

Neues aus der Chemie der Polyphosphane

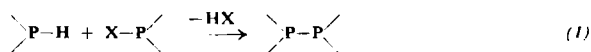
VON PROF. DR. E. WIBERG, DR. M. VAN GHEMEN [1] UND DR. G. MÜLLER-SCHIEDMAYER [2]
INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

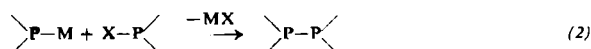
Während bei den im Periodensystem links und rechts vom Phosphor stehenden Elementen Silicium und Schwefel zahlreiche ketten- und ringförmige $-Si-Si-$ und $-S-S-$ -Verbindungen von wechselnder Gliederzahl bekannt sind, beschränkte sich die Polyphosphan-Chemie bis vor kurzem auf das zweigliedrige Diphosphan P_2H_4 und seine Derivate. Es wird daher über einige Ergebnisse berichtet, die in den letzten Jahren bei Untersuchungen über Polyphosphane erzielt wurden und die zusammen mit einigen neueren Arbeiten anderer Autoren zu einer Erweiterung unserer Kenntnisse über Darstellung und Eigenschaften geradkettiger und verzweigter sowie cyclischer und polycyclischer $-P-P-$ -Systeme führten.

Zur Knüpfung von P-P-Bindungen bieten sich hauptsächlich drei Wege an:

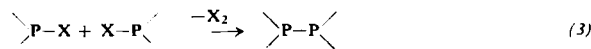
1. die Kondensation von Phosphanen mit Halogenphosphanen in Gegenwart halogenwasserstoffbindender Mittel wie NR_3 :



2. die Umsetzung von Alkalimetall-phosphanen mit Halogenphosphanen gemäß



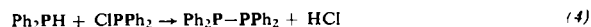
3. die Enthalogenerierung von Halogenphosphanen mit halogenbindenden Metallen wie Hg:



Alle drei Wege sind, wie die folgenden Ausführungen zeigen, zur Darstellung von Polyphosphanen geeignet.

I. Darstellung von Phenylderivaten eines Triphosphans P_3H_5 durch Kondensation von Phenylhalogenphosphanen $PhPX_2$ mit Phenylphosphanen Ph_2PH und $PhPH_2$

Die Kondensation von Phosphanen mit Halogenphosphanen gemäß Reaktion (1) ist ein bekanntes und vielfach angewandtes Prinzip zum Aufbau von P-P-Bindungen. So entsteht etwa aus Diphenylphosphan und Diphenylchlorphosphan bei $100^\circ C$ in Ligroin gemäß



[1] M. van Ghemen: „Zur Kenntnis ketten- und ringförmiger Oligo-phosphane“, Diplomarbeit, Universität München, 1960; „Zur Kenntnis organo-substituierter Oligo-phosphane“, Doktorarbeit, Universität München, 1962.

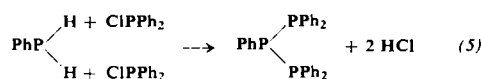
[2] G. Müller-Schiedmayer: „Über die Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Metallhydriden“, Diplomarbeit, Universität München, 1958.

ein Tetraphenyl-diphosphan [3,4]. Es lag daher nahe, auf analogem Wege in das Gebiet der Triphosphane P_3R_5 einzudringen.

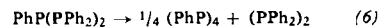
Wir beschreiben in diesem Abschnitt I zwei nach der Kondensationsmethode (1) gewonnene Triphosphane: das Pentaphenyl-triphosphan und das Triphenyl-triphosphan. Über ein drittes Triphosphan, das Pentaäthyl-triphosphan, berichtet der anschließende Abschnitt II.

1. Das Pentaphenyl-triphosphan $PhP(PPh_2)_2$

Schon Kuchen und Buchwald [4] hatten versucht, durch Kondensation von Diphenylchlorphosphan mit Phenylphosphan (Molverhältnis 2:1) in siedendem Toluol ($K_p = 110^\circ C$) gemäß



ein Pentaphenyl-triphosphan zu synthetisieren. Sie erhielten aber ein Gemisch von Tetraphenyl-cyclotetraphosphan und Tetraphenyl-diphosphan, woraus man schließen konnte, daß das Pentaphenyl-triphosphan nicht besonders beständig ist und bei erhöhter Temperatur gemäß



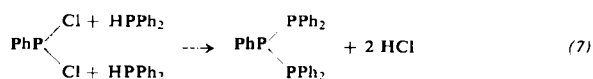
zu P(I)- und P(II)-Verbindungen disproportioniert.

Um die Kondensationsreaktion (1) bei tieferer Temperatur zu ermöglichen und damit die Disproportionierung (6) zu vermeiden, verwendeten wir statt eines Gemisches von 2 Mol Ph_2PCl und 1 Mol $PhPH_2$ [Gleichung (5)] ein Gemisch von 2 Mol Ph_2PH und 1 Mol $PhPCl_2$, da die Reaktionsfähigkeit der Chloratome im $PhPCl_2$ größer ist als im Ph_2PCl , so daß möglicherweise schon bei Zimmertemperatur eine Kondensation nach

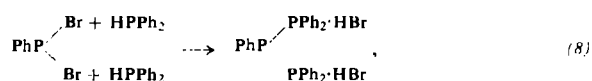
[3] C. Dörken, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 (1888).

[4] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).

zu erwarten war. Es trat aber beim Auftauen einer eingefrorenen ätherischen Lösung von 2 Mol Ph_2PH und 1 Mol PhPCl_2 bei Raumtemperatur keine Kondensation nach (7) ein.



Deshalb gingen wir zu der noch reaktionsfreudigeren Bromverbindung PhPBr_2 über, die sich – wie ein Vorversuch zeigte – mit Ph_2PH bei Zimmertemperatur in stark exothermer Reaktion umsetzt. Erwärmt man zur Mäßigung der Reaktion eine eingefrorene ätherische Lösung von 2 Mol Ph_2PH und 1 Mol PhPBr_2 im Hochvakuum langsam auf -10°C , so fällt ohne HBr -Entwicklung ein farbloser Niederschlag der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{Ph}_5 \cdot 2\text{HBr}$ aus. Es bildet sich also kein freies Pentaphenyl-triphosphan, sondern sein bromwasserstoffsäures Salz:



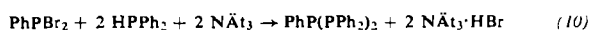
indem sich der bei der Kondensation analog (7) gebildete Halogenwasserstoff an die Lewisbase P_3Ph_5 zu einem Salz



anlagert.

Dieses Salz ist erwartungsgemäß in Äther, Petroläther und Benzol unlöslich und wirkt infolge der in ihm enthaltenen P–P-Bindungen stark reduzierend (Überführung von konz. H_2SO_4 in SO_2 , Ausscheidung von metallischem Ag aus wässriger AgNO_3 -Lösung). Der angelagerte Bromwasserstoff wird bei Zimmertemperatur selbst im Hochvakuum nur langsam abgegeben. Dagegen ist mit Triäthylamin exotherme Reaktion unter Bildung von $[\text{N}(\text{Et})_3\text{H}]\text{Br}$ festzustellen. Ebenso tritt beim Erhitzen auf 60°C Zersetzung ein. An der Luft zerfließt das Salz innerhalb kurzer Zeit.

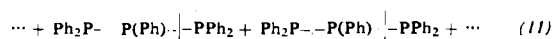
Um freies Pentaphenyl-triphosphan zu gewinnen, ist es demnach notwendig, die Umsetzung (8) in Gegenwart eines HBr -Acceptors wie $\text{N}(\text{Et})_3$ vorzunehmen. Taut man eine eingefrorene ätherische Lösung von 2 Mol Ph_2PH , 1 Mol PhPBr_2 und 2 Mol $\text{N}(\text{Et})_3$ in einem Bad von -30°C auf und erwärmt die Lösung unter Rühren auf Zimmertemperatur, so erhält man unter Ausfallen von 2 Mol $[\text{N}(\text{Et})_3\text{H}]\text{Br}$ eine ätherische Lösung von P_3Ph_5 :



Beim Eindampfen des ätherischen Filtrats im Vakuum hinterbleibt ein gelblicher Festkörper, der beim Umkristallisieren aus Äther/Petroläther farblose, beim Erwärmen im Schmelzpunktsrohr oberhalb 70°C unter Zersetzung (siehe unten) schmelzende Kristalle der analytischen Zusammensetzung P_3Ph_5 ergibt.

