

CLAUS STÖLZER *) und ARTHUR SIMON †

Fluorphosphorverbindungen, X¹⁾

Ergebnisse refraktometrischer Untersuchungen an Fluorophosphorsäurederivaten

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden,
und aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 5. Dezember 1962)

Refraktometrische Untersuchungen an Fluorophosphorsäurederivaten führten zur Ermittlung einiger noch nicht bekannter Einzelkonstanten für die Mol- bzw. Bindungsrefraktion nach LORENZ-LORENTZ und das Mol- bzw. Bindungsrefraktionsprodukt nach EISENLOHR. Hierbei wurden die Arbeiten von R. SAYRE²⁾ zugrunde gelegt. Die genannten vier Auswertungsmöglichkeiten refraktometrischer Daten werden hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit verglichen.

Von fast allen in dieser Reihe mitgeteilten flüssigen Fluorophosphorverbindungen und ihren Ausgangsprodukten wurden die Brechungsexponenten und in den meisten Fällen auch die Dichten bestimmt. Das so gewonnene Zahlenmaterial wurde zur Bestimmung von Molrefraktionsgrößen benutzt. Dies erschien nicht unzweckmäßig, da trotz des Vorhandenseins ergiebigerer Methoden zur Strukturaufklärung und zum Identitätsnachweis die Diskussion um den praktischen Wert und die Theorie der Molrefraktion in der Literatur auch in jüngerer Zeit noch anhält³⁾. Neben den rein organischen Verbindungen wurde dabei auch den elementorganischen Verbindungen, u. a. den Organophosphorverbindungen^{2,4)}, stärkerer Beachtung geschenkt. — Eine Neuberechnung und kritische Auswertung des über Phosphorverbindungen vorliegenden refraktometrischen Zahlenmaterials wurde vor kurzem von R. SAYRE²⁾ vorgenommen.

*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, 56 Wuppertal-Elberfeld.

¹⁾ IX. Mitteil.: K. B. BÖRNER, C. STÖLZER und A. SIMON †, Chem. Ber. 96, 1328 [1963], vorstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 [1958].

³⁾ A. I. VOGEL, J. chem. Soc. [London] 1934, 333 (erste Mitteil. einer über 20 Jahre fortgesetzten Publikationsreihe in dieser Zeitschrift); K. G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc. 36, 936 [1940]; B. C. VICKERY und K. G. DENBIGH, ebenda 45, 61 [1949]; E. L. WARRICK, J. Amer. chem. Soc. 68, 2455 [1946]; R. WEST und E. ROCHOW, ebenda 74, 2490 [1952]; H. TOLKMITH, Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, 189 [1959].

⁴⁾ H. TOLKMITH, Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, 189 [1959]; W. C. JONES, W. J. DAVIES und W. J. C. DYKE, J. physic. Chem. 37, 583 [1933]; M. I. KABATSCHNIK und Mitarbb., Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1948, 219, C. A. 42, 5736 [1948]; 1952, 727, C. A. 47, 9909 [1953]; 1954, 436, C. A. 49, 9559 [1955]; 1954, 743, C. A. 49, 13073 [1955]; G. M. KOSOLAPOFF, R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 4101 [1951]; G. M. KOSOLAPOFF, ebenda 73, 4989 [1951]; A. I. RASUMOV und Mitarbb., Shurn. Obschtsch. Khim. 26, 1436 [1956], C. A. 50, 14325 [1956]; Shurn. Obschtsch. Khim. 32, 2691 [1962]; W. H. KEEBER und K. W. POST, J. org. Chemistry 21, 509 [1956]; F. FEHÉR und A. BLÜMKE, Chem. Ber. 90, 1934 [1957]; R. G. GILLIS, J. F. HORWOOD und G. L. WHITHE, J. Amer. chem. Soc. 80, 2999 [1958]; L. ALMASI, A. HANTZ und L. PASKUCZ, Chem. Ber. 95, 1582 [1962].

