

Ekkehard Lindner und Horst Schieß

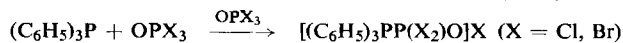
Über substituierte Phosphorylhalogenide, I

Triphenylphosphinsubstituierte Phosphorylhalogenide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

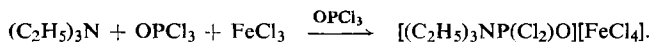
(Eingegangen am 9. April 1966)

Substituierte Phosphorylhalogenide vom Typ $[LP(X_2)O]^+X^-$ ($X = Cl, Br$; $L = (C_6H_5)_3P$) lassen sich durch Umsetzung der betreffenden Phosphorylhalogenide mit Lewis-Basen, speziell Triphenylphosphin, in einem Überschuß des Lösungsmittels (OPX_3) darstellen:



Die ionogenen Verbindungen zeigen Leitfähigkeit in Aceton, ihr monomerer Bau kann durch Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen werden. Die pseudotetraedrische Struktur der Dihalogenphosphoryl-triphenylphosphonium-Salze wird durch hydrolytischen Abbau der Verbindungen sowie insbesondere durch IR-spektroskopische Untersuchungen gestützt.

Substitutionsverbindungen von Phosphorylhalogeniden mit Lewis-Basen des Typs $[LP(X_2)O]^+X^-$ ($X = Cl, Br$; $L =$ Lewis-Base) sind in der Literatur noch relativ wenig beschrieben. Lediglich *V. Gutmann*¹⁾ berichtete schon vor mehr als 10 Jahren über ein weißes, kristallines Addukt der Zusammensetzung $OPCl_3 \cdot 2C_5H_5N$, das in Phosphorylchlorid in die Ionen $2[C_5H_5N \cdot POCl_2]^+ 2Cl^-$ zerfällt. Später konnten *M. Baaz* und *V. Gutmann*²⁾ zeigen, daß in $OPCl_3$ -Lösung auch tertiäre aliphatische Amine als Lewis-Basen ein Cl^- -Ion im Phosphorylchlorid ersetzen können. Diese Substitution wird insbesondere durch die Anwesenheit einer Lewis-Säure³⁾ (z. B. $FeCl_3$) noch begünstigt:



E. Schwarzmann und *J. R. van Wazer*⁴⁾ führten ähnliche Versuche durch und brachten im Rahmen der Untersuchung von Mehrphasensystemen $OPCl_3$ und $(C_6H_5O)_3P$ bei 300° zur Reaktion. Die Autoren erhielten jedoch nur ein tiefgefärbtes, öliges Produkt, das sie nicht weiter identifizierten.

I. Phosphinsubstituierte Phosphorylhalogenide

Im Anschluß an diese Versuche schien es von Interesse, auf überschüssiges $OPCl_3$ bzw. $OPBr_3$ direkt Triphenylphosphin einwirken zu lassen, das sich in den betreffenden Mitteln ausgezeichnet löst. Während Dichlorphosphoryl-triphenylphosphonium-

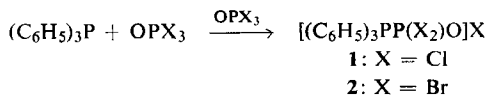
1) *V. Gutmann*, Mh. Chem. **85**, 1077 (1954).

2) *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 276 (1959); **90**, 744 (1959).

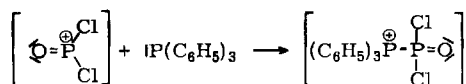
3) *M. Baaz*, *V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 707 (1961).

