

## Das Verhalten von Antimon(V)-chlorid und Bor(III)-chlorid gegenüber Phosphorylverbindungen

Von

V. Gutmann und J. Imhof

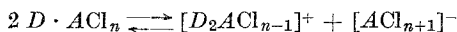
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1969)

Die molaren Leitfähigkeiten von  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{BCl}_3$  in Nitrobenzol werden durch Zugabe von Phosphorylverbindungen erhöht, und zwar steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Donorstärke an:  $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOFCl} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POF} \sim \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TBP} < \text{TMP} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPT}$ , sofern keine Folgereaktion auftritt.

Die Ionisation wird auf Autokomplexbildung der Addukte, entsprechend

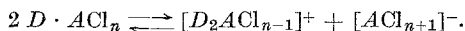


zurückgeführt.

*The Behaviour of Antimony(V)chloride and Boron(III)-chloride towards Phosphoryl compounds*

The molar conductivities of  $\text{SbCl}_5$  and  $\text{BCl}_3$  in nitrobenzene are increased by addition of phosphoryl compounds. The conductivity depends on the donor strength of the phosphoryl compounds:  $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOFCl} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POF} \sim \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TBP} < \text{TMP} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPA}$  provided that no side reaction occurs.

The ionization is attributed to autocomplex formation:



Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Ionisation kovalenter Bindungen in erster Linie koordinationsbedingt ist<sup>1, 2</sup>. Die Ionisation der Sn—J-Bindung nimmt mit steigender Donorstärke des Elektronenpaardonators zu<sup>2</sup>, ebenso diejenige von Arsen—Halogen- und Antimon—Halogenbindungen<sup>3</sup>. Auch die Ionisation von  $\text{R}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$ -Addukten steigt mit zunehmender Donorstärke des Phosphoryldonors an<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> V. Gutmann, *Chimia* [Aarau] **23**, 285 (1969).

<sup>2</sup> V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.*, **100**, 2048 (1969).

<sup>3</sup> V. Gutmann und H. Czuba, *Mh. Chem.* **100**, 708 (1969).

<sup>4</sup> V. Gutmann und J. Imhof, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

SbCl<sub>5</sub> und BCl<sub>3</sub> bilden mit Phosphoryl-donoren Koordinationsverbindungen im Molverhältnis 1:1, welche über den Sauerstoff der P=O-Gruppe koordiniert sind<sup>5-8</sup>. Ihre Ionisation in Abhängigkeit vom Koordinationsvermögen des Phosphoryl-donors bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit, wobei folgende Donoren verwendet wurden: POCl<sub>3</sub>, PhPOFCl, PhPOCl<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>POF, Ph<sub>2</sub>POCl, (MeO)<sub>3</sub>PO (*TMP*), (*n-BuO*)<sub>3</sub>PO (*TBP*), Ph<sub>3</sub>PO und [Me<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>PO (*HMPT*).

### Experimenteller Teil

Die Reinigung der Phosphorylverbindungen erfolgte wie beschrieben<sup>4</sup>. Nitrobenzol wurde chromatographisch über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt<sup>9</sup>, dann über CaCl<sub>2</sub> und schließlich im Vak. über Molekularsiebe (Linde A 4) unter trockenem N<sub>2</sub> fraktioniert ( $\kappa = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 25°).

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer des Typs RS 2 (Assoc. Electrical Ind., England) ohne Lösungsmittel aufgenommen, u. zw. die <sup>31</sup>P-Spektren bei 25 MHz mit 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externem Standard und die <sup>19</sup>F-Spektren bei 60 MHz mit CCl<sub>3</sub>F als internem Standard (10 Vol%).

Die konduktometrischen Titrationsen von SbCl<sub>5</sub> bzw. BCl<sub>3</sub> mit Donoren wurden in Nitrobenzol unter trockenem N<sub>2</sub> bei 25° durchgeführt.

