

Ekkehard Lindner und Hans Beer

Über substituierte Phosphorylhalogenide, III¹⁾

Das Verhalten von Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogeniden gegenüber mehrzähligen Phosphinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 23. April 1970)

Durch Einwirkung von mehrzähligen Phosphinen, wie z. B. Äthylen-1,2-bis-diphenylphosphin (**1**), auf OPCl_3 erhält man gemäß Gl. (1) ein salzartiges Zwischenprodukt **2**, das bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in das Phosphinoxid **3** und PCl_3 übergeht. Die Zusammensetzung und Struktur von **2** ergeben sich durch alkalische Hydrolyse sowie durch IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen. — Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung von **1** oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ mit SPCl_3 gemäß Gl. (4) und (5) unmittelbar die entsprechenden Phosphinsulfide **5** und **7**.

On Substituted Phosphoryl Halides, III¹⁾

The Behaviour of Phosphoryl and Thiophosphoryl Halides towards Polydentate Phosphines

Polydentate phosphines, such as ethylen-1,2-bis(diphenylphosphine) (**1**), react with OPCl_3 according to equation (1) to yield a salt-like intermediary product **2**, which is converted to the corresponding phosphine oxide **3** in the presence of moisture. Composition and structure of **2** have been determined by alkaline hydrolysis and by infrared and Raman spectroscopic data. — Reaction of **1** or $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ with SPCl_3 , however, immediately yields the corresponding phosphine sulfides **5** and **7** according to equations (4) and (5).

Bei der Umsetzung von Phosphorylhalogeniden mit Triphenylphosphin und -arsin wird stets ein Halogenid-Anion durch das Phosphin bzw. Arsin ausgetauscht, wobei salzartige 1:1-Elektrolyte von Dihalogenphosphoryl-triphenyl-phosphonium- bzw. -arsoniumhalogeniden der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{MP}(\text{O})\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entstehen^{2,3)}. Speziell Dichlorphosphoryl-triphenyl-phosphonium-chlorid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, eignet sich, wie Umsetzungen mit AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , VCl_3 , NbCl_5 , FeCl_3 und CoCl_2 ¹⁾ gezeigt haben, hervorragend zur Darstellung von Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexen mit einer Metall-Sauerstoff-Phosphorbrücke.

In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir nun auch das Verhalten von mehrzähligen Phosphinen gegenüber Phosphorylhalogeniden studiert.

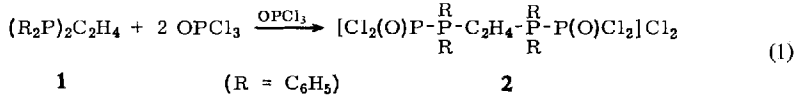
¹⁾ II. Mitteil.: *E. Lindner, R. Lehner und H. Scheer*, Chem. Ber. **100**, 1331 (1967).

²⁾ *E. Lindner und H. Schieß*, Chem. Ber. **99**, 3331 (1966).

³⁾ *E. Lindner*, Angew. Chem. **82**, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 114 (1970).

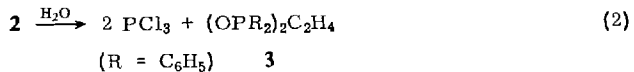
I. Umsetzung von Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin (1) mit OPCl_3

Löst man **1** in überschüssigem OPCl_3 , so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung eine nucleophile Substitution von einem Cl^- -Ion pro OPCl_3 unter Bildung des äther-unlöslichen, salzartigen Äthylen-1.2-bis(dichlorphosphoryl-diphenyl-phosphonium)-dichlorids (**2**):

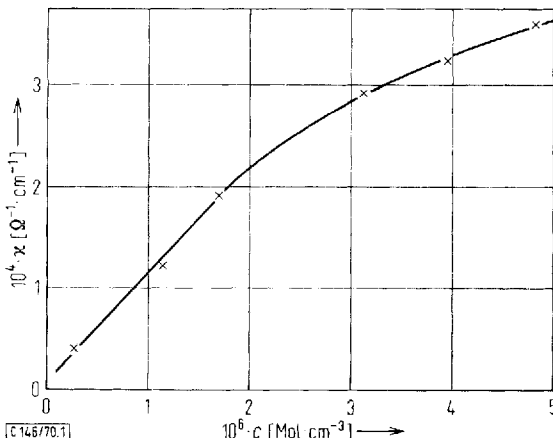


Der Ablauf der Reaktion kann somit der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ mit OPCl_3 an die Seite gestellt werden²⁾. *Fluck* und Mitarb.⁴⁾ haben kürzlich ähnliche Derivate, allerdings mit $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindungen, durch Einwirkung von Phosphinoxiden auf Phosphorylhalogenide erhalten und einen nucleophilen Angriff des Phosphinoxids diskutiert.

