

# ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976  
Heft 16  
Seite 517–548

## Zur Chemie einfacher Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen

Von Heinz Harnisch<sup>[\*]</sup>

Anhand von Beispielen wird ein Überblick über Entwicklungsrichtungen der Phosphor-Kohlenstoff-Chemie der letzten Jahre gegeben. Hierbei wird u. a. versucht, die Beziehungen zwischen Konstitution, Basizität, Substitution mit funktionellen Gruppen, Reaktionsverhalten etc. der Verbindungen zu verdeutlichen. Am Beispiel von Basisverbindungen mit Methylphosphor-Gruppierungen wird der Stand der Entwicklung auch für die Technik interessanter Verfahren beschrieben. Außerdem wird die Synthese einiger bifunktioneller Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen behandelt, die als Comonomere bei der Herstellung von Polymeren verwendet werden können.

### 1. Einleitung

Die besonderen Eigenschaften des Phosphoratoms eröffnen dem präparativ arbeitenden Chemiker eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten, dem Theoretiker das Studium zahlreicher Phänomene und dem praxisorientierten Forscher die Erschließung neuer oder erweiterter Anwendungsmöglichkeiten auf Gebieten wie dem Korrosionsschutz, der flammwidrigen Ausrüstung, der Flotation, Extraktion und Komplexierung.

Die Phosphor-Kohlenstoff-Chemie hat in den letzten Jahren eine beinahe stürmische Entwicklung erlebt. Die Forschung auf diesem Gebiet wurde insbesondere durch die Einführung der Kernresonanzspektroskopie zur Konstitutionsaufklärung und die bessere Verfügbarkeit von Ausgangsverbindungen, die einfache Alkyl- oder Arylphosphorgruppen enthalten, stimuliert.

Dieser Aufsatz soll auf einige aktuelle Entwicklungsrichtungen und Ergebnisse der Phosphor-Kohlenstoff-Chemie hinweisen.

### 2. Eigenschaften und Reaktionsverhalten einfacher Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen

#### 2.1. Einfluß der Basizität

Die Basizität von Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen lässt sich durch Art und Anzahl der am Phosphor gebundenen organischen Gruppen gezielt variieren. In der Reihe Phosphan, Methylphosphan, Dimethylphosphan, Trimethylphosphan steigt die Basizität an, wie auch die abnehmenden relativen Elektronendichten der zugehörigen Phosphonium-Ionen zeigen (Schema 1).

$\text{PH}_3$	<	$\text{CH}_3\text{PH}_2$	<	$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	<	$(\text{CH}_3)_3\text{P}^-$	<	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$
$[\text{PH}_4]^{\oplus}$		$[\text{CH}_3\text{PH}_3]^{\oplus}$		$[(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2]^{\oplus}$		$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]^{\oplus}$		$[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\oplus}$
4.31		4.04		3.95		3.88		3.82

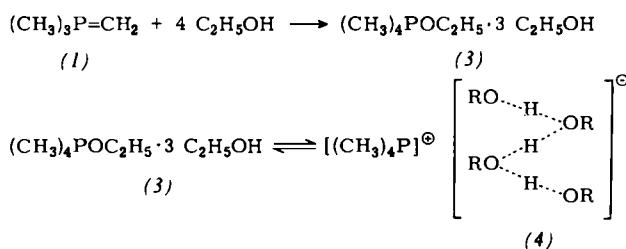
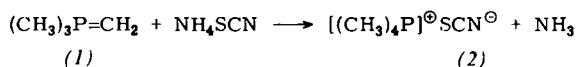
[\*] Dr. H. Harnisch  
Hoechst AG, Werk Knapsack  
D-5030 Hürth-Knapsack

Schema 1. Zur Basizität der Methylphosphane. Unter den zugehörigen Kationen sind deren relative Elektronendichten angegeben (berechnet nach Sanderson).

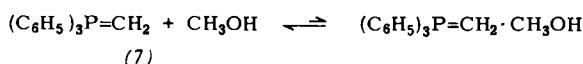
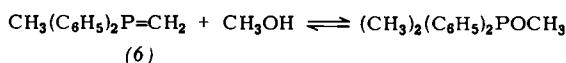
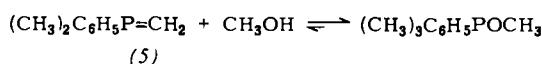
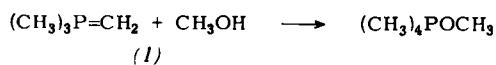
Aufgrund des besonders starken Unterschiedes der relativen Elektronendichten von  $\text{PH}_4^+$  und  $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$  kann man die drei Methylphosphane mit mittelstarker Salzsäure unter Bildung der Methylphosphonium-Ionen glatt vom Phosphan trennen. Durch Erhöhung des pH-Wertes werden die Methylphosphane entsprechend ihrer Basizität scharf getrennt nacheinander wieder freigesetzt.

Eine noch stärkere Base – Trimethyl(methylen)phosphoran (1) – liegt den Tetramethylphosphonium-Salzen zugrunde. Verbindung (1) kann man nach Köster, Simić und Grassberger<sup>[1]</sup> in guter Ausbeute aus Tetramethylphosphoniumchlorid durch HCl-Abspaltung mit Natriumamid herstellen.

