

Wilhelm Kuchen und Bernd Knop¹⁾

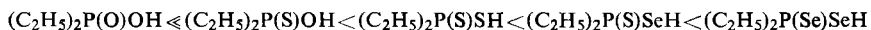
Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, IX²⁾

Über die Phosphinsäuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ bzw. $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$ und ihre Derivate

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

(Eingegangen am 24. November 1965)

Die Natriumsalze $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ bzw. $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ der Diäthylselenothio- und der Diäthylselenophosphinsäure wurden synthetisiert. Die aus ihnen durch Ionenaustausch hergestellten Säuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ und $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$ sind in wäßriger Lösung nur kurze Zeit beständig. Hinsichtlich ihrer Säurestärke ordnen sie sich wie folgt in die Phosphinsäurereihe ein:



Die Natriumsalze ergeben beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden die Ester $(C_2H_5)_2P(S)SeR$ und $(C_2H_5)_2P(Se)SeR$, mit Jod lassen sie sich oxydieren; der zu unterschiedlichen Produkten führende Reaktionsablauf wird diskutiert.

Nachdem sich Dialkylthiophosphinsäuren als interessante und vielseitige Komplexbildner erwiesen hatten^{3,4)}, lag es nahe, auch das Komplexbildungsvermögen selen-substituierter Phosphinsäuren zu untersuchen. Zu diesem Zweck synthetisierten wir die Natriumsalze der bisher noch nicht bekannten Säuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ und $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$. Über Darstellung und Eigenschaften dieser neuen Komplexbildner sowie der aus ihnen hergestellten freien Säuren und Derivate wird im folgenden berichtet⁵⁾.

A) Darstellung und Eigenschaften von $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ und $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$

Nachdem wir gefunden hatten, daß Natriumdiäthylthiophosphinat $[(C_2H_5)_2PSS]Na \cdot 2H_2O$ mit guter Ausbeute in einer Schmelze von Tetraäthylthiophosphindisulfid, $Na_2S \cdot 9H_2O$ und Schwefel bei 140° entsteht⁶⁾, lag es nahe, die Darstellung von Natrium-

1) Teil d. Dissertat. B. Knop, Techn. Hochschule Aachen 1965.

2) VIII. Mitteil.: W. Kuchen und W. Grünwald, Chem. Ber. **98**, 480 (1965).

3) W. Kuchen, A. Judat und J. Metten, Chem. Ber. **98**, 3981 (1965).

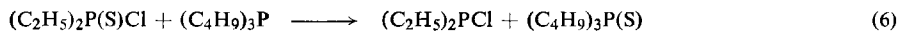
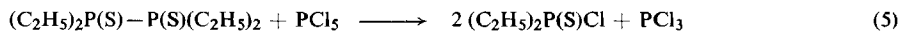
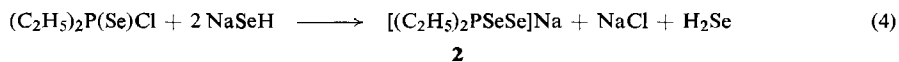
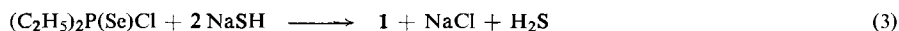
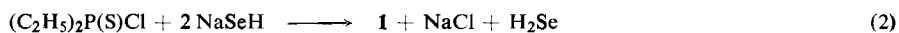
4) W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **77**, 1087 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1091 (1965).

5) W. Kuchen und B. Knop, ^{5a)} Angew. Chem. **76**, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 507 (1964); ^{5b)} ebenda **77**, 259 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 244 (1965).

6) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).

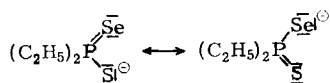
diäthylselenothiophosphinat(1) analog nach Gl. (1) zu versuchen. Es zeigte sich jedoch, daß sich bei dieser Reaktion, vermutlich infolge der relativ hohen Schmelzpunkte von Na_2Se ($> 875^\circ$) und Selen (220°), im Temperaturbereich von $140\text{--}160^\circ$ nur sehr langsam eine annähernd homogene Schmelze bildet. Die Ausbeute an 1, das sich bei höheren Temperaturen allmählich zersetzt, ist daher bei diesem Verfahren nicht sehr günstig (ca. 35%).

Hingegen erbrachte Umsetzung nach Gl. (2) 80% Ausbeute an 1, indem wir unter Eiskühlung Diäthylphosphorthiochlorid mit Natriumhydrogenselenid in Äthanol zur Reaktion brachten⁷⁾. Mit gleich guter Ausbeute wurde 1 außerdem unter analogen Bedingungen nach Gl. (3) aus Diäthylphosphorselenochlorid und Natriumhydrogensulfid erhalten.