Die kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen wurden in Abhängigkeit vom Donor—Akzeptor-Verhältnis sowohl im Bereich des Donorüberschusses, als auch im Bereich des Akzeptorüberschusses in Nitrobenzol bei  $c \sim 0,15 \text{ Mol/1000 g}$  Nitrobenzol durchgeführt.  $i_D = \text{MG}_{\text{ber.}}/\text{MG}_{\text{exper.}}$  bei Donorüberschuß und  $i_A = \text{MG}_{\text{ber.}}/\text{MG}_{\text{exper.}}$  bei Akzeptorüberschuß; wobei MG<sub>ber.</sub> das Molekulargewicht des jeweiligen 1:1-Adduktes bedeutet.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abb. 1 bis 5 dargestellt. Bei den Titrationsen von BCl<sub>3</sub> mit Ph<sub>2</sub>POF, *TMP* und *TBP* steigt die Leitfähigkeit zunächst an, doch sind vor allem beim Molverhältnis 1:1 zeitliche Änderungen festzustellen.

Die kryoskopischen Untersuchungen im System Ph<sub>2</sub>POCl — BCl<sub>3</sub> ergeben ein Teilchen pro BCl<sub>3</sub> ( $i_D = 1,0$ ). Im System Ph<sub>2</sub>POCl — SbCl<sub>5</sub> ist dies bis zu einem Molverhältnis  $D : \text{SbCl}_5 = 1 : 1$  der Fall ( $i_A = 0,96$ ). Bei überschüssigem Donor steigt die Teilchenzahl an ( $i_D = 1,35$ ). Im System *HMPT* — SbCl<sub>5</sub> entspricht bei Donorüberschuß die Zahl der gelösten Teilchen der Zahl der gelösten SbCl<sub>5</sub>-Moleküle ( $i_D = 1,0$ ), während bei Akzeptorüberschuß die Zahl der Teilchen kleiner wird ( $i_A = 0,77$ ).

<sup>5</sup> I. Lindqvist und C. T. Brändén, Acta Chim. Scand. **12**, 134 (1958).

<sup>6</sup> V. Gutmann, „Halogen Chemistry“, Acad. Press 1967, Ed. V. Gutmann, Bd. II, 399.

<sup>7</sup> A. B. Burg und M. K. Ross, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1637 (1943).

<sup>8</sup> R. R. Holmes, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 266 (1960).

<sup>9</sup> F. F. Cheshko, L. K. Bydylo, V. P. Naumenko und O. E. Shevchenko, J. priklad. Chim. **34**, 908 (1961); ref. Chem. Abstr. **55**, 21002g (1961).

Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren der  $\text{BCl}_3$ -Systeme mit  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PhPOCl}_2$  zeigen eine Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals zu niedrigerem Feld linear mit zunehmender  $\text{BCl}_3$ -Konzentration (Tab. 1). Im System  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ - und  $\text{HMPT}$ - $\text{BCl}_3$  werden die Resonanzsignale des überschüssigen Donors

