf **2a** anwendbare Darstellungsmethode für Methylenbis(tetrafluorphosphoran). **3a** ließ sich glatt nach (8) erhalten. Dies ist die bevorzugte Darstellungsmethode.



Es ist bekannt, daß Phosphorpentafluorid mit Sn – C-Verbindungen unter Bildung von Tetrafluorphosphoranen reagiert^{2,17}. Der Versuch, **3a** aus $\text{CH}_2(\text{SnMe}_3)_2$ und PF_5 darzustellen, führte stattdessen zur Übertragung von Methylgruppen auf PF_5 , die Reaktion verlief nach (9).

Die Verbindung MePF_4 wurde nur in etwa 50proz. Ausbeute erhalten, während PF_5 nicht zurückgewonnen wurde. Es wird vermutet, daß PF_5 an $\text{CH}_2(\text{SnMe}_2\text{F})_2$, ähnlich wie an Me_3SnF ¹⁷, komplexiert wird. Der anomale Verlauf der Reaktion von $\text{CH}_2(\text{SnMe}_3)_2$ mit PF_5 hat vermutlich sterische Gründe, die zu besonders leichter Spaltung der Sn – CH_3 -, relativ zur Sn – CH_2 -Bindung führen.

1,2-Ethandiylbis(tetrafluorphosphoran) (**3b**) und 1,2-Ethendiylbis(tetrafluorphosphoran) (**3c**) wurden problemlos durch Sauerstoff-Fluor-Austausch in den Bis(phosphonsäuredifluoriden) **2b** und **c** mit SF_4 erhalten. Die ethylenverbrückte Verbindung **3b** ist thermisch erheblich stabiler als **3a**; aus Dampfdruckmessungen wurde ein Siedepunkt von 56°C erhalten. **3c** (Schmp. ca. 5°C) ist nur in einem kleinen Temperaturbereich flüssig; Dampfdruckmessungen konnten nur unterhalb Raumtemperatur über der festen Phase durchgeführt werden.

Zur Darstellung von Ethindiylbis(tetrafluorphosphoran), $\text{F}_4\text{PC} \equiv \text{CPF}_4$, wurde die Fluorierung des – ebenfalls bisher unbekannt – Bis(phosphonsäuredifluorids) $\text{F}_2\text{P(O)C} \equiv \text{CP(O)F}_2$ mit SF_4 in Betracht gezogen. Es war jedoch nicht möglich, das als Vorstufe erforderliche Bis(phosphonsäuredichlorid) $\text{Cl}_2\text{P(O)C} \equiv \text{CP(O)Cl}_2$ durch Umsetzung des entsprechenden Bis(phosphonats) $(\text{RO})_2\text{P(O)C} \equiv \text{CP(O)(OR)}_2$ (R = Et, iPr) mit PCl_5 in eindeutiger Weise zu erhalten. Der Versuch der Darstellung von $\text{F}_2\text{P(O)C} \equiv \text{CP(O)F}_2$ aus Dichloracetylen und Ethyldifluorphosphit schlug ebenso fehl wie die versuchte Spaltung der Sn – C-Bindung in $n\text{-Bu}_3\text{SnC} \equiv \text{CSn-}n\text{-Bu}_3$ mittels PF_5 . In letzterem Falle wurde stets etwa die Hälfte des eingesetzten PF_5 unverbraucht zurückgewonnen. Als nichtflüchtiger Rückstand verblieb eine schwarzbraune viskose Flüssigkeit, die in Acetonitril sehr gut löslich war und in deren ^{19}F -NMR-Spektren das PF_6^- -Ion beobachtet wurde.

Kernresonanzuntersuchungen

Den $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphonsäurefluoride **2a** – **c** liegt ein $[\text{A}(\text{X})_2]_2$ -Spinsystem (mit $\text{A} = ^{31}\text{P}$ und $\text{X} = ^{19}\text{F}$) zugrunde. Obwohl die Phosphor- und

Fluoratome jeweils chemisch äquivalent sind, erwartet man infolge magnetischer Nichtäquivalenz eine „cis“- und eine „trans“-F-F-Weitbereichskopplung sowie eine geminale F-F-Wechselwirkung. Die Analyse derartiger Spinsysteme geht auf Arbeiten von Harris^{18,19)} und Lynden-Bell^{20,21)} zurück.