Bei allen drei Verfahren wurde 1 in Form des gut kristallisierenden Dihydrats $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSe}] \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1a) aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Die nach Gl. (1)–(3) gewonnenen Präparate stimmten hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte, Misch-Schmelzpunkte und IR-Spektren überein. Zählrohrgoniometeraufnahmen von 1a, hergestellt nach Gl. (2) und (3), erwiesen sich darüber hinaus nach Zahl, Lage und Intensität der Interferenzen als miteinander identisch. Dementsprechend wurden auch bei allen Umsetzungen mit 1a, unabhängig von dessen Herstellungsverfahren, stets die gleichen Derivate erhalten. Ungeachtet der verschiedenen Ausgangsstoffe resultiert also nach allen drei Verfahren das gleiche mesomere Anion $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSe}]^\ominus$ mit den Grenzformeln:



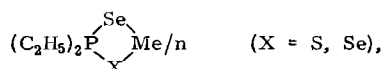
Natriumdiäthyldiselenophosphinat (2), ebenfalls als Dihydrat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSeSe}] \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2a) isoliert, entstand nach Gl. (4) zu 80%.

Das für diese Umsetzung benötigte Diäthylphosphorselenochlorid wurde in einer Reaktionsfolge gemäß Gl. (5)–(7) bereitet, indem man zunächst Tetraäthylphosphindisulfid mit

⁷⁾ Diese Umsetzung erfolgte in Anlehnung an eine von T. A. Mastrjukova, A. E. Shipov und M. J. Kabachnik angegebene Vorschrift zur Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}] \text{Na}$. J. allg. Chem. (russ.) 31, 507 (1961), C. A. 55, 22101 (1961).

Phosphorpentachlorid in Diäthylphosphorthiochlorid überführte⁸⁾ (Ausb. 77%), dieses mit Tributylphosphin^{9,10)} reduzierte (Ausb. 81.5%) und das Diäthylchlorphosphin sodann mit Selen zum $(C_2H_5)_2P(Se)Cl$ umsetzte (Ausb. 68.5%)¹¹⁾.

1a (Schmp. 124–125°) und **2a** (Schmp. 129–130°) bilden farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Aceton, weniger gut in Dioxan und Alkoholen, nicht merklich hingegen in Äther und Ligroin lösen. Im Dunkeln aufbewahrt, sind sie längere Zeit ohne merkliche Veränderung haltbar, unter der Einwirkung von Tageslicht zersetzen sie sich hingegen allmählich unter Abscheidung von rotem Selen. Beim Erwärmen im Vakuum gehen sie in die schwach hygroskopischen wasserfreien Verbindungen **1** und **2** über. Als ausgezeichnete Komplexbildner ergeben sie mit zahlreichen Metallen Innerkomplexverbindungen des Typs

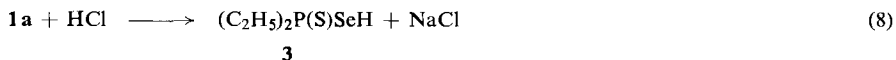


über die demnächst gesondert berichtet werden wird.

1a und $[(C_2H_5)_2PSS]Na \cdot 2H_2O$ sind offenbar isomorph; denn die Debyeogramme beider Substanzen stimmen hinsichtlich Zahl und Abstand der Linien überein. Außerdem haben beide Verbindungen den gleichen Schmp., ihr Synkristallisat zeigt keinerlei Schmelzpunktsdepression.

B) Die Säuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ und $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$

Zur Darstellung der freien Diäthylselenothiophosphinsäure (**3**) ließen wir zunächst nach Gl. (8) Chlorwasserstoff auf **1a**, suspendiert in Dioxan, einwirken.



Dieses Verfahren hatte sich bei der Darstellung der Dialkyldithiophosphinsäuren bewährt⁶⁾. Im vorliegenden Fall wurde nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbes, zersetzliches Öl erhalten, das in seiner analytischen Zusammensetzung der Säure **3** entsprach, aus dem sich jedoch bereits nach kurzer Zeit eine geringe Menge orangeroter, zwischen 115–121° schmelzender Kristalle abschied, bei denen es sich wahrscheinlich um Bis(diäthylthiophosphoryl)-triselenid, $(C_2H_5)_2P(S)Se-Se-Se-P(S)(C_2H_5)_2$, ($Se_{gef.}$ 47.3%; $Se_{ber.}$ 49.44%) (s. Abschnitt C) handelte.

Farblose wäßrige Lösungen von **3** waren jedoch ohne Schwierigkeit mittels eines Kationenaustauschers aus **1a** erhältlich. Sie sind, im Dunkeln aufbewahrt, ca. 24 Stdn. haltbar, zersetzen sich jedoch im Tageslicht nach kurzer Zeit unter Abscheidung orangerot gefärbter fester Produkte. Beim Versuch, die freie Säure aus ihren wäßrigen Lösungen mit Benzol oder peroxidfreiem Äther zu extrahieren, wurden ebenfalls lediglich orangerot gefärbte Zersetzungsprodukte, die sich nur teilweise in Alkalien lösten, erhalten.

