

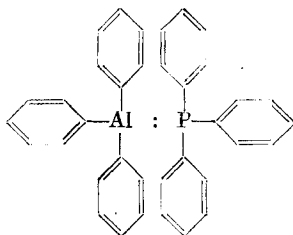
Über das Additionsprodukt von Triphenylphosphin an Triphenylaluminium

VON OTTO NEUNHOEFFER und WOLFRAM WEIGEL

Inhaltsübersicht

Beim Vereinigen der Benzollösungen von Triphenylphosphin und Triphenylaluminium scheidet sich die Verbindung der Komponenten im Verhältnis 1:1 aus. Diese zeigt in sehr verdünnten Lösungen das halbe Molekulargewicht, jedoch keine Leitfähigkeit. Es findet also Spaltung in die Komponenten, nicht aber Dissoziationen in Radikationen statt.

Ein hexaphenyliertes Äthananalogue, dessen verknüpfendes Elektronenpaar einer semipolaren Bindung entspricht, erschien uns insofern



von Interesse, als bei einer durch die Phenylbelastung bedingten Dissoziation sich das bindende Elektronenpaar aufspalten könnte, unter Bildung eines Radikalanions und eines Radikalkations. Die Darstellung der Additionsverbindung aus Triphenylphosphin und Triphenylaluminium bereitet, abgesehen von der großen Luftempfindlichkeit des letzteren, keine besonderen Schwierigkeiten. Beim Vereinigen der Benzollösungen der beiden Komponenten scheidet sich die in diesem Lösungsmittelschwer lösliche Additionsverbindung ab. Sie wurde durch mehrfaches Dekantieren mit Benzol so weit gereinigt, daß sie ohne weiteres für die Untersuchungen verwendet werden konnte, da sowohl die analytische Bestimmung des Phosphors wie die des Aluminiums einwandfreie Werte erbrachte.

Die Bildung der Additionsverbindung stabilisiert das Triphenylaluminium nicht in so starkem Maßstab, daß auf das Arbeiten unter Reinstickstoff verzichtet werden könnte. Der Schmelzpunkt liegt bei 298–300° ohne Zersetzung. Bei geringer Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung zersetzt sich die Verbindung ohne Veränderung ihres Aussehens. Eine Probe verlor beispielsweise innerhalb 10 Minuten beim Liegen an

der Luft $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts unter Abgabe von Benzoldämpfen. Offensichtlich ist eine hydrolytische Spaltung der Triphenylaluminiumkomponente erfolgt. Das Triphenylphosphin konnte aus dieser Probe unverändert zurückgewonnen werden. Die Aluminiumbestimmung ließ sich auf Grund dieser Eigenschaft einfach in der Weise durchführen, daß die unter Reinstickstoff abgewogene Probe an der Luft zersetzt und nach vorsichtigem Erhitzen geglüht wurde. Das Triphenylphosphin destilliert unter diesen Bedingungen praktisch ohne Zersetzung ab, so daß das zurückbleibende Aluminiumoxyd frei von Phosphor ist. Dagegen war die Phosphorbestimmung wesentlich schwieriger, da auch nach den Erfahrungen früherer Autoren¹⁾ der Aufschluß des Triphenylphosphins entweder unvollständig bleibt, oder bei einem zu großen Überschuß von Oxydationsmittel die nachfolgende Phosphorsäurebestimmung gestört wird. Der Aufschluß gelang bei Verwendung von heißer konz. Schwefelsäure und 30proz. Wasserstoffsperoxyd.

Die Anlagerungsverbindung ist in der Kälte leicht löslich in Dioxan, Nitrobenzol, Nitromethan, Acetonitril, Äthylenbromid, Pyridin, Piperidin, Anilin, Tetrahydrofuran, schwer löslich in der Kälte, löslich in der Hitze in Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen in Nitrobenzol, Pyridin, Anilin und Piperidin sind an der Luft beständig. Bei Nitrobenzol und Pyridin ergeben sich deutlich gelbe Lösungen. Die Vermutung liegt nahe, daß die auffallende Beständigkeit durch Ausbildung eines Solvatkomplexes zwischen dem Triphenylaluminium und dem Lösungsmittel unter teilweiser Aufspaltung der Additionsverbindung bedingt ist.

Die kryoskopischen Untersuchungen zur Molekulargewichtsbestimmung wurden in Nitrobenzol und Dioxan durchgeführt. In jedem Fall wurde eine deutliche Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Konzentration gefunden. Ein Beispiel der gefundenen Werte zeigt die folgende Tabelle:

Bei Lösung in Nitrobenzol:

Konz. Mol/l	M ber.	M gef.	$\frac{M \text{ gef.}}{M \text{ ber.}}$
0,0148	520,2	405,0	0,78
0,0141	520,2	314,1	0,60
0,0132	520,2	284,0	0,55
0,0124	520,2	276,8	0,53
0,0117	520,2	273,1	0,52
0,0111	520,2	256,6	0,50

¹⁾ W. C. DAVIES, D. R. DAVIES, J. chem. Soc. (London) 1931, 1207.