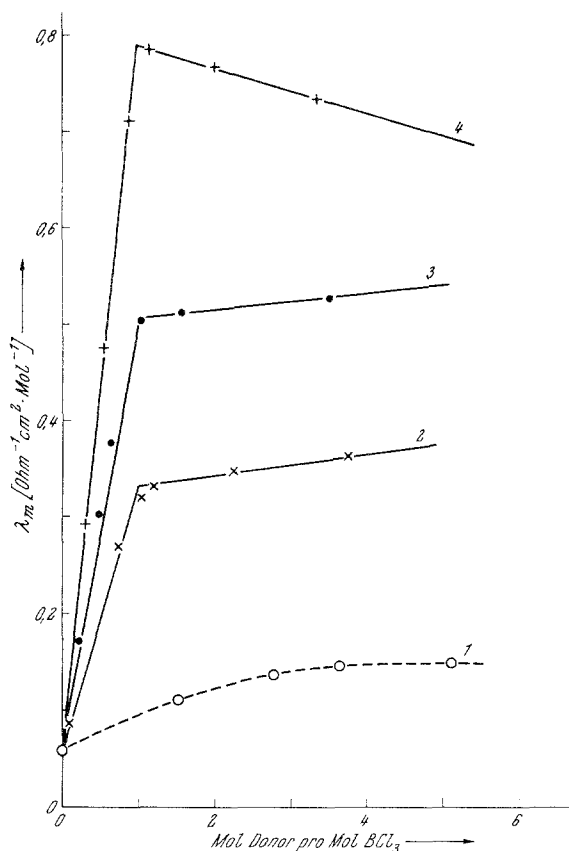


Abb. 1. Leitfähigkeiten von  $\text{BCl}_3$  in Nitrobenzol bei  $25^\circ$  in Gegenwart von ( $c_{\text{BCl}_3} = 0,3 \text{ Mol/l}$  Nitrobenzol): (1)  $\text{POCl}_3$ , (2)  $\text{PhPOF}_2$ , (3)  $\text{PhPOFCl}$ , (4)  $\text{PhPOCl}_2$

neben denen des gebildeten Komplexes (freies  $\text{HMPT}$   $\delta_{\text{H}}$  2,60 ppm, gebundenes  $\text{HMPT}$   $\delta_{\text{H}}$  2,80 ppm, freies  $\text{Ph}_2\text{POCl}$   $\delta_{\text{P}}$  — 42,7 ppm, gebundenes  $\delta_{\text{P}}$  — 61,2 ppm) gefunden.

In den Spektren der  $\text{TMP}$ - und  $\text{TBP}$ - $\text{BCl}_3$ -Systeme treten neben den für den Donor charakteristischen  $^1\text{H}$ -Resonanzsignalen noch weitere auf, wenn der Donor mit dem Akzeptor zur Reaktion gebracht wird. Im System  $\text{TMP}$ - $\text{BCl}_3$  wird neben dem Dublett des  $\text{TMP}$  ( $\delta_{\text{H}}$  3,70 ppm)

ein weiteres Singulett bei höherem Feld ( $\delta_{\text{H}}$  3,06 ppm) und im System  $TBP-BCl_3$  wird nach der Reaktion des  $TBP$  mit  $BCl_3$  neben dem Hexett der  $-CH_2-OP$ -Gruppe ( $\delta_{\text{H}}$  3,95 ppm; wird in der Tab. als Quartett angegeben, da die zwei äußeren Resonanzsignale des Hexetts

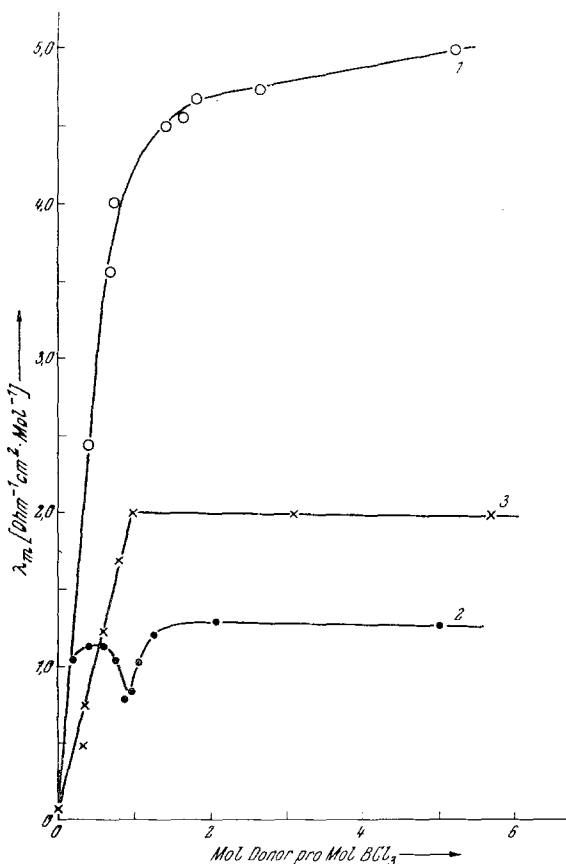


Abb. 2. Leitfähigkeiten von  $BCl_3$  in Nitrobenzol bei  $25^\circ$  in Gegenwart von ( $c_{BCl_3} = 0,05$  Mol/l Nitrobenzol): (1)  $HMPT$ , (2)  $Ph_3PO$ , (3)  $Ph_2POCl$

