

Leopold Horner und Jürgen Haufe

Phosphororganische Verbindungen, 58¹⁾

Anodische Oxydation einiger Phosphor-, Arsen- und Antimon-Verbindungen mit drei Liganden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. März 1968)

Die Oxydationspotentiale einer Reihe von Triarylphosphinen, von Triphenylarsin und Triphenylstibin werden polarographisch bestimmt. Bei der potentiostatisch durchgeführten Oxydation einiger Triarylphosphine und von Triphenylarsin im präparativen Maßstab an der Quecksilberanode entstehen Quecksilberkomplexe der Zusammensetzung $(R_3X)_2Hg(ClO_4)_2$ ($X = P$ bzw. As).

Anknüpfend an eine frühere Untersuchung²⁾ haben wir erneut die Oxydation einiger Verbindungen studiert, in welchen Elemente der 5. Hauptgruppe drei Liganden tragen. Wir haben, soweit möglich, polarographisch die Oxydationspotentiale bestimmt und bei einigen Beispielen die an der Anode gebildeten Reaktionsprodukte isoliert und aufgeklärt.

Die Oxydationspotentiale der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen werden polarographisch bei einer Konzentration von 10^{-3} Mol/l in Acetonitril bei 25° mit $LiClO_4$ (0.1 Mol/l) als Leitsalz bestimmt. Als Meßgerät dient ein „Metrohm-Polarecord E 261“, der mit einem Rapidstand (Tropfkontrolleinrichtung E 354 S) und einem *iR*-Kompensator E 446 ausgerüstet ist. Als Bezugsselektrode wird eine Ag/AgCl-Elektrode in gesättigter wäßriger KCl-Lösung verwendet.

Die Zahl der übergegangenen Elektronen wird nicht in allen Fällen bestimmt. Bei Triphenylphosphin, -arsin und -stibin ist die Zahl der übergehenden Elektronen ungefähr eins. Bei den Verbindungen der Tab. 1 tritt zwischen 0.0 und +0.5 V nur eine Stufe auf. In diesem Bereich zeigen folgende Verbindungen keine Stufe: $(C_6H_5)_3N$, $(C_6H_5O)_2POH$, $(C_6H_5O)_3PO$, $(C_6H_5O)_3P$, $[p-(CH_3)_2N-C_6H_4]_3P$ und Trimorpholinophosphin.

Zur Aufklärung des Anodenprozesses wird Triphenylphosphin in der von Lingane und Mitarbb.³⁾ beschriebenen Versuchsanordnung potentiostatisch bei +0.250 V oxydiert. Als Bezugsselektrode dient eine Kalomelektrode in einer gesättigten wäßrigen Kaliumchlorid-Lösung (SCE), die über eine Salzbrücke (0.1 *m* $LiClO_4$ in Acetonitril) mit einer Luggin-Kapillare verbunden ist.

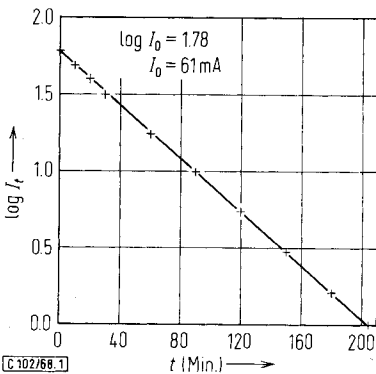
¹⁾ 57. Mittel.: L. Horner und J. Haufe, Chem. Ber. 101, 2903 (1968), vorstehend.

²⁾ L. Horner und H. Nickel, Chem. Ber. 89, 1681 (1956).

³⁾ J. J. Lingane, C. G. Swain und M. Fields, J. Amer. chem. Soc. 65, 1348 (1943).

Tab. 1. Halbstufenpotentiale und Diffusionsströme einiger dreifachsubstituierter Verbindungen aus der 5. Hauptgruppe

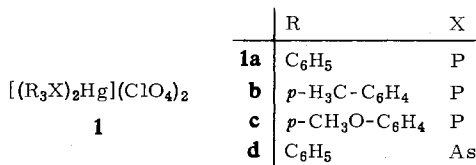
	$E_{1/2}$ (V)	i_d (A)
$(C_6H_5)_3P$	0.12	3.3
$(C_6H_5)_3As$	0.43	4.2
$(C_6H_5)_3Sb$	0.46	4.0
$(p-H_3C-C_6H_4)_3P$	0.10	2.4
$(p-Cl-C_6H_4)_3P$	0.24	3.0
$(p-CH_3O-C_6H_4)_3P$	0.29	2.0
$(p-CH_3O-C_6H_4)_2P-C_6H_5$	0.08	1.2
$(C_6H_5)_2PH$	0.22	—
$(C_2H_5O)_3P$	0.19	2.5
$[(CH_3)_2N]_3P$	0.28	2.0



Strom-Zeit-Kurve der Elektrolyse von 524 mg Triphenylphosphin (2 mMol) bei einem Potential von +0.250 V (g. SCE) der Quecksilberanode in Acetonitril

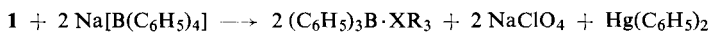
Die Steigung der Strom-Zeit-Geraden in der Abbild. ($K = 0.0088 \text{ min}^{-1}$) ergibt⁴⁾ die Strommenge Q zu 180.5 A · sec. Bei einem berechneten Verbrauch von 193 A · sec für 2 mMol Triphenylphosphin ergibt sich die Zahl der dem Triphenylphosphin entzogenen Elektronen zu 0.94/Molekül Triphenylphosphin.

