

WILHELM KUCHEN und WALTER GRÜNEWALD¹⁾

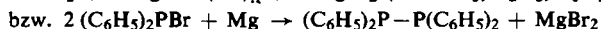
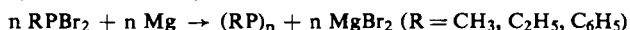
Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, VIII²⁾

Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Organooligophosphinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. Juli 1964)

Durch Umsetzung von Organophosphorbromiden mit Magnesiummetall in Äther/Benzol wurden nach



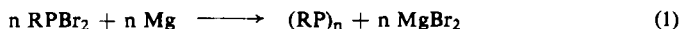
Organooligophosphine dargestellt. Die benötigten Organophosphorbromide wurden aus den leichter zugänglichen Chloriden in einfacher Weise durch Umsetzung mit PBr_3 erhalten. Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors in Organooligophosphinen wird mitgeteilt.

In unserem Arbeitskreis beobachteten wir vor einiger Zeit³⁾, daß Phosphorbromide und Magnesiummetall in Äther bereits bei Raumtemperatur glatt miteinander reagieren. Aus PBr_3 entsteht hierbei roter Phosphor, während mit Phosphor-thiobromid nach

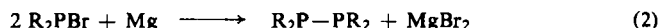


eine eigelbe Substanz der Bruttozusammensetzung $(\text{PS})_x$ erhalten wird.

Bei diesen Umsetzungen, die anscheinend nach Art einer WURTZ-Synthese verlaufen, werden demnach unter Knüpfung von P-P-Bindungen polymere Stoffe gebildet. Es lag daher nahe, durch eine entsprechende Reaktion zwischen Organophosphorbromiden und Magnesium nach



oder



die Darstellung von Organooligophosphinen zu versuchen.

Es gelang uns nun, geeignete experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen diese Umsetzung auch für eine präparative Gewinnung der genannten Stoffe brauchbar ist⁴⁾ und dadurch die wenigen bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von P-P-Bindungen zu ergänzen^{5a-c)}.

1) Teil der Dissertat. W. GRÜNEWALD, Techn. Hochschule Aachen 1964.

2) VII. Mittel.: W. KUCHEN und H. MEYER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

3) W. KUCHEN und H. G. BECKERS, Angew. Chem. 71, 163 [1959].

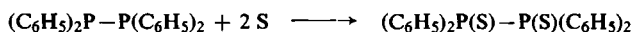
4) W. KUCHEN und W. GRÜNEWALD, Angew. Chem. 75, 576 [1963], Angew. Chem. internat. Edit. 2, 399 [1963].

5) Übersicht: a) J. E. HUHEEY, J. chem. Educat. 40, 153 [1963]; b) E. WIBERG, M. VAN GHEMEN und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Angew. Chem. 75, 814 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 [1963]; c) Dissertat. W. GRÜNEWALD, Techn. Hochschule Aachen 1964.

A. DARSTELLUNG DER ORGANOOLIGOPHOSPHINE DURCH UMSETZUNG VON ORGANO-
PHOSPHORBROMIDEN MIT MAGNESIUM

Man gibt unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß allmählich die nach Gl. (1) bzw. (2) berechnete stöchiometrische Menge des betreffenden Organophosphorbromids, gelöst in Benzol, zu einer Suspension von Magnesiumpulver in Äther. Nach wenigen Min. setzt eine lebhafte Reaktion ein, und das Lösungsmittelgemisch, in dem das entstehende Magnesiumbromid als Ätherat vollständig löslich ist, beginnt zu sieden. Nach ca. einer Stde. ist die Reaktion, die in ihrem äußeren Ablauf der Bereitung einer Grignard-Lösung entspricht, im wesentlichen beendet. Man erhält eine nahezu klare Lösung, aus der man durch Zugabe von Dioxan das Magnesiumbromid quantitativ ausfällt. Aus dem Filtrat kann anschließend das Organooligophosphin mit ca. 70–80% Ausbeute durch Destillation oder Kristallisation isoliert werden.

Nach diesem Verfahren stellten wir die Organooligophosphine $(C_6H_5P)_4$, $(CH_3P)_5$ und $(C_2H_5P)_n$ sowie das Tetraphenyldiphosphin $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ her. Außerdem wurde Tetraphenyldiphosphin-disulfid gewonnen, indem nach beendeter Umsetzung zwischen $(C_6H_5)_2PBr$ und Magnesium dem Reaktionsgemisch die nach



erforderliche Schwefelmenge zugefügt wurde.