[5] Experimentell bearbeitet von G. Müller-Schiedmayer [2]. Alle übrigen Polyphosphane wurden von M. van Ghemen [1] bearbeitet.

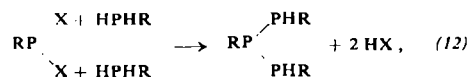
Das Pentaphenyl-triphosphan ist in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan und Äther gut, in Petroläther schlecht und in Methanol und Wasser nicht löslich. Sein kryoskopisch bestimmtes Molekulargewicht in Benzol entspricht der monomeren Formel P_3Ph_5 (gefunden 482; berechnet 479). Unter Stickstoff aufbewahrt ist die Verbindung haltbar; an der Luft zerfließt sie innerhalb kurzer Zeit. Konzentrierte HNO_3 wird von P_3Ph_5 explosionsartig reduziert, konz. H_2SO_4 in SO_2 übergeführt; aus wässriger AgNO_3 -Lösung scheidet sich bei P_3Ph_5 -Zusatz schwarzes Ag aus. Oberhalb 70°C kondensiert P_3Ph_5 gemäß (6) unter P_2Ph_4 -Austritt zu P_4Ph_4 :



Das Infrarot-Spektrum von P_3Ph_5 (NaCl-Prisma; Nujol und Hostafon) zeigt bei $3,3\mu$ und $13,6\mu$ Banden für die C–H-Schwingung von Aromaten, bei $14,5\mu$ die für die C–H-Schwingung des Phenylrestes charakteristische Bande und kurz vor 7μ die Bande der P–Ph-Schwingung.

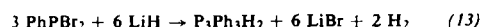
2. Das Triphenyl-triphosphan $\text{PhP}(\text{PPh})_2$ [5]

Die Darstellung von Triphosphanen nach dem Kondensationsprinzip (1) in Gegenwart eines HX -Acceptors kann in Sonderfällen, z. B. bei der Gewinnung von Triphosphanen des Typus $\text{P}_3\text{R}_3\text{H}_2$ nach

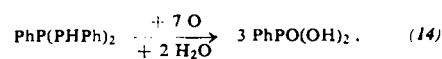


insofern vereinfacht werden, als es hier nicht erforderlich ist, die Phosphan-Komponente RPH_2 als solche einzusetzen. Vielmehr genügt es, vom Organodihalogenphosphan allein auszugehen und durch Zugabe von Lithiumhydrid, das zugleich als HX -Akzeptor wirkt, einen Teil des RPX_2 zu RPH_2 zu hydrieren, das sich dann mit noch unverändertem RPX_2 gemäß (12) zu Triorganyl-triphosphanen kondensiert.

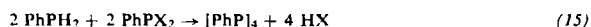
Tropft man beispielsweise eine benzolische Lösung von Phenyl-dibromphosphan zu einer eingefrorenen benzolischen Suspension von überschüssigem Lithiumhydrid und taut die Reaktionsmischung im Hochvakuum auf, so setzt beim Schmelzpunkt des Benzols (5°C) unter Wasserstoffentwicklung eine Reaktion ein, die gemäß



zu einem Triphenyl-triphosphan führt. Dieses hinterbleibt beim Eindampfen der vom ausgeschiedenen LiBr abfiltrierten Lösung als gelbliche, sehr luftempfindliche, kristalline Substanz ($\text{Fp} = 113,5^\circ\text{C}$), die sich in Benzol monomolekular löst (Molekulargewicht gefunden 335, berechnet 326) und von verdünnter Salpetersäure in der Wärme zu Phenyl-phosphonsäure ($\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$) oxidiert wird:



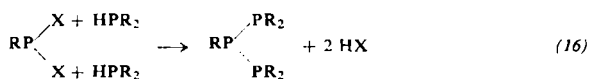
Setzt man Phenyl-dihalogenphosphane PhPX_2 in Äther nicht mit Lithiumhydrid, sondern mit Lithiumalanat (Überschuß) um, welches wesentlich rascher hydriert als LiH , so erhält man statt des Triphosphans $\text{P}_3\text{Ph}_3\text{H}_2$ (13) ein Phenylphosphan PhPH_2 („Phospho-anilin“) vom $\text{Fp} = -57^\circ\text{C}$ und $\text{Kp} = 160^\circ\text{C}$, da hier die Hydrierung so rasch verläuft, daß die Kondensationsreaktion (12) in den Hintergrund tritt [2, 6]. Analog wandeln sich Diphenyl-halogenphosphane Ph_2PX bei der Hydrierung mit überschüssigem LiAlH_4 in ein Diphenylphosphan Ph_2PH vom $\text{Fp} = -14,5^\circ\text{C}$ und $\text{Kp} = 280^\circ\text{C}$ um [2, 4]. Wendet man zur Kondensation von PhPH_2 mit PhPX_2 nicht ein Molverhältnis 2:1, sondern 1:1 an, so erhält man statt des Triphosphans $\text{P}_3\text{Ph}_3\text{H}_2$ (12) ein Cyclo-tetraphosphan P_4Ph_4 [6]:



Das 1957 von uns gemäß (13) gewonnene Triphenyl-triphosphan [2] und das im gleichen Jahre von *Mahler* und *Burg* [7] durch Hydrolyse von Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan $\text{P}_5(\text{CF}_3)_5$ erhaltene Tris-(trifluormethyl)-triphosphan $\text{P}_3(\text{CF}_3)_3\text{H}_2$ waren die ersten isolierten Triphosphane. Ihnen folgten bald weitere Triphosphane, so das in Abschnitt I, 1 beschriebene, von uns gemäß (5) oder (18) (vgl. Abschnitt II, 1) synthetisierte Pentaphenyl-triphosphan [1], das von uns gemäß (22) aus ÄtPCl_2 und LiPÄt_2 erhaltene Pentaäthyl-triphosphan (Abschnitt II, 2) und das von *Nöth* und *Vetter* [8] bei der Enthalo-genierung von Bis-(dimethylamino)-chlorphosphan, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$, mit Natrium als Disproportionierungsprodukt des Primärprodukts $\text{P}_2(\text{NMe}_2)_4$ gewonnene Pentakis-(dimethylamino)-triphosphan, $\text{P}_3(\text{NMe}_2)_5$.

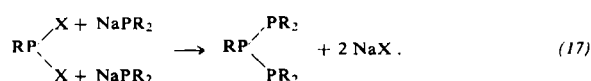
II. Darstellung von Organoderivaten eines Triphosphans P_3R_5 durch Kondensation von Organo-halogenphosphanen RPX_2 mit Organo-alkaliphosphanen $\text{R}_2\text{PNa}(\text{Li})$

Bei der im Abschnitt I zur Darstellung von Organo-triphosphanen angewandten Methode der Kondensation von Organo-halogenphosphanen mit Organo-phosphanen gemäß



muß zur Gewinnung der freien Basen P_3R_5 der entbundene Halogenwasserstoff durch NÄt_3 oder LiH abgefangen werden, da sich sonst das zugehörige Phosphoniumsalz $[\text{P}_3\text{R}_5\text{H}_2]\text{X}_2$ bildet.

Diese Zugabe eines HX -Acceptors läßt sich umgehen, wenn man gemäß Schema (2) anstelle der Organo-phosphane deren Alkalisalze, z. B. R_2PNa , einsetzt:



[6] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2296 (1958).

[7] W. Mahler u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 79, 251 (1957); 80, 6161 (1958).

[8] H. Nöth u. H. J. Vetter, Chem. Ber. 94, 1505 (1961).

Das hierbei neben P_3R_5 gebildete Alkalihalogenid fällt aus dem organischen Lösungsmittel aus und garantiert so einen quantitativen Ablauf der Umsetzung.

Hier sei über zwei auf diesem Wege gewonnene Triphosphane, das Pentaphenyl-triphosphan und das Pentaäthyl-triphosphan berichtet.

1. Das Pentaphenyl-triphosphan $\text{PhP}(\text{PPh}_2)_2$

Da das aus Diphenyl-chlorphosphan und Natrium in Dioxan darstellbare Diphenylphosphan-natrium, Ph_2PNa [9], in Äther und Benzol unlöslich ist und beim Trocknen wechselnde Mengen Dioxan festhält, wurde zur Umsetzung mit PhPCl_2 in Äther ein Überschuß an Ph_2PNa eingesetzt, das an der gelben Farbe der Kristalle leicht zu erkennen ist und sich von dem nach



neben unlöslichem NaCl gebildeten löslichen P_3Ph_5 leicht durch Filtration abtrennen läßt.