Eine Reihe von symmetrischen Diphosphorverbindungen wie z. B. $(F_2P)_2M^{22,23,24)}$ und $(F_2P(O))_2M^{24,25)}$ (mit $M = O, S, NCH_3$) sind NMR-spektroskopisch eingehend untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, daß signifikante Weitbereichskopplungen auftreten, die geminale F-F-Kopplung dagegen die Spektren wenig beeinflusst. Für die detaillierte Analyse wurde daher der vollständige Ansatz nach Lynden-Bell benutzt^{20,21)}. Wenn in dem obengenannten Spinsystem die Kopplung $J_{XX'}$ nahe oder gleich Null ist, genügt es zur Berechnung der anderen Parameter die Ableitung für das $[AX_2]_2$ -Spinsystem, mit magnetisch äquivalenten Fluorkernen, anzuwenden^{18,19)}. Bei den kohlenstoff-verbrückten Diphosphorverbindungen **2b** und **c** ist dieser Fall gegeben, während für **2a** die Kopplung $J_{XX'}$ nicht zu vernachlässigen ist.

Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der Fluorphosphorane **3a** – **c** lassen sich bei Raumtemperatur als $[AX_4]_2$ -Spinsysteme mit äquivalenten Fluoratomen beschreiben. Die Äquivalenz von axialen und äquatorialen Liganden am trigonal-bipyramidalen Phosphor wird durch einen schnellen intramolekularen Positionsaustausch herbeigeführt, wie er auch für andere Tetrafluorphosphorane charakteristisch ist^{11,26)}. Die temperaturabhängigen Messungen der ¹⁹F-NMR-Spektren von **3a** – **c** ergeben, daß dieser Austauschprozeß auch bei $-100^\circ C$ noch abläuft.

Aus dem Erscheinungsbild der Spektren läßt sich sofort ableiten, daß ¹ J_{FP} und ³ J_{FP} in **2a** bzw. ⁴ J_{FP} in **2b**, **c**, **3b**, **c** entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Aufgrund von Doppelresonanzexperimenten ist gezeigt worden, daß das absolute Vorzeichen von ¹ J_{FP} negativ ist^{27,28)}. Daher nehmen wir auch für die in Tab. 1 angeführten ¹ J_{FP} negative Vorzeichen an, so daß die Konstanten ³ J_{FP} und ⁴ J_{FP} positiv werden. Für die ⁴ J_{FP} existieren u. W. keine Vergleichsdaten, doch sind für ³ J_{FP} -Kopplungen sowohl negative (z. B. -0.9 Hz in $CH_3N(P(O)F_2)_2^{24)}$ als auch positive Vorzeichen (z. B. $+3.0$ Hz in $O(P(O)F_2)_2^{24,25)}$ gefunden worden. Während die Kopplung ¹ J_{FP} innerhalb einer Verbindungsklasse nur geringe Änderungen erfährt, variiert die „long-range“-F-P-

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ_H , δ_F und δ_P sowie Kopplungskonstanten (Hz) der Phosphorsäurefluoride **2a** – **c** und der Fluorphosphorane **3a** – **c**

Verbindung	δ_H	δ_F	δ_P	J_{HP}	J_{HF}	J_{FP}	$J_{FP'}$	$J_{PP'}$
$F_2P(O)CH_2P(O)F_2^{a,h)}$ (2a)	3.47	-57.1	7.7	25.5	3.5	-1117.3	+9.7	6.2
$F_2P(O)CH_2CH_2P(O)F_2^a)$ (2b)	2.70	-64.9	20.2	^{d)}		-1129.8	+3.8	96.2
$F_2P(O)CH=CHP(O)F_2^a)$ (2c)	7.45	-65.5	9.0	65.5 ^{c)}		-1107.5	+8.0	138.3
$F_4PCH_2PF_4^b)$ (3a)	3.27	-40.2	-41.9 ^{c)}	25.9	6.0	965.3 ^{g)}		
$F_4PCH_2CH_2PF_4^b)$ (3b)	2.47	-50.5	-35.3	^{d)}		-976 ^{f)}	+7	122
$F_4PCH=CHPF_4^{b,i)}$ (3c)	7.15	-51.0	-53.6	^{d)}		-968.1	+1.7	199.0

