

Koordinationsverbindungen von Phenylphosphoroxihalogeniden mit Akzeptorhalogeniden

Von

V. Gutmann und E. Wychera

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

(Eingegangen am 4. Februar 1965)

Es werden Koordinationsverbindungen von sowohl Phenylphosphoroxydichlorid als auch Phenylphosphoroxydifluorid mit BF_3 , BCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 und SbCl_5 beschrieben. Auf Grund der Infrarotspektren erfolgt die Koordination über die P=O-Gruppe an das Akzeptorhalogenid. Phenylphosphoroxydifluorid ist ein schwächerer Donor als Phenylphosphoroxydichlorid; gegenüber beiden nimmt die Bindungsstärke folgendermaßen ab: $\text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 \sim \text{SnCl}_4$.

Coordination compounds of both phenylphosphonic dichloride and phenylphosphonic difluoride have been obtained with BF_3 , BCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 and SbCl_5 . Coordination is achieved between the P=O-group and the acceptor halide as is shown by infrared evidence. Phenylphosphonic difluoride is a weaker donor than phenylphosphonic dichloride; the bond strength decreases from $\text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 \sim \text{SnCl}_4$.

Phosphoroxychlorid¹ und Phenylphosphoroxydichlorid²⁻⁴ fungieren als ionisierende Lösungsmittel. Ersteres bildet mit Akzeptorhalogeniden kristallisierte Solvate, in denen die Koordination über die P=O-Gruppe erfolgt⁵⁻⁷. Es war nun von Interesse, analoge Verbindungen des Phenyl-

¹ V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 326 (1961).

² M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

³ M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

⁴ M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

⁵ J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4775 (1958).

⁶ I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958); Acta Cryst. [Kopenhagen] **12**, 642 (1959).

⁷ I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).

phosphoroydichlorids darzustellen und die Untersuchungen auf Oxyfluoride des Phosphors auszudehnen. Bei letzteren ist lediglich bekannt, daß POF_3 und BF_3 eine Verbindung bilden, die bei -20° in ihre Komponenten zerfällt⁸ und die nicht näher charakterisiert wurde. Da nun zu erwarten ist, daß die Donorstärke an der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe durch die stark elektronegativen Fluoratome herabgesetzt wird, sollte festgestellt werden, ob analoge Verbindungen gebildet werden. Da Phenylphosphoroydifluorid einerseits bessere Donoreigenschaften haben sollte als Phosphoroytrifluorid und andererseits die bei Zimmertemperatur flüssige Verbindung leicht aus dem entsprechenden Chlorid zugänglich ist⁹, war es naheliegend, zunächst Untersuchungen mit Phenylphosphoroydifluorid als Donor durchzuführen.

Folgende Koordinationsverbindungen wurden hergestellt (Tab. 1):

Tabelle 1. Koordinationsverbindungen von Phenylphosphoroydihalogeniden mit Akzeptorhalogeniden

Donor*	Akzeptor	Zusammensetzung	Schmp.	Farbe	Feuchtigkeitsempfindlichkeit
<i>Ph</i> POF ₂	BF ₃	1:1	41—43°	farblos	sehr hoch
<i>Ph</i> POF ₂	BCl ₃	1:1	flüssig	farblos	sehr hoch
<i>Ph</i> POCl ₂	BCl ₃	1:1	78—80°	farblos	mittel
<i>Ph</i> POCl ₂	BF ₃	1:1	flüssig	farblos	sehr hoch
<i>Ph</i> POF ₂	SbCl ₅	1:1	46—48°	gelblich	hoch
<i>Ph</i> POCl ₂	SbCl ₅	1:1	88—90°	gelblich	mittel
<i>Ph</i> POF ₂	TiCl ₄	1:1	68—70° (Zers.)	gelb	mittel
<i>Ph</i> POF ₂	TiCl ₄	2:1	52—54° (Zers.)	gelb	mittel
<i>Ph</i> POCl ₂	TiCl ₄	1:1	115—118° (Zers.)	gelb	gering
<i>Ph</i> POCl ₂	TiCl ₄	2:1	109—111° (Zers.)	gelb	mittel
<i>Ph</i> POF ₂	SnCl ₄	2:1	54—56°	farblos	stark
<i>Ph</i> POCl ₂	SnCl ₄	2:1	147—149°	farblos	gering

* *Ph* = C₆H₅.