Die farblose, außerordentlich hygroskopische Verbindung **2** schmilzt ohne Zersetzung zwischen 120 und 122° und löst sich nur in polaren Solvenzien wie Aceton oder Acetonitril sehr gut. Durch Einwirkung von Spuren Feuchtigkeit erfolgt eine Übertragung des Sauerstoffs vom Säurehalogenid zum Phosphin unter Bildung von Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin-dioxid (**3**):



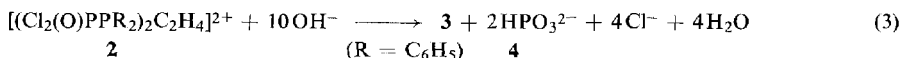
Das Bis-phosphoniumsalz **2** kann somit als Zwischenstufe bei der Oxydation des ditertiären Phosphins **1** mit OPCl_3 aufgefaßt werden. Der ionogene Charakter von **2** wird durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton nachgewiesen (vgl. Abbild.). Nach dem Leitfähigkeitsdiagramm liegt **2** selbst bei größerer Verdünnung (in Aceton) nur teilweise dissoziiert vor.



Spezifische Leitfähigkeit von $[(\text{Cl}_2(\text{O})\text{PPR}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ (**2**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) bei 20° in Abhängigkeit von der Konzentration

⁴⁾ *E. Fluck* und *H. Binder*, *Z. anorg. allg. Chem.* **365**, 170 (1969).

Aus der alkalischen Hydrolyse von **2** geht insbesondere hervor, daß gemäß Gl. (1) zwei P—P-Bindungen geknüpft werden, da man selbst unter Luftausschluß quantitativ, und, infolge der schonenden Methode, sehr reines Äthylen-1,2-bis-diphenylphosphindioxid (**3**) und $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) erhält:



Die alkalischen Abbauprodukte von **2** werden durch Analyse und IR-Spektren, das Phosphinoxid **3** außerdem durch seinen Schmelzpunkt⁵⁾ identifiziert.

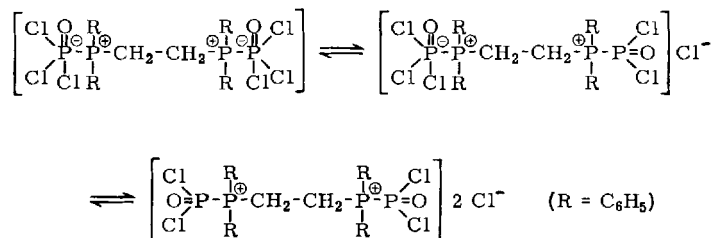
Daß in **2** die beiden Phosphorylreste an das ditertiäre Phosphin **1** über je eine P—P-Bindung gebunden sind, geht vor allem aus dem IR-Spektrum hervor. Gegenüber der P=O-Absorptionsbande im OPCl_3 ist diejenige von **2** nach kurzen Wellen verschoben (vgl. Tab.). Würden P—O—P-Bindungen vorliegen, so wäre die asymmetrische P—O—P-Bande im Bereich von 900 bis 1000/cm zu finden. Die kurzweilige Verschiebung von $\nu(\text{P}=\text{O})$ ist auf die positive Ladung der Phosphoratome des in **2** eingebauten Phosphins **1** zurückzuführen, wodurch die O=P-Bindung einen erhöhten ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Doppelbindungsanteil gewinnt. Den analogen Effekt beobachtet man aus dem gleichen Grunde auch bei den P—Cl-Valenzschwingungen.

Die im Raman-Spektrum bei 340/cm auftretende Bande mittlerer Intensität ordnen wir der symmetrischen P—P-Valenzschwingung zu.

Vergleichende Übersicht der P=O- und P—Cl-Valenzschwingungen von $[(\text{Cl}_2(\text{O})\text{PPR}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ (**2**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und OPCl_3

Verbindung	Phase	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$	$\nu(\text{P}-\text{P})$
OPCl_3	Film	1290 sst	577 st 486 s	
2	in CH_3CN	1318 sst	565 st 527 m	
	fest/KBr Festkörper- Spektrum	1316 sst		340 m

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse und der IR-Daten diskutieren wir für **2** somit folgende Strukturen in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad:



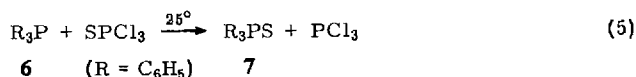
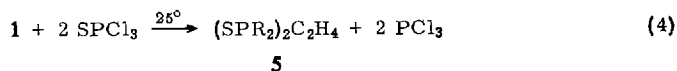
Der erhöhte Dissoziationsgrad bei zunehmender Verdünnung geht insbesondere auch aus den Leitfähigkeitsmessungen hervor (vgl. Abbild.).

⁵⁾ K. Isseib und D.-W. Müller, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).

Setzt man in analoger Weise Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin (**1**) mit $(C_6H_5)_2POCl$ um, so erhält man die unveränderten Ausgangsprodukte. Ein Austausch des Cl^- -Ions ist in diesem Falle offensichtlich nicht möglich.

