

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON $(CF_3)_2PPH_2$ UND $(CF_3)_2AsPH_2$ *

R. DEMUTH UND J. GROBE

Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 28. April 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

$(CF_3)_2EPH_2$ ($E = P, As$) sind in hoher Ausbeute durch Spaltung von M-P-Bindungen in Verbindungen des Typs R_3MPH_2 ($M = Si, Ge, Sn$) mit $(CF_3)_2EX$ ($X = Cl, Br, J$) zugänglich. Die Richtung der Bindungsspaltung ist abhängig von X und von der Reaktionstemperatur. Die neuen Verbindungen werden in geringerer Ausbeute auch durch Umsetzung von $LiAl(PH_2)_4$ mit $(CF_3)_2EX$ erhalten. Die Anwendung des Reaktionsprinzips auf andere R'_2EX -Verbindungen [$(CH_3)_2PCl$, $(CH_3)_2AsJ$, F_2PX ($X = Br, Cl$)] wird untersucht. IR- und KMR-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

SUMMARY

$(CF_3)_2EPH_2$ ($E = P, As$) may be prepared in high yield by the cleavage of M-P bonds in compounds of the type R_3MPH_2 ($M = Si, Ge, Sn$) with $(CF_3)_2EX$ ($X = Cl, Br, I$). The direction of bond fission depends on X and on the reaction temperature. These new compounds may also be obtained, but in lower yield, by the reaction of $LiAl(PH_2)_4$ with $(CF_3)_2EX$. Application of the principle of this reaction to other R'_2EX compounds [$(CH_3)_2PCl$, $(CH_3)_2AsI$, F_2PX ($X = Br, I$)] has been investigated. The IR and NMR spectra of the new compounds are reported.

EINLEITUNG

Durch die Arbeiten von Burg *et al.* ist eine ganze Reihe unsymmetrischer, CF_3 -substituierter Diphosphine bekannt geworden^{1, 2, 3}. Cavell und Dobbie⁴ beschreiben die Darstellung unsymmetrisch substituierter Arsinophosphine. Als

* Herrn Prof. H.-W. Kohlschütter zum 70. Geburtstag gewidmet.

Substituenten fungieren dabei in der Regel Alkyl- und Perfluoralkylgruppen. Unbekannt waren bisher entsprechende Verbindungen mit PH_2 - statt PR_2 - oder PRR' -Gruppen. Als erste Verbindung dieser Art wurde von Schiller und Rudolph^{5,6} das 1,1-Difluordiphosphin, F_2PPH_2 , durch Umsetzung von PH_3 mit P_2F_4 synthetisiert.

Die vorliegende Arbeit knüpft an Untersuchungen von Grobe *et al.*^{7,8} an, bei denen durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) mit $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$) die Verbindungsklasse $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ erhalten wurde. Auf Grund der Bindungspolaritäten sollte diese Substanzklasse auch durch eine Spaltung der $\text{M}-\text{P}$ -Bindung mit $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ zugänglich sein, wenn man durch Einstellung geeigneter Bedingungen die Folgereaktion zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ verhindern kann. Wie in einem Vorbericht schon mitgeteilt wurde, läuft diese Umsetzung nicht in der erwarteten Richtung ab, sondern liefert einen neuen Weg zur Darstellung unsymmetrischer Diphosphine und Arsinophosphine. Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war die Ausarbeitung einer günstigen Methode zur Darstellung von Verbindungen des Typs R_2PPH_2 und R_2AsPH_2 , die Charakterisierung dieser Verbindungen und die Erweiterung unserer Kenntnisse über die Reaktivität von Element-Element Bindungen. Über Arbeiten, die die Darstellung entsprechender AsH_2 -Derivate zum Inhalt haben, wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

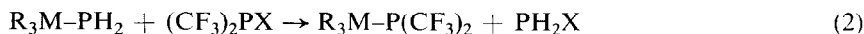
UMSETZUNGEN VON R_3MPH_2 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) MIT VERBINDUNGEN DES TYPUS $\text{R}'_2\text{EX}$ ($\text{E} = \text{P, R}' = \text{CF}_3, \text{F, CH}_3$; $\text{E} = \text{As, R}' = \text{CF}_3, \text{CH}_3$)

Die Reaktion von R_3MPH_2 mit $(\text{CF}_3)_2\text{PX}$

Die Element-Phosphor-Bindung in Verbindungen des Typs R_3MPH_2 ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) kann durch $(\text{CF}_3)_2\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) unter Bildung einer $\text{P}-\text{P}$ -Bindung und des entsprechenden Elementhalogenids definiert gespalten werden.