Bei den Verbindungen mit Borhalogenid ist bemerkenswert, daß diejenigen, die am Donor und Akzeptor verschiedene Halogene enthalten, nicht kristallisiert erhalten wurden (auch die Verbindung $\text{POCl}_2 \cdot \text{BF}_3$ ist flüssig)^{10, 11}, während $\text{PhPOF}_2 \cdot \text{BF}_3^*$ und $\text{PhPOCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ kristallisierbar sind. Dies ist möglicherweise auf die Bildung eines durch Halogen-austausch entstandenen Substanzgemisches zurückzuführen. Herber¹² hat

* *Ph* = C₆H₅.

⁸ H. S. Booth und J. H. Walkup, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2334 (1943).

⁹ V. Gutmann, P. Heilmayr und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 196 (1961).

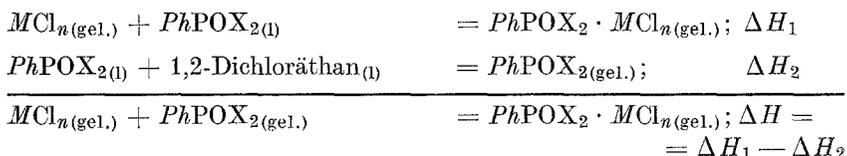
¹⁰ T. C. Waddington und F. Klanberg, Naturwiss. **46**, 578 (1959).

¹¹ E. Wiberg und G. Müller-Schiedberg, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 352 (1960).

¹² R. Herber, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 792 (1960).

auf Grund radioaktiver Untersuchungen Halogenaustausch für das System $\text{POCl}_3\text{—BCl}_3$ nachgewiesen. Zur Klärung dieser Frage sind NMR-Untersuchungen geplant. Die Verbindungen des Phenylphosphoroxydifluorids sind allgemein feuchtigkeitsempfindlicher als die des Phenylphosphoroxydichlorids.

Um Vergleiche über die Stärken der Solvatbindungen zu erhalten, wurden die Wärmetönungen der Donor—Akzeptor-Reaktionen in 1,2-Dichloräthan auf kalorimetrischem Wege gemessen. Bei Verwendung eines Überschusses des Akzeptors entstehen mit SbCl_5 und TiCl_4 die Monosolvate entsprechend:*



Mit SnCl_4 entsteht immer ein Disolvat:

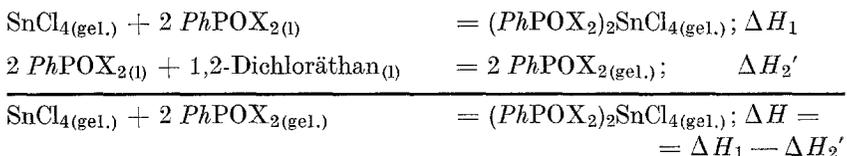


Tabelle 2. Wärmetönungen von Donor—Akzeptorreaktionen in 1,2-Dichloräthan bei 25° (Kcal. mol⁻¹)

Donor	Akzeptor	— ΔH_1	+ ΔH_2	— ΔH
<i>Ph</i> POF ₂	SbCl ₅	16,1	0,3	16,4
2 <i>Ph</i> POF ₂	SnCl ₄	11,2	0,6	11,8
<i>Ph</i> POF ₂	TiCl ₄	12,4	0,3	12,7
<i>Ph</i> POCl ₂	SbCl ₅	18,3	0,2	18,5
2 <i>Ph</i> POCl ₂	SnCl ₄	14,4	0,4	14,8
<i>Ph</i> POCl ₂	TiCl ₄	14,2	0,2	14,4

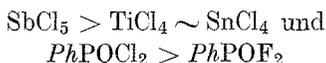
Da mit dem Lösungsmittel nur sehr geringfügige Wechselwirkungen auftreten (ΔH_2) und verdünnte Lösungen untersucht wurden, können die ermittelten Werte annähernd denen der Gasphase-Enthalpien gleichgesetzt werden¹³.

Die Donoreigenschaften des Phenylphosphoroxydifluorids sind zwar schwächer als beim Phenylphosphoroxydichlorid, aber immer noch deutlich ausgeprägt. Beim Zinn(IV)-chlorid bezieht sich die Wärmetönung

* *M* = Metall

¹³ G. Olofsson, I. Lindqvist und S. Sunner, Acta Chem. Scand. 17, 259 (1963).

auf zwei Koordinationsplätze, bei den anderen Halogeniden lediglich auf einen Koordinationsplatz. Für die Bindungsstärke ergaben sich folgende Reihenungen:



Über die Art der Verknüpfung von Donor und Akzeptor erbrachten die infrarotspektrographischen Untersuchungen eindeutige Aussagen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Lage der P=O-Bande. Durch Errichtung der koordinativen P=O—M-Bindung tritt eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf.