Dieses Ylid (1) ist stärker basisch als Ammoniak, so daß sich damit, wie Schmidbaur und Stühler<sup>[2]</sup> gezeigt haben, viele Ammoniumsalze in die Phosphoniumsalze, z. B. (2), überführen lassen.

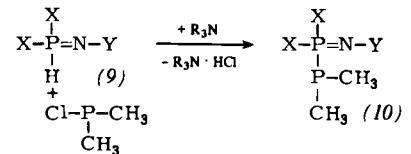


Schmidbaur<sup>[3]</sup> stellt auch für die durch Umsetzung des Ylids (1) mit Alkoholen erhältlichen Alkoxyphosphorane (3) eine ionische Struktur (4) zur Diskussion, wobei die Anionen mit Molekülen des im Überschuß vorhandenen Alkohols über Wasserstoffbrücken verbunden sind. Verringert man die Basizität der Alkoxyphosphorane dadurch<sup>[4]</sup>, daß man die Methylgruppen durch Phenylgruppen ersetzt, so kommt man zu immer weniger stabilen Produkten. Methylen(triphenyl)phosphoran (7) bildet schließlich mit Methanol nur noch ein labiles Addukt.

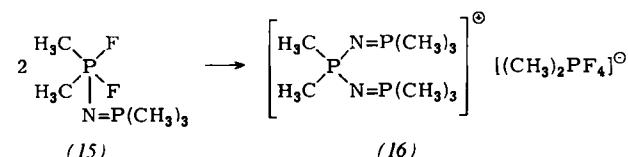
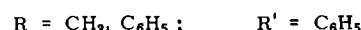
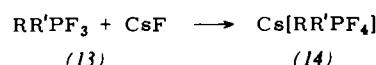
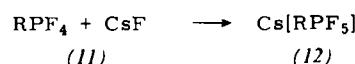


Eine interessante Beobachtung, wie man durch basizitätssteigernde Methylgruppen am Phosphor ein Proton von einer benachbarten Aminogruppe zum Phosphor verschieben kann, stammt von Schmidbaur und Rossknecht<sup>[5]</sup>. Imino(diorganyl)-phosphorane (9) gehen normalerweise spontan in die stabileren Aminophosphane (8) über. Nur in Ringsystemen konnten bisher Tautomere mit P—H-Gruppierung fixiert werden. Mit basizitätssteigernden Dimethylamino- oder Methylgruppen am Phosphor und mit stark aciditätssteigernden Gruppen am Stickstoff kann man jedoch auch in acyclischen Systemen die P—H-Struktur erzwingen. Während die P—H-Verbindungen mit Dimethylamino-Liganden stabil sind, können die entsprechenden Methyl-Verbindungen noch als labile Zwi-

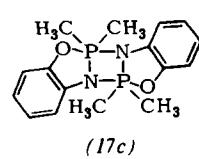
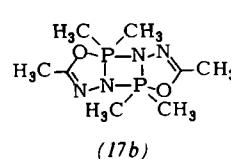
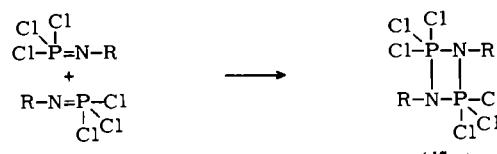
schenprodukte nachgewiesen werden. Bei den Phenyl-Derivaten liegt das Iminophosphoran-Aminophosphan-Gleichgewicht weitestgehend auf der Seite des Amins (8). Eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichts gelingt auch bei den Phenyl-Derivaten<sup>[6, 7]</sup>, wenn man das P—H-Tautomer mit Chlor(dimethyl)phosphan in Form der Verbindung (10) abhängt.



Nach Schema 1 nimmt die Basizität von Phosphorverbindungen durch Substitution mit organischen Gruppen zu. Diese Eigenschaft wurde u. a. zur Synthese stabiler Phosphonium-Ionen ausgenutzt. Umgekehrt kann die Acidität und damit die Stabilität entsprechender Anionen durch Substitution mit organischen Gruppen verringert werden. Schmutzler, Hewson und Peake<sup>[8]</sup> haben dies am Hexafluorophosphat-Ion demonstriert. Tetrafluor(organyl)phosphorane (11) lassen sich mit CsF in Cäsium-pentafluor(organyl)phosphate (12) überführen. Trifluor(diphenyl)- und Trifluor(methyl)phenylphosphoran sind die einzigen Diorganylphosphorane (13), bei denen diese Reaktion noch gelingt; Trifluor(dimethyl)phosphoran kann nicht in das Anion umgewandelt werden, da die Acidität durch die beiden Methylgruppen zu stark herabgesetzt ist.