Die Ausbeute an $(CH_3P)_5$ betrug nur ca. 50%. Als Nebenprodukt erhielten wir stets noch eine geringere Menge einer leicht sublimierbaren festen Substanz, die sich bei der Destillation von $(CH_3P)_5$ als zartgelbes Pulver in den Vorlagen der Apparatur niederschlug und die Reinigung dieser Verbindung insofern stark störte, als es nur durch wiederholte Dekantation vom Destillat abgetrennt werden konnte. Möglicherweise handelt es sich bei diesem festen Produkt, das wir z. Z. näher untersuchen, um ein höherpolymeres $(CH_3P)_x$.

Bei der Umsetzung von $C_2H_5PBr_2$ mit Magnesium wurde mit ca. 77% Ausbeute eine bei 123°/0.2 Torr konstant siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung $(C_2H_5P)_n$ erhalten. Mol.-Gew.-Bestimmungen an Präparaten aus 4 verschiedenen Ansätzen ergaben den Mittelwert 290 und damit $n = 4-5$.

ISSLEIB und Mitarbb.^{6,7)} beschrieben ein $(C_2H_5P)_4$, Sdp.₂ 164–166°, für das sie das Mol.-Gew. 251.4 bzw. 264.9 (ber. 240.1) fanden, während der berechnete Wert für das Pentamere 300.2 beträgt. Bei der gaschromatographischen Untersuchung des nach unserem Verfahren hergestellten Produkts an einer temperaturprogrammierten Säule (F. u. M. Scientific, Modell 500, Länge 3.60 m, Apiezonfett, 110–300° mit 4°/Min., 60 ccm He/Min.) wurden 2 scharfe Peaks beobachtet, die darauf schließen ließen, daß 2 Komponenten in annähernd gleicher Menge vorhanden waren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich also bei unserer Substanz um ein Gemisch des Tetra- und Pentameren.

Wir sehen den hauptsächlichen Vorteil des beschriebenen Verfahrens darin, daß die Reaktion zwischen Organophosphorbromiden und Magnesium im Gegensatz zu den entsprechenden Umsetzungen mit anderen Metallen (Quecksilber, Alkali-

6) K. ISSLEIB und B. MITSCHERLING, Z. Naturforsch. 15b, 267 [1960].

7) K. ISSLEIB und G. DÖLL, Z. anorg. allg. Chem. 324, 259 [1963].

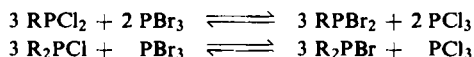
metalle) bereits bei Raumtemperatur hinreichend schnell und glatt verläuft, da bei ihr ein als Ätherat in Äther/Benzol leicht lösliches Metallhalogenid entsteht. Das in die Reaktion eingesetzte Metall wird daher nicht durch abgeschiedenes Metallhalogenid inaktiviert oder okkludiert und somit der weiteren Umsetzung entzogen. Unbequem ist allerdings auch hier die Abtrennung des voluminös anfallenden Magnesiumbromids, das nach beendeter Reaktion durch Dioxan aus der Lösung der Reaktionsprodukte ausgefällt werden muß.

B. DARSTELLUNG VON ORGANOPHOSPHORBROMIDEN

Nachteilig bei der vorstehend geschilderten Synthese war zunächst, daß man die relativ schwer zugänglichen Organophosphorbromide benötigte. Vorversuche hatten nämlich gezeigt, daß sich die wesentlich leichter erhältlichen entsprechenden Phosphorchloride wenn überhaupt, so doch nur sehr träge mit Magnesium umsetzten. Beispielsweise reagierte $C_6H_5PCl_2$ in Benzol/Äther nur nach Zugabe von Tetrahydrofuran. Nachteilig war, daß sich bei dieser Umsetzung das $MgCl_2$ allmählich als farbloses Gel aus der Lösung abschied, und das entstandene $(C_6H_5P)_4$ hartnäckig durch Spuren von Magnesiumchlorid verunreinigt war. Außerdem besteht in diesem Fall die Möglichkeit, daß sich in einer Nebenreaktion das Organochlorphosphin mit dem Tetrahydrofuran umsetzt. Letzteres reagiert beispielsweise mit $(C_6H_5)_2PCl$ unter Ringspaltung⁸⁾.