4) *E. Schwarzmann* und *J. R. van Wazer*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6366 (1959).

chlorid (**1**) bereits beim Sdp. von OPCl_3 (105.3°) entsteht, setzen sich OPBr_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ in einer Schmelzreaktion erst oberhalb 193° (Sdp. von OPBr_3) zu Dibromphosphoryl-triphenylphosphonium-bromid (**2**) um:

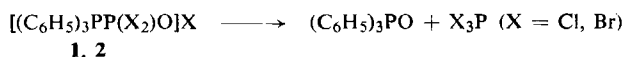


Der Ablauf der Reaktion kann dadurch erklärt werden, daß OPCl_3 , wenn auch nur zu einem geringen Teil, in die Ionen OPCl_2^+ und Cl^- dissoziiert, wie durch Messung der Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstante⁵⁾ nachgewiesen werden konnte. Beim Sdp. von OPCl_3 wird die Dissoziation begünstigt und damit die Konzentration der OPCl_2^+ -Kationen beträchtlich erhöht. Somit läßt sich der quantitative Ablauf der Reaktion bei höheren Temperaturen zwanglos so erklären, daß das einsame

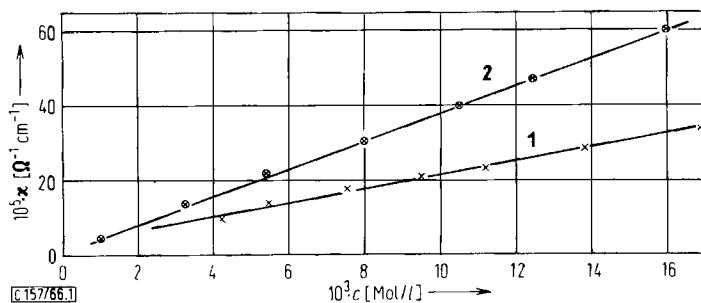


Elektronenpaar des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ nucleophil am positiv geladenen Phosphoratom des OPCl_2^+ -Kations angreift. Im gleichen Sinne verläuft auch die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ mit OPBr_3 .

Die mit Diäthyläther vom Reaktionsmedium abgetrennten, in polaren Mitteln gut bzw. nur teilweise löslichen Phosphoniumsalze **1** (farblos) bzw. **2** (ockerfarben) sind extrem hygroskopisch. Während **2** sich in Acetonitril sofort zersetzt, ist eine Lösung von **1** im gleichen Solvens wenigstens einige Minuten beständig:



Als Zersetzungsprodukte erhält man erwartungsgemäß Triphenylphosphinoxid und Phosphortrihalogenid. Die Dihalogenphosphoryl-triphenylphosphonium-halogenide können somit als Zwischenstufen bei der Oxydation des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ mit OPX_3 aufgefaßt werden. Ihre thermische Stabilität ist beachtlich; sie zersetzen sich erst oberhalb ihrer Schmelzpunkte (87° bzw. 197°). Der ionogene Charakter konnte durch Leitfähigkeit in Aceton bewiesen werden.



Abbild. 1. Spezifische Leitfähigkeit der Verbindungen **1** und **2** bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration

⁵⁾ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

Aus der Abbild. kann man den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeiten der Verbindungen **1** und **2** entnehmen. Man erkennt sofort, daß das Brom-Derivat (**2**) stärker dissoziiert ist, als die entsprechende Chlor-Verbindung (**1**). Der monomere Bau der Phosphoniumsalze wurde am Beispiel der Chlor-Verbindung (**1**) durch Molekulargewichtsbestimmungen nach *Rast* gesichert. Infolge ihrer salzartigen Eigenschaften findet man nur ein sogenanntes „scheinbares Molekulargewicht“ (M'), das mit dem tatsächlichen (M) durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{Z-1} \left[\frac{M}{M'} - 1 \right] \quad (Z = 2)$$

verknüpft ist.