Die Herstellung von Verbindungen (16) mit dem Tetrafluorodimethylphosphat-Ion gelang Schmutzler, Stelzer und Stadelmann<sup>[9, 10]</sup> schließlich durch Disproportionierung des Iminophosphorans (15). Das Dimethyl-bis(trimethylphos-



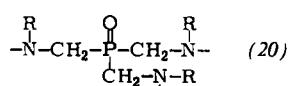
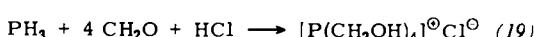
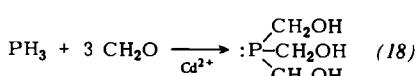
phorandiylamino)phosphonium-Ion übt eine starke Donorwirkung aus und stabilisiert das labile Anion.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den ringsförmigen Dimeren von Phosphazenen, den Diazadiphosphhetidinen (17). Auch hier sind nur Derivate wie (17a) mit stark elektronegativen Substituenten am pentakoordinierten Phosphor stabil, nicht aber mit Aciditätsschwächenden Methylgruppen. Die Synthese der Methylverbindungen (17b) und (17c) gelingt dadurch, daß man die Dimere durch Angliederung von Fünfringen energetisch stabilisiert<sup>[11-13]</sup> [vgl. auch Verbindung (63) in Abschnitt 2.5].

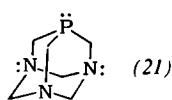
## 2.2. Einfluß funktioneller Gruppen am Phosphor

Die Modifizierung der Bindungsverhältnisse am Phosphor durch Änderung der Basizität über den organischen Substituenten besitzt auch erhebliche präparative Bedeutung. Hier steht jedoch häufig eine andere Eigenschaft der P—C-Bindung im Vordergrund: ihre große Stabilität. Diese erlaubt es, die Reaktionsvielfalt am Phosphor stufenweise zu beschränken. Die reaktiven anorganischen „Standardphosphorverbindungen“ wie  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ , aber auch  $\text{P}_4$  können über die P—Cl-, P—H- und P—P-Bindungen und – soweit vorhanden – über das freie Elektronenpaar am Phosphor mehrere Reaktionen eingehen, so daß der Reaktionsverlauf häufig uneinheitlich wird. Die selektive Nutzung nur einer oder zweier Reaktionsmöglichkeiten gelingt daher meistens nicht. Mono- oder bifunktionelle Folgeprodukte, die für den Aufbau phosphorhaltiger ring- oder kettenförmiger Moleküle oder zur Fixierung stabiler Seitengruppen benötigt werden, sind daher aus diesen Verbindungen nur schwer und mit schlechten Ausbeuten zu erhalten.

Phosphan reagiert mit Formaldehyd<sup>[14, 15]</sup> in der Regel bis zum trifunktionellen Tris(hydroxymethyl)phosphoran (18) oder in salzaurem Medium bis zum Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (19), die bei weiteren Umsetzungen, z. B. mit Aminen oder Ammoniak, entweder hochvernetzte Polymere (20) oder aber komplizierte Polycyclen bilden.

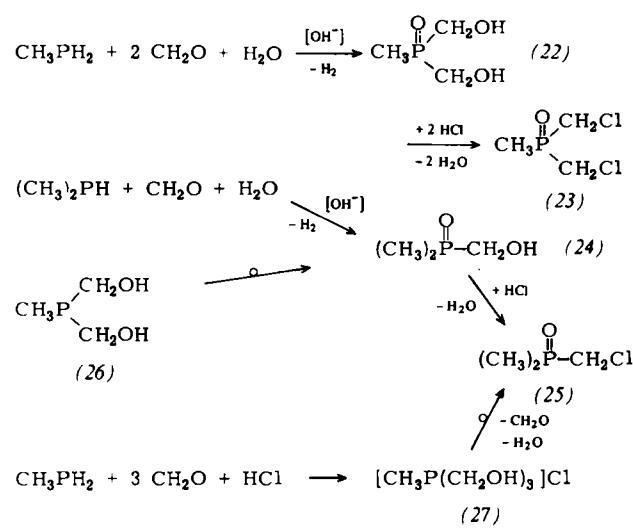


So haben *Daigle et al.*<sup>[16]</sup> sowie *Fluck* und *Förster*<sup>[17]</sup> in jüngster Zeit aus Tris(hydroxymethyl)phosphan (18), Formaldehyd und Ammoniumacetat 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (21) erhalten.



„Versiegelt“ man dagegen eine oder zwei der Valenzen des Phosphors mit Methylgruppen, so kommt man leicht in die Reihe der mono- und bifunktionellen P—C-Verbindungen.

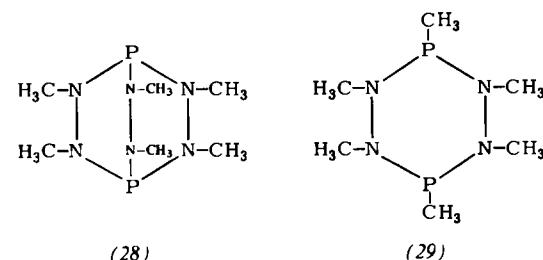
CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen von OH<sup>-</sup>-Ionen mit Formaldehyd<sup>[18]</sup> und Was-



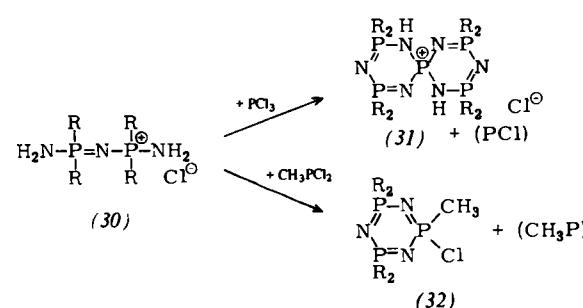
ser als Oxidationsmittel unter Bildung von Wasserstoff zu Bis(hydroxymethyl)methyl-phosphanoxid (22) bzw. Hydroxymethyl(dimethyl)phosphanoxid (24), die mit Chlorwasserstoff in die Chlormethylverbindungen (23) bzw. (25) überführt werden können<sup>[19]</sup>. Die Phosphanoxide (24) und (25) sind auch über Methylphosphan zugänglich. So ist (24) durch Umlagerung von (26)<sup>[20, 21]</sup> und (25) durch Chlorierung von (24) mit HCl<sup>[19]</sup>, sowie ferner einstufig über eine mit einer Umlagerung verbundene Pyrolyse des Salzes (27)<sup>[22, 23]</sup> zu erhalten.