Mit abnehmender Konzentration nähert sich also das Molekulargewicht der Hälfte des berechneten; es tritt vollständige Dissoziation ein.

Die Leitfähigkeitsmessungen zum Nachweis einer eventuellen Dissoziation in Radikationen wurden mittels einer Brückenschaltung vorgenommen. Als Vergleichswiderstand diente ein Stöpselrheostat, als Nullinstrument ein Lichtmarkengalvanometer. Weder bei den Lösungen in Nitrobenzol noch in Dioxan ergab sich ein Unterschied in der Leitfähigkeit gegenüber der des reinen Lösungsmittels, der außerhalb der Fehlergrenze gelegen hätte. Eine Dissoziation unter Bildung von Radikationen hat also nicht stattgefunden. Die auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung gefundene Dissoziation entspricht einer Aufspaltung in die Komponenten.

Beschreibung der Versuche

Die Methoden zum Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen sind in der Literatur so zahlreich beschrieben, daß sich ein näheres Eingehen auf unsere spezielle Arbeitsmethodik erübrigt. Der als Schutzgas verwendete Stickstoff wurde zu Anfang mittels eines Kupferkontaktes vom Sauerstoff befreit. Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte es sich heraus, daß sich bei Verwendung von Reinstickstoff, wie er zur Füllung von Glühlampen verwendet wird, diese Maßnahme erübrigt. Wir möchten besonders auf diese Erleichterung beim Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen hinweisen, da beim Verzicht auf Reinigungsaggregate der Stickstoffstrom zeitweilig so gesteigert werden kann, daß auch durch größere Öffnungen in der Apparatur, etwa beim Wechseln von Schläffen, kein Sauerstoff eindringt.

Triphenylaluminium

Darstellung nach E. KRAUSE und P. DITTMAR²⁾ in der bei E. KRAUSE und H. POLACK³⁾ beschriebenen Dreikugelapparatur aus Quecksilberdiphenyl und Aluminium. Ausbeute an Triphenylaluminium etwa 95% bestimmt durch Wägung des freigewordenen Quecksilbers.

Darstellung des Additionsproduktes aus Triphenylphosphin und Triphenylaluminium

2 g Triphenylphosphin in 4 ml Benzol werden mit 10–15 ml einer heiß gesättigten Lösung von Triphenylaluminium in Benzol umgesetzt. Die Übertragung der heißen Triphenylaluminium-Lösung macht infolge der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit keine Schwierigkeiten. Beim Vermischen der Lösungen bildet sich sehr schnell ein weißer, körnig-kristalliner Niederschlag des Additionsproduktes. Nach dem Absitzen wird die überstehende Lösung mit einer Pipette entfernt. Die Schwerlöslichkeit des erhaltenen Produktes in kaltem Benzol ermöglicht eine Reinigung durch Auswaschen. 5–8malige Wiederholung dieser Operation mit 1–2 ml Benzol führte sicher zur Entfernung des im

²⁾ E. KRAUSE u. P. DITTMAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2401 (1930).

³⁾ E. KRAUSE u. H. POLACK, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 777 (1926).

Überschuß angewendeten sehr leicht löslichen Triphenylphosphins. Trocknung im Reinstickstoffstrom. F. 298–300°.

$C_{36}H_{30}AlP$ (520,7)	Gef.: Al = 5,10%	P = 5,79%
	Ber.: Al = 5,19%	P = 5,96%.

Auf eine C,H-Bestimmung mußte wegen Explosionen im Verbrennungsrohr verzichtet werden.

Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung

Es wurde eine BECKMANN-Apparatur mit Magnetrührer verwendet. Das Gefäß hatte zwei seitliche Ansätze. Der eine diente zum Einleiten von Stickstoff über einen Dreiwegehan. In den zweiten schräg nach oben gerichteten konnte achsial an einem verschiebbaren Glasstab die abgeschmolzene Ampulle mit der eingewogenen Substanz eingeführt werden. Sie wurde an einem Seitenansatz, der dem Zufluß des Lösungsmittels aus einer geeichten Bürette diente, vorbeigeführt zu einem zweiten Seitenansatz, durch den ein Glasstab zum Zertrümmern der Ampulle verschiebbar durchgeführt war. Auf diese Weise konnte die Substanz bequem mit Hilfe einer gemessenen Lösungsmittelmenge quantitativ in die Apparatur gebracht werden. Die Meßreihen bei verschiedener Konzentration wurden mit der höchsten Konzentration begonnen, durch Nachgeben von Lösungsmittel wurde verdünnt.

Leitfähigkeitsbestimmung

Die abgewogene Substanzmenge befand sich in einer abgeschmolzenen Ampulle, die in einer geeignet gebauten Meßzelle zertrümmert wurde. Die gemessenen Werte waren:

Dioxan, rein		$0,723 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Substanz in Dioxan	0,012 Mol/l	$0,723 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Nitrobenzol, rein		$1,63 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Substanz in Nitrobenzol	0,007 Mol/l	$2,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Berlin, Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1956.