Tab. 1. Bestimmung des Molekulargewichtes von $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ (**1**)

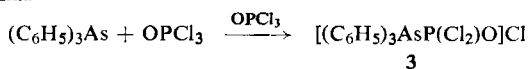
Campher mg	Subst., mg	gefund. (scheinb.) Molekulargewicht	tatsächl. Mole- kulargewicht	Dissoziations- grad in %
19.1	3.6	214	415.6	94.2
18.1	4.6	348	415.6	19.4
8.0	6.6	456 *)	415.6	0.0

*) Der etwas zu hoch gefundene Wert erklärt sich aus der relativ großen Substanzeinwaage im Verhältnis zum Lösungsmittel.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß bei kleinen $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ -Konzentrationen der Dissoziationsgrad größer wird, entspr. einem geringeren „scheinbaren Molekulargewicht“. Umgekehrt sinkt der Dissoziationsgrad bei größeren Konzentrationen, so daß man schließlich annähernd das wirkliche Molekulargewicht der Verbindung findet.

Versuche, die Kationen $[(C_6H_5)_3PP(X_2)O]^+$ mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ oder $Ag[SbF_6]$ zu fällen, schlugen fehl, da infolge der labilen P—P-Bindung während der Reaktion Zersetzung eintritt.

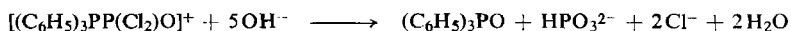
Grundsätzlich reagiert auch das in $OPCl_3$ sehr gut lösliche Triphenylarsin mit dem gleichen Lösungsmittel gemäß



Das farblose, in polaren Mitteln gut lösliche, im Verhältnis zur entsprechenden Phosphonium-Verbindung viel weniger hydrolyseempfindliche Dichlorphosphoryl-triphenylarsoniumchlorid (**3**) spaltet jedoch infolge der geringen Elektronendonatoreigenschaften des $(C_6H_5)_3As$ schon oberhalb Raumtemperatur langsam $OPCl_3$ ab.

II. Hydrolyse von $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ (**1**)

Auch durch Hydrolyse von **1** mit verd. wäßriger NaOH kann gezeigt werden, daß sich $OPCl_3$ und $(C_6H_5)_3P$ im Molverhältnis 1 : 1 verbinden, da man unter Luftaus-schluß quantitativ Triphenylphosphinoxid und $Na_2HPO_3 \cdot 5 H_2O$ im Molverhältnis 1 : 1 erhält:



Die Reaktionsprodukte lassen sich durch Analyse und IR-Spektrum, $(C_6H_5)_3PO$ außerdem durch seinen Schmp. (157°) identifizieren. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff wird ein Teil des gebildeten Phosphits gemäß



zu Hydrogenphosphat oxydiert, das bekanntlich mit weiterem HPO_3^{2-} im alkalischen Medium zu $Na_4P_2O_6 \cdot 10 H_2O$ synproportioniert:

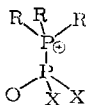


2 verhält sich gegenüber wäßriger NaOH wie **1**.

Die Hydrolyse von **3** mit NaOH ergab in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Beobachtungen Triphenylarsinoxid vom Schmp. 188° und phosphorige Säure.

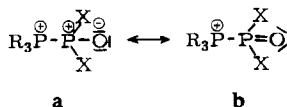
III. Infrarotspektren und Bindungsfragen

Die Intensitäten und die Anzahl der auftretenden IR-Absorptionsbanden im Spektrum der Verbindungen $[(C_6H_5)_3PP(X_2)O]X$ ($X = Cl, Br$) lassen auf niedrige Symmetrie (Punktgruppe C_s , mit $(C_6H_5)_3P$ als Punktmasse) schließen. Somit ergibt sich eine pseudotetraedrische Anordnung der 4 Liganden (2 Cl^- bzw. 2 Br^- , $(C_6H_5)_3P$ und O) um das zentrale Phosphoratom.



Abbild. 2. Strukturmodell für Verbindungen des Typs $[R_3PP(X_2)O]X$ ($R = C_6H_5$)

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, sind in den Phosphoniumsalzen die $P-O$ - sowie die $P-Cl$ -Valenzschwingungen infolge der positiven Aufladung des Phosphoratoms des R_3P gegenüber den Stammverbindungen OPX_3 nach kurzen Wellen verschoben, entspr. einem größeren Doppelbindungsanteil ($p_\pi-d_\pi$) der $P-O$ - sowie der $P-Cl$ -Bindung⁶⁾, so daß man von den beiden mesomeren Grenzformeln **a** \leftrightarrow **b** Formel **b** das größere Gewicht zuschreiben kann. Alle anderen Strukturen, auch solche mit einer $P-O-P$ -Verknüpfung scheiden aus, da insbesondere bei letzterer ein starkes Absinken der ν_{PO} erwartet werden sollte.



