



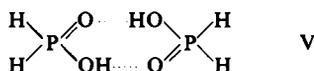
tung führte ARBUSOW und Mitarbb. zur Annahme einer doppelten P—H···O=P-Brückenbindung gemäß IV.

Tab. 1. Raman-Frequenzen der PH-Valenzschwingung verschiedener Phosphorverbindungen

Substanz	Struktur	Weillenzahl
Phosphin	$\begin{array}{c} \text{H}-\bar{\text{P}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	2306 cm <sup>-1</sup> 1) *) 2600 cm <sup>-1</sup> 4)
Unterphosphorige Säure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	*) 2400 cm <sup>-1</sup> 4)
Phosphorige Säure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	2485 cm <sup>-1</sup> 1)
Dialkylphosphit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\   \\ \text{H} \end{array}$	2435 cm <sup>-1</sup> 1)

\*) Näherungswerte, welche einem Raman-Spektrogramm von A. SIMON entnommen wurden.

Es ergibt sich jedoch kein zwingender Grund zu dieser Auffassung, da auch die P—H-Bindung der Unterphosphorigen Säure eine höhere Wellenzahl als Phosphin hat und für diese erwiesenermaßen nach V



dimerisierte Verbindung<sup>4,5)</sup> die Beteiligung einer P—H-Bindung an der Ausbildung der H-Brücke gar nicht anzunehmen ist. Offenbar kann also die Wellenzahl der P—H-Bindung auch durch die Art der Substituenten am Phosphor beeinflusst werden.

Gegen die Auffassung von ARBUSOW spricht auch, daß die Tendenz zur H-Brückenbildung in der Reihe



stark zum SH hin abnimmt, wobei PH etwa mit SH gleichzusetzen ist.

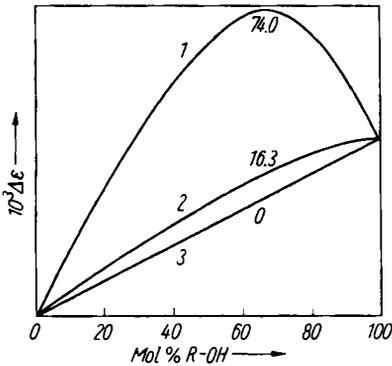
Zur Überprüfung dieser Auffassung griffen wir auf DK-Messungen zurück. In früheren Arbeiten konnte einer von uns (F. O.) zeigen, daß mit einer modifizierten Arbeitstechnik von GILES und Mitarbb.<sup>6)</sup> aus Abweichungen von der Mischungsgeraden eines DK-Molprozent-Diagramms Rückschlüsse auf die Ausbildung von H-Brücken

4) A. SIMON, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 424 [1943].

5) R. F. WEINLAND und W. HIEBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 731 [1919].

6) C. H. GILES, T. J. ROSE und D. G. M. VALLANCE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3799.

gezogen werden können<sup>7)</sup>. Diese Arbeiten wurden zunächst am System Phenol-Diäthyläther zum Nachweis des Lösungsmiteleinflusses durchgeführt. In der Zwischenzeit wurden die Untersuchungen an homologen Phenolen und aliphatischen Alkoholen als Elektronenacceptoren und verschiedenen Verbindungen mit Äthersauerstoff (homologe aliphatische Äther, Dioxan, Paraldehyd) auf Seite der Elektronendonatoren fortgesetzt. Diese Meßtechnik wurde von uns zum Nachweis einer eventuellen H-Brückenaktivität einer P-H-Bindung im DBP herangezogen. Hierzu wurden von den beiden Komponenten 0.5 molare Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff angesetzt und in Verhältnissen gemischt, welche unter Bezug auf die gelösten Komponenten einer Reihe von 0–100 Molprozent entsprechen.



Abbild. 1. Mischungsdiagramm für Diäthyläther mit Phenol (1), Äthanol (2) und DBP (3) in 0.5 m Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Mol%-Angabe auf gelöste Komponenten bezogen)

Phenol-Diäthyläther nach Maßgabe der Ausbildung von Mischassoziaten mehr oder minder ausgeprägte Abweichungen von der Mischungsgeraden zeigen.

Auf Grund dieser Befunde ist dem DBP die Fähigkeit zur Ausbildung von H-Brücken mit Äthersauerstoff abzusprechen. Struktur I wird damit sehr unwahrscheinlich, da das Proton einer OH-Gruppe hier ausgeprägte Neigung zum Eingehen einer solchen Bindung zeigen sollte. Gleichzeitig kann aber auch der P-H-Bindung keine merkbare H-Brückenaktivität zuerkannt werden<sup>8)</sup>.