Unter Bezugnahme auf die umfangreichen Untersuchungen von VOGEL und Mitarbb.⁵⁾ an rein organischen Verbindungen gibt SAYRE vier verschiedene Verfahren zur Auswertung der gewonnenen Meßwerte (Dichte d , Brechungsexponent n , Molekulargewicht M) an:

Die nach der LORENZ-LORENTZschen Formel

$$MR_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (1)$$

experimentell gefundene Molrefraktion wird verglichen

1. mit der Summe der Atomrefraktionskonstanten (ΣAR_L)
2. mit der Summe der Bindungsrefraktionskonstanten (ΣBR_L).

Das nach EISENLOHR⁶⁾ experimentell ermittelte Molrefraktionsprodukt

$$MR_E = n_D^{20} \cdot M \quad (2)$$

wird verglichen

1. mit der Summe der Einzelkonstanten zum Molrefraktionsprodukt (ΣAR_E)
2. mit der Summe der Einzelkonstanten zum Bindungsrefraktionsprodukt (ΣBR_E).

Die Einführung von Bindungsrefraktionsgrößen geht auf die Anschauung zurück, daß die Refraktion weniger von den Atomen als vielmehr von den Bindungselektronen abhängig ist (DENBIGH, s. l. c.³⁾). Die Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Werten und der Summe der Bindungskonstanten ist im allgemeinen wesentlich besser als die zwischen experimentell gewonnenen Werten und der Summe der auf die Atome bezogenen Konstanten.

Das bisher wenig verwendete Molrefraktionsprodukt MR_E ist rechnerisch einfacher zu ermitteln als die Molrefraktion MR_L . Außerdem ist keine Dichtemessung erforderlich. Darüber hinaus soll es im allgemeinen eine bessere Übereinstimmung zwischen theoretischen und gefundenen Werten liefern als die Molrefraktion MR_L ²⁾.

Zur rechnerischen Auswertung der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen refraktometrischen Daten wurden die von VOGEL und Mitarbb.⁵⁾ und von SAYRE²⁾ benutzten Einzelkonstanten verwendet. Die Daten vieler zum Teil noch nicht bekannter fluor-, brom- und/oder stickstoffhaltiger Phosphorverbindungen sowie die verschiedener substituierter Phosphorsäuren ermöglichten die Ermittlung einiger noch nicht bekannter Einzelkonstanten. Es wurden gefunden:

AR_L für OH in P—OH:	2.575
BR_L für P—F:	3.563
BR_L für P—Br:	11.641
BR_L für P—N:	2.816
AR_E für OH in P—OH:	20.91
BR_E für P—Br:	140

⁵⁾ A. I. VOGEL, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1833; A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY und J. LEICESTER, ebenda **1952**, 514.

⁶⁾ F. EISENLOHR, „Spektrochemie organischer Verbindungen“, S. 12, Enke-Verlag, Stuttgart 1912; F. EISENLOHR und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1746 [1920]; **53**, 2053 [1920]; **54**, 299 [1921]; **57**, 1808 [1925]; Z. angew. Chem. **34**, 266 [1921]; Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **18**, 521 [1925].

Die Tab. enthält eine Gegenüberstellung von experimentell ermittelten MR_L - bzw. MR_E -Werten mit den jeweiligen theoretischen Werten, d. h., den Summen der Atom- und Bindungskonstanten.

Die nachstehende Übersicht zeigt die durchschnittliche prozentuale Abweichung der vier Auswertungsverfahren von den experimentell gefundenen Werten (MR_L bzw. MR_E).

Durchschnittliche prozentuale Abweichung:

von MR_L		von MR_E	
ΣAR_L	ΣBR_L	ΣAR_E	ΣBR_E
1.51	0.91	1.38	0.94

Es läßt sich ebenfalls wieder die entschiedene Überlegenheit der Bindungskonstanten gegenüber den auf die Atome bezogenen Konstanten nachweisen. Wesentliche Unterschiede in der Übereinstimmung zwischen gefundenen und theoretischen Werten bei der Molrefraktion nach LORENZ-LORENTZ einerseits und beim Molrefraktionsprodukt nach EISENLOHR andererseits wurden nicht gefunden. Beim Vergleich von ΣAR_L und ΣAR_E drückt sich eine leichte Überlegenheit des Molrefraktionsproduktes aus.