^{a)} gesättigte Lösung in CD_3CN . – ^{b)} ca. 20% v/v in CD_2Cl_2 . – ^{c)} Wert in Lit.⁹⁾ inkorrekt. – ^{d)} Symmetrische Multiplets; Kopplungen nicht bestimmt. – ^{e)} ² $J_{HP} + ^3J_{HP}$; „Triplet“ mit Feinaufspaltung. – ^{f)} Ohne Protonenentkopplung. – ^{g)} ¹ $J_{FP} + ^3J_{FP}$. – ^{h)} ⁴ $J_{FF} = ^4J'_{FF} = 6.0$ Hz. – ⁱ⁾ ⁵ $J_{FF} = ^5J'_{FF} = 2.5$ Hz.

Kopplung erwartungsgemäß mit der Art des Brückengliedes, über das die Kopplung erfolgt. Es lassen sich jedoch bisher keine allgemeinen Aussagen z. B. über den Einfluß der Heteroatomgruppe (CH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)$, S, O) oder den ungesättigten Charakter der Brücke ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$) auf $^3J_{\text{FP}}$ machen.

Als weiterer Parameter ergibt sich aus den Berechnungen der Spektren die Phosphor-Phosphor-Kopplung, wenn auch ohne Vorzeichen. Bei den Phosphonsäurefluoriden ist die Konstante $^2J_{\text{PP}}$ kleiner als $^3J_{\text{PP}}$, eine Beobachtung, die auch für Ester der Zusammensetzung $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($n = 1, 2$)²⁹⁾ gemacht wird. Die Kopplung $^3J_{\text{PP}}$ ist außerdem, bei gleicher Anzahl von Kohlenstoff-Atomen, abhängig vom ungesättigten Charakter der Brücke. So steigt die Kopplung von 96.2 Hz in **2b** auf 138.3 Hz in **2c** an; entsprechende Änderungen finden sich bei Estern, so z. B. beim Übergang von $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ ($^3J_{\text{PP}} = 79.3$ Hz) zu $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ ($^3J_{\text{PP}} = 91.9$ Hz)²⁹⁾. Eine Erhöhung der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PP}}$ tritt ein, wenn man zu den Phosphoranen übergeht. Vergleicht man die Verbindungspaare **2b/3b** und **2c/3c**, so scheint die Abhängigkeit von Substituenten-Elektronegativität und/oder Hybridisierung des Phosphoratoms zu dominieren. Derartige Einflüsse auf direkte Phosphor-Phosphor-Kopplungen sind schon früher diskutiert worden^{30,31,32)}.

Eine Lösung für das ^{19}F -NMR-Spektrum von **3a** konnte bisher nicht gefunden werden, so daß ein Vergleich mit **2a** in bezug auf die Weitbereichskopplungen nicht möglich ist. Das Spektrum besteht bei Raumtemperatur aus einem scharfen Dublett (Linienabstand $N = ^1J_{\text{FP}} + ^3J_{\text{FP}}$) mit einem zentralen breiten Signal um ν_{F} , das seine Struktur bei Temperaturerniedrigung ändert. Die integrale Intensität beträgt 1:2:1. Beim Abkühlen der Proben von **3a**, denen man etwas Hexamethyldisilazan zum Abfangen von Fluorwasserstoff zusetzt, verbreitert sich das zentrale Signal, bis bei etwa -30°C die Absorption nicht mehr sichtbar ist. Diese temperaturabhängige Änderung des Spektrums ist nicht auf das Einfrieren des axial/äquatorialen Austauschprozesses am Phosphoratom zurückzuführen, da das *N*-Dublett erhalten bleibt. Hochtemperaturmessungen des Spektrums scheiterten bislang an der Zersetzlichkeit von **3a**. Für das bei Raumtemperatur beobachtete einfache „Triplet“ des $[\text{AX}_4]_2$ -Spinsystems müßte $|^2J_{\text{PP}}| \gg |^1J_{\text{FP}} + ^3J_{\text{FP}}|$ ³³⁾ sein; im Hinblick auf bisher bekannte Daten für Phosphor-Phosphor-Kopplungen erscheint dies aber zweifelhaft. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **3a** zeigen das zu erwartende Aufspaltungsmuster eines Spektrums 1. Ordnung, so daß die Kopplungen $^2J_{\text{HP}}$ und $^3J_{\text{HF}}$ dem Spektrum direkt entnommen werden können. Für alle anderen Verbindungen beobachtet man symmetrische Multipletts, aus denen Kopplungsparameter nicht ermittelt werden konnten.