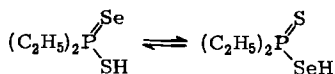
⁸⁾ K. Strolenberg, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1962.

⁹⁾ Vgl. H. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 82 (1961).

¹⁰⁾ Lieferfirma: Billiton-M. & T., Chem. Ind. N. V., Den Haag.

¹¹⁾ A. Markowska und J. Michalski, Roczniki Chem. **34**, 1675 (1960), C. A. **56**, 7346 (1962).

Es ist anzunehmen, daß — wie bei den Dialkylselenophosphinsäuren $R_2P(\text{Se})\text{OH}$ ¹¹⁾ und Dialkylthiophosphinsäuren $R_2P(\text{S})\text{OH}$ ¹²⁾ — auch die Säure 3 als Tautomerengleichgewicht, nämlich der Thiono- und Thiolform vorliegt:



Beim Versuch, in Analogie zu Gl. (8) aus **2a** die freie Diäthylselenophosphinsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$ (**4**), zu erhalten, resultierte ebenfalls ein gelbrotes zersetzliches Öl, aus dem sich nach mehreren Tagen Bis(diäthylselenophosphoryl)-triselenid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})-\text{Se}_3-\text{P}(\text{Se})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, in orangeroten Kristallen abschied, während aus den öligen Anteilen farbloses kristallines Bis(diäthylselenophosphoryl)-selenid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})-\text{Se}-\text{P}(\text{Se})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, isoliert werden konnte (s. Abschnitt C). Durch Kationenaustausch wurden jedoch auch in diesem Falle farblose wäßrige Lösungen von **4** aus **2a** erhalten, die sich im Tageslicht allerdings bereits nach kurzer Zeit unter Verfärbung zersetzen.

Tab. 1, in der die scheinbaren Dissoziationskonstanten verschiedener Phosphinsäuren in 80-proz. wäßrigem Isopropylalkohol aufgeführt sind, zeigt, daß die selenhaltigen Säuren die stärkste Acidität besitzen.

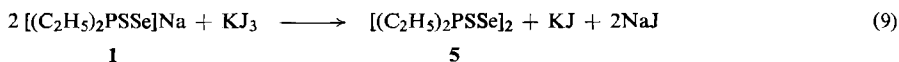
Tab. 1. Potentiometrisch bestimmte pK -Werte verschiedener Diäthylphosphinsäuren in 80-proz. wäßrigem Isopropylalkohol bei 20°¹³⁾

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$	4.98	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeH}$	2.29
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$	2.60	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$	2.18

Unter den Faktoren, die den Dissoziationsgrad einer Säure bestimmen, ist möglicherweise die im Vergleich zur OH- und SH-Bindung (110 bzw. 81.1 kcal/Mol¹⁴⁾) wesentlich geringere Bindungsenergie der SeH-Bindung (73 kcal/Mol¹⁴⁾) ausschlaggebend für diesen Befund.

C) Diäthylthiophosphoryldiselenid und Diäthylselenophosphorylselenide

Bei vorsichtiger Oxydation von **1** mit Jod in Wasser erhält man nach



eine eigelbe wasserunlösliche Substanz (**5**) der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_2\text{Se}_2$. Diese bildet nach Kristallisation aus Ligroin intensiv gelbe Blättchen vom Schmp. 56.5°, welche sich nach mehreren Tagen unter Zusammenbacken und allmählicher Verfärbung zersetzen.

¹²⁾ M. J. Kabachnik, T. A. Mastrjukova, A. E. Shipov und T. A. Melentjewa, Tetrahedron [London] **9**, 10 (1960).

¹³⁾ Diplomarbeit H. Hertel, Techn. Hochschule Aachen 1965.

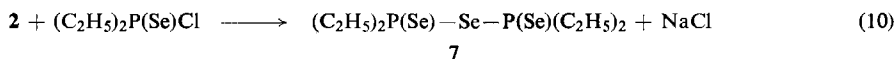
¹⁴⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

Für **5** können zwei Strukturen diskutiert werden, nämlich die eines Bis(diäthylthiophosphoryl)-diselenids, $(C_2H_5)_2P(S)-Se-Se-P(S)(C_2H_5)_2$, oder die des Bis(diäthylselenophosphoryl)-disulfans, $(C_2H_5)_2P(Se)-S-S-P(Se)(C_2H_5)_2$, je nachdem welche der beiden mesomeren Grenzformen von **1** der Oxydationsreaktion zugrunde liegt. In einer vorläufigen Mitteilung^{5a)} ordneten wir **5** versuchsweise Disulfanstruktur zu. Inzwischen konnte Husebye¹⁵⁾ jedoch durch eine Röntgenstrukturuntersuchung zeigen, daß es sich bei dieser Verbindung um das Diselenid handelt. Auch IR-spektroskopisch konnten wir mittlerweile Anhaltspunkte für das Vorliegen der Diselenidstruktur finden.