Tropft man zu einer auf -20°C abgekühlten ätherischen Suspension von überschüssigem Ph_2PNa unter Stickstoff eine ätherische PhPCl_2 -Lösung und erwärmt das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur, so bildet sich gemäß (18) ein NaCl -Niederschlag. Filtriert man diesen zusammen mit dem Ph_2PNa -Überschuß ab, so hinterbleibt ein klares Filtrat, aus dem sich beim Einengen Pentaphenyl-triphosphan ausscheidet, das durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther gereinigt werden kann und dabei in Form farbloser Kristalle anfällt. Analog verläuft die Umsetzung (18) in Benzol, aus dem sich beim langsamen Einengen der Lösung unter vermindertem Druck die Verbindung P_3Ph_5 in Form besonders schöner, farbloser Kristallnadeln ausscheidet.

Das so aus Ph_2PNa und PhPCl_2 in Äther oder Benzol erhaltene Pentaphenyl-triphosphan stimmt in seinen Eigenschaften genau mit dem aus Ph_2PH und PhPBr_2 in Gegenwart von Triäthylamin gewonnenen Produkt (Abschnitt I, 1) überein und ist wie dieses in benzolischer Lösung monomolekular (Molekulargewicht gefunden 473; berechnet 479).

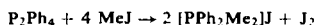
Durch die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für die Umsetzung (18) kann man die Darstellung von P_3Ph_5 qualitativ und quantitativ verbessern, da Ph_2PNa in Tetrahydrofuran mit roter Farbe löslich ist, so daß leicht stöchiometrische Mengen [10] eingesetzt werden können. Tropft man zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von PhPCl_2 in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:2 eine Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran, so bildet sich unter Entfärbung und Ausfallen von NaCl eine Lösung von P_3Ph_5 in Tetrahydrofuran, die nach Erwärmen auf Zimmertemperatur und Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch von P_3Ph_5 und NaCl hinterläßt. Durch Extrahieren mit Benzol kann das Pentaphenyl-triphosphan daraus mit 96-proz. Ausbeute in solcher Reinheit abgetrennt werden, daß sich eine weitere Reinigung erübrigt.

Nachdem das Triphosphan P_3Ph_5 so zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden war, wurde sein Verhalten gegenüber Methyljodid studiert, das Aufschluß über die Stärke der P-P-Bindungen im Molekül geben sollte.

[9] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

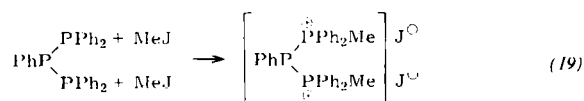
[10] Gehaltsbestimmung der Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran durch Titration der bei der Hydrolyse einer Probe gebildeten Natronlauge.

Alkyl-substituierte Polyphosphane wie P_2R_4 [11] oder P_4R_4 [12] lagern MeJ an und bilden damit die stabilen Salze $[P_2R_4Me]J$ bzw. $[P_4R_4Me]J$. Aryl-substituierte Phosphane wie P_2Ph_4 [13] oder P_4Ph_4 [14] reagieren dagegen mit MeJ unter Aufspaltung von P-P-Bindungen; z. B. nach

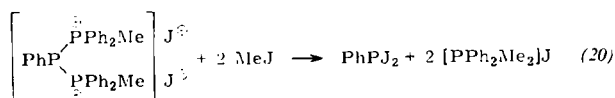


Es war daher von Interesse zu prüfen, ob P_3Ph_5 mit MeJ unter Salzbildung oder unter Sprengung der P-P-Bindungen reagiert und, falls das letztere zutrifft, in welcher Weise das MeJ angreift, da im P_3Ph_5 -Molekül ja zwei verschiedene Arten von P-Atomen vorliegen.

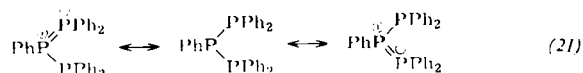
Gibt man einen MeJ-Überschuß zu einer benzolischen P_3Ph_5 -Lösung, so fallen schon nach kurzem Stehen feine, gelbe Kristallnadeln von $[Ph_2PMe_2]J$ aus. Alle folgenden Fällungen sind durch Jod so stark verunreinigt, daß eine Isolierung weiterer definierter Spaltprodukte sehr erschwert ist. Man kann aus den durchgeführten Experimenten schließen, daß P_3Ph_5 mit MeJ primär gemäß



ein Phosphoniumsalz bildet, das bei Einwirkung von weiterem MeJ gemäß



in $PhPJ_2 \xrightarrow{+3 MeJ} [PhPMe_3]J + 2 J_2$ und $[Ph_2PMe_2]J$ übergeht. Die Anlagerung von Methylgruppen an die beiden endständigen P-Atome bei der Reaktion (19), die der Anlagerung von Protonen bei der Salzbildung von P_3Ph_5 mit HBr entspricht (Abschnitt 1, 1), widerspricht eigentlich der Erwartung, da das mittelständige P-Atom nur eine elektronenziehende Ph-Gruppe trägt und daher stärker Lewis-basisch sein sollte als die mit zwei Ph-Gruppen substituierten endständigen P-Atome. Wahrscheinlich wird die Richtung der Anlagerung durch eine Mesomerie des P_3Ph_5 gemäß



bestimmt, welche die Lewis-Basizität der endständigen P-Atome verstärkt und die des mittelständigen P-Atoms schwächt. Weiterhin ist nach dem Kalottenmodell von P_3Ph_5 das mittelständige P-Atom sterisch so stark abgeschirmt, daß der Herantritt einer Methylgruppe sehr erschwert ist.

[11] K. Issleib u. W. Seidel, Chem. Ber. 92, 2681 (1959).

[12] K. Issleib u. B. Mitscherling, Z. Naturforsch. 15b, 267 (1960).

[13] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1397 (1959); H. Hoffmann, R. Grünewald u. L. Horner, Chem. Ber. 93, 861 (1960).

[14] H. Hoffmann u. R. Grünewald, Chem. Ber. 94, 186 (1961).

2. Das Pentaäthyl-triphosphan $\ddot{A}tP(\ddot{A}t_2)_2$

Nachdem es gelungen war, durch Umsetzung von $PhPCl_2$ mit Ph_2PNa nach (18) ein aryl-substituiertes Triphosphan P_3Ph_5 zu synthetisieren, wurde versucht, analog ein alkyl-substituiertes Triphosphan, nämlich das Pentaäthyl-triphosphan darzustellen. Und zwar wurde hier die im Vergleich zur Natriumverbindung $\ddot{A}t_2PNa$ leichter, nämlich durch Umsetzung von Diäthyl-phosphan mit Lithium-butyl in Äther, gewinnbare Lithiumverbindung [9] eingesetzt.

Tropft man eine ätherische $\ddot{A}tPCl_2$ -Lösung im Vakuum unter Rühren zu einer auf $40^\circ C$ abgekühlten ätherischen Lösungssuspension von $\ddot{A}t_2PLi$ (kleiner $\ddot{A}t_2PLi$ -Überschuß über das Molverhältnis $\ddot{A}t_2PLi:\ddot{A}tPCl_2 = 2:1$), so fällt ein orange-farbener Niederschlag aus.

Der im Hochvakuum bei $-10^\circ C$ abgezogene Äther erwies sich als halogenfrei und zeigte damit an, daß alles eingesetzte $\ddot{A}tPCl_2$ gemäß



unter primärer Bildung von Pentaäthyl-triphosphan verbraucht worden war. Aus dem nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen, feuchten, orangefarbenen Rückstand ließ sich im Hochvakuum bei $95^\circ C$ eine farblose Flüssigkeit F abdestillieren, wobei ein Rückstand R hinterblieb.

Dieser Rückstand R enthielt neben dem kleinen angewandten $\ddot{A}t_2PLi$ -Überschuß das gesamte eingesetzte Chlorid als $LiCl$ sowie eine rotbraune, polymere, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche, phosphor-organische Substanz, die sich an der Luft spontan entzündete und (in Analogie zum Zerfall (6) von P_3Ph_5 bei höherer Temperatur) wohl ein $P_3\ddot{A}t_5$ -Disproportionierungsprodukt der Zusammensetzung $(P\ddot{A}t)_n$ darstellte.