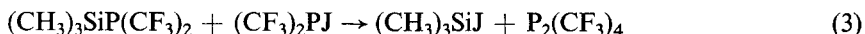


Schon bei den ersten Umsetzungen dieser Art⁹ zeigte sich, daß als Nebenreaktion die Spaltung nach (2) auftritt, wobei die Primärprodukte $\text{R}_3\text{MP}(\text{CF}_3)_2$ und PH_2X sich durch Folgereaktionen dem Nachweis entziehen.



Deshalb wurde die Abhängigkeit der Spaltungsrichtung von der Temperatur und von den Substituenten R und X näher untersucht. Wenn man $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ umsetzt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 48 Stunden von -78° auf Raumtemperatur erwärmt, wird das $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ zu 60–80% nach Gleichung (1) unter Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ verbraucht. Daneben entsteht $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ ver-

mutlich nach (3) durch Weiterreaktion der nach Gleichung (2) gebildeten Zwischenstufe $(CH_3)_3SiP(CF_3)_2$ mit überschüssigem $(CF_3)_2PJ^{10}$:

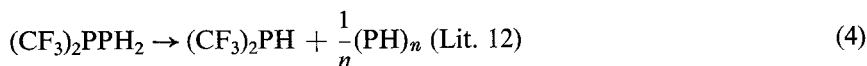


Spaltet man das Trimethylsilylphosphin mit $(CF_3)_2PJ$ jedoch bei einer konstanten Temperatur von -25° , so bleibt die Nebenreaktion aus und das eingesetzte $(CF_3)_2PJ$ wird praktisch quantitativ zu $(CF_3)_2PPH_2$ umgesetzt. Daß die Temperatur nicht allein für den Reaktionsablauf maßgebend ist, zeigt sich bei der Umsetzung von H_3SiPH_2 mit $(CF_3)_2PCl$. Hier laufen bei -25° zwei Reaktionen nebeneinander ab: die Spaltung nach (1), die [bezogen auf die eingesetzte Menge $(CF_3)_2PCl$] in 80%-iger Ausbeute $(CF_3)_2PPH_2$ liefert, und die Spaltung nach (2), deren Primärprodukt $H_3SiP(CF_3)_2$ durch Kernresonanzuntersuchung zu etwa 10% im Reaktionsgemisch nachgewiesen wurde ($\tau_H = 6,2$ ppm, $^2J(H-Si-P) = 21$ Hz, $^4J(H...F) = 1,3$ Hz; $\phi_F = 45,9$ ppm, $^2J(FCP) = 68$ Hz; $^4J(F...H) = 1,5$ Hz). Bei tieferen Temperaturen (z. B. -78°) verläuft diese Reaktion ebenfalls ausschließlich nach (1).

Auch weitere Umsetzungen bestätigten diese Abhängigkeit der Spaltungsrichtung von der Temperatur und vom X-Substituenten der $(CF_3)_2PX$ -Komponente. Wesentlich geringer ist der Einfluß der Substituenten R der R_3MPH_2 -Verbindungen auf den Reaktionsablauf. Für die Abhängigkeit der Reaktion von $M = Si, Ge, Sn$ ergibt sich in dieser Reihenfolge eine deutliche Zunahme der Reaktivität der M-P-Bindung. Bei der Zinnverbindung treten Nebenreaktionen auf, die zum Teil durch die auch bei der Umsetzungstemperatur von -25° erfolgende Disproportionierung von $(CH_3)_3SnPH_2$ zu $[(CH_3)_3Sn]_3P$ und PH_3 zu erklären sind¹¹. Bei einer dieser Reaktionen handelt es sich nach den bisher vorliegenden Resultaten um einen Angriff von $(CF_3)_2PCl$ auf $[(CH_3)_3Sn]_3P$. Dabei entstehen $(CH_3)_3SnCl$ und vorläufig nicht näher identifizierbare $(CF_3)_2P$ -Derivate.

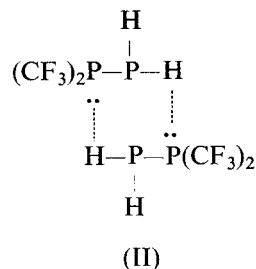
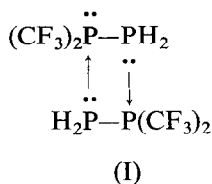
Da bei Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen ein quantitativer Umsatz nach Gleichung (1) möglich ist, kam es für die Reindarstellung des $(CF_3)_2PPH_2$ darauf an, die Substituenten R und X so zu wählen, daß sich die beiden Produkte R_3MX und $(CF_3)_2PPH_2$ möglichst stark in ihren Siedepunkten unterscheiden. Als gut geeignet erwies sich die Umsetzung von $(C_2H_5)_3SiPH_2$ mit $(CF_3)_2PJ$ bei -25° . Zur Vermeidung von Zersetzungsreaktionen ist jeder Kontakt mit Schlifffett auszuschließen. Die Fraktionierung des Reaktionsgemisches erfolgte deshalb in einem speziell konstruierten Allglas-Reaktionsgefäß.