Voraussetzung für die präparative Brauchbarkeit des unter A. beschriebenen Verfahrens war also eine im Labormaßstab bequem durchführbare Darstellungsmethode für die als Ausgangsmaterial erforderlichen Organophosphorbromide^{*)}.

Wir fanden nun, daß diese sehr einfach erhältlich sind, wenn man PBr_3 und $RPCL_2$ bzw. R_2PCl nach



bei ca. 100° äquilibriert und aus dem Gleichgewichtsgemisch die leichtestflüchtige Komponente, nämlich das PCl_3 , kontinuierlich abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand isoliert man sodann durch Fraktionierung die Verbindungen $RPBr_2$ bzw. R_2PBr . Auf diese Weise erhielten wir CH_3PBr_2 , $C_2H_5PBr_2$, $C_6H_5PBr_2$ und $(C_6H_5)_2PBr$ in Ausbeuten bis zu 90%.

C. JODOMETRISCHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER OXYDATIONSSTUFE DES PHOSPHORS IN DEN ORGANOOLIGOPHOSPHINEN

Wegen der außerordentlichen Oxydationsempfindlichkeit der Organoaligophosphine bereitet deren Analyse einige Schwierigkeiten. Außerdem neigen sie während des Verbrennungsvorganges bei der C,H-Bestimmung häufig zu explosionsartiger Verpuffung. Infolge der dadurch bedingten relativ hohen Fehlergrenze sind nach unserer Erfahrung geringe oxydative Veränderungen dieser Substanzen aus den analytisch ermittelten P-, C- und H-Werten nicht ohne weiteres erkennbar.

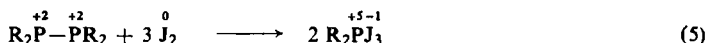
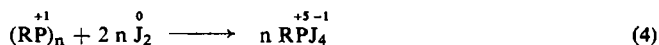
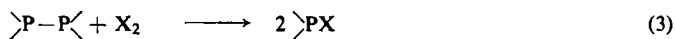
Da nun die P-P-Bindung in den Organoaligophosphinen durch Halogen nach Gl. (3) zunächst glatt gespalten und die entstandenen Organohalogenphosphine bei

^{*)} Eine Übersicht über die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden für Organophosphorbromide findet sich in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 sowie in l. c. 5c).

⁸⁾ A. Y. GARNER und A. A. TEDESCHI, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4734 [1962].

Anwesenheit eines Halogenüberschusses sodann weiterhin in Phosphorane übergeführt werden⁹⁾, versuchten wir, eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors auszuarbeiten, die zur Charakterisierung dieser Substanzen mit herangezogen werden kann.

Es zeigte sich, daß Organooligophosphine bei kurzem Erwärmen mit überschüssigem Jod in CCl₄ schnell und glatt nach Gl. (4) und (5) reagieren:



so daß aus dem Jodverbrauch die Oxydationsstufe des Phosphors und damit auch eine evtl. oxydative Veränderung der Substanzen ersichtlich ist.

In Tab. 1 sind die Resultate aufgeführt, die mit dieser Methode bei einigen Organooligophosphinen, hergestellt nach A., erhalten wurden.

Tab. 1. Jodverbrauch bei einigen Verbindungen (RP)_n bzw. (C₆H₅)₂P—P(C₆H₅)₂

| | Verbrauch | Ber. |
|--|-----------------------------------|--------|
| | [g-Atom Jod/Mol RP] | |
| (CH ₃ P) ₅ | 3.87 | 3.85 |
| (C ₂ H ₅ P) _n | 3.93 | 3.93 |
| (C ₆ H ₅ P) ₄ | 3.89 | 3.89 |
| | [g-Atom Jod/Mol R ₂ P] | |
| [(C ₆ H ₅) ₂ P] ₂ | 2.95 | 3.01 |
| | | 3.0**) |

*) Ber. nach Gl. (4). **) Ber. nach Gl. (5).