Herrn Dr. L. Ernst und Herrn H. Steinert, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig, danken wir für die Aufnahme von NMR- und Massen-Spektren, Herrn Prof. Dr. G. Greber und Dr. W. R. Bamford, ICI, für die Überlassung von 1,3-Disilacyclobutan. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe und die Bereitstellung des Jeol-NMR-Geräts sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und ein Doktorandenstipendium (W. A.). Die Chemische Fabrik Kalk und die Mobil Chemical Company (Richmond, Va., USA) stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Sämtliche Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Umsetzungen mit flüchtigen Verbindungen wurden in abgeschmolzenen, dickwandigen Glasrohren vorgenommen; die erhaltenen Produkte wurden in einer Hochvakuumapparatur mit einem System von U-Fallen³⁴) gehandhabt.

Massenspektren: Atlas MAT CH 4-Spektrometer bzw. AEI MS 30 (70 eV, direktes Gaseinleitungssystem). – Dampfdruckmessungen: Quarzspirale-Manometer, Nullpunktmethode³⁴). – NMR-Spektren: ¹H-NMR: Jeol C 60/HL. ¹⁹F- und ³¹P-NMR: Jeol C 60/HL, Varian HA 60, Varian XL-100. Interne Referenzsubstanzen: Tetramethylsilan für ¹H und Trichlorfluormethan für ¹⁹F; 85proz. Phosphorsäure als externer Standard für ³¹P. Falls nicht anders angegeben, wurden die Proben als reine Flüssigkeiten in 5-mm-Röhrchen vermessen und nach der Ausfrier/Auftau-Methode entgast.

Ausgangsmaterialien: Arsen trifluorid, Phosphor pentafluorid und Schwefel tetrafluorid wurden als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. 1,2-Ethandiybis(phosphonsäuredichlorid) (**1b**)³⁵), 1,2-Ethandiybis(phosphonsäuredichlorid) (**1c**)⁷) und Methylendis(phosphonsäurefluorid) (**2a**)³⁶) wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

Methylendis(phosphonsäuredichlorid) (1a): Zu 344 g (1.0 mol) Methylendis(phosphonsäure-diisopropylester)³⁵), CH₂[P(O)(OiPr)₂]₂, wurden portionsweise 824 g (4.0 mol) Phosphor pentachlorid gegeben (CaCl₂-Trockenrohr). Die Reaktion verlief anfänglich exotherm; die Innentemp. wurde auf ca. 80°C gehalten. Nach Zugabe von etwa 2 mol PCl₅ ließ die Wärmeentwicklung nach, und das restliche PCl₅ wurde unter Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 80°C zugegeben. Anschließend noch 3 h bei 80–90°C gerührt. Das gebildete POCl₃ wurde dann unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 99.5–100.5°C (Lit.⁶) 98–100°C), Ausb. 120 g (48%).