Die charakteristischen, substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}PC$ und γ_{PC} der Phosphonium-Verbindungen werden in Tab. 3 mit denen des Triphenylphosphin-Liganden verglichen.

In Übereinstimmung mit der oben vorgeschlagenen Struktur sind alle Absorptionen, mit Ausnahme der ν_{2PC} , nach kurzen Wellen verschoben. Ähnliche Beobachtungen sind auch schon von *J. Goubeau* und Mitarbb.⁷⁾ an Verbindungen des Typs $C_6H_5PX_2$ ($X = F, Cl, Br$) gemacht worden.

⁶⁾ *F. A. Cotton, R. D. Barnes* und *E. Bannister*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2199.

⁷⁾ vgl. auch *J. Goubeau* und *G. Wenzel*, *Z. physik. Chem. [Frankfurt]* **45**, 31 (1965); *J. Goubeau* und *D. Langhardt*, *Z. anorg. Chem.* **338**, 163 (1965).

Tab. 2. P—O- und P—Cl-Valenzschwingungen von Phosphorylhalogeniden (OPX₃) und deren Substitutionsprodukten [R₃PP(X₂)O]X (R = C₆H₅; X = Cl, Br)

Verbindung	Struktur	Phase	ν_{PO} [cm ⁻¹]*)	ν_{PCl} [cm ⁻¹]	ν_{PBr} [cm ⁻¹]
OPCl ₃	C _{3v}	Film	1290 sst (A ₁)	577 st (E) 486 s (A ₁)	
OPBr ₃	C _{3v}	Nujol	1261 sst (A ₁)		488 st (b) (E) 340 m (A ₁)
[R ₃ PP(Cl ₂)O]Cl (1)	C _s	Lösg. in CH ₃ CN fest, KBr	1319.8 sst (A')	587.5 st (A') 564 sst (A'')	
		Nujol	1317.4 st (A')	590 m—st (A')	
			1317 st (A')	557 sch (A')	
[R ₃ PP(Br ₂)O]Br (2)	C _s	fest, KBr Nujol	1305.8 m—st (A')	584 st	492 s—m (A') 479 m (A')

*) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter, b = breit.

 Tab. 3. Einige charakteristische substituentenabhängige IR-Absorptionen des (C₆H₅)₃P in Verbindungen des Typs [R₃PP(X₂)O]X (R = C₆H₅; X = Cl, Br)

X = Cl	Phase	X = Br	Phase	PR ₃	Phase	Zuordnung
439 sch 443 s 462 s 520 sst	Lösg. in CH ₃ CN	445 sch 460 m 510 sst	Nujol	417 m	Nujol	$\nu_s P(C_6H_5)_3$
543 st 688 sst 1124 st		537 sst 685 sst 1125 sst		442 ss 488 sst 496 sst 510 st 693 sst 1090 m		$\nu_3 P-C_6H_5$ $\nu_{as} P(C_6H_5)_3$ $\gamma P-C_6H_5$ $\nu_2 P-C_6H_5$ $\nu_1 P-C_6H_5$

Herrn Prof. Dr. Ing. H. Behrens danken wir aufrichtig für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden.