In einer weiteren Versuchsreihe untersuchten wir den Jodverbrauch von (C₆H₅P)₄, das der feuchten Luft ausgesetzt worden war, in Abhängigkeit von der Expositionsdauer. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Jodverbrauch von (C₆H₅P)₄ nach Einwirkung feuchter Luft in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

| Probe | Expositionsdauer [Stdn.] | Jodverbrauch [g-Atom Jod/Mol C ₆ H ₅ P] |
|-------|-----------------------------|--|
| 1 | 0 | 3.89 |
| 2 | 2.5 | 3.64 |
| 3 | 5.0 | 3.56 |
| 4 | 96 | 0.73 |

Der Jodverbrauch sinkt also gegenüber dem berechneten von 4 g-Atom Jod/Mol C₆H₅P mit zunehmender Expositionsdauer stark ab, da die im Oxydationsprodukt mit großer Wahrscheinlichkeit vorliegenden Gruppierungen C₆H₅P(O)—O—¹⁰⁾, C₆H₅P₁(O)— bzw. C₆H₅P₁—O— einer Reaktion nach Gl. (4) entzogen sind.

⁹⁾ Literaturstellen hierzu in l. c. 5c).

¹⁰⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2298 [1958].

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie den FARBENFABRIKEN BAYER für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Eine ausführliche Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen findet sich in l. c. 5c).

1. *Organo-oligophosphine*: Darstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgte unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Als Schutzgas diente Stickstoff, nachgereinigt im Kupferturm (BTS-Katalysator).

a) *Tetraphenylcyclotetraphosphin*: Einer Suspension von 2.45 g (100 mg-Atom) *Magnesium*-Pulver in 50 ccm Äther wird tropfenweise unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 26.8 g (100 mMol) frisch dest. $C_6H_5PBr_2$ in 50 ccm Benzol zugefügt. Bereits nach wenigen Min. setzt eine lebhafte Reaktion ein, und das Lösungsmittel beginnt zu sieden. Nach beendetem Zutropfen gibt man noch 100 ccm Benzol zu und erhitzt während weiterer 30 Min. unter Rückfluß. Die heiße Reaktionslösung wird anschließend tropfenweise mit 50 ccm Dioxan versetzt und das ausgefällte $MgBr_2$ sodann durch Zentrifugieren oder Filtrieren über im Stickstoffstrom ausgeglühte und erkaltete Asbestwolle abgetrennt. Das klare Zentrifugat oder Filtrat wird bis auf ca. 50 ccm eingeeengt. Unter ständigem Rühren wird durch tropfenweise Zugabe von 75 ccm Ligroin (90–100°) das *Tetraphenylcyclotetraphosphin* ausgefällt, das abfiltriert (D3-Fritte) und nach Trocknen i. Vak. unter Stickstoff abgefüllt bzw. aufbewahrt wird. Ausb. 76%, Schmp. 151–152° (Lit.¹⁰): 150.5°.

$(C_6H_5P)_4$ (432.2) Ber. P 28.66 Gef. P 28.56

Jodverbrauch: s. Tab. 1.

Das IR-Spektrum stimmt mit dem für Tetraphenylcyclotetraphosphin¹⁰ überein.

b) *Pentamethylcyclopentaphosphin*: Die Darstellung erfolgt wie vorstehend durch tropfenweise Zugabe von 61.8 g (300 mMol) CH_3PBr_2 , gelöst in 100 ccm Äther, zu 7.4 g (300 mg-Atom) *Magnesium*, suspendiert in je 100 ccm Äther und Benzol. Nach beendetem Zutropfen wird nach Zugabe weiterer 200 ccm Benzol noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Sodann werden 150 ccm Dioxan zugegeben, und das ausgefällte $MgBr_2$ wird abgetrennt. Nach dem Einengen wird das Zentrifugat bzw. Filtrat aus einem kleinen Kolben destilliert. Ausb. 53.5%, Sdp._{0.2} 99° (Lit.¹¹): 123°/2 Torr).

$(CH_3P)_5$ (230.2) Ber. P 67.32 C 26.11 H 6.57

Gef. P 66.12 C 25.90 H 6.33 Mol.-Gew. 224 (215) (kryoskop. in Benzol)

Jodverbrauch: s. Tab. 1.

c) *Äthylcyclooligophosphin*: Wie unter a) werden 43.96 g (200 mMol) $C_2H_5PBr_2$ in 100 ccm Benzol und 4.9 g (200 mg-Atom) *Magnesium*-Pulver in 100 ccm Äther umgesetzt. Nach Zufügen von 200 ccm Benzol wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und nach Zugabe von 100 ccm Dioxan das $MgBr_2$ abfiltriert. Das eingeeengte Filtrat wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 77%, Sdp._{0.2} 123° (Lit.⁷): 164–166°/2 Torr).

