

## Über Metall-Dialkyl-Phosphate.

Von

E. Hayek und E. Rhombert.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 14. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Im Anschluß an die erfolgreiche Darstellung der wasserfreien Sulfate von Metallen höherer Wertigkeitsstufe<sup>1</sup> schien es von Interesse, auch die Darstellungsmöglichkeit von Phosphaten solcher Metalle zu untersuchen. Infolge stärkerer Neigung zur Hydrolyse sind diese noch schwerer erhältlich als die entsprechenden Sulfate. Als einziges neutrales Phosphat eines 4wertigen Metalles ist bisher das  $U_3(PO_4)_4$  beschrieben worden, während von höherwertigen Metallen auch keine Oxyphosphate bekannt sind.

Wir haben zunächst analog zur Darstellung der Sulfate die Methode der Umsetzung von Metallchloriden mit  $P_2O_5$  in Lösung angewandt. Sie führte mangels eines guten Lösungsmittels für das Phosphorpentoxyd, wie unten näher beschrieben wird, nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Als weiterer möglicher Weg erschien die Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkylphosphaten, da in analoger Weise von *Boulin* und *Simon*<sup>2</sup> das wasserfreie Zinn-4-sulfat erhalten worden ist, neben  $SnCl_2 (CH_3SO_4)_2$  durch thermische Zersetzung dieses Zwischenproduktes. Bei unseren Versuchen erfolgte nicht die Bildung des neutralen Phosphates nach  $3 SnCl_4 + 4 R_2SO_4 = Sn_3(PO_4)_4 + 12 RCl$ , sondern die Reaktion blieb bei den Zwischenprodukten  $SnCl_2(R_2PO_4)_2$  vollkommen stehen, welche sich bei 270 bis 290° unter Verkohlung zersetzen. In gleicher Weise mit FeIII- und CuII-salzen durchgeführte Umsetzungen führten zu den halogenfreien Metall-Alkyl-Phosphaten  $Fe[(CH_3)_2PO_4]_2$  und  $Cu [(CH_3)_2PO_4]_2$ .

<sup>1</sup> E. Hayek und A. Engelbrecht, Mh. Chem. 80, 640 (1949); E. Hayek und K. Hinterauer, Mh. Chem. 82, 205 (1951).

<sup>2</sup> Ch. Boulin und L. J. Simon, C. R. Acad. Sci. Paris 169, 619 (1919).

Mit diesen Ergebnissen stimmt gut überein, daß vor längerer Zeit *Rabcewicz*<sup>3</sup> bei Umsetzung von Magnesiummethylat und Trimethylphosphat ebenfalls die Reaktion nur bis zum Dimethylphosphat  $\text{Mg}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2$  führen konnte. Weitere Dimethylphosphate haben *Morgan* und *James*<sup>4</sup> von den Seltenen Erden durch Lösen der Oxyde in der freien Dimethylphosphorsäure erhalten. Diese entsprechen, soweit sie wasserfrei sind, dem obengenannten Eisensalz, fielen aber aus wäßr. Lösung z. T. auch mit Kristallwasser an.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Umsetzung von Metallchloriden mit $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die Löslichkeit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in den für entsprechende Umsetzungen in Frage kommenden Lösungsmitteln  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  ist auch bei deren Siedepunkten praktisch gleich Null. In der Größenordnung von einigen Prozenten löst nur Chloroform. Als Beispiel sei die Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Chloroform beschrieben. Sie wurde so durchgeführt, daß eine Lösung von  $\text{WCl}_6$  in Chloroform am Rückfluß kochte und das letztere durch einen Soxhletaufsatz mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  zurückfloß. Die zuerst rotbraune  $\text{WCl}_6$ -Lösung war nach 5 Tagen orange geworden unter Bildung eines gelbgrünen Niederschlages. Dessen Analyse ergab einen erheblichen Chlorgehalt, welcher auch durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  — wobei der Phosphatgehalt ständig abnahm — nicht ganz entfernt werden konnte, obwohl die Wolframoxychloride in Chloroform löslich sind. Es handelte sich wohl um Gemische der Oxyde mit teilweise gebundenem Chlor, aus welchen eine einheitliche Substanz nicht isoliert werden konnte. Die Reaktion zwischen  $\text{WCl}_6$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  endet also im wesentlichen bei  $\text{WO}_3$  und  $\text{POCl}_3$  und nicht definierten Chlorid-Phosphaten.

#### 2. Umsetzung von $\text{SnCl}_4$ mit Alkylphosphaten.

Durch Umsetzung von Trimethyl- oder Triäthylphosphat mit Zinntetrachlorid, gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis (Kochen mit Rückflußkühlung), bildet sich eine viskose Lösung, aus welcher durch Vakuumdestillation das überschüssige Chlorid bzw. Phosphat entfernt werden kann und stets das ZinnIV-dichlordialkylphosphat zurückbleibt. Die entstehenden glasigen Massen, welche pulverisiert weiß werden, müssen entsprechend der Entstehungsweise aus den verschiedensten Ausgangsverhältnissen bei gleichem Endprodukt als einheitliche Substanzen angesehen werden. Sie sind in Wasser unlöslich. Das  $\text{SnCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2$  zersetzt sich bei  $270^\circ$  unter Verkohlungs, das entsprechende Methylsalz bei  $290^\circ$ .

#### Analyse:

	$\text{SnCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2$		$\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2$	
	Ber.	Gef.	Gef.	Ber.
Sn	23,9	23,4	26,9	26,6
$\text{PO}_4$	38,4	37,9	43,2	43,4
Cl	14,2	14,2	16,1	15,7

<sup>3</sup> *J. Rabcewicz-Lubowsky*, J. prakt. Chem. **86**, 319 (1912).

<sup>4</sup> *J. C. Morgan* und *C. James*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 10 (1914).

3. Umsetzung von  $FeCl_3$  mit Trimethylphosphat.

Die Umsetzung  $FeCl_3 + 3 (CH_3)_3PO_4 = Fe[(CH_3)_2PO_4]_3 + 3 CH_3Cl$  findet in der rotbraunen Lösung von wasserfreiem  $FeCl_3$  im Trimethylphosphat bei  $170^\circ$  innerhalb mehrerer Std. statt. Es fällt ein weißes Pulver aus, das überschüssige Phosphat wird durch Vakuumdestillation bei  $140^\circ$  entfernt. Das Salz ist in Wasser unlöslich, durch Säuren zersetzbar.

Analyse:

	Fe[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	
	Ber.	Gef.
Fe	12,9	13,1
PO <sub>4</sub>	66,1	66,2

4. Umsetzung von  $CuCl_2$  mit Trimethylphosphat.

$CuCl_2$  löst sich mit brauner Farbe in Trimethylphosphat. Die Umsetzung ist beim Kochen unter Rückflußkühlung erst nach 4 Tagen beendet. Es bildet sich ein blaßgrünes Pulver, von dem das überschüssige Trimethylphosphat i. Vak. bei  $210^\circ$  entfernt wird. Bei etwa  $250^\circ$  tritt Verkohlung ein. Das Salz ist in Wasser unlöslich, in starken Säuren löslich.

Analyse:

	Cu[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	
	Ber.	Gef.
Cu	20,2	20,8
PO <sub>4</sub>	60,6	60,7

## Zusammenfassung.

Beim Versuch, wasserfreie Phosphate herzustellen, welche aus  $P_2O_5$  und Metallchloriden nicht erhalten werden können, wurden durch Umsetzung der Chloride mit Alkylphosphaten ZinnIV-dichlordialkylphosphate, FeIII-dimethylphosphat und CuII-dimethylphosphat gewonnen.