Bei der Aufarbeitung des Anolyten werden Quecksilberkomplexsalze der Zusammensetzung **1** isoliert:



Versetzt man die Anolyten nach beendeter Elektrolyse mit Kalignost, so entstehen neben Diphanylquecksilber die Addukte aus Triphenylbor und Triarylphosphin (**2**):

⁴⁾ K. Abresch und I. Clausen, Die volumetrische Analyse, S. 21, Verlag Chemie, Weinheim 1961.



2		
	R	X
2a	C ₆ H ₅	P
b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	P
c	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	P

Komplexe der Zusammensetzung **2** lassen sich auch aus R₃X und Triphenylbor herstellen⁵⁾. Die Quecksilberkomplexe **1** erhält man in Form ihrer Chloride durch Einwirkung von R₃X (X = P, As) auf Quecksilberchlorid⁶⁾.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger anodischer Oxydationen bei konstantem Potential zusammengestellt.

Tab. 2. Anodische Oxydation einiger Verbindungen R₃X

R ₃ X	E _A (V)	[(R ₃ X) ₂ Hg](ClO ₄) ₂		R ₃ X · B(C ₆ H ₅) ₃	
		Ausb. (%)	Schmp.	Ausb. (%)	Schmp.
(C ₆ H ₅) ₃ P	0.250	1a : 96	228° ^{a)}	2a : 70	205–207°
(<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄) ₃ P	0.300	1b : 68	60° ^{b)}	2b : 24	169–171°
(<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₃ P	0.350	1c : 70	60° ^{b)}	2c : 59	175–178°
(C ₆ H ₅) ₃ As	0.500	1d : 85	222° ^{a)}	0	

^{a)} Schmilzt unter explosiver Zersetzung.

^{b)} Beginn des Sinterns, läßt sich nicht unverändert umkristallisieren, verpufft in der Flamme.

Die bei der Elektrolyse an der Anode entstehenden Primärradikale reagieren offenbar mit metallischem Quecksilber im Sinne folgender Gleichung:



An Platin als Anodenmaterial und mit anderen Leitsalzen (außer LiClO₄ auch NH₄ClO₄, [(C₂H₅)₄N]ClO₄) wird Triphenylphosphin in Acetonitril auch bei angelegten Spannungen bis +2.0 V nicht oxydiert. Auch an Blei als Anodenmaterial und LiClO₄ als Leitsalz verändert sich Triphenylphosphin nicht; unter den obengenannten Versuchsbedingungen geht lediglich Blei in Lösung.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel des *Bundeswirtschaftsministeriums* unterstützt, wofür wir uns bedanken.

⁵⁾ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1660 (1955).

⁶⁾ R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Peiser und D. Purdie, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1218.

Beschreibung der Versuche

Oxydation von Triarylphosphinen bzw. Triphenylarsin an einer Quecksilberanode

Eine Lösung von 10 mMol *Triarylphosphin* oder *Triphenylarsin* in ca. 150 ccm trockenem Acetonitril, das 0.1 *m* an LiClO_4 ist, wird in den Anodenraum der Elektrolysezelle nach *Lingane*³⁾ gegeben. Im Kathodenraum befindet sich eine Lösung von LiClO_4 in Acetonitril. Anode und Kathode bestehen aus Quecksilber. Das konstante Potential wird mit Hilfe eines elektrischen Potentiostaten (Modell 61 RH) der Firma G. Bank, Göttingen, aufrechterhalten. Während der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Lithiumamalgam ab. Nach beendeter Elektrolyse werden die Anolyten nach zwei verschiedenen Verfahren aufgearbeitet:

a) Man engt die Anodenlösung ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und schüttelt mit Wasser aus. Der Rückstand des Chloroformauszuges besteht aus den Komplexsalzen 1, die aus Methylenchlorid umkristallisiert werden können.

b) Versetzt man den Anolyten mit *Kalignost*, so scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle des Adduktes aus Triphenylbor mit R_3X (2) ab, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden können.

Die Addukte 2 erhält man auch, wenn man die reinen Quecksilberkomplexe 1 in Acetonitril mit *Kalignost* versetzt.

Das bei dieser Umsetzung gebildete *Diphenylquecksilber* kann isoliert werden.

Tab. 3. Analysen von in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
		C	H	P	Cl	
Bis(triphenylphosphin)- quecksilber(II)-perchlorat (1a)	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{HgP}_2]2\text{ClO}_4$ (924.1)	Ber.	46.79	3.27	6.70	7.67
		Gef.	46.46	3.23	6.52	7.42
Bis(triphenylarsin)- quecksilber(II)-perchlorat (1d)	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Hg}2\text{ClO}_4$ (1012.0)	Ber.	42.73	2.99	—	7.01
		Gef.	43.23	3.35	—	6.86
Triphenylbor-Triphenylphosphin- Addukt (2a)	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{BP}$ (504.4)	Ber.	85.72	6.00	6.15	—
		Gef.	85.60	6.05	6.04	—
Triphenylbor-Tri- <i>p</i> -tolylphosphin- Addukt (2b)	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{BP}$ (546.5)	Ber.	85.80	6.63	5.67	—
		Gef.	86.23	6.65	5.36	—
Triphenylbor-Tris(<i>p</i> -methoxy- phenyl)-phosphin-Addukt (2c)	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{BPO}_3$ (594.5)	Ber.	78.90	6.11	5.22	—
		Gef.	78.26	6.08	5.07	—

[102/68]