$(C_2H_5P)_n$ (n = 4: 240.1) Ber. P 51.59 C 40.01 H 8.40

(n = 5: 300.3) Gef. P 50.98 C 40.23 H 8.80

Jodverbrauch: s. Tab. 1.

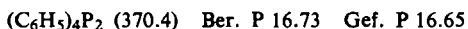
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol), ermittelt an 4 verschiedenen Präparaten:

1) 306, 287, 285, 314; 2) 282, 279, 288; 3) 284, 288; 4) 285

¹¹) W. N. KULAKOVA, J. M. SINOWJEW und L. S. SSOBOROWSKI, J. allg. Chem. (russ.) **29** (91), 3957 [1959], C. 1961, 10516.

Bereits geringste Sauerstoffspuren in den wasserklaren Flüssigkeiten $(\text{CH}_3\text{P})_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_n$ rufen Trübungen hervor, die sich erst nach Stdn. und Tagen als dünner Film auf der Wandung des Aufbewahrungsgefäßes absetzen.

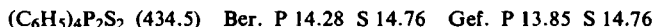
d) *Tetraphenyldiphosphin*: Wie vorstehend beschrieben, läßt man 26.5 g (100 mMol) frisch dest. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ in 50 ccm Benzol mit 1.25 g (50 mg-Atom) *Magnesium*-Pulver in 50 ccm Äther reagieren. Nach Zugabe von 100 ccm Benzol wird noch 30 Min. unter Rückfluß erwärmt und nach dem Ausfällen des MgBr_2 durch 25 ccm Dioxan zentrifugiert oder filtriert. Aus dem bis auf 30 ccm eingezogenen klaren Zentrifugat bzw. Filtrat wird das *Tetraphenyldiphosphin* durch tropfenweise Zugabe von 75 ccm Ligroin (90–100°) unter kräftigem Rühren ausgefällt. Ausb. 70%, Schmp. 121–122° (Lit.¹²⁾: 120.5°).



Jodverbrauch: s. Tab. 1.

Das IR-Spektrum stimmte mit dem in der Literatur angegebenen¹²⁾ überein. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz in Tetraphenyldiphosphin-disulfid übergeführt: Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat¹²⁾ 168.5°.

e) *Tetraphenyldiphosphin-disulfid*: Die Reaktion zwischen *Magnesium* und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ wird, wie unter d) beschrieben, durchgeführt. Nach beendeter Umsetzung läßt man erkalten, gibt 3.21 g (100 mg-Atom) *Schwefel* zu und rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Das MgBr_2 wird sodann mit 25 ccm Dioxan ausgefällt und ohne weitere Vorsichtsmaßnahme (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß sind nunmehr unnötig!) abfiltriert, das Filtrat eingedunstet und der Rückstand mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 79%, Schmp. und Misch-Schmp. 168.5°.

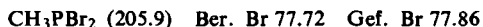


2. Organophosphorbromide

a) *Phenylphosphordibromid*: 107.4 g (0.600 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ werden mit 324.9 g (1.20 Mol) PBr_3 im Ölbad allmählich auf ca. 190° erhitzt. Über eine Vigreux-Kolonnen (40 cm) mit evakuiertem und verspiegeltem Mantel wird dabei zunächst kontinuierlich PCl_3 und dann überschüss. PBr_3 abdestilliert. Der Rückstand wird aus einem 100-ccm-Kolben unter Stickstoff über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlvak. fraktioniert. Ausb. 139 g (86%) nahezu farblose Flüssigkeit vom Sdp._{9,5} 122–123°.



b) *Methylphosphordibromid*: In der unter a) beschriebenen Kolonnenapparatur werden 117 g (1.03 Mol) CH_3PCl_2 und 200 g (0.74 Mol) PBr_3 allmählich auf 80–90° erwärmt. Nach ca. 1 Stde. wird die Temperatur langsam gesteigert und das CH_3PBr_2 als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 139–141° (Lit.¹³⁾: 139–141° erhalten. Ausb. 63 g (47%).



c) *Äthylphosphordibromid*: Da die Siedepunkte von $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$ (161°) und PBr_3 (172°) nicht weit auseinanderliegen, empfiehlt es sich, in diesem Falle $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ im Überschuß in die Reaktion einzusetzen, damit das PBr_3 möglichst restlos verbraucht wird. Dementsprechend werden 78.6 g (600 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ und 90.5 g (330 mMol) PBr_3 , wie vorstehend beschrieben, auf 100–120° erwärmt. Hierbei destilliert zunächst PCl_3 , sodann das überschüss. $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ ab, dann folgt $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$ als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 161–163° (Lit.¹⁴⁾: 160°, 160–164°. Ausb. 77.2 g (70%).



