

KURT ISSLEIB und HANS-OTTO FRÖHLICH¹⁾

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XIII²⁾

Darstellung und Eigenschaften von Zink- und Kupfer(I)-diphenylphosphid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle

(Eingegangen am 24. Juli 1961)

Aus $Zn(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2PH$ bzw. $ZnCl_2$ und $KP(C_6H_5)_2$ bildet sich Zink-bis-diphenylphosphid, das in seinem chemischen Verhalten den Alkaliphosphiden $MePR_2$ gleicht. Bei Verwendung von $LiP(C_6H_5)_2$ wird mit $ZnCl_2$ nur eine Teilstitution des Chlors unter Bildung von $LiZn_2\{P(C_6H_5)_2\}_3Cl_2 \cdot 3THF$ erzielt. Während sich Lithium- bzw. Kaliumdiphenylphosphid mit Kupfer(I)-halogeniden zu Kupfer(I)-diphenylphosphid umsetzen, erfolgt bei analoger Reaktion mit Kupfer(II)-halogeniden eine Reduktion zu Kupfer(I) bei gleichzeitiger Oxydation des Diphenylphosphidrestes zu Tetraphenyldiphosphin. Durch Umsetzung von $KP(C_6H_5)_2$ mit $CuBr$ im Mol.-Verh. von 2:1 entsteht $KCu\{P(C_6H_5)_2\}_2$, aus dem mit Äthanol der entsprechende Phosphidphosphinkomplex $[CuP(C_6H_5)_2 \cdot HP(C_6H_5)_2]$ zugänglich ist. Der gleiche Komplex kann auch aus $CuP(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2PH$ dargestellt werden.

Einfache und komplexe Schwermetallphosphide³⁾, die durch Umsetzung von KPH_2 mit Metallsalzen in flüssigem Ammoniak erhalten wurden, sind relativ instabil, da sie sich leicht unter Abspalten von Wasserstoff und PH_3 zersetzen. Dieses Verhalten läßt sich durch Substitution des Wasserstoffs mittels organischer Reste weitgehendst ausschließen.

Nachdem Alkaliphosphide des Typs $MePR_2$ und $MePHR$ relativ leicht dargestellt werden können, interessierte nun im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungsklasse auch das Verhalten gegenüber Schwermetallsalzen.

Im folgenden soll zunächst über die Wechselwirkung von Lithium- bzw. Kaliumdiphenylphosphid⁴⁾ mit Zink- und Kupfersalzen berichtet werden. Weitere Reaktionen dieser Art mit wasserfreien Metallsalzen der Übergangselemente sowie unter Verwendung anderer Alkaliphosphide $MePR_2$ bzw. $MePHR$ ($R = \text{Aryl, Cycloalkyl und Alkyl}$) sind z. Z. im Gange, ihre Ergebnisse werden später publiziert.

ZINK-BIS-DIPHENYLPHOSPHID (I)

Aus einer Lösung von $ZnCl_2$ in Tetrahydrofuran wird nach Zusatz von Kaliumdiphenylphosphid ein schwerlösliches, hellgelbes Gemisch von Kaliumchlorid und I

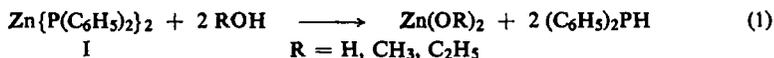
¹⁾ Teil der Dissertat. H.-O. FRÖHLICH, Univ. Jena 1961.

²⁾ XII. Mitteil.: K. ISSLEIB und G. HARZFELD, Chem. Ber. **95**, 268 [1962].

³⁾ O. SCHMITZ-DU MONT, F. NAGEL und W. SCHAAL, Angew. Chem. **70**, 105 [1958].

⁴⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959]; K. ISSLEIB und H.-O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **14 b**, 349 [1959].