im Rauschen nicht erkennbar waren) ein zu höherem Feld verschobenes Triplett ( $\delta_{\text{H}}$  3,56 ppm) nachgewiesen. Die Systeme  $PhPOF_2-BCl_3$ <sup>10</sup>,  $PhPOFCl-BCl_3$ <sup>11</sup> und  $Ph_2POF-BCl_3$ <sup>11</sup> wurden bereits untersucht.

In den  $^{31}P$ -Spektren des Systems  $PhPOCl_2-BCl_3$  ist bei hoher  $BCl_3$ -Konzentration neben einem Signal, dessen chemische Verschiebung

<sup>10</sup> V. Gutmann, J. Imhof und F. Mairinger, Mh. Chem. **99**, 1615 (1968).

<sup>11</sup> J. Imhof, Unveröffentlicht.

linear mit der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration abnimmt, ein zweites bei noch niedrigerem Feld gerade erkennbar, dessen chemische Verschiebung von der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration unabhängig ist. Die Intensität dieses Signals wird auf

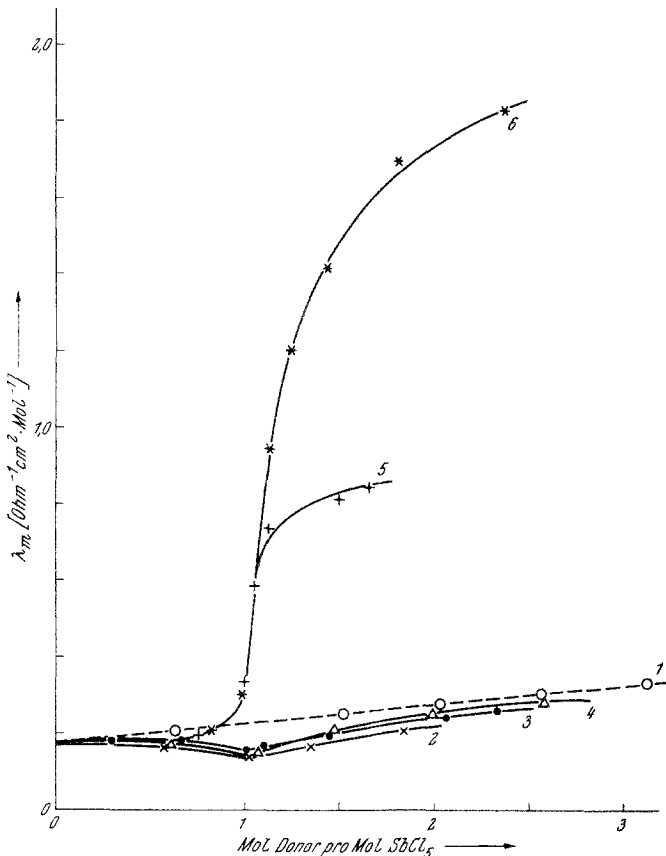


Abb. 3. Leitfähigkeiten von  $\text{SbCl}_5$  in Nitrobenzol bei  $25^\circ$  in Gegenwart von ( $c_{\text{SbCl}_5} = 0,3 \text{ Mol/l}$  Nitrobenzol): (1)  $\text{POCl}_3$ , (2)  $\text{PhPOF}_2$ , (3)  $\text{PhPOFCl}$ , (4)  $\text{PhPOCl}_2$ , (5)  $\text{Ph}_2\text{POF}$ , (6)  $\text{Ph}_2\text{POCl}$

Kosten des ersten erhöht, wenn in die Probe zusätzlich  $\text{BF}_3$  eingeleitet wird.