Die abdestillierte, farblose, halogenfreie Flüssigkeit F ließ sich durch nochmalige Destillation bei Zimmertemperatur im Hochvakuum in eine bei Raumtemperatur flüchtige und eine bei Raumtemperatur nichtflüchtige Komponente trennen, die beide an der Luft selbstentzündlich waren. Der leichter flüchtige Anteil war nach Phosphorgehalt und Molekulargewicht nicht einheitlich und bestand offensichtlich aus einem Gemisch von $P\ddot{A}t_3$ und $P_2\ddot{A}t_4$. Der bei Zimmertemperatur nichtflüchtige Anteil stellte nach der P-, C- und H-Analyse und nach dem Molekulargewicht in Benzol (gefunden 240; berechnet 238) das gesuchte Pentaäthyl-triphosphan dar. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 15 %, bezogen auf das eingesetzte $\ddot{A}tPCl_2$.

Die geringe Ausbeute an $P_3\ddot{A}t_5$ ist, wie das Ergebnis der Aufarbeitung zeigt, auf die große Disproportionierungseigung der Verbindung zurückzuführen, die analog (6) gemäß



zu $(P\ddot{A}t)_n$ und $(P\ddot{A}t_2)_2$ (sowie zu $P\ddot{A}t_3$) führt:

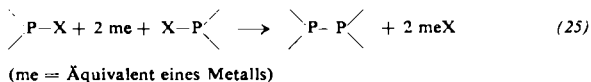


Das Pentaäthyl-triphosphan ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, die an der Luft sehr leicht unter Selbstentzündung oxydiert wird. Schon Spuren von Sauerstoff im nachgereinigten Stickstoff genügen, um in einer Probe, die unter Stickstoff aufbewahrt wird, eine Trübung hervorzurufen.

Aus allen diesen Eigenschaften geht hervor, daß die Äthylverbindung wesentlich reaktionsfähiger und disproportionierungsfreudiger ist als die Phenylverbindung.

III. Darstellung von Organoderivaten eines Cyclotetraphosphans P_4H_4 durch Kondensation von Organo-halogenphosphanen RPX_2 mittels Quecksilber

Die in der organischen Chemie als „Wurtz-Fittig-Reaktion“ bekannte Synthese von C–C-Bindungen hat auch Eingang in die Chemie des Phosphors gefunden und kann hier gemäß Schema (3) zur Verknüpfung von Phosphoratomen nach



dienen, indem man Halogen-phosphane mit einem Metall enthalogeniert. Bei den bereits bekannten Umsetzungen wurden hauptsächlich Alkalimetalle [8, 11], Magnesium [15, 16] und Quecksilber [7, 17] verwendet.

Ausführlicher untersucht wurden bisher nur die Umsetzungen von Halogen-phosphanen mit Alkalimetallen, wobei häufig eine unerwünschte Spaltung der gebildeten P–P-Bindung durch das Alkalimetall unter Bildung eines Alkaliphosphans eintritt [18]. So läßt sich etwa das Diphenylphosphan-natrium direkt aus Diphenylchlorphosphan und Natrium in Dioxan darstellen [9]. Eine Enthalogenierung mit metallischem Magnesium wurde bisher bei Phosphoroxybromid $POBr_3$ und Phosphor-thiobromid $PSBr_3$ erreicht, wobei Verbindungen der Formel $(PO)_x$ [15] und $(PS)_x$ [16] entstanden.

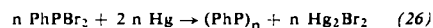
Eigene Vorversuche, die mit gelösten Organo-halogenphosphanen $PhPX_2$ und Ph_2PX einerseits und den Metallen Mg, Zn und Cu andererseits durchgeführt wurden, zeigten, daß die Umsetzung nach Bildung einer Halogenid-Schicht auf der festen Metalloberfläche meist zum Stillstand kommt, da es sich um eine heterogene Reaktion an der Grenzfläche Metall/Lösung handelt.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wählten wir flüsiges Quecksilber als Metall. Aus der Literatur waren hierfür die Umsetzungen von Bis-(trifluormethyl)-jodphosphan und Trifluormethyl-dijodphosphan mit Quecksilber bei Zimmertemperatur bekannt, die zu einem Tetrakis-(trifluormethyl)-diphosphan [17] bzw. zu einem Gemisch von Tetrakis-(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan und Pentakis-(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan führten [7].

1. Darstellung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphan P_4Ph_4

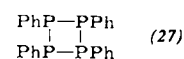
Zu einer benzolischen Lösung von Phenyl-dibromphosphan wurde ein Überschuß an Quecksilber gegeben und durch häufiges Rühren mit einem Magnetrührer für eine ausreichende Durchmischung der Komponenten Sorge getragen. Da bei Zimmertemperatur keine Veränderung

der Lösung zu erkennen war, wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (80 °C). Hierbei fiel bald ein durch überschüssiges Quecksilber grau gefärbter Niederschlag von Hg_2Br_2 aus, der einen Reaktionsablauf nach

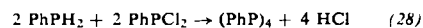


vermuten ließ.

Nach sechsstündiger Reaktionsdauer war die benzolische Lösung halogenfrei, entsprechend einem quantitativen Ablauf der Umsetzung (26). Das nach dem Abfiltrieren des Hg_2Br_2 und des Hg-Überschusses hinterbleibende benzolische Filtrat wurde nun unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, wobei eine feste gelbliche Substanz erhalten wurde, die sich durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther reinigen ließ. Es wurden so mit 91-proz. Ausbeute schöne, farblose Nadeln vom Fp = 151 °C erhalten, die sich nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (gefunden 442; berechnet 432) als das von *Kuchen* und *Buchwald* [6] beschriebene Tetraphenyl-cyclotetraphosphan (27) erwiesen.



Auch das Infrarotspektrum der Verbindung stimmte mit dem Spektrum der von *Kuchen* und *Buchwald* durch Kondensation von Phenyl-phosphan mit Phenyl-dichlorphosphan in siedendem Äther gemäß



erhaltenen Verbindung überein.

Während also der Phosphor(I)-wasserstoff als Grundkörper des Phenylderivats hochpolymer ist, $(PH)_x$, ist sein Phenylderivat tetramer, $(PPh)_4$, was auf sterische Gründe zurückzuführen sein dürfte.

Höhermolekulare Kondensationsprodukte $(PhP)_n$ mit $n > 4$ konnten bei der Umsetzung (26) nicht gefaßt werden, was allerdings nicht ausschließt, daß sich solche zwar bildeten, aber anschließend beim längeren Erhitzen der benzolischen Lösung in das thermisch stabilere Tetraphenyl-cyclotetraphosphan umlagerten. So erhielten *Reesor* und *Wright* [19] bei der gleichen Umsetzung unter mildernden Bedingungen Produkte mit dem höheren Fp = 254 °C und 193 °C, die bei wiederholtem Schmelzen schließlich in eine einheitliche Substanz vom Fp = 148 °C übergingen, was die Autoren auf eine Umlagerung höhermolekularer Glieder $(PhP)_n$ in eine niedrigermolekulare Form zurückführten.

Im Falle der Methyl- [20] und der Trifluormethyl-Verbindung [7] konnten höhergliedrige Ringe – $(PMe)_5$ bzw. $[P(CF_3)]_5$ – isoliert werden.

Durch die Umsetzung von $PhPBr_2$ mit Hg in siedendem Benzol wird das Tetraphenyl-cyclotetraphosphan zu einer leicht zugänglichen Substanz [*]. Dies regte dazu an, die Umsetzung (26) zu variieren. So wurde versucht, das Phenyl-dibromphosphan durch die Chlorverbindung

[19] J. W. B. Reesor u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 22, 385 (1957).

[20] W. N. Kulakowa, Ju. M. Sinowjew u. L. S. Ssaborowski, vgl. Chem. Zbl. 1961, 10516.

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Kürzlich haben *W. Kuchen* und *W. Grünwald* unabhängig von uns das Tetraphenyl-cyclotetraphosphan durch Entbromierung von $PhPBr_2$ mit Mg in Äther/Benzol bei Zimmertemperatur erhalten [20a].

[15] W. Kuchen u. H. G. Beckers, Angew. Chem. 71, 163 (1959).

[16] H. Spandau u. A. Beyer, Naturwissenschaften 46, 400 (1959).

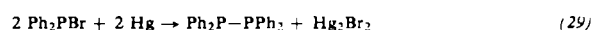
[17] F. W. Bennet, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1953, 1565.

[18] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

zu ersetzen. Hier trat jedoch auch nach sechsstündigem Sieden einer benzolischen Lösung mit überschüssigem Hg noch keine Ausscheidung von Hg_2Cl_2 ein. Das eingesetzte PhPCl_2 konnte aus dem Filtrat unverändert zurückerhalten werden. Dieser Befund steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß die P-Cl-Bindung weniger reaktionsfähig ist als die P-Br-Bindung.