1,1-Bis-(trifluormethyl)diphosphin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit Luft explosionsartig umsetzt. Auch unter Luftabschluß ist die Verbindung nicht beständig; sie zersetzt sich schon bei Temperaturen unter 0° langsam unter Abscheidung orange-gelber Festkörper. Aus diesem Grund waren exakte Dampfdruckmessungen zur Ermittlung physikalischer Daten nicht möglich. Durch Verfolgung der Zersetzung im KMR-Rohr und durch Analyse des Festkörpers auf Phosphor konnte ein Zerfall nach (4) gesichert werden.



Das hier wie in der Literatur mit $(\text{PH})_n$ bezeichnete Produkt ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht definiert zusammengesetzt. Es gibt im Vakuum selbst bei Raumtemperatur langsam PH_3 ab, was für eine Disproportionierung in Richtung auf weißen Phosphor und PH_3 spricht.

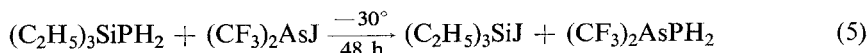
Überraschend war die Feststellung, daß das $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ in einem geeigneten Lösungsmittel praktisch ohne Zersetzung bis auf 100° erhitzt werden kann. Dieser Befund läßt sich deuten, wenn man für den Zerfall einen intermolekularen Prozeß annimmt. In Analogie zu der Formulierung von Burg³ für die "Disproportionierung" des $(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CH}_3)_2$ ist hier eine intermolekulare P→P-Koordination der PH_2 -Gruppe des einen Moleküls zur $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe des anderen möglich (I). Eine weitere Möglichkeit für eine Vorstufe des Zerfalls besteht in der Ausbildung einer lockeren Wasserstoffbrücke (II)



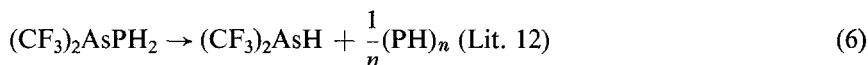
Für die Zwischenstufe (I) spricht, daß die $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe in der Lage ist, mit Trimethylamin ein Addukt auszubilden, und die Basizität der PH_2 -Gruppe für eine Koordination mit B_2H_6 bzw. BF_3 ausreicht. Aus dem freiwilligen Ablauf der Umsetzung ist zu schließen, daß das System $(\text{CF}_3)_2\text{PH} / \frac{1}{n}(\text{PH})_n$ gegenüber der Ausgangsverbindung thermodynamisch etwas begünstigt ist. Die Aktivierungsenergie ist wegen der intermolekularen Vorstufe so gering, daß schon Temperaturen $< 0^\circ$ zum Zerfall ausreichen.

Die Reaktion von $R_3\text{MPH}_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsX}$

Da die grundsätzlichen Probleme der Bindungsspaltung durch die Untersuchungen mit $(\text{CF}_3)_2\text{PX}$ geklärt werden konnten, beschränkten sich die Arbeiten hier auf die zur Reindarstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$ günstigsten Reaktionen. Bis(trifluormethyl)arsinophosphin entsteht bei der Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiPH}_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ bei -30° bzw. von H_3SiPH_2 mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ bei -78° nach (5) in praktisch quantitativer Ausbeute.



Die Isolierung gelingt durch fraktionierte Kondensation im Vakuum (10^{-3} Torr) in einer Allglas-Apparatur. $(CF_3)_2AsPH_2$ ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft spontan entzündet. Die thermische Beständigkeit ist etwas geringer als die des $(CF_3)_2PPH_2$. Die Zersetzung läßt sich durch die Bruttogleichung (6) wiedergeben:



Die Reaktion von R_3MPH_2 mit $(CH_3)_2PCl$

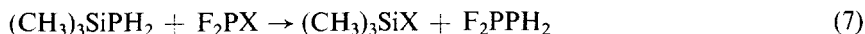
Diese Umsetzung sollte zur Klärung der Frage dienen, in welcher Weise die Substituenten am Phosphor den Reaktionsablauf beeinflussen. Die Untersuchung ergab, daß $(CH_3)_3SiPH_2$ und $(CH_3)_3SnPH_2$ durch $(CH_3)_2PCl$ zwar in gleichem Sinn wie durch $(CF_3)_2EX$ -Verbindungen gespalten werden, das Primärprodukt $(CH_3)_2PPH_2$ jedoch nicht isoliert werden kann. Grund dafür ist die sofortige Folgereaktion unter Bildung von $(CH_3)_2PH$ und $(PH)_n$. Selbst die Einstellung einer Reaktionstemperatur kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches (-35°) führte nicht zum Ziel. Die weiteren Bemühungen richteten sich deshalb darauf, den postulierten Reaktionsweg wenigstens durch spektroskopischen Nachweis des Primärproduktes im Reaktionsgemisch zu sichern. Bei Durchführung der Umsetzung im Kernresonanzröhrchen bei -40° konnte zwar die Bindungsspaltung im erwarteten Sinn nachgewiesen werden, jedoch gelang der eindeutige Nachweis der Diphosphinzwischenstufe nicht. Daraus ist auf einen so raschen Ablauf der Folgereaktion zu schließen, daß die für den spektroskopischen Nachweis notwendige Konzentration im Gemisch nicht erreicht wird.