In den  $^{31}\text{P}$ -Spektren des Systems  $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$  werden bei hoher  $\text{BCl}_3$ -Konzentration drei Signale gefunden, deren chemische Verschiebung unabhängig von der eingeleiteten  $\text{BCl}_3$ -Menge ist, deren Intensität aber mit der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration variiert. Wird zusätzlich  $\text{BF}_3$  eingeleitet, so nimmt die Intensität des Signals bei niedrigstem Feld ( $\delta_{\text{P}} - 64,2 \text{ ppm}$ ) auf Kosten der Intensität des Signals vom freien  $\text{Ph}_2\text{POCl}$  ( $\delta_{\text{P}} - 42,7 \text{ ppm}$ ) und der Intensität des mittleren Signals ( $\delta_{\text{P}} - 61,2 \text{ ppm}$ ) zu.

Das System  $Ph_3PO \cdot BCl_3$  konnte wegen der geringen Löslichkeit dieses Adduktes in inerten Lösungsmitteln kernresonanzspektroskopisch nicht untersucht werden.

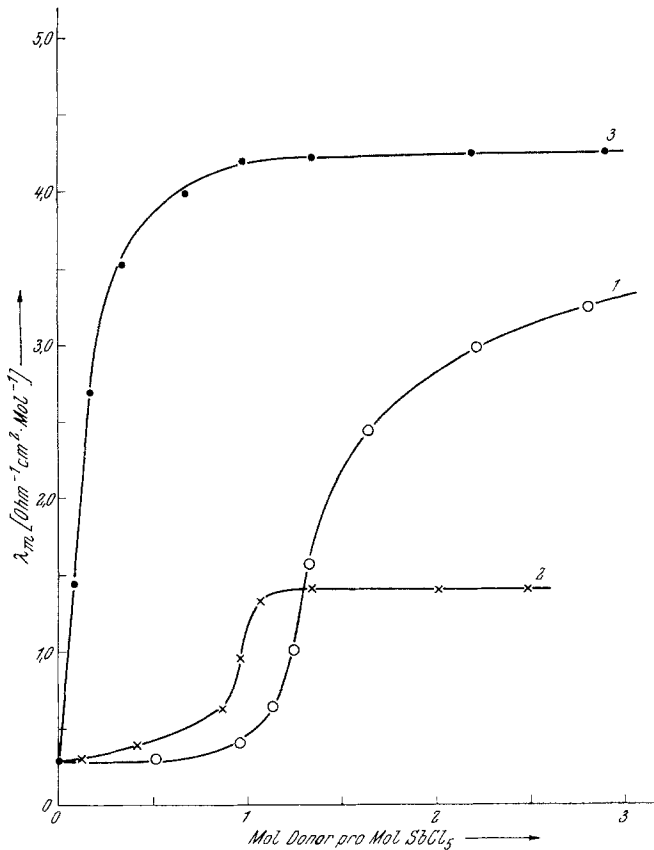


Abb. 4. Leitfähigkeiten von  $SbCl_5$  in Nitrobenzol bei  $25^\circ$  in Gegenwart von ( $c_{SbCl_5} = 0,06$  Mol/l Nitrobenzol): (1)  $Ph_2POCl$ , (2)  $Ph_3PO$ , (3)  $HMPT$

### Diskussion

Die Zugabe des Donors zu einer Lösung von Bor(III)chlorid in Nitrobenzol bewirkt eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit, wobei im Leitfähigkeitsdiagramm beim Erreichen des Molverhältnisses  $D : BCl_3 = 1 : 1$  jeweils ein scharfer Knick auftritt. Es zeigt dies, daß die entstehende Koordinationsverbindung  $D \cdot BCl_3$  in Nitrobenzol elektrolytisch dissoziiert vorliegt. Die bei verschiedenen Donoren unterschiedlichen