1,2-Ethandiybis(phosphonsäuredifluorid) (2b): In einem Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Sublimationsrohr, das mit einer Kühlfalle verbunden war, wurden 10.2 g (39 mmol) **1b** mit 12.3 g (93 mmol) Arsen trifluorid umgesetzt. Das Gemisch wurde ca. 3 h auf 70°C erwärmt; bei etwa 50°C löste sich das Chlorid im AsF₃ auf. Nach Abziehen der flüchtigen Verbindungen verblieb **2b** als kristallisierter Feststoff und wurde durch Sublimation bei 60–70°C/0.1 Torr gereinigt. Schmp. 70.5–72°C, Ausb. 5.2 g (67.5%). – MS (70 eV): *m/e* = 197 (9.5%), 179 (6.4), 114 (69.1), 113 (100), 112 (8.7), 111 (31.8), 110 (70.6), 93 (31.8), 91 (13.5), 85 (19.8), 69 (54.8), 66 (55.6).

C₂H₄F₄O₂P₂ (198.0) Ber. C 12.1 H 2.0 P 31.3 Gef. C 12.4 H 2.4 P 29.5

1,2-Ethandiybis(phosphonsäuredifluorid) (2c): Wie für **2b** beschrieben, wurden 5.1 g (19.6 mmol) **1c** mit 12 g (90 mmol) Arsen trifluorid umgesetzt. Das Gemisch wurde etwa 2 h auf 70°C erwärmt. Nach Abtrennen der flüchtigen Verbindungen wurde der kristallisierte Feststoff sublimiert (55°C/0.05 Torr). Schmp. 69–71°C, Ausb. 3.0 g (78%). – MS (70 eV): *m/e* = 195 (30.8), 177 (4.2), 113 (33.6), 112 (20.3), 111 (100), 110 (7.7), 91 (60.8), 85 (95.8), 69 (77.6), 66 (28.7).

C₂H₂F₄O₂P₂ (196.0) Ber. C 12.3 H 1.0 P 31.6 Gef. C 12.0 H 1.2 P 31.7

Methylendis(tetrafluorophosphoran) (3a)

a) In einem Bombenrohr wurden auf 3.4 g (24 mmol) **4**³⁷) i. Vak. 13.1 g (104 mmol) Phosphor pentafluorid kondensiert. Das Glasrohr wurde abgeschmolzen und mit Hilfe eines Kältebades langsam von –80°C auf Raumtemp. gebracht und ca. 24 h bei dieser Temp. gehalten. Die flüchtigen Produkte wurden über drei U-Fallen von –63°C, –95°C und –196°C getrennt. Die Frak-

tion in der -196°C -Falle bestand aus insgesamt 9.3 g PF_5 und Me_2SiF_2 . Beide Verbindungen wurden durch das IR-Spektrum identifiziert. Wegen der geringen Dampfdruckunterschiede gelang es nicht, PF_5 und Me_2SiF_2 zu trennen. Die bei -63°C aufgefangene Fraktion enthielt 4.3 g eines Gemisches, das nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum aus **3a** und $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{F})_2$ (**6**) im Verhältnis 4:1 bestand. Trotz mehrerer Versuche mit verschiedenen Kühlfallen-Kombinationen gelang es nicht, die beiden Verbindungen zu trennen.

b) Zu 2.0 g (10 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PF}_4$ (**7**)¹⁶ in einem Bombenrohr wurden i. Vak. 1.4 g (11 mmol) Phosphorpentafluorid kondensiert und das Glasrohr abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde langsam aufgewärmt und 24 h bei Raumtemp. gehalten, wobei sich ein wachsartiger, farbloser Feststoff und eine klare Flüssigkeit bildeten. Die flüchtigen Bestandteile wurden durch U-Fallen von -50°C , -95°C und -196°C geleitet. In der -50°C -Falle befanden sich Spuren einer nicht näher untersuchten Verbindung (evtl. noch Ausgangsprodukt). Die -196°C -Falle enthielt 1.0 g (11 mmol) Me_3SiF (durch IR identifiziert). In der -95°C -Falle befanden sich 0.46 g (20%) **3a**, das durch ^1H - und ^{19}F -NMR identifiziert wurde.

c) Unter Argon wurden 1.8 g (9.8 mmol) **2a** in ein Bombenrohr eingefüllt. Hierzu wurden i. Vak. 2.4 g (22 mmol) Schwefeltetrafluorid kondensiert und das Glasrohr abgeschmolzen. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Kältebad von -60°C auf -20°C aufgewärmt, wobei sich eine farblose Flüssigkeit bildete. Die flüchtigen Produkte wurden über U-Fallen von -63°C , -95°C und -196°C fraktioniert kondensiert. Die -196°C -Falle enthielt 2.0 g SOF_2 mit Spuren SF_4 (durch IR nachgewiesen); in der -95°C -Falle befanden sich 1.7 g (76%) **3a**.