Die Reaktion von $(CH_3)_3SiPH_2$ mit $(CH_3)_2AsJ$

Trotz der Mißerfolge bei der Darstellung des $(CH_3)_2PPH_2$ wurde die Umsetzung von $(CH_3)_3SiPH_2$ mit $(CH_3)_2AsJ$ untersucht, weil analoge P- und As-Verbindungen durchaus unterschiedliche thermische Stabilität aufweisen können⁸. Eine Spaltungsreaktion im erwarteten Sinn bei -25° wird durch die Bildung von $(CH_3)_3SiJ$ nachgewiesen. Das PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches enthält außerdem zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:2,9, die auf Grund ihrer Lage, Intensität und Kopplungskonstanten für das Vorliegen des $(CH_3)_2AsPH_2$ sprechen: ein Dublett bei $\tau_H = 7,9$ ppm, $J(PH) = 180$ Hz für die PH_2 -Gruppe und ein Dublett bei $\tau_H = 8,9$ ppm mit $J(\underline{P}As\overline{C}H) = 6,0$ Hz für den $(CH_3)_2As$ -Rest. Die Daten für die PH_2 -Gruppe sind relativ ungenau, da einer der Dublettpeaks durch das $(CH_3)_3SiJ$ -Signal überdeckt wird. Es gelang bisher nicht, die Verbindung aus dem Gemisch abzutrennen und eindeutig nachzuweisen. Zur Sicherung ihrer Identität ist die Darstellung auf einem anderen Wege vorgesehen, und zwar durch Umsetzung von $(CF_3)_2PPH_2$ mit $As_2(CH_3)_4$.

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ mit F_2PX ($X = \text{Br}, \text{J}$)

Da die M-P-Bindungsspaltung sich als günstiger Weg zur Darstellung PH_2 -haltiger Diphosphine erwiesen hatte, lag es nahe, diese Methode auch auf ein schon bekanntes System anzuwenden. Läßt man PF_2J bzw. PF_2Br bei Temperaturen von -78° auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ einwirken, so erfolgt eine heftige Reaktion, die zur Ausscheidung eines orangeroten, Jod und Phosphor enthaltenden Feststoffes führt. Die Untersuchung der flüchtigen Anteile bestätigt eine Spaltung nach (7)



Die verhältnismäßig geringe Ausbeute von 40% ist auf die Heftigkeit der Umsetzung und die dadurch bedingten Zersetzungsreaktionen zurückzuführen. Durch Verwendung eines geeigneten inerten Lösungsmittels sollte eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeute möglich sein.

UMSETZUNG VON $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ MIT $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$

$\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ hat sich seit seiner Darstellung durch Finholt *et al.*¹³ zu einer präparativ sehr wertvollen Ausgangssubstanz für die Synthese PH_2 -substituierter Organoelementverbindungen der 4. Hauptgruppe entwickelt^{11,14}. Die Umsetzung von $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ mit Organoelement-Derivaten der 5. Hauptgruppe ($\text{R}'_2\text{EX}$) wurde bisher noch nicht untersucht. Sie würde, falls erfolgreich, einen günstigeren Weg zu den beschriebenen Verbindungen darstellen als die Spaltung der M-P-Bindung.

Diese Methode wurde bisher mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ getestet. In beiden Fällen kommt es mit $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ in Triglyme/Dimethyläther schon bei Temperaturen nahe -100° beim Schmelzen des Gemisches zu einer heftigen Reaktion, die neben den Hauptzersetzungsprodukten $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ die gewünschten Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$ in 30–40% Ausbeute liefert. Damit ist die Anwendbarkeit dieses Syntheseweges prinzipiell nachgewiesen. Er wird unter Erweiterung auf das analoge $\text{LiAl}(\text{AsH}_2)_4$ ¹³ in seiner Anwendung auf weitere $\text{R}'_2\text{EX}$ -Verbindungen und im Hinblick auf eine Optimierung der Umsetzungsbedingungen zur Zeit näher untersucht.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die neu dargestellten Verbindungen wurden im wesentlichen durch spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Die Ergebnisse seien an dieser Stelle zusammengefaßt.

Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden bisher nur grob vermessen; eine detaillierte Untersuchung zur Klärung der Bindungsfragen ist in Vorbereitung. Lage, Intensität und

versuchsweise Zuordnung der Absorptionsbanden der Verbindungen: (CF₃)₂PPH₂ (g): 2320 (s) (ν PH₂); 1190 (vs), 1160 (vs), 1124 (vs) (ν CF₃); 1075 (ms) (δ PH₂); 745 (m), 725 (m) (δ_s CF₃), 550 (m) (δ_{as} CF₃); 470 (m) (ν PC). (CF₃)₂AsPH₂ (g): 2320 (s) (ν PH₂); 1175 (vs), 1160 (vs), 1112 (vs) (ν CF₃); 1060 (ms) (δ PH₂); 730 (m) (δ_s CF₃); 440 (mw) (ν AsC).

KMR-Spektren

Die durch KMR-Untersuchung (¹H, ¹⁹F, ³¹P) der neuen Verbindungen gewonnenen Daten sind in Tabelle 1 zusammen mit entsprechenden Werten ähnlicher Verbindungen wiedergegeben. Die ³¹P-KMR-Spektren von (CF₃)₂PPH₂ und (CF₃)₂AsPH₂ sind in den Abb. 1–3 dargestellt.

TABELLE 1

KMR-DATEN^a FÜR (CF₃)₂PPH₂ UND (CF₃)₂AsPH₂ (IM VERGLEICH MIT F₂PPH₂⁶ UND (CF₃)₂PPF₂⁶)

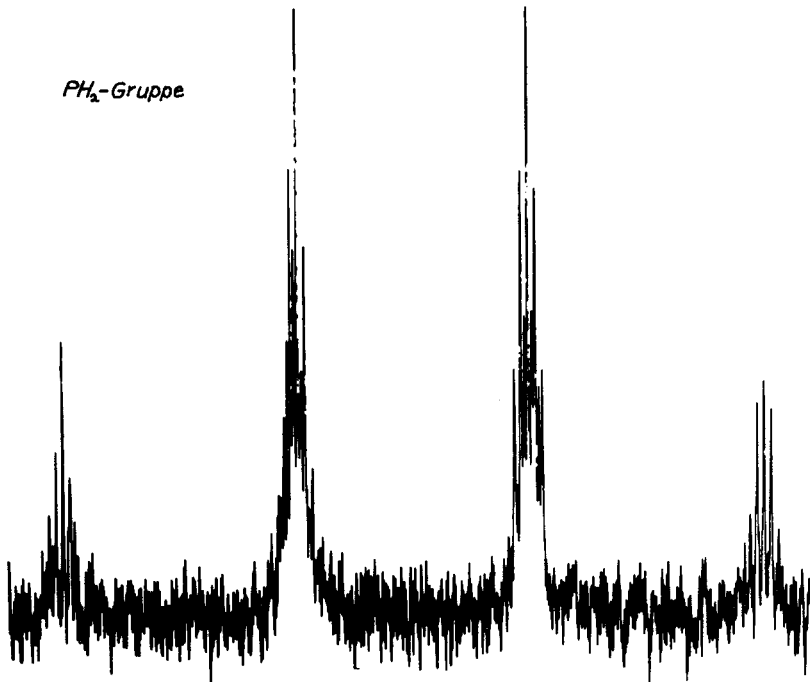
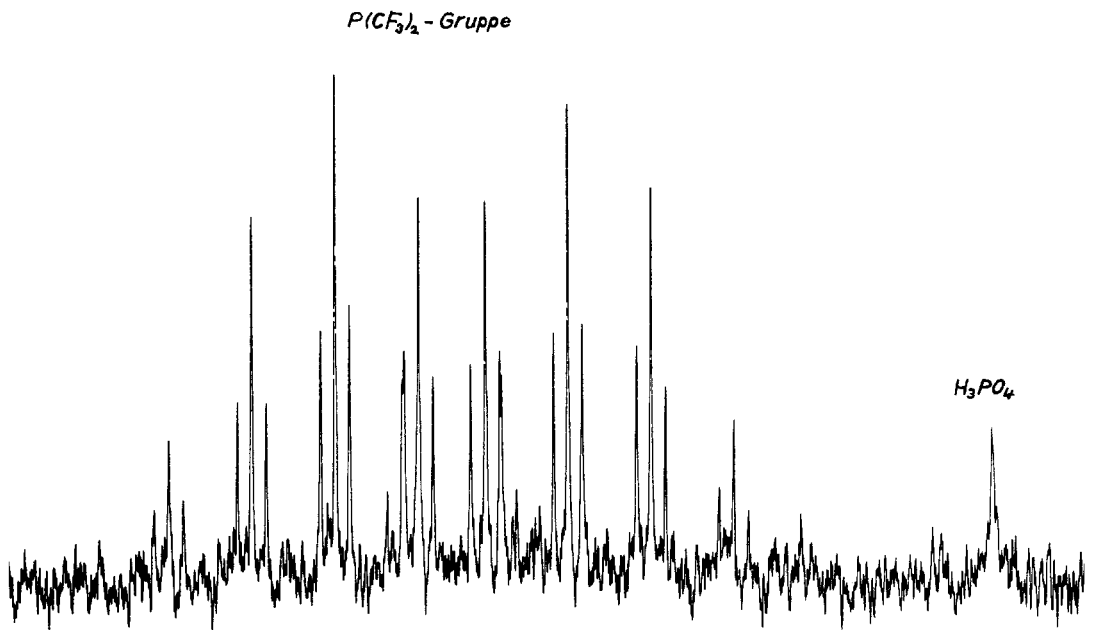
	(CF ₃) ₂ P ^{II} PiH ₂			(CF ₃) ₂ AsPH ₂			F ₂ PPH ₂		(CF ₃) ₂ PPF ₂	
	¹ H	¹⁹ F	³¹ P	¹ H	¹⁹ F	³¹ P	¹ H	³¹ P	¹⁹ F	³¹ P
<i>J</i> (PH)	202,0	—	198,0	186,0	—	184,0	189	190	—	—
<i>J</i> (PPH)	12,3	—	12,0	—	—	—	17	17	—	—
<i>J</i> (FCEPH)	0,35	0,35	—	0,45	0,46	—	—	—	—	—
<i>J</i> (FCP)	—	70,0	70,0	—	—	—	—	—	60	63,3
<i>J</i> (FCEP)	—	5,5	5,8	—	5,25	5,3	—	—	14	13,7
<i>J</i> (PP)	—	—	195	—	—	—	—	207	—	234
τ _H	6,97 ppm			7,21 ppm						
φ _F	52,2 ppm			47,7 ppm						
δ	199 ppm (δ _I); 12,5 ppm (δ _{II})			204 ppm						