Leitfähigkeiten im Medium gegebener Dielektrizitätskonstanten sind auf die unterschiedliche Ionisation zurückzuführen, wobei Autokomplexbildung entsprechend der Gleichung

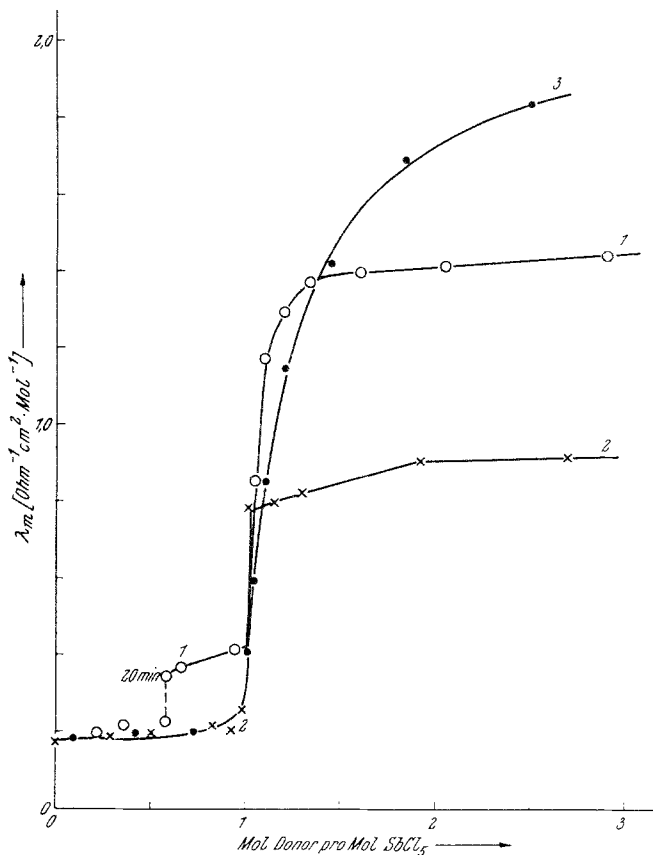
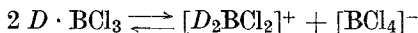


Abb. 5. Leitfähigkeiten von  $\text{SbCl}_5$  in Nitrobenzol bei  $25^\circ$  in Gegenwart von ( $c_{\text{SbCl}_5} = 0,3 \text{ Mol/l Nitrobenzol}$ ): (1) *TMP*, (2) *TBP*, (3) *Ph}\_2\text{POCl}*

anzunehmen ist. Hierbei bleibt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der kryoskopischen Untersuchung im System  $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$  die Zahl der gelösten Teilchen unverändert.

Im System  $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$  stehen die Ergebnisse der KMR-Untersuchungen im Einklang mit dieser Annahme: die  $^{31}\text{P}$ -Spektren zeigen, daß neben freiem  $\text{Ph}_2\text{POCl}$  ( $\delta_{\text{P}} - 42,7 \text{ ppm}$ ) das Addukt ( $\delta_{\text{P}} - 61,2 \text{ ppm}$ ) und eine weitere Species ( $\delta_{\text{P}} - 64,2 \text{ ppm}$ ) vorliegen. Letztere dürfte mit

Tabelle 1. KMR-Daten der  $\text{BCl}_3$ -Systeme mit  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PhPOCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ,  $\text{TMP}$ ,  $\text{TBP}$  und  $\text{HMPT}$ 