¹²⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958].

¹³⁾ L. MAIER, Angew. Chem. 71, 574 [1959].

¹⁴⁾ A. SACCO, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 11, 101 [1951], C. A. 49, 158 [1955].

d) *Diphenylphosphorbromid*: 266.6 g (1.21 Mol) $(C_6H_5)_2PCl$ und 670 g (2.48 Mol) PBr_3 werden zunächst, wie unter a) beschrieben, während 1 Stde. bei 130–150° Badtemperatur äquilibriert. Sodann wird in der Apparatur langsam ein Wasserstrahlvak. erzeugt. Hierbei destillieren nacheinander PCl_3 und überschüss. PBr_3 ab. Unter Einleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff durch die Siedekapillare wird der Destillationsrückstand schließlich in der gleichen Apparatur i. Ölpumpenvak. fraktioniert und $(C_6H_5)_2PBr$ als schwachgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.3} 131° erhalten. Ausb. 284.5 g (89%).

$(C_6H_5)_2PBr$ (265.0) Ber. Br 30.15 Gef. Br 29.78

3. Jodometrische Untersuchung der Organooligophosphine

Ausführung: Eine abgewogene Menge (ca. 0.1 g) des Organooligophosphins wird in einen mit Schliffstopfen versehenen 500-ccm-Rundkolben gegeben, in dem sich die Lösung bzw. Suspension von ca. 5 g Jod in 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff befindet. Man beläßt die Mischung im verschlossenen Kolben unter gelegentlichem Umschütteln während einiger Min. bei Raumtemperatur und erhitzt sodann 15 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man den Kolbeninhalt durch Zugabe von 100 ccm H_2O , dem eine Spatelspitze Kaliumjodid zugesetzt worden war und ermittelt im Zweiphasengemisch unter kräftigem Rühren oder Schütteln das nicht verbrauchte Jod durch Rücktitration mit 1 n $Na_2S_2O_3$ unter Verwendung einer fein ausgezogenen Bürette. Der Farbumschlag ist sehr scharf. Als Indikator kann Stärkelösung zugesetzt werden.

Anmerkungen:

1. Zur Einwaage wurden die flüssigen Organooligophosphine in zuvor mit Stickstoff gefüllte Glaskirschen eingesaugt, die unter der Jodlösung mit einem Glasstab zerdrückt wurden. Feste Substanzen wurden in kleine Schliffhülsen eingewogen, die geöffnet schnell in die Lösung gegeben wurden.

2. Der Jodüberschuß soll, wie wir in einer Testreihe ermittelten, etwa das 7–10 fache der ber. Menge (ca. 5 g/0.1 g Organooligophosphin) betragen.

3. Der Zusatz von KJ erleichtert infolge Bildung von KJ_3 den Übergang des unverbrauchten Jods aus der organischen in die wäßrige Phase und erlaubt dadurch eine schnelle Titration.

4. Zum Vergleich wurden einige Bestimmungen in einer mit Stickstoff geschützten Versuchsanordnung durchgeführt. Die Resultate waren praktisch identisch mit denen, die bei genauer Beachtung der oben angegebenen Vorschrift erhalten wurden. Der im ersteren Falle erforderliche zusätzliche Arbeitsaufwand ist also entbehrlich.

5. Beim Erhitzen der Lösung setzen sich gelegentlich einige Jodkriställchen im untersten Teil des Rückflußkühlers ab. Man löst sie, indem man ein kleines Kölbchen mit wenigen ccm Tetrachlorkohlenstoff ansetzt und kurz unter Rückfluß erwärmt. Vor der Rücktitration wird diese Lösung dem Inhalt des Titrationskolbens hinzugefügt.

6. Im Falle des Tetraphenyldiphosphins wurde mit Wasser/Methanol (9:1 Volumteile) hydrolysiert, weil die bei der Hydrolyse von $(C_6H_5)_2PJ_3$ entstehende Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2P(O)OH$ in Wasser kaum, in CCl_4 nur spärlich löslich ist. Sie scheidet sich daher als klebrige Masse an der Kolbenwand ab und okkludiert Jod, falls nicht ein Lösungsmittler, in diesem Falle Methanol, zugegeben wird.