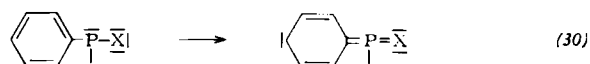
2. Umsetzung von Diphenyl-bromphosphan mit Quecksilber

Um festzustellen, ob die Reaktionsfähigkeit des Broms im Phenyl-dibromphosphan durch die Einführung einer zweiten Phenylgruppe, also beim Übergang zur Diphenylverbindung, geschwächt wird, wurde Diphenylbromphosphan mit Hg in siedendem Benzol umgesetzt:



Diese Kondensation verläuft aber so langsam (nach sechsstündigem Kochen waren erst 5 % des Ph_2PBr in Reaktion getreten), daß eine präparative Darstellung von P_2Ph_4 auf diesem Wege unzweckmäßig erscheint [**].

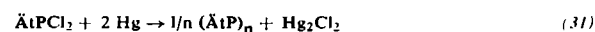
Die Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Halogen-Bindung bei Einführung von Phenylgruppen am Phosphoratom und beim Übergang vom Jod zum Fluor läßt sich vielleicht auf die elektronenziehende Wirkung der Phenylgruppen zurückführen, die eine Elektronenverschiebung gemäß



ermöglicht und die P-X-Bindung mit steigender Zahl von Phenylgruppen (also in der Richtung $\text{PX}_3 \rightarrow \text{PhPX}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{PX}$) und mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens (also in der Richtung $\text{J} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$) reaktionsträger macht.

3. Versuch zur Darstellung eines Tetraäthyl-cyclotetraphosphans $\text{P}_4\text{Ät}_4$

Da zur Zeit der Durchführung der Versuche noch keine brauchbare Vorschrift zur Darstellung eines Äthyl-dibromphosphans existierte, wurde Äthyl-dichlorphosphan zur Enthalogenisierung mit Quecksilber eingesetzt:



Über die Erfolgsaussichten dieser Kondensation konnte schwer etwas gesagt werden, da der Übergang von der Verbindung PhPBr_2 (26) zur Verbindung ÄtPCl_2 (31) sowohl eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Halogen-Bindung (Ersatz von Phenyl durch Äthyl) als auch eine Herabsetzung (Ersatz von Brom durch Chlor) bedingt. Das Experiment zeigte, daß der letztere Einfluß überwiegt: Auch nach zehnstündigem Kochen

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Kürzlich haben W. Kuchen und W. Grünwald das Tetraphenyl-diphosphan durch Entbromierung von Ph_2PBr mit Mg in Äther/Benzol bei Zimmertemperatur in glatt verlaufender Reaktion erhalten [20a].

[20a] W. Kuchen u. W. Grünwald, Angew. Chem. 75, 576 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 399 (1963).

einer benzolischen ÄtPCl_2 -Lösung mit überschüssigem Hg unter Rückfluß hatte sich kein Hg_2Cl_2 nach (31) ausgeschieden; das Äthyl-dichlorphosphan wurde unverändert zurückerhalten.

In der Zwischenzeit haben Issleib und Mitscherling [12] das Tetraäthyl-cyclotetraphosphan bei der Umsetzung von ÄtPH_2 mit ÄtPCl_2 in Toluol in Form eines farblosen Öls erhalten. Als weitere Cyclotetraphosphane sind bekannt: das von Issleib und Seidel [21] aus $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ in siedendem Toluol synthetisierte Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphan (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$) und das von Burg und Mahler [7] auf verschiedenen Wegen gewonnene Tetraakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 66,4^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 145^\circ\text{C}$).

IV. Versuche zur Darstellung von Organoderivaten verzweigter Polyphosphane P_4H_6 und P_6H_8 durch Kondensation von Phosphorhalogeniden PX_3 und P_2X_4 mit Organo-alkaliphosphanen $\text{R}_2\text{PNa}(\text{Li})$

Zur Darstellung verzweigter organo-substituierter Polyphosphane mit vier und sechs Phosphoratom je Molekül wurde die im Abschnitt II beschriebene Methode der Kondensation von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Organo-alkaliphosphanen verwendet. Als Phosphorhalogenide verwendeten wir die Verbindungen PCl_3 (oder PBr_3) und P_2J_4 , als Organo-alkaliphosphane die Verbindungen Ph_2PNa und $\text{Ät}_2\text{PLi}$.

1. Das Hexaphenyl-tetraphosphan $\text{P}(\text{PPh}_2)_3$

Tropft man zu einer gerührten ätherischen Suspension von überschüssigem Diphenylphosphan-natrium bei -40°C unter Luftausschluß eine ätherische Lösung von Phosphortribromid, so fällt ein Niederschlag von NaBr aus. Die abfiltrierte ätherische Lösung hinterläßt beim Einengen ein orange-farbenes, stark bromhaltiges Öl, aus dem sich keine einheitliche Verbindung isolieren ließ. Das gleiche Bild ergab sich beim Arbeiten in Benzol und bei 0°C . Auch hier war das Produkt stark halogenhaltig, entsprechend einer noch unvollständigen Umsetzung nach



Um eine vollständige Substitution der Br-Atome im Phosphortribromid durch PPh_2 -gruppen im Sinne von (32) zu erreichen, wurde der Versuch in Benzol bei Zimmertemperatur wiederholt. Und zwar wurde ein eingefrorenes Gemisch von überschüssiger, benzolischer Ph_2PNa -Suspension und benzolischer PBr_3 -Lösung unter Luftausschluß langsam aufgetaut und unter Rühren bis auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei trat unter NaBr-Ausscheidung eine Farbvertiefung von Gelb (Ph_2PNa) nach Dunkelbraun ein. An der Kolbenwand setzte sich eine braune Substanz ab, und aus dem dunkel gefärbten, bromfreien Benzolfiltrat fielen braune Flocken aus.

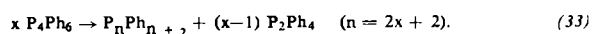
Auf dem Filter fand sich das gesamte Halogen des angewandten PBr_3 als NaBr, neben einer braunen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, phosphor-organischen Substanz.

[21] K. Issleib u. W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. 303, 155 (1960).

Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen braunen, festen Rückstand, dessen Uneinheitlichkeit schon unter dem Mikroskop zu erkennen war. Durch Behandlung dieses Rückstands mit Benzol, bei der der braune Anteil nicht in Lösung ging, und durch Ausfällen mit Petroläther wurde eine gelbe Substanz erhalten, deren Phosphorgehalte und Molekulargewichte stark streuten. Das Molekulargewicht in Benzol lag weit unter dem für ein Tetraphosphan P_4Ph_6 berechneten und sank, wie ein anderer Versuch zeigte, nach mehrmaliger Wiederholung der Reinigung durch Umfällen aus Benzol/Petroläther schließlich auf den Wert des Tetraphenyl-diphosphans. Beim Erhitzen auf $150^\circ C$ im Hochvakuum sublimierte der größte Feil der Substanz als farbloses Tetraphenyl-diphosphan ab. Ein geringer Rückstand löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht mehr und war nach dem Phosphorgehalt (23,3 % P) ein höheres Oligo-phosphan P_nPh_{n+2} , z. B. P_6Ph_8 (berechnet 23,1 % P).

Analog verliefen Umsetzungen zwischen Diphenylphosphan-natrium und Phosphortrichlorid in Äther und Benzol.

Man konnte aus diesen Vorversuchen bereits den Schluß ziehen, daß das verzweigte Hexaphenyl-tetraphosphan unbeständig ist und sich analog dem Pentaphenyl-triphosphan (Abschnitt I, 1) – nur wesentlich leichter als dieses – unter Abspaltung von phenyl-reicherem Tetraphenyl-diphosphan und Bildung phenyl-ärmerer, höherer Polyphosphane disproportioniert:



Das wurde durch Versuche in Tetrahydrofuran bestätigt, in dem Ph_2PNa löslich ist (vgl. Abschnitt II, 1), so daß die Umsetzung (32) in homogener Phase und mit stöchiometrischen Mengen Ph_2PNa und PX_3 durchgeführt werden konnte.