Donor	X	NMR	N	M	$\delta$	J	M	$\delta$	J	M	$\delta$	M	$\delta$	M	$\delta$
$\text{POCl}_3$	0,0	31P	1	1	-2,56										
	0,1	31P	1	1	-2,56										
$\text{PhPOCl}_2$	0,0	31P	1	1	-34,4										
	0,60	31P	1	1	-47,5										
$\text{Ph}_2\text{POCl}$	0,0	31P	1	1	-42,7										
	0,58	31P	2	1	-42,7		1	-61,2							
$\text{TMP}$	0,86	31P	2	—	—		1	-61,2		1	-64,2				
	0,0	1H	2	2	3,70	11 PH									
	0,25	1H	3	2	3,70	13 PH		3,06							
	0,0	31P	m	m	-2,59										
$\text{TBP}$	0,25	31P	m	m	-2,59		m	+ 7,80		m	10,5				
	0,0	1H	m	3	0,904		m	1,01		m	1,50	4	3,95		
	0,55	1H	m	3	0,922		m	1,03		m	1,61	4	3,96	3	3,52
	0,79	1H	m	3	0,906		m	1,03		m	1,62			3	3,47
$\text{HMPT}$	0,0	1H	2	2	2,61	10,4									
	0,27	1H	4	2	2,57	9,1	2	2,79	11,6						

X = Molverhältnis  $\text{BCl}_3$ /Donor, N = Gesamtanzahl der Linien, M = Multiplettstruktur (1 = Singulett, 2 = Dublett etc.),  $\delta$  = chem. Verschiebung in ppm (Varianskala für 1H), J = Kopplungskonstante in Hz, m = nicht aufgelöstes Multiplett.



dem komplexen Kation identisch sein, weil sie die kleinste Abschirmung hat und ihre Intensität mit steigender  $\text{BCl}_3$ -Konzentration auf Kosten der beiden anderen zunimmt.

Die KMR-Untersuchungen der  $\text{BCl}_3$ -Systeme mit *TMP*, *TBP* und *Ph*<sub>2</sub>POF zeigen weitere Reaktionen an. Die beiden Phosphorsäureester (Tab. 1) reagieren mit  $\text{BCl}_3$ , ähnlich wie mit verschiedenen Halogeniden der Übergangsmetalle<sup>12, 13</sup>, unter Chelatbildung bei gleichzeitiger Abspaltung von Alkylchlorid. Methylchlorid wurde im System  $\text{BCl}_3$ —*TMP* bei  $\delta_{\text{H}} = 3,05$  ppm und Butylchlorid im System  $\text{BCl}_3$ —*TBP* am Triplett bei  $\delta_{\text{H}} = 3,50$  ppm erkannt (dieses Signal entsteht auf Kosten des Hexetts bei  $\delta_{\text{H}} = 3,95$  ppm). Dabei entsteht ein hochkondensiertes Zwischenprodukt, welches bei  $1000^\circ$  in  $(\text{BPO}_4)_x$  übergeht<sup>14</sup>.

Die sich mit der Zeit ändernden Leitfähigkeiten zeigen, daß die entsprechenden Reaktionen allmählich ablaufen. Die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit im System *Ph*<sub>2</sub>POF— $\text{BCl}_3$  ist auf einen langsamen Halogen-austausch zurückzuführen<sup>11</sup>, ähnlich dem, der — noch langsamer — in den Systemen *Ph*POF<sub>2</sub>— $\text{BCl}_3$ <sup>10</sup> und *Ph*POFCl— $\text{BCl}_3$ <sup>11</sup> abläuft.

Die molaren Leitfähigkeiten beim Molverhältnis 1 : 1 nehmen etwa entsprechend der steigenden Donorzahl der Phosphorylverbindungen zu, und zwar



In den Systemen  $\text{POCl}_3$ — $\text{BCl}_3$  und *Ph*POCl<sub>2</sub>— $\text{BCl}_3$  erfolgt bei  $25^\circ$  rascher intermolekularer Austausch von  $\text{BCl}_3$ , welcher bei den stärkeren Donoren *Ph*<sub>2</sub>POCl und *HMPT* nicht stattfindet, wie sich aus den Kernresonanzspektren in Abhängigkeit von der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration ergibt.