Ähnliche Unterschiede wie die Wasserstoffverbindungen zeigen auch die Halogenverbindungen. Auch hier sind die Reaktionen mit  $\text{PCl}_3$  häufig uneinheitlicher und ergeben komplizierter aufgebaute Endprodukte als bei der Verwendung von Dichlor(methyl)phosphan oder Chlor(dimethyl)phosphan.

So entstehen, wie Nöth, Goetze und Payne<sup>[24, 25]</sup> gefunden haben, durch Umsetzung von Hydrazin oder Hydrazin-Derivaten mit  $\text{PCl}_3$  in mäßiger Ausbeute Bicyclen vom Typ (28), mit Dichlor(methyl)phosphan dagegen in wesentlich besserer Ausbeute Monocyclen vom Typ (29)<sup>[26]</sup>.

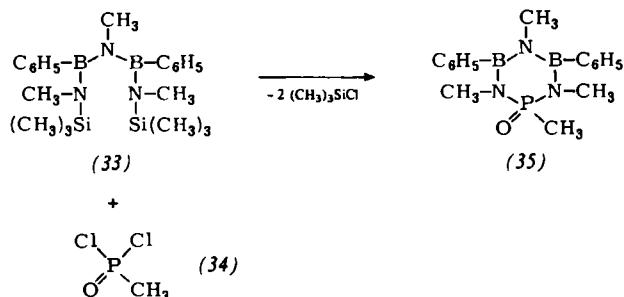


Bei der von Schmidpeter und Eiletz<sup>[27]</sup> untersuchten Reaktion eines Aminodiphosphazens-Derivats (30) mit  $\text{PCl}_3$  entstehen über eine Redoxreaktion ein kompliziertes Spirophosphoniumsalz (31) und eine hier als (PCl) bezeichnete undefinierte

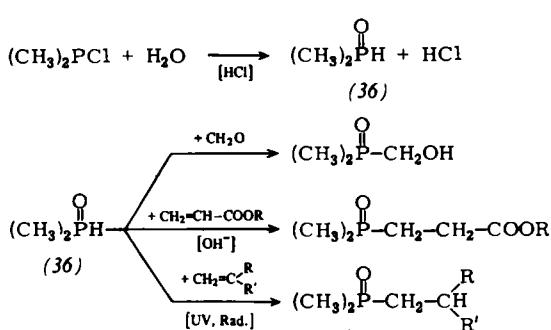


amorphe Substanz. Mit Dichlor(methyl)phosphan dagegen erhält man als Endprodukt ein monocyclisches Phosphazan (32).

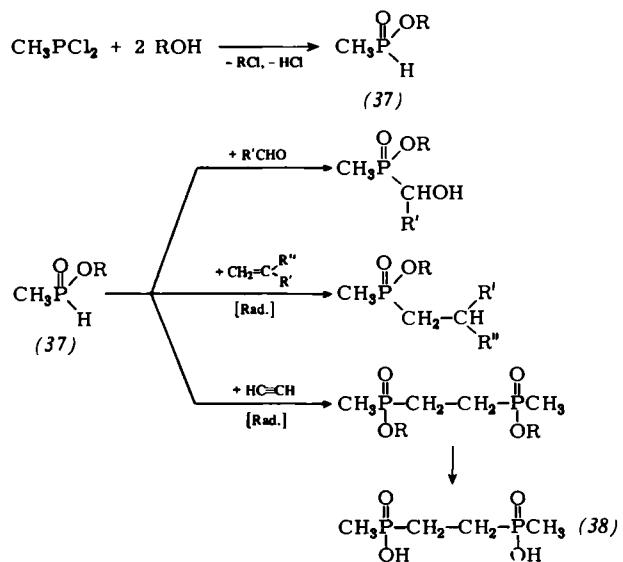
Wie Dichlor(methyl)phosphan kann auch das daraus leicht zugängliche Methanphosphonsäuredichlorid (34) zum Aufbau von cyclischen Phosphorverbindungen herangezogen werden. So hat Nöth<sup>[28]</sup> aus (34) und dem an den Kettenenden silylierten Aminoboran (33) unter Spaltung der Si—N-Bindungen das Triaza-phospha-diboracyclohexan (35) synthetisiert.