So zeigt das Spektrum von **5** eine starke Absorption bei 563/cm, die wir auf die P=S-Valenzschwingung zurückführen. Im Falle des Bis(diäthylthiophosphoryl)-disulfans, $(C_2H_5)_2P(S)-S-S-P(S)(C_2H_5)_2$ ⁶⁾, liegt diese Absorption bei 570/cm. Letztere Verbindung weist außerdem noch zwei schwache Banden bei 469 und 482/cm auf, wahrscheinlich hervorgerufen durch die S-S-Valenzschwingung, für die ein Absorptionsbereich von 400–500/cm angegeben wird¹⁶⁾. **5** hingegen zeigt im Bereich von 430–520/cm, in dem sich darüber hinaus auch noch eine P=Se-Valenzschwingung bemerkbar machen müßte (vgl. Abschnitt E), keine Absorption.

Oxydiert man **1** mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man neben viel **5** eine geringe Menge öckerfarbener Kristalle vom Schmp. 121–124°, bei denen es sich wahrscheinlich um das bereits erwähnte Triselenid $[(C_2H_5)_2P(S)]_2Se_3$ handelt, das auch aus den Zersetzungsprodukten der Säure $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ isoliert worden war (vgl. Abschnitt B)¹⁷⁾.

Versuche, durch Oxydation von $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na$ mit KJ_3 in wäßriger Lösung das Bis(diäthylselenophosphoryl)-diselenid, $(C_2H_5)_2P(Se)-Se-Se-P(Se)(C_2H_5)_2$ (**6**), zu erhalten, blieben erfolglos. Wir isolierten bei diesen Umsetzungen eine wasserunlösliche gelbe Substanz, die zwar in ihrer Zusammensetzung der Verbindung **6** entsprach, die aber – wie ihr weiter Schmelzbereich von 65–130° erkennen ließ – nicht einheitlich war. Bei der Kristallisation dieses Stoffes aus Ligroin war Bis(diäthylselenophosphoryl)-triselenid, $(C_2H_5)_2P(Se)-Se-Se-Se-P(Se)(C_2H_5)_2$, in orangegelben Nadeln vom Schmp. 135–137° erhältlich, eine Verbindung, die – wie bereits erwähnt – neben dem entsprechenden Monoselenid auch aus den Zersetzungsprodukten der Säure $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$ isoliert worden war. Das Bis(diäthylselenophosphoryl)-selenid (**7**) läßt sich – wie wir fanden – sehr bequem auch nach



in farblosen Nadeln bereiten, die oberhalb 51° Rhombenform annehmen und bei 65° schmelzen.

Das Diselenid **6**, das wir, wie erwähnt, nicht rein erhielten, ist vermutlich sehr unbeständig. Wir nehmen an, daß es sehr schnell zum Monoselenid **7** und Triselenid disproportioniert.

¹⁵⁾ S. Husebye, Acta chem. scand. **20**, 51 (1966).

¹⁶⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

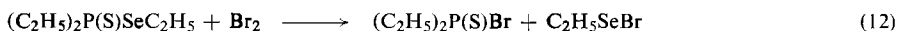
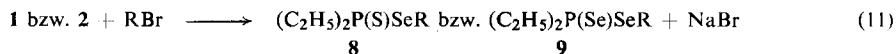
¹⁷⁾ S. Husebye (private Mitteil. an W. Kuchen) konnte aus den Zersetzungsprodukten von **5** gelbe Prismen vom Schmp. 120° abtrennen, deren röntgenographisch ermitteltes Mol.-Gew. (479) dem des $[(C_2H_5)_2PS]_2Se_3$ (479.2) entsprach.

Letzteres, jedoch nicht **7**, konnten wir in den Zersetzungsprodukten von vermutlich primär entstandenem **6** nachweisen. Ein Bis(diäthylthiophosphoryl)-triselenid bildet sich höchstwahrscheinlich auch bei der allmählichen Zersetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{Se}-\text{Se}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁷⁾.

Derartige Disproportionierungen sind für die im allgemeinen ziemlich instabilen Diselenide charakteristisch, und im Falle der (*N,N*-Dialkylselenocarbamoyl)-diselenide wurde hierfür kürzlich von *Barnard* und *Woodbridge*¹⁸⁾ ein Mechanismus vorgeschlagen. Unser Befund, nach dem bei der Zersetzung der Säure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$ sowohl das Monoselenid **7** als auch das Triselenid entsteht, läßt vermuten, daß sich hierbei primär, vielleicht infolge Oxydation der Säure durch Luftsauerstoff, das Diselenid **6** bildet, das sodann schnell disproportioniert.