ausgefällt. Eine Trennung war auf Grund der Löslichkeitseigenschaften nicht möglich. Versuche, Kaliumchlorid mit Wasser zu extrahieren, scheiterten, da I im Sinne



sofort der Solvolyse unterliegt. Um I frei von Kaliumchlorid zu erhalten, wurde die Umsetzung mit LiP(C₆H₅)₂ · 1 Dioxan vorgenommen. Es entstand ebenfalls ein hellgelbes Reaktionsprodukt, das aber trotz sorgfältigen Waschens mit THF außer Zink und Phosphor noch Lithium und Chlor enthält. Das Atomverhältnis Li:Zn:P:Cl = 1:2.01:3.03:1.99 läßt auf eine Verbindung der Zusammensetzung LiZn₂{P(C₆H₅)₂}₃Cl₂ · 3THF schließen, deren Entstehen nur auf eine Teilsubstitution des Chlors im ZnCl₂ oder auf eine Reaktion von I mit ZnCl₂ und LiP(C₆H₅)₂ zurückzuführen ist. Auch bei Variation der Ausgangskomponenten bildete sich das gleiche Doppel- bzw. Komplexsalz. Analoge Verhältnisse resultierten aus LiP(C₆H₁₁)₂ und ZnBr₂, indem u. a. LiZn₃{P(C₆H₁₁)₂}₅Br₂ · 2THF⁵⁾ entstand.

Die Reindarstellung von I gelang durch Kochen von Diäthylzink mit Diphenylphosphin unter Rückfluß⁶⁾. Das gemäß (2)



gebildete Äthan ließ sich qualitativ nachweisen.

I gleicht in seinen Reaktionen und in den Solvolyseigenschaften den Alkaliphosphiden MePR₂. So liefern beispielsweise KP(C₆H₅)₂ · 2 Dioxan und I mit CoBr₂ das gleiche Kobaltphosphid⁷⁾.

KUPFER(I)-DIPHENYLPHOSPHID (II)

Aus äquimolaren Mengen von wasserfreiem CuBr und KP(C₆H₅)₂ · 2 Dioxan und LiP(C₆H₅)₂ · 1 Dioxan bildet sich neben Kalium- bzw. Lithiumbromid das in THF schwerlösliche, rotviolette Kupfer(I)-diphenylphosphid, Cu^IP(C₆H₅)₂(II). Im Gegensatz zu I ist II luft- und feuchtigkeitsbeständig und somit nach Behandeln mit Wasser oder Äthanol analysenrein erhältlich. Mit einem Überschuß an KP(C₆H₅)₂ · 2 Dioxan entsteht unter gleichen Bedingungen eine intensiv orangefarbene Lösung, aus der nach Abtrennen des Kaliumbromids das Kalium-bis-diphenylphosphido-cuprat(I), (III) isoliert werden kann. III wird durch Wasser und Äthanol zersetzt, wobei sich entsprechend Gl. (3)



ein Kupfer(I)-diphenylphosphid-diphenylphosphin-Komplex (IV) bildet. IV kann auch aus II und (C₆H₅)₂PH dargestellt werden. Diese Umsetzung ist reversibel, denn aus IV erhält man durch Kochen in Äthanol II und (C₆H₅)₂PH zurück, was zugleich auf eine relativ lockere Koordination des Liganden an II schließen läßt. Das auf diese Weise hergestellte II ist auf Grund des feinen Verteilungsgrades hellrot und oxydationsempfindlicher als das zuvor erhaltene kompakte, rotviolette II. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan ergaben in verschiedenen Konzen-

⁵⁾ K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, unveröffentlicht.

⁶⁾ Nach dieser Methode lassen sich auch weitere Metallphosphide gewinnen. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

⁷⁾ Hierüber wird in Kürze berichtet werden.

trationsbereichen sowohl für III als auch für IV etwa den dreifachen Wert der monomeren Verbindungen. Außerdem zeigen die Messungen der magnetischen Suszeptibilität, daß III ($\chi_g = -0.22 \cdot 10^{-6}$ bei 17.5°) und IV ($\chi_g = -0.54 \cdot 10^{-6}$ bei 19.5°) diamagnetisch sind. Diese Befunde zeigen, daß sich II hinsichtlich der Komplexbildungstendenz gegenüber prim., sek. und tert. Phosphinen analog den Kupfer(I)-halogeniden verhält. Inwieweit nun das trimere III bzw. IV mit den tetraedrisch konfigurierten Komplexen des Typs



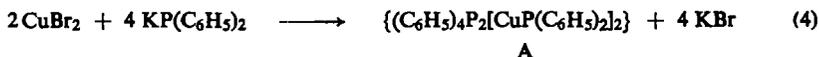
vergleichbar ist, werden spätere Strukturuntersuchungen zeigen.

Orientierende Versuche ließen erkennen, daß II auch aus CuCl darstellbar ist und daß es analog den Kupfer(I)-Salzen mit α,α' -Bipyridyl oder anderen phosphorhaltigen Liganden unter Komplexbildung reagierte.