Fräulein W. MÄURICH und Frau G. HERTEL gebührt besonderer Dank für die Ausführung der zahlreichen in dieser Reihe mitgeteilten Fluor-, Chlor-, Brom-, Phosphor- und Schwefelbestimmungen. — Der eine von uns (St.) dankt der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau/Sa., für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I. Mitteil.⁷⁾ ausgeführt.

Darstellung von $P(O)(OC_2H_5)_2F_2$: Die Verbindung wird nach SAUNDERS und Mitarbb.⁸⁾ hergestellt. Es ist zu bemerken, daß der dort angegebene kleine Ansatz nicht oder erst nach einigen Stunden zum spontanen Anspringen der Reaktion führt. Selbst wenn man das Reaktionsgemisch auf 100° erhitzt, erhält man nur wenig Destillat. Dieses ist zudem stark mit chlorhaltigen Produkten verunreinigt. Die gesuchte Verbindung wird durch Fraktionierung in nur geringer Ausbeute gewonnen. — Läßt man dagegen bedeutend größere Ansätze der Reaktionspartner aufeinander einwirken, so dauert das Anspringen der Umsetzung zwar ebenfalls einige Zeit, führt aber dann unter lebhaftem Überdestillieren zu einem Rohprodukt, aus dem die reine, chlorfreie Verbindung mit befriedigender Ausbeute isoliert werden kann. Bei der Umsetzung wird nicht gerührt.

Darstellung: Aus 1632 g $P(O)(OC_2H_5)_2Cl_2$ und 920 g NaF (etwa 10% Überschub) in zwei Ansätzen. Ausb. 215 g (16.5% d. Th.). Sdp. 85.5°, n_D^{20} 1.3167, d_4^{20} 1.2586.

$C_2H_5F_2O_2P$ (130.0) Ber. F 29.22 P 23.82 Gef. F 29.3, 29.6 P 23.84, 24.23

Refraktometrische Daten einiger weiterer der in der Tab. aufgeführten Verbindungen, soweit sie in den vorangegangenen Mitteilungen noch nicht enthalten waren:

⁷⁾ C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 1323 [1960].

⁸⁾ B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD und I. G. E. WILDING, J. chem. Soc. [London] 1948, 699.

Gegenüberstellung der experimentell ermittelten MR_L - und MR_E -Werte mit den jeweiligen Summen der Atom- und Bindungskonstanten

Nr.	Verbindung	MR_L	ΣAR_L	ΣBR_L	MR_E	ΣAR_E	ΣBR_E
1	$P(OC_2H_5)(F)Cl$	—	—	—	182.56	187.74	181.33
2	$P(O)(OC_2H_5)F_2$	20.340	20.013	20.332	171.22	178.09	169.91
3	$P(S)(OC_2H_5)F_2$	27.479	28.362	28.230	201.21	211.02	202.00
4	$P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2$	31.205	31.450	31.402	215.48	218.77	214.85
5	$P(O)(OCH_3)(F)Cl$	20.750	20.400	20.977	181.10	186.07	182.90
6	$P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$	25.482	25.047	25.625	201.44	206.66	203.50
7	$P(O)(O-n-C_4H_9)(F)Cl$	34.730	34.332	34.921	243.38	247.75	244.70
8	$P(O)(OC_6H_5)(F)Cl$	40.195	40.106	40.457	287.78	289.97	284.66
9	$P(O)(O-\beta-C_{10}H_{17})(F)Cl$	58.183	57.597	57.249	382.85	—	370.75
10	$P(O)(OC_2H_5)(F)Br$	28.081	27.944	28.410	269.81	274.32	274.93
11	$P(S)(OC_2H_5)(F)Cl$	33.074	33.396	33.523	234.15	239.59	235.59
12	$P(S)(OC_2H_5)(F)Br$	36.323	36.293	36.308	306.39	307.25	307.02
13	$P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$	36.544	36.484	36.695	245.90	247.34	248.44
14	$P(O)[NH(C_2H_5)](F)Cl$	27.423	27.050	27.209	205.14	207.59	208.98
15	$P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Br$	39.719	39.381	39.480	315.32	315.00	319.87
16	$P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$	44.420	44.833	44.593	280.06	280.27	280.53
17	$P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Br$	48.025	47.730	47.378	353.20	347.93	351.96
18	$P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)F$	42.001	42.547	42.077	257.35	258.06	257.65
19	$P(S)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)F$	49.158	50.896	49.975	289.91	290.99	289.74
20	$P(O)[N(C_2H_5)_2](SC_2H_5)F$	—	—	—	290.21	288.51	291.99
21	$P(O)(OC_2H_5)_2F$	30.999	31.110	31.007	214.23	217.38	212.71
22	$P(O)(OC_2H_5)(OCH_3)F$	—	—	—	193.93	196.79	192.11
23	$P(O)(OC_2H_5)(O-n-C_3H_7)F$	35.707	35.775	35.655	235.02	237.91	233.31
24	$P(O)(OC_6H_5)_2F$	59.656	61.228	60.671	383.40	384.00	375.03
25	$P(O)(OC_6H_5)(OC_2H_5)F$	46.073	46.169	45.839	298.86	300.69	293.87
26	$P(S)(OC_2H_5)_2F$	38.836	39.459	38.905	245.34	250.31	244.80
27	$P(O)(OCH_3)(F)OH$	17.264	17.131	17.023	154.50	156.57	152.98