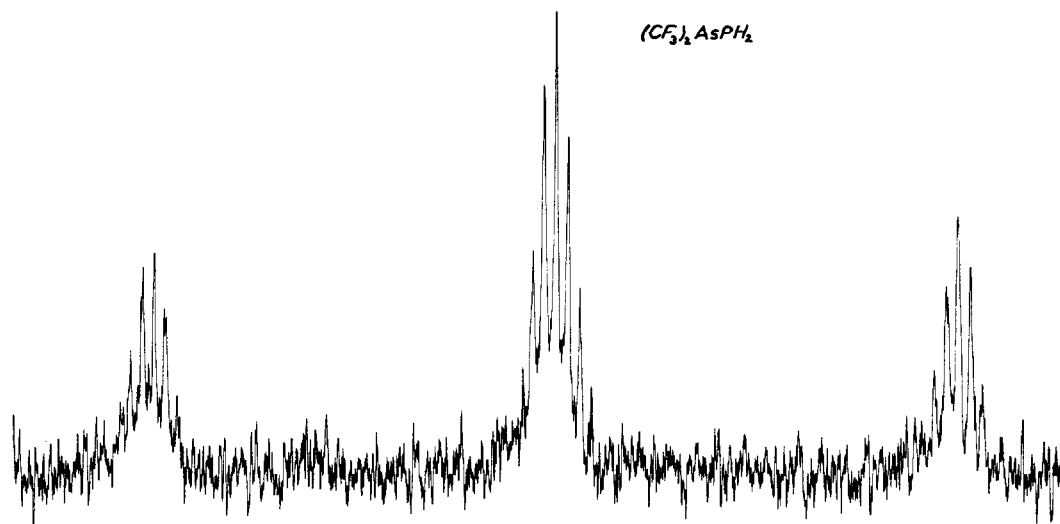
^a Kopplungskonstanten sind aufgeführt in [Hz]. Die chemischen Verschiebungen τ_H und φ_F sind auf TMS bzw. CCl₃F, die δ-Werte im ³¹P-Spektrum auf 85 % H₃PO₄ (in allen Fällen äußerer Standard) bezogen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangskomponenten und der Reaktionsprodukte wurden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumapparatur durchgeführt. Die IR-Spektren der neuen Verbindungen wurden mit dem Modell 337 der Firma Perkin–Elmer, die ¹H-KMR-Spektren mit einem Varian A56/60-Spektrometer, die ¹⁹F-Spektren mit einem Varian-KMR-Spektrometer T60 und die ³¹P-Spektren mit Hilfe eines Spektrometers Modell HFX 90 der Firma Bruker Physik registriert.