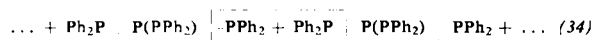
Tropft man eine Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur unter Luftausschluß zu einer gerührten Lösung von PCl_3 in Tetrahydrofuran (Molverhältnis $Ph_2PNa:PCl_3 = 3:1$), so kann die Reaktion zu Beginn der Umsetzung an der Entfärbung der eingetropften roten Ph_2PNa -Lösung verfolgt werden. Das Gemisch ist zunächst nur schwach gelb, und ein gelblicher Niederschlag scheidet sich aus. Bei Zugabe von Ph_2PNa über das Molverhältnis $Ph_2PNa:PCl_3 = 2:1$ hinaus [beginnende Bildung von $P(PPh_2)_3$ aus $PCl(PPh_2)_2$] färbt sich der Kolbeninhalt plötzlich dunkelbraun, und braune Flocken setzen sich an der Kolbenwand fest. Nach Zutropfen der restlichen Ph_2PNa -Lösung und weiterem dreistündigem Rühren läßt sich das Produkt durch Filtration in einen braunen Rückstand R und ein dunkles, chlorfreies Filtrat F trennen.

Der Rückstand R enthielt das gesamte, in Form von PCl_3 eingesetzte Chlor als $NaCl$, neben einer braunen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, phosphororganischen Substanz mit einem Phosphorgehalt von 28,7% (siehe unten).

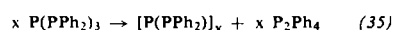
Das Filtrat F hinterließ beim Einengen einen braunen, festen Rückstand, aus dem beim Erhitzen auf 150 bis $200^\circ C$ im Hochvakuum Tetraphenyl-diphosphan (1 Mol je Mol angewandtes PCl_3) heraussublimierte. Der dabei verbleibende, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche, braune Rückstand wies einen Phosphorgehalt von 30,2% auf und besaß somit praktisch die gleiche Zusammensetzung wie die mit dem $NaCl$ im Rückstand R verbliebene phosphororganische Substanz. Nach der Molbilanz kam den beiden brau-

nen Rückständen die Bruttozusammensetzung „ PPh “ zu (berechnet 28,6% P).

Damit war die Reaktion zwischen PCl_3 und Ph_2PNa eindeutig geklärt: Es bildet sich über die Stufen $PCl_2(PPh_2)$ und $PCl(PPh_2)_2$ hinweg das Hexaphenyl-tetraphosphan $P(PPh_2)_3$, das schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen gemäß



kondensiert, wobei unter Abspaltung von P_2Ph_4 („ PPh_2 “) über die Stufe höherer Polyphosphane P_nPh_{2+n} (33) hinweg [22] letztlich $[P(PPh_2)]_x$ („ PPh “) entsteht [23] [x = sehr groß in (33)], gemäß der Gesamtgleichung



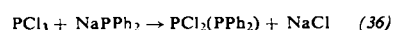
Um etwas über die Existenzfähigkeit der Zwischenglieder $PCl_2(PPh_2)$ und $PCl(PPh_2)_2$ bei der Umsetzung (32) zu erfahren, wurde die Reaktion zwischen PCl_3 und Ph_2PNa auch im Molverhältnis 1:1 und 1:2 untersucht.

Molverhältnis 1:1. Tropft man zu einer gerührten Lösung von PCl_3 in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur unter Luftausschluß eine Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran (Molverhältnis 1:1), so wird unter Ausscheidung eines orange-farbenen Niederschlags die rote Ph_2PNa -Lösung vollständig entfärbt.

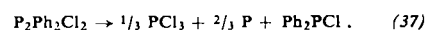
Nach der Filtration verblieb im Filter ein orange-farbener Rückstand, der eine dem eingesetzten Ph_2PNa äquivalente Menge $NaCl$ (1 Mol je Mol angewandtes PCl_3) neben einer orange-farbenen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz enthielt, die nach der Stoffbilanz elementarer Phosphor ($2/3$ Mol je Mol angewandtes PCl_3) war.

Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen Diphenyl-chlorphosphan (1 Mol je Mol PCl_3), während das abdestillierte Tetrahydrofuran Phosphortrichlorid ($1/3$ Mol je Mol angewandtes PCl_3) enthielt.

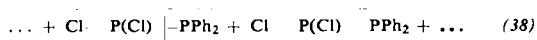
Damit war der Reaktionsverlauf geklärt. Das gemäß



primär gebildete Monosubstitutionsprodukt $PCl_2(PPh_2)$ ist unbeständig und zerfällt bereits bei Zimmertemperatur spontan gemäß



Diese Zerfallsreaktion verliert an Merkwürdigkeit, wenn man annimmt, daß sich $PCl_2(PPh_2)$ in Analogie zum Tetraphosphan $P(PPh_2)_3$ (34) gemäß



unter Abspaltung von Ph_2PCl zu $[P(Cl)]_x$ kondensiert und dieses „ PCl “ analog anderen Phosphor(I)-Verbindungen zu $1/3 PCl_3$ und $2/3 P$ disproportioniert.

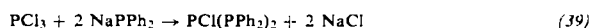
Molverhältnis 1:2. Setzt man PCl_3 mit Ph_2PNa im Molverhältnis 1:2 um (Eintropfen einer Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran unter Luftausschluß in eine Lösung von PCl_3 in Tetrahydrofuran), so scheidet sich wie zuvor unter Entfärbung der roten Ph_2PNa -Lösung ein orange-farbener Niederschlag aus.

[22] Erste Kondensationsstufe: P_6Ph_8 , entsprechend $x = 2$ in (33).

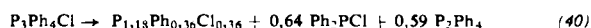
[23] Daß $[P(PPh_2)]_x$ in geringem Maße noch weiteres P_2Ph_4 abzuspalten vermag, geht daraus hervor, daß die gefundene P_2Ph_4 -Menge etwas größer war als 1 Mol je Mol P_4Ph_6 (gefunden: 1,05 Mol) und daß der hochpolymere Rückstand etwas mehr Phosphor enthielt, als der Zusammensetzung $[P(PPh_2)]_x$ entsprach (gefunden: 30,2 statt 28,6% P).

Beim Eindampfen der Mischung im Vakuum hinterblieb ein orange-farbener, feuchter Rückstand, aus dem beim Erhitzen im Hochvakuum bis auf 250 °C eine Flüssigkeit (Ph_2PCL ; 0,64 Mol je Mol angewandtes PCl_3) und ein Sublimat (P_2Ph_4 ; 0,59 Mol je Mol angewandtes PCl_3) überging.

Der Destillationsrückstand enthielt neben einer dem eingesetzten Ph_2PNa entsprechenden Menge NaCl (2 Mol je Mol eingesetztes PCl_3) eine orange-farbene, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die nach der Stoffbilanz die Bruttozusammensetzung $\text{P}_{1,18}\text{Ph}_{0,36}\text{Cl}_{0,36}$ besaß, also einen Phosphor darstellte, der noch Phenylgruppen und Chloratome enthielt. Somit hatte sich das gemäß

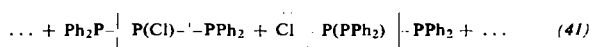


primär zu erwartende Disubstitutionsprodukt $\text{P}(\text{PPh}_2)_2$ gemäß der Bruttogleichung



zersetzt.

Auch diese Zerfallsgleichung verliert an Eigenart, wenn man annimmt, daß $\text{P}(\text{PPh}_2)_2$ in Analogie zu $\text{P}(\text{PPh}_2)_3$ (34) und $\text{PCL}_2(\text{PPh}_2)$ (38) gemäß



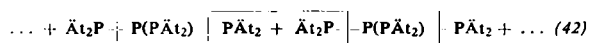
unter Abspaltung von 0,5 PPh_2Cl und 0,5 P_2Ph_4 zu $[\text{P}(\text{Cl})-\text{P}(\text{PPh}_2)]_x$ („ $\text{P}_{1,5}\text{PhCl}_{0,5}$ “) kondensiert und das Kondensa-

tionsprodukt nach Maßgabe der Versuchsbedingungen weiteres Ph_2PCL und $(\text{Ph}_2\text{P})_2$ abzuspalten vermag.

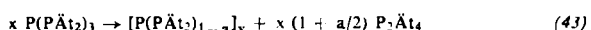
Ähnlich wie mit Phosphortrichlorid reagiert Ph_2PNa auch mit Phosphor-oxychlorid und mit Phosphor-thiochlorid (Molverhältnis jeweils 3:1) in Tetrahydrofuran nicht unter Bildung von Tetraphosphanen, $\text{PO}(\text{PPh}_2)_3$ bzw. $\text{PS}(\text{PPh}_2)_3$, sondern unter Bildung von Zersetzungsprodukten, unter denen wieder Tetraphenyl-diphosphan nachgewiesen werden kann. Man darf daher wohl für den Zerfall dieser Tetraphosphane einen dem Zerfall von $\text{P}(\text{PPh}_2)_3$ (35) analogen Reaktionsverlauf annehmen.