28	$P(O)(OC_2H_5)(F)OH$	21.979	21.778	21.671	175.13	177.16	173.58
29	$P(O)(O-n-C_4H_9)(F)OH$	31.244	31.063	30.967	217.10	218.25	214.78
30	$P(O)(OC_2H_5)(OH)_2$	23.455	23.543	23.010	179.53	176.23	177.25
31	$P(O)(OC_2H_5)_2OH$	32.448	32.875	32.346	218.37	216.45	216.38
32	$POFCl_2$	19.786	18.984	20.243	188.98	195.94	194.29
33	$POFBr_2$	25.654	24.778	25.813	333.95	331.26	337.15
34	$PSFBr_2$	34.185	33.127	33.711	381.45	364.19	369.24
35	$P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)_2$	53.056	53.644	52.752	297.92	297.35	300.45
36	$P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)$	64.134	65.081	63.822	340.46	338.03	345.39
37	$P(O)[N(CH_3)_2](OC_2H_5)$	45.661	46.493	45.230	258.37	255.67	262.99
38	$P(S)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)$	72.207	73.430	71.720	373.48	370.96	377.48
39	$P(O)[N(C_2H_5)_2]Cl_2$	42.069	41.518	41.988	278.19	275.91	282.03
40	$ClFP(O)-O-P(O)ClF$	28.743	27.887	28.978	303.34	313.47	307.66
41	$(CH_3O)(F)P(O)-O-P(O)(OCH_3)(F)$	30.781	30.719	30.446	286.17	293.73	284.88
42	$(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(OC_2H_5)(F)$	40.155	40.013	39.742	326.73	334.91	326.08
43	$(n-C_4H_9O)(F)P(O)-O-P(O)(O-n-C_4H_9)(F)$	58.743	58.583	58.334	410.26	417.09	408.48
44	$(C_6H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(OC_6H_5)(F)$	70.060	70.131	69.406	498.83	501.53	488.40
45	$(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(OC_2H_5)_2$	51.027	51.110	50.417	369.58	374.20	368.88
46	$(C_2H_5O)(F)P(S)-O-P(S)(OC_2H_5)(F)^*$	56.302	56.711	55.538	390.18	400.77	390.26
47	$(C_2H_5S)(F)P(O)-O-P(O)(SC_2H_5)(F)^*$	55.212	52.641	55.004	399.37	395.81	394.76
48	$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](F)$	61.883	62.887	61.882	414.65	416.27	415.96
49	$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(S)[N(C_2H_5)_2](F)$	76.897	79.585	77.678	480.59	482.13	480.14
50	$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](F)^*$	69.156	71.236	69.780	447.01	449.20	448.05
51	$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]$	83.763	85.421	83.627	500.03	496.24	503.70
52	$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(CH_3)_2]$	65.529	66.833	65.035	416.94	413.88	421.30
53	$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]$	91.246	93.770	91.525	532.57	529.17	535.79
54	$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)^*$	72.276	73.984	72.557	455.94	455.56	458.76
55	$(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]^*$	74.436	73.984	72.557	457.62	455.56	458.76