UMSETZUNG VON KALIUMDIPHENYLPHOSPHID MIT KUPFER(II)-BROMID

Mit dem Ziel, Kupfer(II)-bis-diphenylphosphid herzustellen, wurde CuBr_2 mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan — im gleichen Mol.-Verhältnis eingesetzt — in THF zur Reaktion gebracht¹¹⁾.

Hierbei wurden bei langsamer Umsetzung braunes CuBr_2 und orangerotes $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan farblos, nach weiterer Zugabe von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan entstand ein rotbraunes Reaktionsgemisch. Daraus erhielt man nach Filtrieren die entsprechend der Umsetzung erforderliche Menge Kaliumbromid, während die Lösung nach Einengen eine orangefarbene Substanz lieferte. Wurde diese in Benzol erwärmt, so erfolgte Zersetzung unter Bildung einer roten Verbindung, die auf Grund der Analyseergebnisse verunreinigtes II darstellt. Außerdem konnte in der Benzol/Petroläther-Lösung Tetraphenyldiphosphin vom Schmp. $124-126^\circ$ ¹²⁾ isoliert werden, das zudem noch mittels CH_3J als $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2$ charakterisiert wurde¹³⁾. An Hand dieser Ergebnisse muß im Verlauf der Reaktion nach der Gleichung



zunächst durch $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ eine Reduktion von CuBr_2 zu CuBr bei gleichzeitiger Oxydation zu Tetraphenyldiphosphin stattgefunden haben. CuBr reagierte nun mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan zu II, das aber nicht ausfiel, sondern mit Tetraphenyldiphosphin den löslichen Komplex A bildete. Er ist jedoch wesentlich unbeständiger als IV und zerfällt bei Versuchen, ihn aus Benzol umkristallisieren bzw. rein darstellen zu wollen, in II und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2$. Somit ist erklärlich, daß das aus CuBr_2 gewonnene II noch A enthält, wie es die ermittelten Atomverhältnisse von Cu:P = 1:1.15 bis 1:1.25 veranschaulichen.

⁸⁾ F. G. MANN, D. PURDIE und A. F. WELLS, J. chem. Soc. [London] 1936, 1503.

⁹⁾ K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, Z. anorg. allg. Chem. 305, 15 [1960].

¹⁰⁾ K. ISSLEIB und G. WILDE, Z. anorg. allg. Chem., i. Druck.

¹¹⁾ Das nach anfänglichen Versuchen erhaltene, mit Methanol behandelte und als Kupfer(II)-phosphid irrtümlich angesprochene Reaktionsprodukt (Atomverhältnis Cu:P = 1:2) stellt das $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PHCuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ dar. K. ISSLEIB, Angew. Chem. 72, 171 [1960].

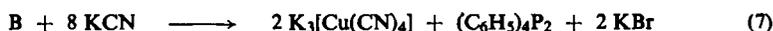
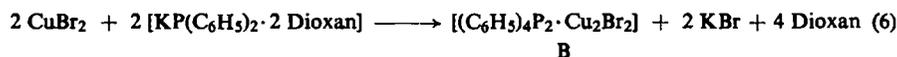
¹²⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 1871 [1958].

¹³⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1397 [1959].

Um das Entstehen von II und $(C_6H_5)_4P_2$ als Folge einer Disproportionierung von evtl. intermediär gebildetem Kupfer(II)-bis-diphenylphosphid gemäß



auszuschließen, wurden CuBr_2 und $\text{KP}(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan im Mol.-Verhältnis 1:1 umgesetzt. Infolge der geringen Löslichkeit von CuBr_2 in THF wurden $\text{KP}(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan sehr langsam zugegeben. Es resultierte eine farblose Fällung und in der Lösung war $(C_6H_5)_4P_2$ nicht nachweisbar. Offenbar wird CuBr_2 quantitativ zu CuBr reduziert und das als Oxydationsprodukt auftretende $(C_6H_5)_4P_2$ durch CuBr komplex gebunden¹⁴⁾. Diese Anschauung ist zutreffend, da sich aus jener farblosen Fällung nach Zugabe von Kaliumcyanid $(C_6H_5)_4P_2$ durch Extraktion mit Benzol isolieren ließ. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die Gleichungen



beschreiben. Kupfer(II)-chlorid liefert analoge Resultate, wie orientierende Versuche zeigten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen werden unter Argon und in hierfür geeigneten Apparaturen (vgl. frühere Mitteil.) durchgeführt. Das vorzugsweise verwendete $\text{KP}(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan⁴⁾ erhält man aus Triphenylphosphin und Kalium in Dioxan. Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Benzol und Petroläther werden über Benzophenon-natrium in Ar-Atmosphäre jeweils frisch destilliert.