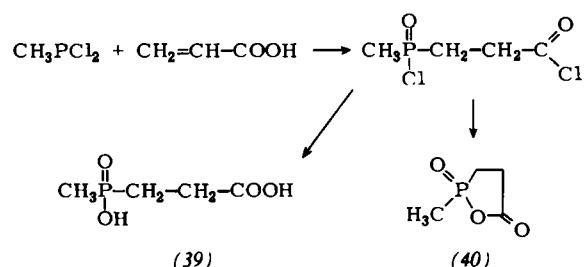
Ebenso wie die Methylphosphane eignen sich auch die Chlor(methyl)phosphane zur Herstellung zahlreicher einfacher mono- und bifunktioneller Folgeprodukte. Kleiner<sup>[29]</sup> hat erstmals Dimethylphosphanoxid (36) durch Solvolyse von Chlor(dimethyl)phosphan als stabiles Produkt in hoher Ausbeute hergestellt, das über die P—H-Bindung zahlreiche Umsetzungen, z. B. mit Olefinen oder Carbonylverbindungen, ermöglicht.



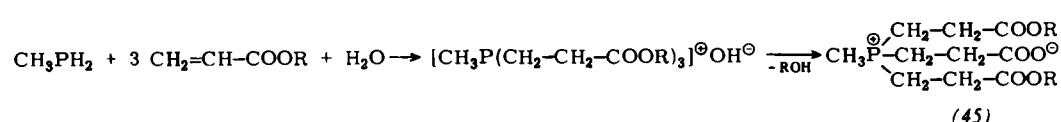
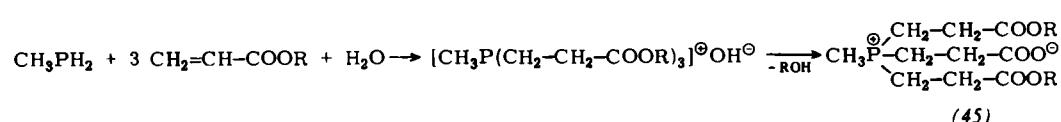
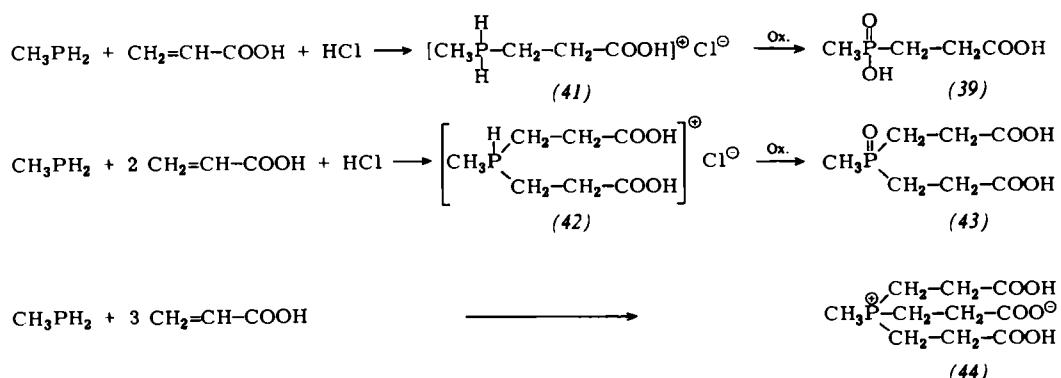
Dichlor(methyl)phosphan bildet mit Alkoholen Methanphosphonigsäureester (37), deren reaktionsfähige P—H-Bin-



dung eine Vielzahl von Reaktionen, z. B. mit nichtaktivierten  $\alpha$ -Olefinen oder Carbonylverbindungen, eingeht<sup>[30]</sup>. Mit Acetylen erhält man *P,P'*-Ethylenbis(methylphosphinsäure) (38)<sup>[31]</sup>. Dichlor(methyl)phosphan lässt sich auch direkt mit aktivierten Doppelbindungen, z. B. mit Acrylsäure, umsetzen; man gelangt dann zur 3-[Hydroxo(methyl)oxophosphorio]-propionsäure [„2-Carboxyethyl(methyl)phosphinsäure“] (39) oder deren innerem Anhydrid (40)<sup>[32]</sup>.

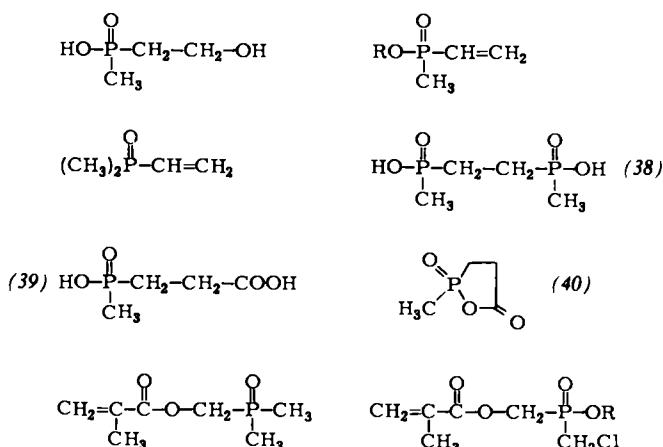


Die Säure (39) ist ferner aus Methylphosphan, Acrylsäure und Chlorwasserstoff zugänglich<sup>[33]</sup>. Je nach den Mengenverhältnissen der Reaktanden erhält man hierbei zunächst entweder Bis(2-carboxyethyl)methylphosphoniumchlorid (42) oder 2-Carboxyethyl(methyl)phosphoniumchlorid (41), die durch anschließende Oxidation glatt in *P*-Methyl-3,3'-phosphonyldipropionsäure [„Bis(2-carboxyethyl)methylphosphanoxid“] (44) umgesetzt werden.