Antimon(V)chlorid weist, wie sich aus der Höhe der Leitfähigkeit ergibt, unter analogen Bedingungen eine weitaus geringere Tendenz zur Ionisation auf. Nur mit *HMPT* erfolgt ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit, welcher schon vor Erreichen des Molverhältnisses *HMPT* :  $\text{SbCl}_5 = 1 : 1$  verflacht. Offenbar ist nur *HMPT* als Donor stark genug, um eine Ionisation einer Sb—Cl-Bindung hervorzurufen, was auch aus den Ergebnissen der kryoskopischen Untersuchungen hervorgeht. Bei der hohen Konzentration, die zur kryoskopischen Bestimmung des Molgewichtes erforderlich ist, ist die Ionenpaarbildung der durch Autokomplexbildung entstandenen Ionen



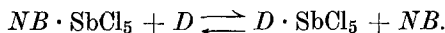
<sup>12</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **99**, 1452 (1968).

<sup>13</sup> V. Gutmann und G. Beer, Inorg. Chim. Acta **3**, 87 (1969).

<sup>14</sup> W. Gerrard und P. F. Griffey, Chem. Ind. [London] **1959**, 55; J. Chem. Soc. **1960**, 3170; J. Chem. Soc. **1961**, 4095.

beträchtlich und daher die Zahl der gelösten Teilchen kleiner als für nicht ionisiertes  $HMPPT \cdot SbCl_5$  erwartet wird.

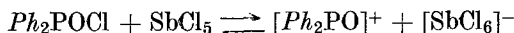
Bei den als schwache Donoren fungierenden Phosphorylverbindungen ändert sich in Nitrobenzol die Leitfähigkeit des Antimon(V)chlorids in Nitrobenzol bis zum Erreichen des Molverhältnisses 1 : 1 kaum, da die Addukte nicht ionisiert in der Lösung vorliegen:



Diese bleiben bei Gegenwart von  $POCl_3$ ,  $PhPOF_2$ ,  $PhPOFCl$  und  $PhPOCl_2$  auch bei Donorüberschüssen im wesentlichen molekulardispers, nicht ionisiert gelöst. Bei stärkeren Donoren, nämlich  $Ph_2POF$ ,  $Ph_2POCl$ ,  $TMP$ ,  $TBP$  und  $Ph_3PO$ , erfolgt bei Donorüberschüssen Ionisation, und zwar um so stärker, je höher die Donorzahl der Phosphorylverbindung ist.

Im System  $SbCl_5-Ph_2POCl$  ist bei Donorüberschüssen das kryoskopisch bestimmte Molgewicht kleiner als es dem Addukt  $Ph_2POCl \cdot SbCl_5$  entspricht; eine Autoionisation kann daher zumindest im Bereich des Donorüberschusses nicht vorliegen, zum Unterschied vom entsprechenden  $BCl_3$ -System.

Wie das Leitfähigkeitsdiagramm zeigt, erfolgt die Ionisation



erst bei Donorüberschuß, entsprechend den schwachen  $Cl^-$ -Donoreigenschaften des  $Ph_2POCl$ , die nicht genügen, um beim schwächeren  $Cl^-$ -Akzeptor  $BCl_3$  eine analoge Ionisation hervorzurufen<sup>6, 15</sup>.

Die Reihung des Ionisationsvermögens der Phosphorylverbindungen ist gegenüber Antimon(V)chlorid dieselbe wie gegenüber Bor(III)chlorid, doch ist ersteres schwerer ionisierbar. Dies ist einerseits auf die relativ hohe Festigkeit der  $Sb-Cl$ -Bindung und andererseits auf das verhältnismäßig höhere Koordinationsvermögen des Bor(III)chlorids gegenüber Sauerstoffdonoren zurückzuführen. Die Ergebnisse stehen im Einklang sowohl mit den Vorstellungen der koordinativ bedingten Ionisation kovalenter Bindungen als auch mit der höheren Chloridionenaffinität des  $SbCl_5$  im Vergleich zu derjenigen des  $BCl_3$  in  $POCl_3$  und  $PhPOCl_2$ <sup>15-18</sup>.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

<sup>15</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien-New York 1968.

<sup>16</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

<sup>17</sup> M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

<sup>18</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).