Tabelle 3. Lage der P=O-Bande in Koordinationsverbindungen von Phenylphosphoroxxyhalogeniden und Verschiebung Δ

Verbindung	(cm ⁻¹)	Δ (%)	Aufnahmetechnik
<i>PhPOCl</i> ₂	1280	—	Kapillar
<i>PhPOCl</i> ₂ · TiCl ₄	1150	10	Nujol
2 <i>PhPOCl</i> ₂ · TiCl ₄	1180	8	Nujol
2 <i>PhPOCl</i> ₂ · SnCl ₄	1180	8	Nujol
<i>PhPOCl</i> ₂ · SbCl ₅	1140	11	Nujol
<i>PhPOCl</i> ₂ · SbCl ₅	1185	8	CCl ₄ -Lösung
<i>PhPOCl</i> ₂ · BF ₃	1180	8	Kapillar
<i>PhPOCl</i> ₂ · BCl ₃	1160	9	CCl ₄ -Lösung
<i>PhPOF</i> ₂	1335	—	Kapillar
2 <i>PhPOF</i> ₂ · SnCl ₄	1315, 1265	2,5	Nujol
<i>PhPOF</i> ₂ · SbCl ₅	1225	8	Nujol
<i>PhPOF</i> ₂ · BF ₃	1250	6	CCl ₄ -Lösung
<i>PhPOF</i> ₂ · BCl ₃	1170	12	Kapillar

Die Verschiebungen sind ähnlich wie bei den entsprechenden Verbindungen des Phosphoroxchlorids^{5, 14, 15}; erwartungsgemäß sind beim schwächer koordinierenden Phenylphosphoroxdydifluorid die Δ -Werte geringer als beim Phenylphosphoroxydichlorid. Lediglich die BCl₃-Verbindungen bildet eine Ausnahme. Die kalorimetrisch bestimmte Reihung der Donorstärken



ist im Einklang mit der Abnahme der Verschiebungen der P=O-Frequenzen, obwohl direkte Schlüsse auf die Bindungsstärken hieraus nicht gezogen werden können. Die Errichtung der P=O—M-Bindung wird ferner durch die Verschiebung der P—X-Frequenzen zu größeren Wellenzahlen

¹⁴ T. C. Waddington und F. Klanberg, J. chem. Soc. [London] 1960, 2339.

¹⁵ E. W. Wartenberg und J. Goubeau, Z. anorg. allgem. Chem. 329, 269 (1964).

Tabelle 4. IR-Spektren (Flüssigkeitsaufnahmen nach der Kapillartechnik)

<i>P</i> hPOF ₂	<i>P</i> hPOCl ₂	<i>P</i> hPOF ₂ · BCl ₃	<i>P</i> hPOCl ₂ · BF ₃	Zuordnung
3070 w	3070 w	3070 w	3070 w	CH
1598 m	1590 m	1590 m	1590 m	def. C=C
1490 w	1490 w	1485 sh	1448 sh	def. C=C
1448 s	1445 s	1445 s	1445 s	P—Phenyl
—	—	1340 w	1340 w	
—	—	—	1310 w	
1335 ss	1280 ss	1175 ss	1280 m	P=O
1143 s	1115 s	1130 w	1215 sh	
—	—	—	1180 ss	P=O
—	—	—	1145 w	
—	—	1110 w	1115 s	
1075 w	1070 w	—	1070 w	
—	—	1030 w	1030 m	
1003 w	1003 w	1000 m	1000 sh	P—Phenyl
905 ss	—	935 m	—	PF
875 ss	—	—	—	PF
—	—	830 m	830 ss	
755 s	755 s	755 w	755 m	CH (out of plane)
—	—	735 m	735 s	
720 m	725 s	—	725 m	
695 s	692 s	685 m	689 s	CH (out of plane)

Tabelle 5. IR-Spektren (Aufnahmen in CCl₄)

<i>P</i> hPOCl ₂ · BCl ₃	<i>P</i> hPOF ₂ · BF ₃	Zuordnung
—	1600 w	def. C=C
1445 s	1448 m	P—Phenyl
1345 m	—	
1290 sh	—	
1280 s	1345 s	P=O
1160 s	1250 w	P=O
1115 s	1145 s	
1055 m	1070 w	
—	1030 w	
985 w	970 w	
—	915 s	PF
—	882 s	PF
950 s	830 sh	
725 m	740 m	
—	729 w	
690 s	693 s	CH (out of plane)

bestätigt. Hingegen ist die Erkennung der B—X-Banden in den Borhalogenid-Koordinationsverbindungen schwierig, da sie im Gebiet der CH-Schwingungen des Phenylrestes liegen. In Tab. 4 und Tab. 5 sind daher in