(43) bzw. die Säure (39) übergehen. Die Synthese der *P*-Methyl-3,3'-phosphandiylpropionsäure [des „Bis(2-carboxyethyl)methylphosphans“] aus Methylphosphan und Acrylsäure ist nicht gelungen. Der Drang des Phosphors zur Koordinationszahl 4 ist so stark, daß sich bei derartigen Versuchen Betaine bilden, die sowohl in der Säure- (44) als auch in der Esterform (45) stabil sind<sup>[33]</sup>.

Ausgehend von den Grundsubstanzen  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ ,  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  sowie den Folgeprodukten  $(\text{CH}_3)_2\text{P(O)H}$  (36) und  $\text{CH}_3\text{P(O)H(OR)}$  (37) wurde in der Hoechst AG eine große Anzahl von Verbindungen synthetisiert, die als Comonomere bei der Herstellung von Polyester-, Polyacryl- und Polyamidprodukten eingesetzt wurden. In Schema 2 sind einige dieser Phosphorverbindungen aufgeführt, die den damit hergestellten Polymeren häufig ohne nennenswerte Beeinträchtigung der mechanischen und sonstigen Eigenschaften auch bei relativ geringen Anteilen einen sehr guten Flammeschutz verliehen, der z. B. im Falle des Polyesters den bisher notwendigen Einsatz von Halogenverbindungen erübrigt.



Schema 2. Phosphorhaltige Comonomere.

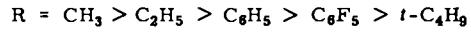
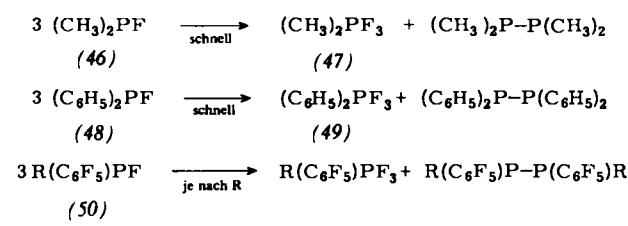
### 2.3. Beeinflussung der Reaktivität über die organische Gruppe

Bei den bisherigen Ausführungen wurden die Methylphosphorverbindungen als Ausgangsstoffe begünstigt. Viele Reaktionen sind selbstverständlich auch mit Verbindungen durchführbar, die andere Alkyl- oder Arylgruppen am Phosphor tragen. Für eine Privilegierung der Methylverbindungen gibt es folgende Gründe:

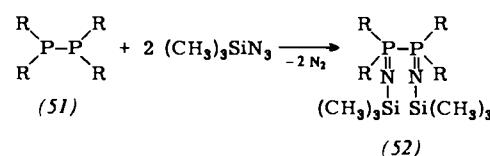
1. Die Alkylphosphorchemie wird im Gegensatz zur Arylphosphorchemie erst seit etwa 1960 in breitem Umfang bearbeitet und befindet sich in einer stürmischen Entwicklung;
2. voluminöse Alkyl- oder Arylgruppen überdecken leicht die zu messenden Eigenschaften oder gewünschten Wirkungen des Phosphoratoms;
3. unter den Alkylphosphorverbindungen sind die Methylverbindungen am leichtesten zugänglich;
4. die Methylverbindungen sind die reaktivsten Phosphorverbindungen ohne funktionelle Gruppen am organischen Substituenten. Hierbei dürften sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine Rolle spielen.

Dazu einige Beispiele: *Fild* und *Stankiewicz*<sup>[34]</sup> haben sich mit der Disproportionierung der Fluorophosphane beschäftigt. Fluor(dimethyl)- (46) und Fluor(diphenyl)phosphan (48) dis-

proportionieren sehr rasch zu den Phosphoranen (47) bzw. (49) und Diphosphanen. Ersetzt man jedoch eine der beiden organischen Gruppen wie in (50) durch die Pentafluorphenylgruppe, so verringert sich die Disproportionierungsgeschwindigkeit so stark, daß deutliche Unterschiede im Sinne der angegebenen Reaktivitätsrangfolge sichtbar werden.



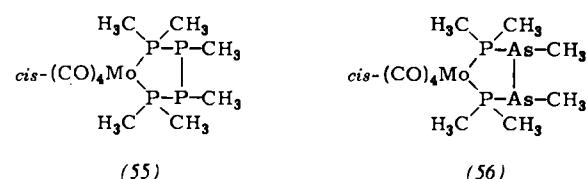
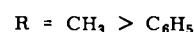
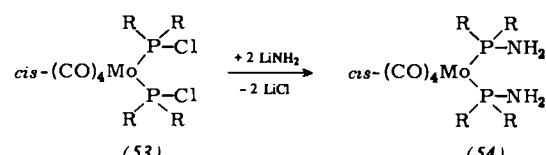
*Appel* und *Milker*<sup>[35]</sup> haben sich mit der Umsetzung von Tetraorganyldiphosphanen (51) mit Trimethylsilylazid zu den silylierten Diphosphandiimiden (52) beschäftigt und eine ähnliche, sterisch bedingte Abhängigkeit der Reaktivität von den Liganden am Phosphor festgestellt. Tetraphenyldiphosphan reagiert hier überhaupt nicht mehr.