Die gemessenen Dampfdruckwerte ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$): $-37.6/7$; $-30.8/8$; $-22.8/12$; $-13.6/22.5$; $-7.85/34$; $+5.25/73$ können durch die Gleichung $\lg p = -1621.4/T + 7.635$ (T in K) ausgedrückt werden; der extrapolierte Sdp. beträgt 67.9°C . – MS (70 eV): $m/e = 228$ (0.4%), 209 (8.1), 208 (1.0), 189 (1.3), 107 (100), 102 (4.8), 88 (2.4), 83 (0.7), 69 (7.4).

Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Methylenbis(trimethylstannan) (8): Zu 17 g (50 mmol) **8**³⁸ wurden in einem Glasrohr i. Vak. 12.8 g (102 mmol) Phosphorpentafluorid kondensiert. Das Rohr wurde abgeschmolzen, langsam auf Raumtemp. erwärmt und 3 d bei dieser Temp. belassen. Neben einem braunen, viskosen Bodensatz hatte sich eine farblose Flüssigkeit gebildet. Die flüchtigen Produkte wurden über vier U-Fallen von -30°C , -50°C , -95°C und -196°C fraktioniert kondensiert. In der -95°C -Falle wurden 3.0 g (49.5%) einer farblosen Flüssigkeit aufgefangen, die durch ihre NMR-Daten als Tetrafluormethylphosphoran¹¹) identifiziert wurde.

1,2-Ethandiylbis(tetrafluorphosphoran) (3b): 5.2 g (26.2 mmol) **2b** wurden unter Argon in ein Bombenrohr eingefüllt. Hierzu wurden i. Vak. 6.24 g (57.8 mmol) Schwefeltetrafluorid kondensiert, und das Glasrohr wurde abgeschmolzen, 12 h bei Raumtemp. gehalten und anschließend noch 2 h auf 50°C erwärmt. Es hatte sich eine braune, viskose Flüssigkeit gebildet. Die flüchtigen Produkte wurden über vier U-Fallen von -18°C , -50°C , -95°C und -196°C kondensiert. In der -50°C -Falle befanden sich 3.2 g **3b** (50%).

Die Dampfdruckmessungen ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$: 5.3/3; 7.5/3; 10.6/7; 17.3/13) lassen sich durch die Gleichung $\lg p = -4320/T + 16.012$ (T in K) wiedergeben. Hieraus ergibt sich ein extrapolierter Sdp. von 56°C ; wegen des geringen Meßbereiches ist die Dampfdruckgleichung jedoch mit einem größeren Fehler behaftet. – MS (70 eV): $m/e = 223$ (10.6), 135 (0.9), 121 (1.9), 116 (3.0), 115 (57.5), 114 (0.9), 113 (7.4), 112 (0.8), 107 (100), 102 (2.9), 88 (5.1), 69 (12.8).

1,2-Ethendiylbis(tetrafluorphosphoran) (3c): Unter Argon wurden 2.5 g (12.8 mmol) **2c** in ein Bombenrohr eingefüllt. Hierzu wurden i. Vak. 2.96 g (27.5 mmol) SF_4 kondensiert, und das Glasrohr wurde abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde langsam von -60°C auf -10° aufgewärmt. Es hatte sich eine hellgelbe Flüssigkeit gebildet, die über U-Fallen von -50°C , -95°C

und -196°C kondensiert wurde. In der -95°C -Falle befanden sich 2.5 g **3c** (81%). – Die gemessenen Dampfdruckwerte über der festen Phase ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$: $-49.9/2$; $-30.75/3$; $-22.65/3.5$; $-13.7/10$; $-6.85/14$) lassen sich durch die Gleichung $\lg p = -1162/T + 5.389$ ausdrücken. – MS (70 eV): $m/e = 221$ (19.5%), 133 (74.7), 114 (9.1), 113 (25.3), 112 (1.9), 107 (100), 88 (9.7), 77 (18.8), 69 (22.1).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_8\text{P}_2$ (240.0) Ber. C 10.0 H 0.8 P 25.8 Gef. C 9.9 H 0.8 P 25.1