Tabelle 6. IR-Spektren von Verbindungen des $PhPOCl_2$ (Aufnahmen in Nujol; Nujolbanden sind nicht eingetragen)

$PhPOCl_2 \cdot SbCl_5$	$PhPOCl_2 \cdot TiCl_4$	$(PhPOCl_2)_2TiCl_4$	Zuordnung
1590 m	1588 s	1590 s	def. C=C
1448 s	1442 s	1445 s	P—Phenyl
1260 m	—	1290 w	
—	1210 w	1205 s	
1140 s	1150 s	1180 ss	P=O
1115 s	1108 s	1115 s	
1030 w	1030 w	1030 w	
1003 m	1000 m	1000 m	P—Phenyl
985 w	935 w		
850 w	850 w	850 w	
750 s	755 s	760 m 750 m	CH (out of plane)
730 s	730 s	728 s	
690 s	687 s	690 s	CH (out of plane)

Tabelle 7. IR-Spektren von Verbindungen des $PhPOCl_2$ und $PhPOF_2$ (in Nujol; Nujolbanden sind nicht eingetragen)

$(PhPOCl_2)_2SnCl_4$	$(PhPOF_2)_2SnCl_4$	$PhPOF_2 \cdot SbCl_5$	Zuordnung
1590 s	1595 s	1598 s	def. C=C
1445 s	1448 s	1449 s	P—Phenyl
1290 w			
1180 ss	1310 ss	1225 ss	P=O
	1265 ss		
1115 s	1145 s	1145 s	
1035 w	1030 w	1035 w	
1002 m	1002 w		P—Phenyl
	960 sh	975 s	PF
	915 s	950 s	PF
	890 s	925 ss	
860 m			
787 s	755 s	755 s	CH (out of plane)
730 s	725 m	730 m	
690 s	690 s	692 s	CH (out of plane)

diesem Bereich keine Zuordnungen vermerkt. In der Verbindung $PhPOCl_2 \cdot BF_3$ dürfte die starke Bande bei 830 cm^{-1} der B—F-Schwingung, in $PhPOF_2 \cdot BCl_3$ die bei 735 cm^{-1} der B—Cl-Schwingung zuzuordnen sein. Die Spektren der kristallisierten Verbindungen $PhPOF_2 \cdot BF_3$ und $PhPOCl_2 \cdot BCl_3$ (Tab. 5) zeigen in Lösung von CCl_4 den weitgehenden Zerfall in ihre Komponenten an; $PhPOCl_2 \cdot BF_3$ ist stabiler als $POCl_3 \cdot BF_3$, welches nur unter hohem BF_3 -Druck stabil ist¹¹. In allen Koordinationsverbindungen treten die gegenüber den Donormolekülen unverschobenen Frequenzen der C—H-Banden des Phenylrestes sowie der P—Phenyl-Schwingung auf (Tab. 4 bis 7).

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorgenommen. Phenylphosphoroxydichlorid (Victor Chemical Works, Chicago/Ill.) wurde zweimal unter Feuchtigkeitsschluß im Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 128°; aus diesem wurde mit Na₂SiF₆ Phenylphosphoroxydifluorid gewonnen⁹. Sdp.₇ 71°, < 0,1% Cl, $n_D^{20} = 1,4660$; $\kappa = 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20°.

BCl₃ und BF₃ wurden ohne weitere Reinigung verwendet, SnCl₄, TiCl₄ durch Destillation und SbCl₅ durch Destillation im Vak. gereinigt. 1,2-Dichloräthan wurde 24 Stdn. über P₂O₅ unter Rückfluß erhitzt und das Destillat

Tabelle 8. Analysenergebnisse

Verbindung	% P		% Cl		% Me	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
<i>Ph</i> POCl ₂ · SbCl ₅	6,3	6,2	50,2	49,3	24,6	24,6
2 <i>Ph</i> POCl ₂ · SnCl ₄	9,5	7,5	43,6	43,7	18,3	18,6
<i>Ph</i> POCl ₂ · TiCl ₄	8,1	8,2	55,3	55,4	12,5	12,8
2 <i>Ph</i> POCl ₂ · TiCl ₄	10,7	9,5	48,9	48,2	8,3	8,6
<i>Ph</i> POF ₂ · SbCl ₅	6,7	6,6	38,4	37,9	26,4	26,0
2 <i>Ph</i> POF ₂ · SnCl ₄	10,6	—	24,3	23,8	20,3	20,3
<i>Ph</i> POF ₂ · TiCl ₄	8,9	8,6	40,5	40,1	13,7	13,9
2 <i>Ph</i> POF ₂ · TiCl ₄	12,1	11,0	27,7	27,0	9,4	9,5