D) Ester der Säuren $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$

Erhitzt man Verbindung **1** bzw. **2** mit Alkylbromiden, so erhält man nach Gl. (11) in ca. 90-proz. Ausbeute die Diäthylselenothiophosphinsäure-Se-ester (**8**) bzw. Diäthyldiselenophosphinsäureester (**9**) als farblose ölige Flüssigkeiten von penetrantem Geruch. Für die angegebene Konstitution **8** spricht das IR-Spektrum, das bei ca. 580/cm eine starke Absorption aufweist, die auf die $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingung (vgl. Abschnitt E) zurückgeführt wird. Außerdem entstand bei der Umsetzung des Äthylesters mit einer äquimolaren Menge Brom nach Gl. (12) Diäthylphosphorthiobromid neben einem dunkelrot gefärbten Vorlauf, der Selen und Brom enthielt und bei dem es sich vermutlich um $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeBr}$ bzw. um dessen Zersetzungsprodukte handelte. Dieser Befund läßt auf eine Reaktion gemäß Gl. (12) schließen und spricht daher ebenfalls für das Vorliegen eines Se-Esters.



E) IR-Spektren

Die IR-Spektren sämtlicher in dieser Arbeit beschriebenen Ester und Selenide wurden im Bereich von 4000–400/cm aufgenommen. Ein Vergleich, in den auch Spektren des Bis(diäthylthiophosphoryl)-disulfans bzw. -trisulfans sowie von Dialkyldithiophosphinsäureestern⁶⁾ einbezogen wurden, zeigt, daß alle Verbindungen mit P(S)-Gruppen eine starke Absorption im Bereich von 540–600/cm aufweisen, wahrscheinlich durch die $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingung hervorgerufen^{19,20)}.

Diese Absorption fehlt dementsprechend in den Spektren der Diäthylselenophosphinsäureester sowie des Bis(diäthylselenophosphoryl)-diselenids bzw. des -triselenids. Bei diesen Verbindungen tritt hingegen eine Absorption mittlerer Stärke bei 470–480/cm auf, die wir auf die $\text{P}=\text{Se}$ -Valenzschwingung zurückführen; für sie wird ein Bereich von 473–577/cm²¹⁾ angegeben, der sich bis herab zu 422/cm erweitern kann. Die $\text{P}-\text{Se}$ -Valenzschwingungsfrequenz hingegen soll der Gordyschen Regel zufolge bei ca. 380/cm auftreten, also außerhalb des von uns untersuchten Bereichs.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁸⁾ *D. Barnard* und *D. T. Woodbridge*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2922.

¹⁹⁾ *R. A. Zingaro*, Inorg. Chemistry **2**, 192 (1963).

²⁰⁾ *S. Husebye*, Acta chem. scand. **19**, 774 (1965).

²¹⁾ *L. C. Thomas* und *R. A. Chittenden*, Chem. and Ind. **1961**, 1913.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden, falls nicht anders vermerkt, mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt.

1. Darstellung von $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ (**1a**)

a) Aus $(C_2H_5)_2P(S) - P(S)(C_2H_5)_2$, Natriumselenid und Selen: In einem Kolben erhitzt man unter trockenem Stickstoff ein inniges Gemenge von 32.5 g (260 mMol) Na_2Se , hergestellt in flüssigem Ammoniak aus 0.52 Grammatom Natrium und 0.26 Grammatom Selen²²⁾, 63 g (260 mMol) Tetraäthylphosphindisulfid und 20.5 g (0.26 Grammatom) Selen unter kräftigem Rühren langsam auf 190–200° und beläßt die Schmelze sodann 1 Stde. auf dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen durch Erwärmen mit 90-proz. wäßr. Aceton gelöst, und die nahezu farblose Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das heiße Filtrat wird langsam mit soviel Ligroin (60–90°) versetzt, daß es soeben noch klar bleibt. Beim Abkühlen fällt das Dihydrat in farblosen Blättchen an. Ausb. 47.5 g (35%). Schmp. 124–125° (im offenen Röhrchen).

b) Aus Diäthylphosphorthiochlorid und Natriumhydrogenselenid: In eine Lösung von 16.45 g (0.72 Grammatom) Natrium in 250 ccm absol. Äthanol leitet man unter trockenem Stickstoff zunächst die zur Herstellung von 74.1 g (720 mMol) $NaSeH$ erforderliche Selenwasserstoffmenge ein²²⁾ und versetzt das Reaktionsgemisch sodann unter kräftigem Rühren und Eiskühlung während 2.5 Stdn. tropfenweise mit 56.3 g (360 mMol) Diäthylphosphorthiochlorid. Anschließend wird — ebenfalls unter trockenem Stickstoff — das entstandene Natriumchlorid durch Zentrifugieren des Reaktionsgemisches entfernt, und aus der hierbei erhaltenen klaren Lösung der Alkohol i. Vak. unter gelindem Erwärmen abgedampft. Der ölige Rückstand wird unter Luftzutritt und ständigem Rühren tropfenweise mit 13 ccm Wasser versetzt. Hierbei fällt das Natriumdiäthylselenothiophosphinat als kristallines, blättchenförmiges Dihydrat (**1a**) aus, das nach Absaugen in wenig Aceton gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Ligroin (60–90°) wieder ausgefällt wird. Ausb. 72.9 g (78%), Schmp. 124–125° (im offenen Röhrchen).