Die von ARBUSOW angenommene Dimerisation des DBP findet ein gewisses Analogon im Verhalten der niederen Fettsäuren. Auch hier können DK-Messungen zur Klärung struktureller Fragen herangezogen werden, indem für dimere Strukturen nach IV der Temperaturkoeffizient  $d\epsilon/dt$  der DK positiv sein sollte<sup>8)</sup>.

Die für DBP gefundene hohe DK von  $\epsilon = 12.9$  spricht an sich schon gegen eine Teilkompensation elektrischer Momente, welche mit einer Verringerung der Polarität des Moleküls bzw. einer DK-Erniedrigung einhergehen sollte. Entsprechend ergab eine Bestimmung von  $d\epsilon/dt$  durchweg negative Werte, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der DK von DBP (Meßfrequenz 6.5 MHz)

$t$ °C	20	36.2	50.3	64.8
DK ( $\epsilon$ )	12.6	12.0	11.4	10.9

Daraus berechnet sich  $d\epsilon/dt$  zu  $-3.8 \cdot 10^{-2}$ .

Demzufolge kann DBP nicht im Sinne von Struktur IV dimerisiert sein.

<sup>\*)</sup> Es erscheint wünschenswert, unsere Ergebnisse durch Messung der IR-Absorption bei verschiedenen Konzentrationen zu ergänzen.

<sup>7)</sup> F. OEHME, Chem. Techn. 7, 525 [1955].

<sup>8)</sup> R. S. PHADKE, J. Indian Inst. Sci. 34, 293 [1952].

hohlen als Elektronenacceptoren und verschiedenen Verbindungen mit Äthersauerstoff (homologe aliphatische Äther, Dioxan, Paraldehyd) auf Seite der Elektronendonatoren fortgesetzt. Diese Meßtechnik wurde von uns zum Nachweis einer eventuellen H-Brückenaktivität einer P-H-Bindung im DBP herangezogen. Hierzu wurden von den beiden Komponenten 0.5 molare Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff angesetzt und in Verhältnissen gemischt, welche unter Bezug auf die gelösten Komponenten einer Reihe von 0–100 Molprozent entsprechen. Aus Abbild. 1 geht hervor, daß die sich ergebende Mischungsfunktion eine Gerade ist, während die H-Brückenaktiven Systeme Äthanol-Diäthyläther bzw.

Neben diesen Messungen an der reinen Flüssigkeit wurde von uns weiter die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation bzw. des Dipolmomentes untersucht. Nach den Arbeiten von K. L. WOLF und seinen Schülern<sup>9)</sup> ist es möglich, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation Rückschlüsse auf vorliegende Assoziationsmechanismen zu ziehen. In Weiterführung dieser Arbeiten bestimmte R. MECKE<sup>10)</sup> die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes und wies auf die Notwendigkeit hin, die Momentbestimmung über größere Konzentrationsbereiche nach der Theorie von L. ONSAGER<sup>11)</sup> vorzunehmen. Abbild. 2 bringt eine Gegenüberstellung der sich ergebenden typischen Funktionen.

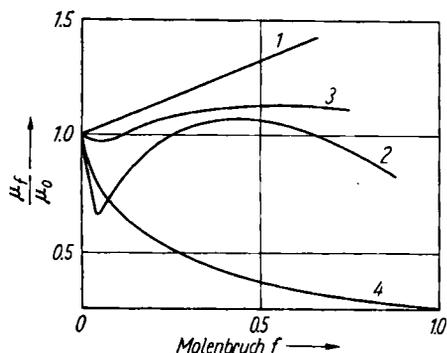


Abbildung 2. Verschiedene Funktionen der Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes (nach R. MECKE); 1. Fettsäuretypus; 2. Alkoholtypus; 3. Phenoltypus; 4. Ketontypus

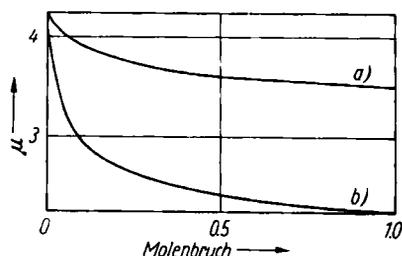


Abbildung 3. Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes von DBP; a) nach ONSAGER, b) nach DEBYE ausgewertet

Ein Vergleich mit Abbild. 3 läßt weiter erkennen, daß auch nach diesen Untersuchungen DBP keine dimere Struktur aufweisen kann, sondern eher eine Assoziation ähnlich derjenigen der Ketone oder auch des Nitrobenzols (Netzflüssigkeit).