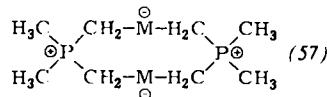
*Stelzer, Johannsen und Unger*<sup>[36]</sup> konnten bei ihren Untersuchungen über Reaktionen an koordinierten  $\text{R}_2\text{PCl}$ -Liganden von *cis*-disubstituierten Molybdänkomplexen wie (53) zeigen, daß Methylphosphorverbindungen aus sterischen Gründen rascher und mit besserer Ausbeute mit Lithiumamid zu den Aminen (54) reagieren als die Phenyl-Derivate (siehe auch Abschnitt 2.4).

### 2.4. Metallkomplexe mit Organylphosphor-Liganden

Durch die Komplexierung zu (54),  $\text{R} = \text{CH}_3$ , wird das im freien Zustand nicht beständige Amino(dimethyl)phosphan stabilisiert. *Stelzer* und *Unger* haben aus einem (54) analogen Komplex ( $\text{Li}$  statt  $\text{NH}_2$ ) und  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  das permethylierte lineare Tetraphosphan (55) bzw. Diphosphino-diarsan (56) synthetisiert<sup>[37]</sup>. Es ist also möglich, durch gleichzeitige Nutzung der Schutzfunktion der organischen Gruppen und Integrering in Übergangsmetallkomplexe unbeständige Verbindungen zu stabilisieren.

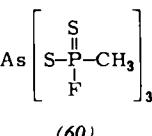
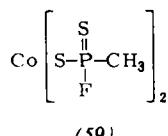
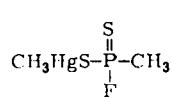


Die Synthese solcher Metallkomplexe mit Organophosphor-Liganden hat in den letzten Jahren zu einer beträchtlichen Vergrößerung dieser Substanzklasse geführt. Schmidbaur<sup>[38]</sup> stellte aus Trimethyl(methylen)phosphoran (1) durch Umsetzung mit Metallsalzen Komplexe mit z.T. bizarren Strukturen her, von denen ein Kupfer- und ein Silberkomplex vom Typ (57) hier wiedergegeben ist.



M = Cu, Ag

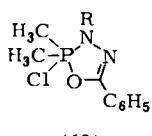
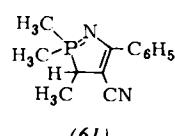
Neue Metallkomplexe von Alkan-dithiophosphonsäurefluoriden (58)–(60) stellten Roesky et al.<sup>[39]</sup> her.



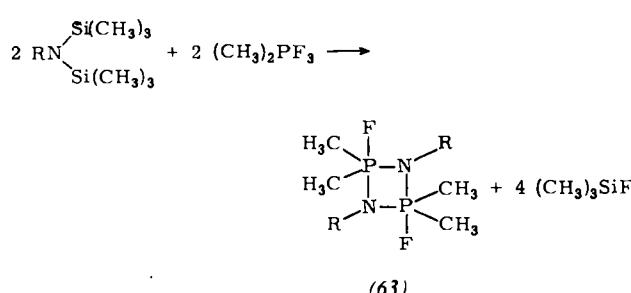
## 2.5. Cyclische Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen

Bemerkenswert ist auch die Synthese zahlreicher neuer cyclischer Verbindungen mit Organophosphorgruppen im Ring. Einige davon [z. B. (29), (31), (32), (35) und (40)] wurden bereits in Abschnitt 2.2 bei der Erörterung von Reaktionsprinzipien erwähnt.

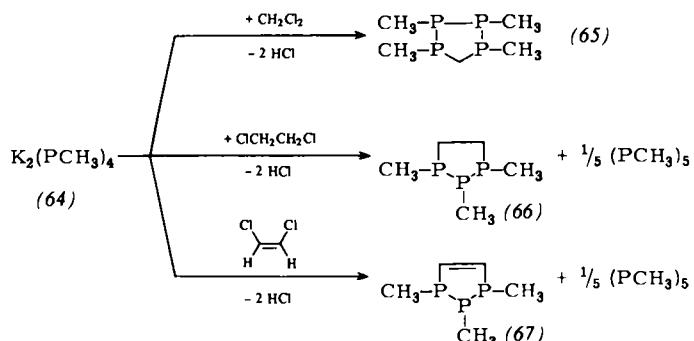
Weitere Beispiele sind die von Schmidpeter synthetisierten 2,2-Dimethyl-3*H*-1,2λ<sup>5</sup>-azaphosphole (61) und Oxadiazaphospholine (62)<sup>[31, 49]</sup>.



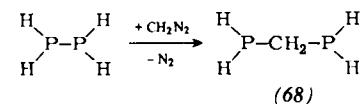
Schmutzler<sup>[50]</sup> stellte mit Fluor(methyl)phosphoranen Di-azadiphosphetidine (63) her, die bei tiefen Temperaturen *trans-gauche*-Isomerie an den Phosphoratomen zeigen.