abermals über P₂O₅ über eine 1 m hohe Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 25:1 fraktioniert ($\kappa < 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Beim Einleiten von BF₃ in *Ph*POF₂ steigt die Viskosität stark, die Leitfähigkeit nur wenig an ($\kappa = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Sättigungsgrenze liegt beim Molverhältnis 1:1. Beim Abkühlen erfolgt Kristallisation; Schmp. 41—43° unter beginnender Zersetzung. Die Verbindung kann auch in CCl₄ erhalten werden, in dem *Ph*POF₂ löslich, BF₃ hingegen schwer löslich ist. Das Reaktionsprodukt ist unlöslich (BF₃-Menge ber. für 3,13 g *Ph*POF₂: 1,31 g; gef. 1,30 g).

BCl₃ löst sich in *Ph*POF₂ bis zum Erreichen des Molverhältnisses 1:1. Die viskose Flüssigkeit erstarrt bei — 5° zu einer amorphen Masse, die bei Zimmertemperatur rasch flüssig wird. Bei Verwendung von CCl₄ bildete sich eine mit CCl₄ nicht mischbare flüssige Phase, die aus gleichmolaren Mengen BCl₃ und *Ph*POF₂ bestand (BCl₃-Menge ber. für 4,52 g *Ph*POF₂: 3,27 g; gef. 3,26 g).

BF₃ ergab mit *Ph*POCl₂ in CCl₄ die Abscheidung einer flüssigen Phase, die aus gleichmolaren Mengen der Komponenten bestand. Die viskose, farblose Flüssigkeit ist stark hygroskopisch und raucht an der Luft (BF₃-Menge ber. für 4,75 g *Ph*POCl₂: 1,66 g; gef. 1,64 g).

Aus BCl₃ und *Ph*POCl₂ entstand die kristallisierte Verbindung *Ph*POCl₂ · BCl₃; Schmp. 78—80°, relativ wenig feuchtigkeitsempfindlich (BCl₃-Menge verw. für 6,48 g *Ph*POCl₂: 3,89 g; gef. 3,87 g).

Wegen der geringen Flüchtigkeit der Phenylphosphoroxydihalogenide wurde zur Darstellung der Verbindungen mit SbCl₅, SnCl₄ und TiCl₄ jeweils ein Überschuß der letzteren verwendet und diese nach Zugabe des Donors im Vak. abgesaugt. Zur Darstellung von TiCl₄ (*Ph*POX₂)₂ wurden die berechneten Mengen in CCl₄ vereinigt. Zu einem Überschuß MCl_n wurde unter Kühlung vorsichtig *Ph*POX₂ hinzugefügt, von den Kristallen abdekantiert, mit CCl₄

gewaschen und im Vak. abgepumpt. Zur Analyse wurden die Verbindungen mit SbCl_5 in HCl hydrolysiert, Sb als Sulfid gefällt. Dieses wurde in konz. H_2SO_4 aufgeschlossen, abgeraucht, mit HCl aufgenommen und bei 60° mit $0,1n\text{-KBrO}_3$ titriert. In einem aliquoten Teil des Filtrates wurde P nach der Molybdatmethode bestimmt; Cl wurde in gesonderter Einwaage in schwefelsaurer Lösung mit $0,1n\text{-AgNO}_3$ potentiometrisch bestimmt. Die TiCl_4 -Verbindungen wurden mit NH_3 hydrolysiert, der Niederschlag zu TiO_2 verglüht. Cl und P wurden im Filtrat wie angegeben bestimmt. Analog erfolgte die Analyse der SnCl_4 -Verbindungen.

Für die kalorimetrischen Untersuchungen wurde das vor kurzem beschriebene Adiabatenkalorimeter verwendet¹⁶. 5—10 mMol PhPOX_2 wurden in Ampullen eingeschmolzen und im Kalorimeter in einer Lösung von überschüssigem Akzeptor in 150 ml 1,2-Dichloräthan zertrümmert. Die Hauptperioden dauerten nicht länger als 2 Min. Die in Tab. 2 angeführten Werte sind Mittelwerte aus jeweils 3 Versuchen.

Für die Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. K. Utvary.

¹⁶ V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Mh. Chem. **96**, 574 (1965).