Widerlegen diese Untersuchungen auch noch nicht Struktur III, so sprechen sie doch keineswegs für die Auffassung von ARBUSOW. So wurde schließlich zur Entscheidung zwischen II und III die Bestimmung des Parachors ( $P$ ) herangezogen, da hier das Auftreten einer  $P=O$ -Doppelbindung (Struktur III) das Zustandekommen eines beträchtlichen Inkrementes bewirken sollte.

Zur Berechnung von  $P$  wurde auf die Beziehung

$$P = \frac{M}{\rho} \sqrt{\sigma}$$

unter Vernachlässigung der Dichte der Gasphase zurückgegriffen.

Das Molekulargewicht  $M$  beträgt dabei 262,3, die Dichte  $\rho = 1,174 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Oberflächenspannung  $\sigma$  wurde nach der Blasendruckmethode<sup>12)</sup> zu

$$\sigma = 41,5 \pm 1,64 \text{ dyn cm}^{-1}$$

9) K. L. WOLF, Theoret. Chemie, Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1948.

10) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1948].

11) J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

12) A. EUCKEN und R. SUHRMANN, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954.

bestimmt. Unter Zugrundelegung dieser Werte errechnet sich der Parachor zu  $P = 569 \pm 6.6$ . Mit den von SUGDEN angegebenen Werten<sup>13)</sup> für die Atom- bzw. Bindungsanteile des Parachors ergeben sich folgende Verhältnisse:

Tab. 3. Atom- und Bindungsanteile des Parachors für DBP unter Annahme von Struktur II

C <sub>14</sub>	=	14 · 4.8	=	67.2
H <sub>15</sub>	=	15 · 17.1	=	256.5
O <sub>3</sub>	=	3 · 20.0	=	60.0
P	=	37.7	=	37.7
6 (· *)	=	6 · 23.2	=	139.2
2 	=	2 · 6.1	=	12.2
				572.8

\*) d. h. Bezug auf die Kekulé'sche Formel des Benzols.

Die Struktur III würde dagegen ein  $P = 572.8 + 23.2 = 596.0$  fordern. Damit ist zugunsten der Struktur II entschieden und die von ARBUSOW angenommene Struktur III ausgeschlossen. Überdies entspricht die Formulierung II mit koordinativ 4-wertigem Phosphor den Vorstellungen vom Bau der Phosphorsäuren<sup>14)</sup>.

Ramanspektroskopische Messungen von A. SIMON (persönliche Mitteil.) am Diäthylphosphit lassen ebenfalls keine H-Brücken erkennen. Dagegen sprechen diese Messungen für das Vorliegen einer P=O-Doppelbindung (Struktur III). Der dadurch bedingte Widerspruch zu Bestimmungen des Parachors liegt nach A. SIMON auch bei Estern der Schwefeligen Säure in gleicher Art vor.

### Beschreibung der Meßgeräte

Die DK-Messungen zum Nachweis der Wasserstoffbrückenaktivität sowie die Bestimmung des Dipolmomentes wurden mit einem DK-Meter nach OEHME<sup>15)</sup>, Type 600 RL, bei einer Arbeitsfrequenz von 7 MHz mit einer temperierbaren Meßzelle CD VII von 18.42 pF Leerkapazität durchgeführt. Die Aufnahme des Temperaturkoeffizienten der DK kann mit diesem Gerät nicht erfolgen, da die mit der Temperatur zunehmende Eigenleitfähigkeit des DBP eine Phasenschiebung im Rückkopplungsweig des DK-Meters und damit eine Meßwertverfälschung bewirkt. Die Untersuchungen wurden statt dessen mit einem neuen „Grid-dip-DK-Meter“ (OEHME) vorgenommen.

Dibenzylphosphit wurde nach F. R. ATHERTON und Mitarbb.<sup>2)</sup> hergestellt und durch Molekulardestillation in einer von uns entwickelten Apparatur<sup>16)</sup> bei etwa 110–120°/10<sup>-3</sup> Torr gereinigt. Die Substanz war ein farbloses Öl von  $n_D^{18}$  1.5539 gegenüber  $n_D^{18}$  1.5521, angegeben von ATHERTON.

<sup>13)</sup> S. SUGDEN, J. chem. Soc. [London] 1924, 1178.

<sup>14)</sup> H. REMY, Bd. 1, 5. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1950.

<sup>15)</sup> DK in Labor und Betrieb, Schriftenreihe der Fa. F. KÜSTNER, Nachf., Dresden A 21.

<sup>16)</sup> DWP – DDR, Nr. 12541.