*). Die Werte dieser Verbindungen wurden zur Ermittlung der noch unbekannteren Einzelkonstanten nicht benutzt, da die betreffenden Substanzen chemisch nicht völlig einheitlich waren.

n_D^{20} , d_{20}^{20} : P(S)(OC₂H₅)F₂⁹⁾ 1.3772, 1.2256; P(O)[N(C₂H₅)₂]F₂¹⁰⁾ 1.3715, 1.1450; P(O)(OC₂H₅)₂F¹¹⁾ 1.3724, 1.1477; P(O)(OC₂H₅)(OH)₂^{*}) 1.4243, 1.3745; P(O)(OC₂H₅)₂OH¹²⁾ 1.4170, 1.1967; POFCI₂^{**)} 1.3805, 1.6073; POFCBr₂^{**)} 1.4789, 2.4999; PSFCBr₂^{**)} 1.5772, 2.3497; P(O)[N(C₂H₅)₂](OC₂H₅)₂¹³⁾ 1.4239, 1.0078; P(O)[N(C₂H₅)₂]₂(OC₂H₅)¹³⁾ 1.4408, 0.9745; P(O)[N(CH₃)₂]₂(OC₂H₅)¹³⁾ 1.4339, 1.0295; P(S)[N(C₂H₅)₂]₂(OC₂H₅)¹³⁾ 1.4799, 0.9944; P(O)[N(C₂H₅)₂]Cl₂¹³⁾ 1.4640, 1.2484; (C₂H₅O)(F)P(S)—O—P(S)(OC₂H₅)(F)¹⁴⁾ 1.4440, 1.277; P(OC₂H₅)(F)Cl¹⁴⁾: n_D^{20} 1.3990.

Die Brechungsexponenten der reinen, jeweils frisch destillierten Verbindungen wurden mit einem ABBE-Refraktometer, Modell G, der Firma Carl Zeiss, Jena, gewonnen. Die erforderliche konstante Temperatur ($20 \pm 0.05^\circ$) wurde mit einem Ultra-Thermostat nach HÖPPLER aufrecht erhalten.

Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Es kamen bei 20° geeichte 2-ccm-Pyknometer zur Verwendung. Die mit der Substanz gefüllten Pyknometer wurden vor der Wägung einige Stunden in einem Luftbad (Ulthermostat nach HÖPPLER mit Einsatztopf) temperiert ($20 \pm 0.05^\circ$). Der Einsatztopf wurde hierbei erforderlichenfalls mit einem Trockenmittel (P₄O₁₀) feuchtigkeitsfrei gehalten. — Die experimentell bestimmten d_{20}^{20} -Werte wurden in d_{20}^{20} -Werte umgerechnet. Diese dienen dann zur Ermittlung der Molrefraktion nach LORENZ-LORENTZ (MR_L).

Zur Berechnung der noch unbekanntenen Einzelkonstanten BR_L für die P—F-, die P—Br- und die P—N-Bindung wurde zunächst der Wert BR_L für die P—F-Bindung ermittelt. Er wurde erhalten als durchschnittliche Differenz zwischen MR_L und der Summe der bekannten BR_L -Werte. Hierzu kamen nur die Verbindungen in Betracht, die den BR_L -Wert für die P—F-Bindung als einzige Unbekannte enthielten (23 Stück). Die BR_L -Werte für die P—Br- und die P—N-Bindung wurden unter Benutzung des gewonnenen P—F-Wertes in der gleichen Weise errechnet. Die anderen Einzelkonstanten, AR_L für OH in P—OH, AR_E für OH in P—OH und BR_E für P—Br wurden ebenfalls als durchschnittliche Differenzen zwischen den jeweiligen MR_L - bzw. MR_E -Werten und den Summen der bekannten Einzelkonstanten ermittelt.

*) dargestellt aus P(O)(OC₂H₅)Cl₂ und H₂O.

***) Literatur hierzu s. l. c. 7).

9) H. S. BOOTH, D. R. MARTIN und F. E. KENDALL, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2523 [1948].

10) G. SCHRADER und O. BAYER, Dtsch. Reichs-Pat. 664438 [1938], C. **1938** II, 4356.

11) B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] **1948**, 695.

12) A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3882 [1948].

13) A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **326**, 129 [1902].

14) C. STÖLZER, unveröffentlicht.