

Preliminary communication

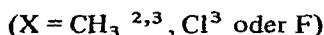
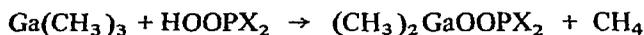
Über Dimethylgalliumdifluorophosphat

B. SCHAIBLE★ und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Stuttgart (Deutschland)

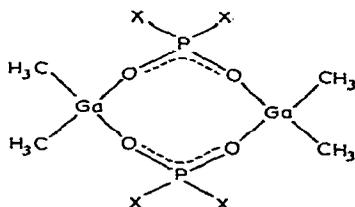
(Eingegangen den 21. Dezember 1971)

In Äther gelöstes Galliumtrimethyl reagiert mit Difluorphosphorsäure (ebenfalls mit Äther verdünnt) bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 glatt nach der allgemeinen Gleichung:



Nach beendeter Gasentwicklung lässt man auf Raumtemperatur anwärmen, entfernt das Lösungsmittel und eventuell unumgesetzte Reaktanden im Vakuum und kann das entstandene Dimethylgalliumdifluorophosphat (I) bei etwa 40° und 5 mm destillieren. Die Ausbeute und Qualität von I ist von der Reinheit der eingesetzten Difluorphosphorsäure sehr stark abhängig, daher wurde die Säure zunächst sorgfältig gereinigt⁴. I stellt eine farblose, viskose Flüssigkeit von stechendem Geruch dar. Die Verbindung ist hydrolyse- und sauerstoffempfindlich, sie löst sich in inerten organischen Lösungsmitteln. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol weisen die Molekel als zweifach assoziiert aus. Die Analysenwerte der Substanz sind zufriedenstellend.

Die Daten der Kernresonanzspektren lassen beim Vergleich mit den Werten der Difluorphosphorsäure⁵ und der Dimethyl- und Dichlorohomologen^{1,3} erkennen, dass auch hier die phosphorhaltige Gruppierung (O_2PF_2) Brückenfunktionen ausübt:



X = F (I)

X = Cl (II)

X = CH₃ (III)

★Teil der Dissertation¹.

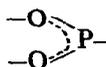
In Tab. 1 sind die NMR-Daten von I und die bislang ebenfalls unbekanntenen Werte der entsprechenden Verbindungen II und III zusammengefasst. Als Lösungsmittel dienten CCl_4 oder C_6H_6 .

TABELLE 1

NMR-DATEN (δ in ppm)

	I	II	III	Standard (ext.)
^{31}P	+26.9 $J(\text{PF}_2)$ 960 Hz	-1.7	-44.8 $J(\text{PCH})$ 14.3 Hz	H_3PO_4
^{19}F	+6.06 $J(\text{FP})$ 965 Hz	-	-	CF_3COOH
$^1\text{H}(\text{P})$	-	-	-1.40 $J(\text{HCP})$ 14.5 Hz	TMS
$^1\text{H}(\text{Ga})$	+0.4	+0.02	+0.43	TMS

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR und Raman) untermauern die angeführte Achtringstruktur. Die Zuordnung wird durch Vergleich mit den Spektren polymerer Tris(difluorophosphate) von Elementen der III. Hauptgruppe⁶ und von Alkalidifluorophosphaten⁷ wesentlich erleichtert. Die charakteristischen PO_2 -Valenzschwingungen des Rings, welche Aufschluss über die Ringsymmetrie geben können, lassen in den Spektren kein Alternativverhalten erkennen. Dieselbe Beobachtung kann auch in den Spektren von flüssigem II oder geschmolzenem III gemacht werden. (s. dazu Lit. 3). Bei Verbindungen des Typs III (mit Al, Ga und In^1), bei denen auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften sowohl die Spektren der Festkörper wie auch die der Schmelzen und Lösungen registriert werden konnten, sind markante Unterschiede zwischen den Festkörper- und Lösungsspektren zu finden. Man beobachtet für die charakteristischen Ringvalenzen deutliche Frequenzverschiebungen beim Übergang vom festen zum gelösten Dimethylphosphinat. Weiterhin ist in den Spektren beider Formen für diese PO_2 -Schwingungen Alternativverhalten festzustellen, was nur bei Vorliegen hochsymmetrischer Achtringgerüste (Punktgruppe D_{2h} oder C_{2h}) erklärt werden kann^{1,3}. Die Frequenzunterschiede (fest-gelöst) können durch Veränderungen der

 Bindungswinkel und P-O-Bindungsstärke gedeutet werden. Im Schwingungs-

spektrum der Schmelze treten z.T. die Linien beider "Strukturformen" auf, sodass scheinbar kein Alternativverhalten auftritt.

I und II sind bei Raumtemperatur flüssig, sie erstarren nur glasig (unter -40°), so dass keine Festkörperspektren registriert werden konnten. Die Spektren der viskosen Flüssigkeiten zeigen kein Alternativverhalten (man beobachtet also im IR wie auch im Raman zwei asymmetrische und zwei symmetrische PO_2 -Valenzschwingungen), was zunächst auf einen Ring niedriger Symmetrie schließen lässt. Wie das Beispiel der Verbindungen des Typs III aber zeigt, ist das Vorliegen zweier Ringanordnungen hoher Symmetrie nicht ausgeschlossen. Die IR-Spektren verdünnter Lösungen in CCl_4 deuten dies auch an, man findet hier beispielsweise nur die frequenzhohe Absorption der $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ (1290 für I und 1270 für II).

TABELLE 2
WICHTIGE IR- UND RAMAN-DATEN

Zuordnung	I		II		III	
	IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)
$\nu_{As}(PO_2)$	1292 sst	1264 ss	1270 sst	1262 ss	1169 st	1171 sss
	1262 sst	1232 s (Sch)	1232 sst	1228 (Sch)	1123 st	1125 s
$\nu_S(PO_2)$		1187 m		1124 m		1090 m
	1171 sst	1173 (Sch)	1110 sst	1112 (Sch)	1070 sst	1076 (Sch)
$\nu_{As}(PX_2)$	949 sst	952 ss	593 sst (br)	600 ss	750 st	753 s-m
$\nu_S(PX_2)$	899 st	904 st		585 st (br)	716 (Sch)	717 st
$\nu_{As}(GaC_2)$	592 st	593 m	617 st-m	616 s-m	615 st-m	614 m
$\nu_S(GaC_2)$	543 st-m	546 sst	551 m	553 sst	551 m	553 sst

In Tab. 2 sind die wichtigsten IR- und Ramandaten von I, II (reine Flüssigkeiten) und III (Schmelze) enthalten.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danken wir vielmals für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Unser Dank gilt ebenso Herrn Dr. R. Reinmann von der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhausen, für die erneute Überlassung von elementarem Gallium, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Sachbeihilfe.

LITERATUR

- 1 B. Schaible, *Dissertation, Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
- 2 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 3 J. Weidlein und B. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4 P.A. Bernstein, F.A. Hohorst, M. Eisenberg und D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, 7 (1971) 1549.
- 5 H.S. Gutowsky und D.W. McCall, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 162 und H.S. Gutowsky und C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 279.
- 6 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 13; I. Pebler und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 747.
- 7 R.C. Thompson und W. Reed, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 581.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)