2. Das Hexaäthyl-tetraphosphan $\text{P}(\text{P}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$

Das dem verzweigten Hexaphenyl-tetraphosphan entsprechende Hexaäthyl-tetraphosphan ist erwartungsgemäß noch instabiler als jenes. Es entsteht analog (32) bei der Umsetzung von PCl_3 mit 3 Mol $\text{LiP}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ unter Luftausschluß in Äther bei -10 °C und zersetzt sich sogar noch über die in Analogie zu (34) unter $\text{P}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_4$ -Abgabe gemäß

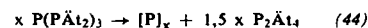


zu erwartende Kondensationsstufe $[\text{P}(\ddot{\text{A}}\text{t}_2)-\text{P}(\ddot{\text{A}}\text{t}_2)]_x$ hinaus, indem diese unter weiterer $\text{P}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_4$ -Abgabe [24] zu einem phosphorreicherem Produkt (orange-farbene Substanz) kondensiert, so daß statt der Gleichung (35) die modifizierte Kondensationsgleichung



[24] Das nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbliebene orange-farbene Reaktionsprodukt wurde zur Isolierung des $\text{P}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_4$ im Hochvakuum bis auf 150 °C erhitzt.

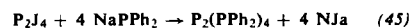
resultiert [25]. Für $a = 1$ (vollständige Abspaltung aller Ät-Gruppen als $\text{P}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_4$) ginge diese Gleichung in die Form



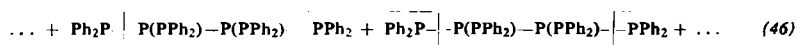
über.

3. Das Oktaphenyl-hexaphosphan $\text{P}_2(\text{PPh}_2)_4$

Auch das bei dreitägiger Umsetzung von Diphenylphosphan-natrium mit Tetraiod-diphosphan unter Luftausschluß in Benzol bei Zimmertemperatur gemäß



gebildete Oktaphenyl-hexaphosphan konnte erwartungsgemäß nicht als solches, sondern nur in Form seiner Zersetzungsprodukte gefaßt werden. Beim Eindampfen des dunklen Filtrats hinterblieb eine braune, feste Substanz, deren Molekulargewicht weit unter dem für P_6Ph_8 berechneten lag und aus der sich durch Erwärmen auf 150 °C im Hochvakuum farbloses P_2Ph_4 heraussublimieren ließ. Wahrscheinlich erfolgt die Zersetzung der Substanz in Analogie zur Zersetzung von P_4Ph_6 (34) gemäß

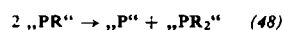


unter Bildung der Endprodukte $[\text{P}(\text{PPh}_2)-\text{P}(\text{PPh}_2)]_x$ („ PPh'' “) und P_2Ph_4 („ PPh_2'' “).

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß verzweigte Polyphosphane P_nR_{n+2} ($n \geq 4$) mit einer mittleren Oxydationsstufe $(n+2)/n$ des Phosphors sehr instabil sind und spontan zu Phosphanen der Oxydationsstufe + 1 („ PR'' “) und + 2 („ PR_2'' “) disproportionieren:



Erstere können, wenn auch weniger leicht, zur Oxydationsstufe des null- und zweiwertigen Phosphors weiterdisproportionieren:



Dagegen sind die geradkettigen Polyphosphane P_nR_{n+2} merklich beständiger.

V. Darstellung von Phenylderivaten eines adamantan-analogen Dekaphosphans P_{10}H_6 und seines Oxyds $\text{P}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ durch Kondensation von Phosphortrichlorid bzw. Phosphor-oxychlorid mit Phenyl-dilithium-phosphan

Die Abschnitte II und IV beschrieben die Darstellung von Polyphosphanen P_nR_{n+2} ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) durch Kondensation bi- und trifunktioneller Phosphorhalogenide (RPX_2 , PX_3 , P_2X_4) mit monofunktionellen Organo-alkaliphosphanen (R_2PNa , R_2PLi):

[25] In dem von uns untersuchten Beispiel war $a = 0,25$, was bedeutet, daß sich die in Form von $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{PNa}$ eingesetzten Ät-Gruppen zu $3/4$ auf das $\text{P}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_4$ und zu $1/4$ auf den orange-farbenen Festkörper verteilten. Im Falle der Phenylverbindung P_4Ph_6 , bei der gemäß (35) $a = 0$ war, waren die entsprechenden Zahlen $2/3$ und $1/3$.



(X = Cl, Br, J; M = Li, Na)

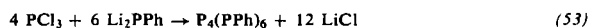
In diesem Abschnitt V beschreiben wir die Kondensation trifunktioneller Phosphorhalogenide PX_3 mit bifunktionellen Organo-alkaliphosphanen RPM_2 . Hier war gemäß der Gleichung



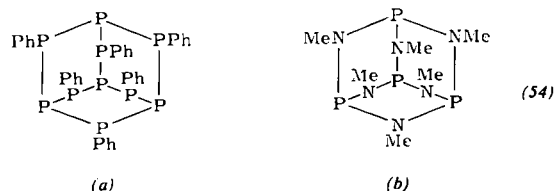
mit der Bildung adamantan-artig strukturierter Dekaphosphane $\text{P}_4(\text{PR})_6$ zu rechnen.

1. Das Hexaphenyl-dekaphosphan $\text{P}_4(\text{PPh})_6$

Tropft man zu einer ätherischen, gelben Suspension von Phenyl-dilithium-phosphan [9] unter Luftausschluß, Rühren und Kühlen auf -80°C eine ätherische Lösung von Phosphortrichlorid (Molverhältnis $\text{PCl}_3:\text{PhPLi}_2 = 2:3$), so setzt sofort eine heftige Reaktion nach



ein, in deren Verlauf sich der Kolbeninhalt unter Ausscheidung eines Niederschlags zunächst orange, dann rot färbt, um schließlich bei weiterem Zutropfen von PCl_3 wieder gelb zu werden. Filtriert man das Gemisch nach Erwärmen auf Zimmertemperatur, so erhält man ein Filtrat, das beim Eindampfen im Hochvakuum nur wenig Substanz zurückläßt. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts bleibt auf dem Filter. Das nach (53) gebildete Lithiumchlorid läßt sich mit Wasser auswaschen. Es hinterbleibt so eine gelbe, halogenfreie, feste Substanz, der nach Analyse und Molekulargewicht (in Benzol) die Zusammensetzung und Molekulargröße P_{10}Ph_6 zukommt (gefunden 40,1 % P, berechnet 40,1 % P; Molekulargewicht: gefunden 775, berechnet 772). Gemäß ihrer Darstellung aus PCl_3 und PhPLi_2 kann ihr nur eine adamantan-analoge Struktur (54a) zukommen, wie sie kürzlich auch für eine aus Phosphortrichlorid und Methylamin gewonnene element-homologe Stickstoffverbindung $\text{P}_4(\text{NMe})_6$ (54b) nachgewiesen wurde [26]:



Danach baut sich das „Adamantan“-Gerüst des P_{10}Ph_6 aus Phosphoratomen in der Weise auf, daß vier P_6 -Ringe miteinander zu einem polycyclischen System kondensiert sind. In dieser Form sind verzweigte $\text{P}(\text{P})_3$ -Gruppierungen offensichtlich möglich, während sie außerhalb eines solchen Ringsystems (vgl. Abschnitt IV) instabil sind. Das Kalottenmodell der Verbindung $\text{P}_4(\text{PPh})_6$ zeigt, daß eine „Adamantan“-Struktur möglich ist und daß den Phenylgruppen im „Adamantan“-Gerüst genügender Spielraum verbleibt.

[26] R. R. Holmes u. J. A. Forstner, J. Amer. chem. Soc. 82, 5509 (1960).

P_{10}Ph_6 und LiCl können statt durch Auswaschen des LiCl mit Wasser auch durch Extraktion des P_{10}Ph_6 mit Benzol getrennt werden.

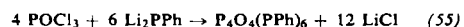
$\text{P}_4(\text{PPh})_6$ ist sehr gut löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und Trichloräthylen, schlecht löslich in Äther und unlöslich in n-Hexan, Petroläther, Methanol und Wasser. Bemerkenswert ist die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff: auch bei längerem Stehen an der Luft (Ausschluß von Feuchtigkeit) verändert sich die Verbindung nicht.