- 1) 43. Mitteil.: Chemie der Phosphorfluoride; 42. Mitteil.: M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, Phosphorus Sulfur **8**, 9 (1980).
- 2) W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck und R. Schmutzler, Chem. Ber. **111**, 1845 (1978).
- 3) M. Fild, R. Schmutzler und S. C. Peake in Organic Phosphorus Compounds (Edit. G. M. Kosolapoff und L. Maier), Bd. 4, S. 155, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 4) G. M. Kosolapoff und A. D. Brown, J. Chem. Soc. A **1966**, 757.
- 5) J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin und C. V. Banks, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1722 (1961).
- 6) L. Maier, Helv. Chim. Acta **48**, 133 (1965).
- 7) L. Maier, Phosphorus **3**, 19 (1973).
- 8) W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 943.
- 9) W. Althoff, M. Fild, H. Koop und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 468.
- 10) M. Kumada, K. Nakata und Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 871 (1964).
- 11) R. Schmutzler in Halogen Chemistry (Edit. V. Gutmann), Bd. 2, S. 31, Academic Press, New York 1967.
- 12) Vgl. z. B. R. J. Singer, M. Eisenhut und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. **1**, 199 (1971/72).
- 13) R. Damrauer, Organomet. Chem. Rev. **8A**, 67 (1972).
- 14) L. V. Vilkov, M. M. Kusakov, N. S. Nemetkin und V. D. Oppengeim, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **183**, 830 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 100686s (1969)].
- 15) B. A. Bluestein, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3068 (1948).
- 16) R. Kurpat, Diplom-Arbeit, Techn. Univ. Braunschweig 1975.
- 17) P. M. Treichel und R. A. Goodrich, Inorg. Chem. **4**, 1424 (1965).
- 18) R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- 19) R. K. Harris und C. M. Woodman, Mol. Phys. **10**, 437 (1966).
- 20) R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc. **57**, 888 (1961).
- 21) R. M. Lynden-Bell, Mol. Phys. **6**, 601 (1963).
- 22) J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A **1969**, 1087.
- 23) R. W. Rudolph und R. A. Newmark, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1195 (1970).
- 24) T. L. Charlton und R. G. Cavell, Inorg. Chem. **11**, 1583 (1972).
- 25) W. E. Hill, D. W. A. Sharp und C. B. Colburn, J. Chem. Phys. **50**, 612 (1969).
- 26) R. Schmutzler, Adv. Fluorine Chem. **5**, 31 (1965).
- 27) D. L. Vanderhart, H. S. Gutowsky und T. C. Farrar, J. Chem. Phys. **50**, 1058 (1969).
- 28) S. L. Manatt, D. D. Ellemann, A. H. Cowley und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4544 (1967).
- 29) 29a) W. Althoff, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1975. – 29b) W. Althoff, M. Fild und R. Schmutzler, Vortrag II. IUPAC Symp. on Inorg. Phosphorus Compounds, Prag 1974.
- 30) E. G. Finer und R. K. Harris, Progr. NMR Spectrosc. **6**, 61 (1971).
- 31) E. G. Finer und R. K. Harris, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 110.
- 32) G. Mavel, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **5B**, 1 (1973).
- 33) E. G. Finer und R. K. Harris, Mol. Phys. **13**, 65 (1967).
- 34) D. F. Shriver, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York 1969.
- 35) Procter & Gamble Co. (Erf. C. H. Roy) U.S. Pat. 3251907 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 3908 d (1966)].
- 36) W. Althoff und M. Fild, Z. Naturforsch. Teil B **28**, 98 (1973).
- 37) H. Gilman und W. Atwell, J. Organomet. Chem. **2**, 277 (1964).
- 38) H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1514 (1961).

[231/80]