$C_4H_{10}PSSeNa \cdot 2H_2O$ (259.2) Ber. C 18.54 H 5.45 P 11.95 S 12.37 Se 30.47
Gef. C 18.51 H 5.45 P 11.96 S 12.72 Se 29.92

Entwässerung von **1a**: Zur Entfernung des Kristallwassers wurden 1.7564 g der Substanz i. Vak. bei 80° über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei entstanden 1.5126 g **1** als farbloses, schwach hygroskopisches feinkristallines Pulver.

Gewichtsverlust: Ber. 0.2442 g (13.91%) H_2O Gef. 0.2439 g (13.89%) H_2O

c) Aus Diäthylselenophosphorchlorid und Natriumhydrogensulfid: In eine Lösung von 3.39 g (0.147 Grammatom) Natrium in 100 ccm absol. Äthanol wird unter trockenem Stickstoff die zur Bildung von 7.5 g (147 mMol) $NaSH$ erforderliche Menge Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgemisch sodann tropfenweise mit 15.0 g (74 mMol) Diäthylphosphorselenochlorid versetzt. Nach Abzentrifugieren des Natriumchlorids unter Stickstoff dampft man den Alkohol i. Vak. unter gelindem Erwärmen ab. Der ölige Rückstand erstarrt nach vorsichtiger Zugabe von wenig Wasser unter ständigem Rühren zu einem Kristallbrei, der wie unter 1. b) gereinigt wird. Ausb. 13.1 g (69%). Schmp. 124–125°, Misch-Schmp. mit **1a**, hergestellt nach 1. b), 124–125° (im offenen Röhrchen).

²²⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

2. Darstellung der Säuren $(C_2H_5)_2P(S)SeH$ (3) und $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$ (4)

a) *Wäbr. Lösung von $(C_2H_5)_2P(S)SeH$* : 507.2 mg $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ gibt man in 10 ccm Wasser auf eine Kationenaustauschersäule (Ionenaustauscher I, Fa. E. Merck, Darmstadt). Die Säule wird mit 150 ccm Wasser eluiert und die freie Säure im Eluat mit 0.1 n NaOH titriert. In der austitrierten Lösung bestimmt man anschließend noch das Selen nach vorhergehender Oxydation mit Brom und Reduktion mit Hydrazinhydrochlorid gravimetrisch.

Ber.: 19.57 ccm 0.1 n NaOH \triangleq 393.7 mg $(C_2H_5)_2P(S)SeH$; 154.5 mg Se \triangleq 39.25 % Se-Gehalt der Säure.

Gef.: 19.37 ccm 0.1 n NaOH \triangleq 391.6 mg $(C_2H_5)_2P(S)SeH$; 152.6 mg Se \triangleq 38.76 % Se-Gehalt der Säure.

Die klare, farblose wäbr. Lösung der freien Säure verfärbte sich nach ca. 24 Stdn. unter Abscheidung orangeroter, fester Zersetzungsprodukte.

b) *Wäbr. Lösung von $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$* : Wie unter 2. a) beschrieben, erfolgte die Darstellung aus 204.67 mg $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$.

Ber.: 6.69 ccm 0.1 n NaOH \triangleq 165.88 mg $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$; 105.63 mg Se \triangleq 63.68 % Se-Gehalt der Säure.

Gef.: 6.63 ccm 0.1 n NaOH \triangleq 164.44 mg $(C_2H_5)_2P(Se)SeH$; 105.44 mg Se \triangleq 63.56 % Se-Gehalt der Säure.

Die farblose, klare Lösung zersetzte sich ebenfalls bereits nach einigen Stunden unter Verfärbung.

c) *Umsetzung von $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ mit Chlorwasserstoff*: In eine Suspension von 5.0 g $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ in 50 ccm Dioxan wird während 1.5 Stdn. getrockneter Chlorwasserstoff in langsamem Strom eingeleitet. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids destilliert man das Dioxan i. Vak. ab. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das sich bereits bei gelindem Erwärmen zersetzt. Aus der Lösung der Zersetzungsprodukte in heißem Ligroin (60–90°) scheidet sich beim Abkühlen eine geringe Menge ockerfarbener Kristalle vom Schmp. 115–121° ab, höchstwahrscheinlich *Bis(diäthylthiophosphoryl)-triselenid*.

$C_8H_{20}P_2Se_3$ (479.2) Ber. Se 49.44 Gef. Se 47.30

d) *Umsetzung von $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ mit Chlorwasserstoff*: Die zu 2. c) analoge Umsetzung mit $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ gibt ein rotgelbes Öl, aus dem sich nach einiger Zeit eine geringe Menge *Bis(diäthylselenophosphoryl)-triselenid* in orangegelben Prismen abscheidet, die abgetrennt, mit Ligroin (30–50°) gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 135–137°.