Oberhalb 60°C beginnt sie zu erweichen. Nach längerem Erwärmen auf 110 bis 120°C ist sie zwar noch völlig löslich in Benzol, besitzt aber ein höheres Molekulargewicht (889) als zuvor (775). Nach längerer thermischer Behandlung bei 200 bis 210°C löst sie sich nicht mehr restlos in Benzol. Man kann dies am einfachsten mit der Bildung höherer Polymere $[\text{P}_2(\text{PPh})_3]_n$ ($n > 2$) erklären, so wie etwa das Arsentrioxyd As_2O_3 nicht nur in dimerer, sondern auch in höherpolymerer Form $[\text{As}_2\text{O}_3]_n$ auftritt. Eine Sublimation der Verbindung im Hochvakuum ist wegen dieser Polymerisationsneigung nicht möglich. Das Röntgenbild der Substanz zeigt, daß sie bei der Darstellung gemäß (53) zunächst in röntgen-amorpher Form anfällt. Nach dem Auflösen in Benzol und langsamem Wiederausfällen mit Petroläther weisen jedoch im Röntgenspektrum auftretende Linien bereits auf kristalline Bereiche hin. Das Infrarot-Spektrum zeigt bei $3,3 \mu$ und $13,6 \mu$ die Banden für die C-H-Schwingung von Aromaten, bei $14,5 \mu$ die für die C-H-Schwingung des Phenylrestes charakteristische Bande und kurz vor 7μ die Bande der P-Ph-Schwingung.

Mit überschüssigem Methyljodid MeJ reagiert $\text{P}_4(\text{PPh})_6$ in Benzol unter Sprengung von P-P-Bindungen und Ausscheidung von Jod.

2. Das Hexaphenyl-dekaphosphan-tetroxyd $\text{P}_4\text{O}_4(\text{PPh})_6$

Die überraschende Beständigkeit des Hexaphenyl-dekaphosphans gegenüber Sauerstoff warf die Frage auf, ob man etwa durch Umsetzung von Phosphor-oxychlorid statt PCl_3 mit Phenyl-dilithium-phosphan gemäß



zu dem Oxyd $\text{P}_4\text{O}_4(\text{PPh})_6$ gelangen kann, bei welchem an jedes der vier phenyl-freien Phosphoratome des „Adamantan“-Gerüsts (54a) ein Sauerstoffatom angelagert ist. Dies ist in der Tat möglich.

Tropft man zu einer ätherischen, gelben PhPLi_2 -Suspension bei -80°C eine ätherische POCl_3 -Lösung, so tritt eine heftige Reaktion ein, bei der sich der Kolbeninhalt zunächst orange, dann rot färbt, um schließlich wieder nach Gelb umzuschlagen. Extrahiert man nach dem Abdampfen des Äthers den Rückstand mit Benzol, so erhält man aus dem Extrakt eine gelbe, feste Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße $\text{P}_4\text{O}_4(\text{PPh})_6$ (gefunden 36,7 % P, berechnet 36,9 % P; Molekulargewicht gefunden 831, berechnet 836).

Die Verbindung löst sich wie die sauerstoff-freie Verbindung $\text{P}_4(\text{PPh})_6$ leicht in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan und Chloroform, schlecht in Äther und nicht in n-Hexan. Beim Stehen an der Luft zerfließt sie innerhalb eines Tages. Oberhalb 60°C beginnt sie zu erweichen. Nach dem Erhitzen auf 200°C löst sie sich

nicht mehr restlos in Benzol, was durch Bildung höherer Polymere $[(\text{PO})_2(\text{PPh})_3]_n$ ($n > 2$) zu erklären ist. Das IR-Spektrum von $\text{P}_4\text{O}_4(\text{PPh})_6$ stimmt mit dem von $\text{P}_4(\text{PPh})_6$ überein, mit dem Unterschied, daß zusätzlich eine P—O-Bande bei 8μ beobachtet wird.

Schluß

Faßt man die in den Abschnitten I bis V beschriebenen Ergebnisse zusammen, so kann man feststellen, daß der Phosphor gleich seinen beiden Nachbarn im Periodensystem, dem Silicium und Schwefel, höhergliedrige Ketten- und Ring-Moleküle zu bilden vermag. Die weitere Forschung auf diesem Gebiete verspricht daher eine

reiche Ernte und wird sicherlich nicht nur zur Schließung systematischer Lücken, sondern auch zur Erweiterung unserer Vorstellungen vom Bindungs- und Reaktionsverhalten des Phosphors beitragen. Insbesondere läßt sich aus den bisherigen Untersuchungen über organosubstituierte Polyphosphane P_nR_{n+2} die Hoffnung ableiten, daß außer dem bis heute allein bekannten Grundkörper P_2H_4 auch höhere geradkettige Polyphosphane P_nH_{n+2} , wie P_3H_5 und P_4H_6 , bei tieferer Temperatur isolierbar sein werden. Vielversprechende Hinweise hierfür finden sich bereits in der Literatur [27].

Eingegangen am 18. Juni 1963 [A 313]

[27] M. Baudler u. L. Schmidt, *Naturwissenschaften* 46, 577 (1959).

Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen

VON PROF. DR. O. GLEMSER

UNTER MITARBEIT VON DR. J. SCHRÖDER, DR. K. KLEINE-WEISCHEDE, DR. BORIS MEYER, DR. G. PEUSCHEL, R. FLÜGEL UND DR. D. VELDE

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrachlorkohlenstoff läßt sich aus Phosgen bei 300 bis 450 °C darstellen, wenn man die Reaktion durch Übergangsmetalle der V. bis VIII. Gruppe des Periodensystems auf Aktivkohle katalysiert. Statt Phosgen sind auch Kohlenmonoxyd und Chlor als Ausgangsstoffe brauchbar.

Während man früher Tetrachlorkohlenstoff hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff und Chlor herstellte, wird heute die weitaus größte Menge durch Chlorierung von Methan gewonnen. Dabei entstehen nach



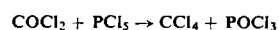
neben einem Mol Tetrachlorkohlenstoff 4 Mol Chlorwasserstoff, d. h. nur die Hälfte des eingesetzten Chlors wird zu Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Aus vielerlei Gründen war es wünschenswert, eine Synthese von Tetrachlorkohlenstoff zu finden, bei der kein Chlorwasserstoff anfällt oder das in die Reaktion eingesetzte Chlor quantitativ zu Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt wird. Diesen Bedingungen entspricht der Zerfall des Phosgens in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd nach



der, wie Stock und Mitarbeiter [1–3] sowie Fink und Bonilla [4] auf Grund thermodynamischer Überlegungen fanden, möglich sein müsse. Nach den letztgenannten

Autoren liegt das Gleichgewicht der Reaktion (2) bei 400 °C zu 70% auf der Seite des Tetrachlorkohlenstoffs. Aber weder Stock und Mitarbeiter noch Fink und Bonilla hatten bei ihren Experimenten Erfolg. Erstere erhielten beim Überleiten von Phosgen über Aktivkohle bei 400 °C im günstigsten Falle nur Spuren von Tetrachlorkohlenstoff. Sie kamen zu dem Schluß, daß der Phosgenzerfall nach (2) bei 400 °C „in nachweisbarem Umfange unmöglich“ sei. Dasselbe Ergebnis erzielten Fink und Bonilla sowohl bei gleicher Arbeitsweise als auch unter Verwendung von Aktivkohle, die mit Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Eisen(III)- oder Chrom(III)-sulfat präpariert war.

Erst 1957 gelang es Haszeldine und Iseron [5], Phosgen mit Phosphorpentachlorid und Aktivkohle durch 18,5-stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 365 bis 375 °C bis zu 70% zu Tetrachlorkohlenstoff und POCl_3 umzusetzen nach



Kung [6] wurde ein Verfahren patentiert, bei dem sich aus Phosgen unter Verwendung von Friedel-Crafts-Ka-

[1] A. Stock u. W. Wustrow, *Z. anorg. allg. Chem.* 147, 245 (1925).

[2] A. Stock, W. Wustrow, H. Lux u. H. Ramser, *Z. anorg. allg. Chem.* 195, 140 (1931).

[3] A. Stock, H. Lux u. W. Wustrow, *Z. anorg. allg. Chem.* 195, 149 (1931).

[4] C. G. Fink u. C. F. Bonilla, *J. physic. Chem.* 37, 1135 (1933).

[5] R. N. Haszeldine u. H. Iseron, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5801 (1957); *Brit. Pat.* 855785 (7. Febr. 1957).

[6] F. E. Kung, *Deutsche Auslegeschrift* 1048 896; *US-Pat.* 2892875 (15. Nov. 1956).