Zink-bis-diphenylphosphid (I): In einem Schlenk-Gefäß kocht man die Lösung von 3.7 g $(C_6H_5)_2PH$ in 50 ccm Petroläther (Sdp. 110–120°) auf dem Ölbad unter Rückfluß und läßt nach Druckausgleich mit der Gasreinigungsanlage 1.24 g $Zn(C_2H_5)_2$ in 30 ccm Petroläther langsam Zutropfen. Im Lauf der Umsetzung fällt I als hellgelbes Produkt aus. In einem mit der Apparatur verbundenen Gasometer werden gleichzeitig 440 ccm Äthan (98.2% d. Th.) aufgefangen. Nach 2½ Stdn. ist die Reaktion beendet.

I wird über eine G4-Fritte abfiltriert, mit Petroläther (Sdp. 40–50°) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.5 g (80.3% d. Th.). Es ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und löst sich nicht in Dioxan, Benzol, Äther und THF.

$Zn\{P(C_6H_5)_2\}_2$ (435.7) Ber. Zn 15.01 P 14.22 Gef. Zn 15.10 P 14.50

a) *KCl-haltiges $Zn\{P(C_6H_5)_2\}_2$* : Der auf -15° abgekühlten Lösung von 3.6 g $ZnCl_2$ in 100 ccm THF läßt man unter Rühren 21 g $\text{KP}(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 80 ccm THF Zutropfen. Nach Entfernen des Kältebades wird weitere 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und KCl-haltiges I wie zuvor isoliert. Ausb. 14.6 g (95.4% d. Th.; Ber. 11.4 g I und 3.91 g KCl). Atomverhältnis von Zn:P = 1:1.97, errechnet aus den gef. Werten von Zn 11.01, P 10.29.

b) *$LiZn_2\{P(C_6H_5)_2\}_3Cl_2 \cdot 3 THF$* : Wie zuvor werden 2.2 g $ZnCl_2$ in 100 ccm THF bei -10° mit 9 g $LiP(C_6H_5)_2 \cdot I$ Dioxan in 70 ccm THF umgesetzt. Nach 7stdg. Rühren bei Raum-

¹⁴⁾ Vgl. $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2 \cdot CuCl]$ und $[(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2 \cdot Cu_2Br_2]$. K. ISSLEIB und G. SCHWAGER, Z. anorg. allg. Chem. 310, 43 [1961].

temperatur wird der hellgelbe, kristalline Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 30 ccm THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.3 g (54.3% d. Th.). Löslichkeitseigenschaften wie I. $\text{LiZn}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ (980.5) Ber. Li 0.70 Zn 13.37 P 9.48 Cl 7.23 C 58.80 H 5.55 Gef. Li 0.70 Zn 13.40 P 9.75 Cl 7.20 C 58.87 H 5.71

Kupfer(I)-diphenylphosphid (II)

a) aus *Kaliumdiphenylphosphid*: Analog Ia) läßt man einer Suspension von 4.3 g *CuBr* in 100 ccm THF 13.5 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ in 70 ccm THF zutropfen. Nach 30 Min. wird das Kältebad entfernt und weitere 5 Stdn. gerührt. Der rotbraune Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert, zweimal mit je 40 ccm THF gewaschen, i. Vak. getrocknet und zwecks Entfernens von *KBr* mit Äthanol und sauerstofffreiem Wasser behandelt. Nach erneutem Waschen mit Äthanol, Petroläther (Sdp. 40–50°) und Trocknen erhält man violettrot *II*, das sich an der Luft nur langsam und in Wasser nicht verändert. Ausb. 7.4 g (99% d. Th.). *II* ist unlöslich in THF, Dioxan, Benzol sowie Petroläther und bis etwa 300° ohne Zers. beständig.

b) aus *Lithiumdiphenylphosphid*: Wie zuvor werden 6.5 g *CuBr* mit 13.4 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{I Dioxan}$ in 250 ccm THF umgesetzt. *II* wird abfiltriert, mit THF *KBr*-frei gewaschen und wie üblich isoliert. Ausb. 9.5 g (84.3% d. Th.).

c) aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} \cdot \text{CuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (*IV*): Einer Lösung von 3.55 g *IV* in 30 ccm Benzol läßt man im Verlauf von 45 Min. 100 ccm Äthanol zutropfen. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wird *II* noch heiß über eine G4-Fritte abfiltriert, mit 100 ccm THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (74% d. Th.). Infolge feiner Verteilung ist *II* hellrot und luftempfindlich. Ab 158° wird das Präparat braun.