$C_8H_{20}P_2Se_5$ (573.0) Ber. C 16.77 H 3.52 Se 68.90 Gef. C 16.88 H 3.55 Se 68.91

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Benzol, Aceton und Dioxan. Wegen der großen Zersetzlichkeit der Lösungen konnte das Mol.-Gew. nicht bestimmt werden.

Aus dem Filtrat fällt Ligroin (60–90°) farblose Blättchen aus, die aus Ligroin (30–50°) umkristallisiert und durch Schmp. (65°), Misch-Schmp. (64–65°) und IR-Spektrum als *Bis(diäthylselenophosphoryl)-selenid* (7) identifiziert wurden.

3. Darstellung des *Bis(diäthylthiophosphoryl)-diselenids* und der *Bis(diäthylselenophosphoryl)-selenide*

a) *Bis(diäthylthiophosphoryl)-diselenid* (5): Zu einer Lösung von 2.59 g (10 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ (1a) in 40 ccm Wasser gibt man tropfenweise unter kräftigem Rühren 1.26 g (0.01 Grammatom) Jod, gelöst in 40 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung. Der orangefarbene

Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. über Diphosphorpentoxid getrocknet. Aus Ligroin (60–90°) erhält man gelbe Blättchen vom Schmp. 56.5°, die sich leicht in Dioxan, Aceton, Alkoholen und Chlorkohlenwasserstoffen lösen. Ausb. 1.8 g (90%).

$C_8H_{20}P_2S_2Se_2$ (400.2) Ber. C 24.01 H 5.04 P 15.48 Se 39.45
Gef. C 23.54 H 4.97 P 15.14 Se 39.45
Mol.-Gew. 395 (kryoskop. in Benzol)

b) *Oxydation von* $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ *mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff*: 5.18 g (20 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ werden, in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.54 (0.02 Grammatom) Jod in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Abfiltrieren des Natriumjodids dampft man die Lösung i. Vak. bei 40° zur Trockene ein und kristallisiert den festen Rückstand aus Ligroin (60–90°) um. Gelbe Blättchen, Schmp. 56–57°, Misch-Schmp. (mit 5 nach 3. a)): 56–57°. Ein geringer, in Ligroin unlöslicher Rückstand, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um $[(C_2H_5)_2P(S)]_2Se_3$ handelt, schmolz bei 121–124°.

c) *Oxydation von* $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ (**2a**) *mit* KJ_3 : Eine Lösung von 3.06 g (10 mMol) **2a** in 50 ccm Wasser wird langsam unter Rühren mit 1.26 g (0.01 Grammatom) Jod, gelöst in 50 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung, versetzt. Der entstehende eigelbe Niederschlag schmilzt nach dem Trocknen von 65–130°. Gef. 12.24% P, 64.62% Se, 18.59% C und 4.62% H. Die Substanz löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, die Lösungen zersetzen sich jedoch schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung orangerot gefärbter, fester Stoffe. Ligroin fällt aus einer Lösung der Substanz in Chloroform ein ockerfarbendes Pulver, das nach Umkristallisation aus Ligroin (90–100°) gelbe Nadeln bildet, nach Schmp. (135–137°) und IR-Spektrum *Bis*(diäthylselenophosphoryl)-triselenid (vgl. 2. d)).

d) *Bis*(diäthylselenophosphoryl)-selenid (**7**): 3.06 g (10 mMol) $[(C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ (**2a**) werden zunächst in der Trockenpistole entwässert und sodann unter Feuchtigkeitsausschluß in einem kleinen Kolben mit 2.04 g (10 mMol) $(C_2H_5)_2P(Se)Cl$ und 20 ccm trockenem Dioxan während 2 Stdn. zum Rückfluß des Lösungsmittels erwärmt. Nach dem Erkalten entfernt man das entstandene Natriumchlorid durch Zentrifugieren und dampft aus der klaren Lösung das Dioxan i. Wasserstrahlvak. ab. Das verbleibende Öl gibt aus Ligroin (30–50°) 1.72 g (41.5%) **7** vom Schmp. 65°.

$C_8H_{20}P_2Se_3$ (415.1) Ber. C 23.15 H 4.86 P 14.92 Se 57.07
Gef. C 23.29 H 5.22 P 14.66 Se 57.48
Mol.-Gew. 406 (osmometr. in Benzol)

4. Die Ester $(C_2H_5)_2P(S)SeR$ (**8**) und $(C_2H_5)_2P(Se)SeR$ (**9**)

a) *Diäthylselenothiophosphinsäure-Se-äthylester* $(C_2H_5)_2P(S)SeC_2H_5$: 5.18 g (20 mMol) $[(C_2H_5)_2PSSe]Na \cdot 2H_2O$ (**1a**) erwärmt man mit 4.4 g (40 mMol) Äthylbromid und 25 ccm Dioxan unter Rühren 2 Stdn. zum Rückfluß. Nach Abfiltrieren des Natriumbromids wird das überschüss. Äthylbromid und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.06} 71.5°, n_D^{20} 1.5854, Ausb. 4.11 g (89.5%). Farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_{15}PSSe$ (229.1) Ber. C 31.44 H 6.60 P 13.51 Se 34.45
Gef. C 31.70 H 6.34 P 13.35 Se 34.14
Mol.-Gew. 223 (kryoskop. in Benzol)