Abb. 1. ³¹P-KMR-Spektrum von (CF₃)₂PPH₂: PH₂-Gruppe.Abb. 2. ³¹P-KMR-Spektrum von (CF₃)₂PPH₂: P(CF₃)₂-Gruppe.

Abb. 3. ^{31}P -KMR-Spektrum von $(CF_3)_2AsPH_2$.*Darstellung der Ausgangsverbindungen*

Die Darstellung der H_2P -Derivate der Elemente der 4. Hauptgruppe, R_3MPH_2 ($M = Si, Ge, Sn$), erfolgte nach der Methode von Norman^{11,14} durch Umsetzung von $LiAl(PH_2)_4$ mit R_3MX . $LiAl(PH_2)_4$ wurde nach einer von Ansari¹⁵ vorgeschlagenen Variante synthetisiert. Die $(CF_3)_2EX$ -Verbindungen ($E = P, As$)^{16,17}, $(CH_3)_2AsJ$ ¹⁸, $(CH_3)_2PCI$ ¹⁹ und F_2PX ²⁰ wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren gewonnen.

Darstellung von $(CF_3)_2EPH_2$ ($E = P, As$) *$(CF_3)_2PPH_2$*

10 mMol $(C_2H_5)_3SiPH_2$ und 7 mMol $(CF_3)_2PJ$ wurden durch Kühlen auf -196° in ein sorgfältig ausgeheiztes und evakuiertes Reaktionsgefäß mit mehreren Zerschlagventilen einkondensiert. Das Gefäß wurde nach erneutem Evakuieren durch Abschmelzen verschlossen, die Reaktionsmischung innerhalb von 5 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln auf -25° erwärmt und anschließend 2 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch war dann farblos oder leicht gelb gefärbt, wenn in geringem Umfang schon eine Zersetzung des Diphosphins eingetreten war. Nach Einfrieren der Reaktionsprodukte mit flüssigem Stickstoff wurde das Gefäß mit einem Allglas-Fraktioniersystem verschmolzen, da Schliffett den Zerfall des Produktes katalysiert. Nach Öffnen eines Zerschlagventils wurden die flüchtigen Produkte in das Fraktioniersystem kondensiert und durch fraktionierte Kondensation (Kühlfallen bei $-22, -95, -130$ und -196°) getrennt. In der auf -22° gekühlten Falle wurden das überschüssige $(C_2H_5)_3SiPH_2$ und geringe Mengen $(C_2H_5)_3SiJ$ zurückgehalten, in den Fallen bei -130° bzw. bei -196°

waren Spuren $(CF_3)_2PH$ bzw. PH_3 nachzuweisen. Die -95° -Fraktion enthielt 6,9 mMol [$\hat{=}$ 99% bezogen auf $(CF_3)_2PJ$] reines $(CF_3)_2PPH_2$. Die Identifizierung erfolgte durch IR- und KMR-Spektren; die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Methode von Dumas lieferte $MG = 201,5$ (ber. 202). Die Aufnahme der Dampfdruckkurve wurde durch die langsame Zersetzung der Substanz erschwert und entsprechend ungenau. Die Messung lieferte als extrapolierten Siedepunkt den Wert $75^\circ/760$ Torr.

Zur Überprüfung der Zerfallsgeschwindigkeit von $(CF_3)_2PPH_2$ wurde eine reine Probe in einem abgeschmolzenen KMR-Rohr 1 Tag bei 0° aufbewahrt. Danach hatten sich an den Wänden orangefarbene Feststoffe niedergeschlagen, und die KMR-Untersuchung ergab einen ca. 4%-igen Zerfall unter Bildung von $(CF_3)_2PH$. Demgegenüber konnte bei einer Probe $(CF_3)_2PPH_2$, gelöst in der zwanzigfachen Menge Tetramethylsilan, nach eintägigem Erhitzen auf 100° nur eine Zersetzung $< 1\%$ nachgewiesen werden.

$(CF_3)_2AsPH_2$

10 mMol $(C_2H_5)_3SiPH_2$ wurden bei -30° 2 Tage mit 6,5 mMol $(CF_3)_2AsJ$ umgesetzt. Bei der Fraktionierung wurde $(CF_3)_2AsPH_2$ (6,4 mMol $\hat{=}$ 98%) in der auf -78° gekühlten Falle zurückgehalten. Die Dampfdichtebestimmung ergab das Molekulargewicht $MG = 245,6$ (ber. 245,9). Zur Identifizierung dienten außerdem IR- und KMR-Spektren.