$\text{CuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (248.8) Ber. Cu 25.56 P 12.45

Gef. a) Cu 25.90 P 12.15 b) Cu 25.85 P 12.15 c) Cu 25.30 P 12.70

Kalium-bis-diphenylphosphido-cuprat(I), (III): Analog IIa) erhält man aus 2.86 g *CuBr* und 16 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ in 180 ccm THF eine orangefarbene Lösung, die nach Abtrennen von *KBr* über eine G4-Fritte bei Raumtemperatur i. Vak. auf 25 ccm eingeeengt wird. Um restliches THF zu entfernen, fügt man 60 ccm Benzol zu und destilliert die Lösungsmittel i. Vak. erneut ab. Der Rückstand wird in 60 ccm Dioxan gelöst und 80 ccm Benzol zugegeben. Aus der 50–60° warmen Lösung kristallisiert auf Zugabe von 80–100 ccm Petroläther (Sdp. 110–120°) orangefarbenes *III* aus. Es wird abfiltriert, zweimal mit je 30 ccm Petroläther (Sdp. 40–50°) gewaschen und bei 50° i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.5 g (90% d. Th.); Zers.-P. 177 bis 181°. *III* löst sich in THF und Dioxan, ist unlöslich in Benzol und Petroläther und zersetzt sich in Äthanol und Wasser.

$\text{KCu}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$ (473.0) Ber. K 8.27 Cu 13.44 P 13.10

Gef. K 8.75 Cu 13.40 P 12.85 Mol.-Gew. 1320¹⁵⁾

Diphenylphosphin-kupfer(I)-diphenylphosphid (IV)

a) aus *III*: Die analog *III* aus 3.78 g *CuBr* und 21.1 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ in 180 ccm THF abfiltrierte und auf 30 ccm eingeeengte Lösung läßt man unter Rühren zu 130–140 ccm Äthanol tropfen, wobei *IV* ausfällt. *IV* wird abfiltriert und zweimal aus je 20 ccm THF sowie 130 ccm Äthanol umgefällt. Man sammelt *IV* auf einer G3-Fritte, wäscht mit 30–40 ccm Äthanol und trocknet 2 Stdn. bei 50° i. Vak. Ausb. 4.9 g (42.8% d. Th.); Zers. ab 93° unter Abspaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$. *IV* ist orange-gelb, löst sich gut in THF, Dioxan und Benzol und schwer in Petroläther und Äthanol.

¹⁵⁾ Kryoskop. in Dioxan, Mittelwert für Konzentrationsbereich von 0.04–0.09 Mol/l.

b) aus II und $(C_6H_5)_2PH$: Das analog II aus 5.5 g $CuBr$ und 15.5 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 170 ccm THF hergestellte Reaktionsgemisch wird mit 8 ccm $(C_6H_5)_2PH$ versetzt. Nach 6stdg. Rühren filtriert man vom Unlöslichen über eine G4-Fritte ab und läßt die auf 35 ccm eingeeengte Lösung zu 150 ccm Äthanol tropfen. IV wird wie oben dreimal aus THF/Äthanol umgefällt. Aus den Mutterlaugen erhält man nach Zugabe von 70 ccm Wasser weiteres IV. Ausb. 11 g (66% d. Th.).

$[(C_6H_5)_2PH \cdot CuP(C_6H_5)_2]$ (434.9) Ber. Cu 14.62 P 14.25

Gef. Cu 14.75 P 14.46 Mol.-Gew. 1220¹⁵⁾

Umsetzung von 1 Mol. $CuBr_2$ mit 1 Mol. $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan: Einer Suspension von 5.86 g $CuBr_2$ in 200 ccm THF läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 10.5 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 70 ccm THF zutropfen. Es entsteht ein farbloses Reaktionsgemisch. Nach 5stdg. Rühren wird die weiße Fällung abfiltriert, i. Vak. getrocknet und mit 100 ccm 8-proz. Kaliumcyanidlösung 4 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Daraus ist nach zweimaligem Extrahieren mit Benzol, Einengen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol das *Tetraphenyl-diphosphin* zu erhalten. Ausb. 3.6 g (75% d. Th.); Schmp. 124–126°.