II. Umsetzung von $[(C_6H_5)_2P]_2C_2H_4$ (**1**) und $(C_6H_5)_3P$ (**6**) mit $SPCl_3$

Nachdem es gelungen war, bei der Oxydation von ein- und mehrzähligen Phosphinen mit $OPCl_3$ salzartige Zwischenprodukte abzufangen, versuchten wir, ähnliche Reaktionsprodukte auch bei der Einwirkung von $SPCl_3$ auf die oben genannten Phosphine **1** und **6** zu isolieren. Setzt man **1** oder **6** mit $SPCl_3$ um, wobei letzteres gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, so lassen sich nach dem Ausfällen mit Äther *keine* Zwischenprodukte isolieren. Vielmehr erfolgt unmittelbar und quantitativ eine Schwefelübertragung vom $SPCl_3$ zum entsprechenden Phosphin **1** bzw. **6**:



Die bekannten Phosphinsulfide **5**⁵⁾ und **7**⁶⁾ fallen außerordentlich rein an.

Eine ähnliche Schwefelübertragung wurde bereits bei der Umsetzung von Dichlorphosphinen und Phosphiten mit $SPCl_3$ beobachtet⁷⁾. Allerdings gelingt diese Umsetzung nur bei Temperaturen um 100° .

Insgesamt eignen sich somit die Reaktionen von tertiären und ditertiären Phosphinen mit $OPCl_3$ und $SPCl_3$ als elegante präparative Methoden zur Darstellung der betreffenden Phosphinoxide bzw. -sulfide. Sie übertreffen die bisher bekannten Verfahren sowohl durch ihre Einfachheit als auch dadurch, daß die Reaktionsprodukte sofort in hoher Reinheit und quantitativ anfallen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des Raman-Laser- und IR-Gerätes. Außerdem sind wir dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung unserer Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ *L. Horner* und *H. Oediger*, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).

⁷⁾ *B. Gottlieb*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 748 (1932).

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden.

Zur Messung der IR-Spektren diene ein Beckman IR 7-Spektralphotometer; für den langwelligen Bereich ($< 600/\text{cm}$) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Raman-Spektralphotometer, Modell PH 1, und Spectra Physics He-Ne-Laser registriert.

1. *Äthylen-1.2-bis(dichlorphosphoryl-diphenyl-phosphonium)-dichlorid (2)*: 4.73 g (11.9 mMol) *Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin (1)* werden bei Raumtemp. unter Rühren in 20 ccm OPCl_3 eingetragen, wobei sich **1** unter starker Wärmeentwicklung auflöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 50 ccm Äther, worauf sich ein farbloses Öl abscheidet, das durch wiederholtes Abschrecken auf -190° zur Kristallisation gebracht wird. Das farblose Produkt **2** wird nach Filtrieren (G 3) einige Male mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 90%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_4\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_2$ (705.1) Ber. C 44.29 H 3.43 Cl 30.17 P 17.57
Gef. C 43.76 H 3.51 Cl 29.04 P 17.62

Die extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **2** schmilzt ohne Zersetzung bei $120 - 122^\circ$. In polaren Lösungsmitteln, wie Aceton oder Acetonitril, ist sie sehr gut löslich, unlöslich dagegen in Benzol, Äther und Petroläther.

2. *Hydrolyse von 2*: 2.84 g (4 mMol) **2** werden unter Kühlung mit 20 ccm wäßriger 2*n* NaOH versetzt und 1 Stde. gerührt. Das entstandene *Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin-dioxid (3)* wird filtriert (G 3) und mit Wasser sowie Äther gewaschen. Aus Äthanol Schmp. 256° (Lit.⁵⁾: 252° .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{O}_2$ (430.4) Ber. C 72.55 H 5.62 P 14.39 Gef. C 71.33 H 5.68 P 14.15

Aus dem Filtrat erhält man beim Abkühlen $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**), das noch mit etwas NaCl und NaOH verunreinigt ist. Es wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

3. *Äthylen-1.2-bis-diphenylphosphin-disulfid (5) und Triphenylphosphinsulfid (7)*: 10 mMol **1** bzw. *Triphenylphosphin (6)* werden bei Raumtemp. unter Rühren mit 15 ccm SPCl_3 versetzt, wobei unter Auflösung eine stürmische Reaktion eintritt. Hierauf erwärmt man noch einige Min. ganz schwach und gibt zu der erkalteten Lösung 50 ccm Äther. Die ausfallende farblose Verbindung **5** bzw. **7** wird filtriert (G 3), mehrfach mit Äther gewaschen, aus Äthanol oder Benzol/Aceton umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeuten $> 80\%$. Die farblosen, luftbeständigen Verbindungen **5** und **7** schmelzen bei 221 bzw. 160° (Lit.^{5,6}): 196 bzw. 159° .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{S}_2$ (462.5) Ber. C 67.51 H 5.23 P 13.34 S 13.86
Gef. C 67.75 H 5.45 P 12.67 S 14.30
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$ (294.4) Ber. C 73.45 H 5.14 P 10.52 S 10.89
Gef. C 73.67 H 4.89 P 10.07 S 10.37

[146/70]