Darstellung von $(CH_3)_2EPH_2$ ($E = P, As$)

Ein Überschuß von $(CH_3)_3SiPH_2$ wurde 24 Stunden in der obenbeschriebenen Weise mit $(CH_3)_2PCl$ bzw. $(CH_3)_2AsJ$ bei -22° umgesetzt. Die Fraktionierung ergab im Fall der Phosphorverbindung die Produkte $(CH_3)_2PH$, $(CH_3)_3SiCl$, überschüssiges $(CH_3)_3SiPH_2$ und PH_3 . Um die Zwischenstufe $(CH_3)_2PPH_2$ wenigstens spektroskopisch zu erfassen, wurden Trimethylsilylphosphin und Dimethylchlorphosphin mit Toluol als Lösungsmittel in ein KMR-Rohr eingeschmolzen. Die Reaktion wurde durch eine 1H -Tiefstemperaturmessung zwischen -40° und 0° verfolgt. Auch hierbei konnte das gesuchte Diphosphin in keiner Phase der Umsetzung eindeutig nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung mit $(CH_3)_2AsJ$ wurden neben geringen Mengen PH_3 und der überschüssigen Ausgangsverbindung $(CH_3)_3SiPH_2$ die Produkte $(CH_3)_3SiJ$ und $(CH_3)_2AsPH_2$ erhalten. Die Isolierung des Arsinophosphins aus dem Reaktionsgemisch gelang bisher nicht.

Darstellung von F_2PPH_2

2,5 mMol $(CH_3)_3SiPH_2$ und 1,5 mMol F_2PJ wurden bei -196° in ein Reaktionsgefäß eingeschmolzen und die Mischung langsam auf -78° erwärmt. Im Verlauf von 5 Stunden wurde die Temperatur dann von -78° auf -40° gesteigert. Die Abtrennung der flüchtigen Anteile erfolgte durch fraktionierte Kon-

densation im Vakuum [Bäder bei -45 , -78 , -126 , -196°]. Bei -45° wird $(CH_3)_3SiJ$, bei -78° $(CH_3)_3SiPH_2$ und bei -196° werden PF_3 , PF_2H und PH_3 zurückgehalten. Die auf -126° gekühlte Falle enthielt etwa 0,6 mMol ($\hat{=}$ 40%) F_2PPH_2 , das noch mit geringen Mengen F_2PJ verunreinigt war. Die Verbindung wurde durch KMR-Messungen charakterisiert. Die Umsetzung von $(CH_3)_3SiPH_2$ mit F_2PBr verläuft analog.

Umsetzung von $LiAl(PH_2)_4$ mit $(CF_3)_2EJ$ ($E = P, As$)

Eine Lösung von $LiAl(PH_2)_4$ (2,5 mMol) in Triglyme wurde mit trockenem Dimethyläther auf das Dreifache verdünnt und $(CF_3)_2EJ$ (4 mMol) [$E = P$ bzw. As] einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig erwärmt. Beim Aufschmelzen bei *ca.* -100° trat sofort eine stürmische Reaktion ein, die von lebhafter Gasentwicklung und rascher Abscheidung orangeroter Festkörper begleitet war. Die Mischung wurde 10 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt und dann einer Fraktionierung unterworfen. Neben nicht umgesetztem $(CF_3)_2EJ$ wurden in etwa gleichen Mengen $(CF_3)_2EH$ und $(CF_3)_2EPH_2$ (je 30–40%) nachgewiesen.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz [Universität (T.H.) Karlsruhe] danken wir für die Möglichkeit der Benutzung der Kernresonanzgeräte, Herrn Domnick für die Aufnahme der Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 A. B. BURG UND W. MAHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 6161.
- 2 A. B. BURG UND K. K. JOSHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 353.
- 3 A. B. BURG UND L. R. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 1834.
- 4 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1406.
- 5 R. W. RUDOLPH UND H. W. SCHILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3581.
- 6 R. W. RUDOLPH UND H. W. SCHILLER, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 2500.
- 7 J. GROBE, *Z. Naturforsch.*, **23b** (1968) 1609.
- 8 S. ANSARI, J. GROBE UND P. SCHMID, *J. Fluorine Chem.*, **2** (1972/73) 281.
- 9 R. DEMUTH, J. GROBE UND L. STEINER, *Z. Naturforsch.*, **26b** (1971) 731.
- 10 P. SCHMID, *Zulassungsarbeit*, Univ. Karlsruhe, 1969.
- 11 A. D. NORMAN, *J. Organometallic Chem.*, **28** (1971) 81.
- 12 J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience, New York, Vol. 1, 1964, p. 215 ff.
- 13 A. E. FINHOLT *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 504.
- 14 A. D. NORMAN, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 870.
- 15 S. ANSARI, *Diplomarbeit*, Univ. Karlsruhe, 1970.
- 16 F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1565.
- 17 H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE UND E. G. WALASCHEWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1552.
- 18 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **326** (1964) 280.
- 19 A. B. BURG UND P. J. SLOTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1107.
- 20 R. W. RUDOLPH, J. G. MORSE UND R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1464.