Spaltung des Esters mit Brom: 7.8 g (34 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SeC_2H_5$ in 30 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden bei –20° unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren während 1 Stde. tropfenweise mit einer Lösung von 5.5 g (0.068 Grammatom) Brom in 20 ccm Tetra-

chlorkohlenstoff versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird durch Destillation i. Vak. als Vorlauf ein dunkelrotes Öl, das Brom und Selen enthält, und anschließend als fast farblose Flüssigkeit ($C_2H_5)_2P(S)Br$ vom Sdp._{12.5} 112.5° (Lit.²³): Sdp._{12.5} 112.5° erhalten.

$C_4H_{10}BrPS$ (201.1) Ber. Br 39.73 Gef. Br 39.76

Analog wurden dargestellt:

b) *Diäthylselenothiofosphinsäure-Se-propylester*, ($C_2H_5)_2P(S)SeC_3H_7$: Aus **1a** und *n*-Propylbromid. Sdp._{0.06} 86–87°; n_D^{20} 1.5736.

$C_7H_{17}PSSe$ (243.2) Ber. C 34.57 H 7.05 P 12.75 Se 32.46
Gef. C 34.82 H 6.98 P 12.59 Se 32.43
Mol.-Gew. 228 (kryoskop. in Benzol)

c) *Diäthylselenophosphinsäure-äthylester*, ($C_2H_5)_2P(Se)SeC_2H_5$: Aus [($C_2H_5)_2PSeSe]Na \cdot 2H_2O$ (**2a**) und Äthylbromid. Sdp._{0.13} 105°; n_D^{20} 1.6193.

$C_6H_{15}PSe_2$ (276.0) Ber. C 26.10 H 5.48 P 11.22 Se 57.20
Gef. C 25.82 H 5.40 P 10.94 Se 56.69
Mol.-Gew. 271 (osmometr. in Benzol)

d) *Diäthylselenophosphinsäure-propylester*, ($C_2H_5)_2P(Se)SeC_3H_7$: Aus **2a** und *n*-Propylbromid. Sdp._{0.1} 98°; n_D^{20} 1.6037.

$C_7H_{17}PSe_2$ (290.1) Ber. C 28.98 H 5.91 P 10.68 Se 54.44
Gef. C 29.09 H 5.79 P 10.42 Se 53.30
Mol.-Gew. 282 (osmometr. in Benzol)

5. Darstellung von ($C_2H_5)_2P(Se)Cl$

Nachstehend sei eine Darstellungsvorschrift für das unter 1.c) verwendete Diäthylphosphorselenochlorid gegeben, die vom Tetraäthylidiphosphindisulfid ausgeht.

a) *Diäthylphosphorthiochlorid*⁸⁾: 12.1 g (50 mMol) ($C_2H_5)_2P(S) - P(S)(C_2H_5)_2$, 10.4 g (50 mMol) PCl_5 und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff erwärmt man unter Rühren während 2 Stdn. zum Rückfluß des Lösungsmittels. Dieses wird sodann, zusammen mit entstandenem PCl_3 , aus der klaren Reaktionslösung abdestilliert, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 12 g (77%) ($C_2H_5)_2P(S)Cl$, farbloses Öl vom Sdp._{11.5} 96–97.5°.

b) *Diäthylphosphorchlorid*: 26 g (129 mMol) Tributylphosphin und 19 g (121 mMol) ($C_2H_5)_2P(S)Cl$ erwärmt man unter Stickstoff 30 Min. auf 150°. Anschließende Fraktionierung des Reaktionsgemisches i. Vak. liefert 12.3 g (81.5%) ($C_2H_5)_2PCl$ vom Sdp.₅₀ 48–52°.

c) *Diäthylphosphorselenochlorid*: 12.3 g (99 mMol) ($C_2H_5)_2PCl$ werden unter Stickstoff und Eiskühlung portionsweise mit 7.8 g (0.099 Grammatom) schwarzem Selen versetzt. Nachdem die anfänglich lebhaftere Reaktion abgeklungen ist, erhitzt man noch 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Destillation i. Vak. gibt 13.9 g (68.5%) ($C_2H_5)_2P(Se)Cl$. Sdp.₁₈ 121°; n_D^{25} 1.5680 (Lit.¹¹); Sdp.₁₅ 113–114°; n_D^{25} 1.5677).

²³⁾ W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten, Liebigs Ann. Chem. **652**, 28 (1962).