I. Umsetzung von Lewis-Basen mit Phosphorylhalogeniden

1. *Dichlorphosphoryl-triphenylphosphonium-chlorid* (1): Eine Lösung von 3.92 g (ca. 14.9 mMol) (C₆H₅)₃P in 30 ccm OPCl₃ wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von Hellgelb nach Dunkelgelb vertieft. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige OPCl₃ i. Hochvak. entfernt und der dunkelgelbe Rückstand durch Zugeben von Diäthyläther zur Kristallisation gebracht. Das farblose Produkt wird nach dem Filtrieren (G 3) 3–4 mal mit Diäthyläther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

C₁₈H₁₅Cl₂OP₂]Cl (415.6) Ber. C 52.01 H 3.63 Cl 25.59 P 14.91
Gef. C 50.94 H 3.46 Cl 24.22 P 14.36

Die extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung schmilzt oberhalb 87° unter langsamer Zersetzung. In polaren Mitteln, wie Aceton, THF und Acetonitril, ist sie sehr gut löslich, in Benzol und Petroläther dagegen unlöslich.

2. *Dibromphosphoryl-triphenylphosphonium-bromid* (2): In einem Schlenk-Rohr werden 2.95 g (ca. 11.2 mMol) $(C_6H_5)_3P$ mit etwa 5.0 g $OPBr_3$ (ca. 17.4 mMol) gut vermischt und im Ölbad auf 200° zum Sieden erhitzt. Nach 2 Std. liegt eine völlig klare, tief braunrot gefärbte Lösung vor, die beim langsamen Abkühlen zu einem festen, schwach gelbbraunen Kuchen erstarrt. Dieser wird mit Diäthyläther längere Zeit digeriert, wobei sich das überschüssige $OPBr_3$ herauslöst. Nach dem Filtrieren (G 3) und Trocknen i. Hochvak. erhält man ein schwach ockerfarbenes, mikrokristallines Produkt. Ausb. 94%.

$C_{18}H_{15}Br_2OP_2Br$ (549.0) Ber. C 39.38 H 2.75 Br 43.66 P 11.28
Gef. C 37.78 H 3.15 Br 42.81 P 11.11

Diese Verbindung ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft oder durch Erhitzen auf 197° unter Braunfärbung. In Aceton löst sie sich gut, während in allen anderen Lösungsmitteln schon nach kurzer Zeit Zersetzung eintritt.

3. *Dichlorphosphoryl-triphenylarsonium-chlorid* (3) wird durch Umsetzung von 3.46 g (ca. 11.3 mMol) $(C_6H_5)_3As$ mit 25 ccm $OPCl_3$ erhalten. Nach 7stdg. Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß entfernt man überschüssiges $OPCl_3$ i. Hochvak. und bringt den Rückstand mit Petroläther zur Kristallisation. Nach dem Filtrieren (G 3) und Trocknen i. Hochvak. erhält man 3 als farbloses Pulver. Ausb. 60%.

$C_{18}H_{15}AsCl_2OPCl$ (459.6) Ber. As 16.30 Cl 7.71 P 6.73
Gef. As 16.01 Cl 6.39 P 5.88

Das thermisch instabile 3 ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als das entspr. Phosphonium-Derivat und löst sich in polaren Mitteln sehr leicht.

II. Hydrolyse von $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ (1)

1. *Unter Luftausschluß*: 1.25 g (ca. 3 mMol) 1 werden in einem Schlenk-Rohr mit überschüssiger, wäbr. 2*n* NaOH erhitzt. Nach etwa 1 Stde. wird filtriert und das gebildete $(C_6H_5)_3PO$ durch seinen Schmp. (157°) bestimmt. Aus dem Filtrat erhält man beim Abkühlen reines $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ (Ber. P 14.34; Gef. P 14.98). Beide Verbindungen, die auch IR-spektroskopisch identifiziert wurden, entstehen im Molverhältnis 1 : 1.

2. *Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff*: 0.95 g (ca. 2.3 mMol) 1 werden, wie oben beschrieben, mit 2*n* NaOH erhitzt. $(C_6H_5)_3PO$ und $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ (Ber. P 14.40; Gef. P 14.62) erhält man dabei im Molverhältnis 2 : 1.

Zur Messung der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7-Spektralphotometer; für den langwelligeren Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

[157/66]