Heterocyclen mit kumulierten Phosphoratomen lassen sich über die Dikaliumverbindungen von Organycyclophosphananen herstellen. Baudler et al.<sup>[40–42]</sup> haben nach dem bei den Phenylverbindungen schon praktizierten Prinzip aus den Methyl- (64) und Ethylphosphorverbindungen mit Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und *cis*-Dichlorethylen Tetraphosphacyclopentane (65), Triphosphacyclopentane (66) bzw. Triphosphacyclopentene (67) erhalten. Die Umsetzungen mit den C<sub>2</sub>-Dihalogen-Verbindungen führen nicht, wie man erwarten könnte, zu Sechsringen, sondern zu den offensichtlich stabileren Fünfringen.



Im gleichen Arbeitskreis<sup>[43]</sup> wurde in jüngster Zeit die Umsetzung von Diphosphan mit Diazomethan untersucht. Hierbei gelingt es, unter gleichzeitiger Knüpfung von zwei P–C-Bindungen, eine Methylengruppe zwischen die beiden Phosphoratome einzuschieben.

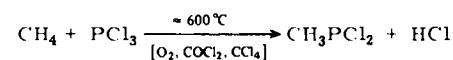


## 3. Technische Synthesewege zu einfachen Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen

Eine noch so interessante und vielfältige Phosphor-Kohlenstoff-Chemie nützt insbesondere aus der Sicht einer gewünschten industriellen Anwendung wenig, wenn die P–C-Bindung bei der Synthese der Grundsubstanzen nicht mit vertretbarem Aufwand und guten Ausbeuten geknüpft werden kann. Die technische Phosphor-Kohlenstoff-Chemie basiert bisher fast ausschließlich auf den Di- und Trialkylphosphiten, über die nur ein begrenztes Feld dieser Chemie zugänglich ist. Es sei daher zum Abschluß die Frage gestellt, ob und wie die wesentlich universeller einsetzbaren Produkte CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl, CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH technisch hergestellt werden können.

### 3.1. Chlor(methyl)phosphane

CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> wurde in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre in den USA einige Zeit produziert. Das von Pianetti<sup>[44]</sup> entwickelte Verfahren geht von PCl<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> aus, die in Gegenwart von Homogenkatalysatoren, wie O<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> oder CCl<sub>4</sub>, bei 550–600°C nach einem Radikalmechanismus unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagieren:

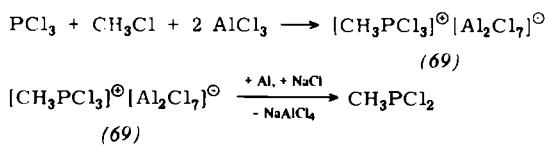


Bei kurzer Verweilzeit in der Reaktionszone und anschließendem raschem Abschrecken lassen sich bei 15–20 % Umsatz Ausbeuten bis 85 % erreichen. Chlor(dimethyl)phosphan ist auf diesem Wege nicht zugänglich, da es bei den notwendigen Temperaturen zerfällt.

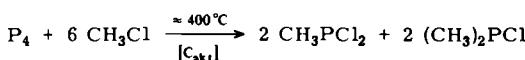
Die Hoechst AG betreibt derzeit eine nach diesem Prinzip arbeitende Versuchsanlage mit einer Kapazität von einigen Tonnen CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> im Monat. Das zugrundeliegende Verfahren haben Gehrmann und Mitarbeiter (Hoechst AG) entwickelt. Das Produkt soll insbesondere für die Herstellung eines halogenfreien Comonomers für flammwidrig ausgerüstete Polyesterfasern eingesetzt werden. Relativ schwierig ist bei diesem Verfahren die Trennung des CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> von überschüssigem

$\text{PCl}_3$ . Die Siedepunkte liegen nur etwa  $7^\circ\text{C}$  auseinander, so daß eine aufwendige Rektifikation erforderlich ist.

Die halbtechnische Herstellung von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  über einen Kinnear-Perren-Komplex (69) wurde von Schliebs<sup>[45]</sup> untersucht. Dabei geht man von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  aus. Das Verfahren könnte bei kleineren Produktionsmengen Vorteile gegenüber dem Pianfetti-Verfahren bieten.



Mit der halbtechnischen gleichzeitigen Herstellung von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  durch Umsetzung von Phosphordampf mit Methylchlorid an Aktivkohlekontakte bei etwa  $400^\circ\text{C}$  hat sich Ständeker<sup>[51]</sup> beschäftigt.

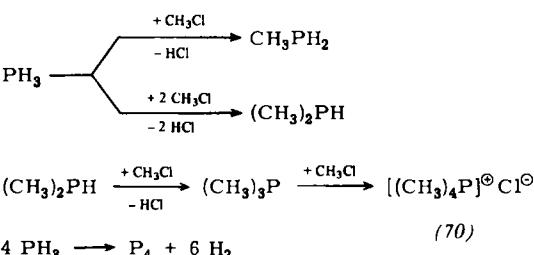


Ausgangspunkt waren Arbeiten von Maier<sup>[46]</sup> und Bretschneider<sup>[47]</sup>. Die Umsetzung von Phosphordampf mit Methylchlorid verläuft wie diejenige von  $\text{PCl}_3$  mit Methan nach einem radikalischen Mechanismus. Durch eine Reihe von Maßnahmen, insbesondere die Zugabe von Chlorwasserstoff, der den Zerfall des entstandenen Chlor(dimethyl)phosphans hemmt, gelang es, die Ausbeute an den beiden Hauptprodukten bezogen auf Phosphor auf über 80 % anzuheben. Der Umsatz betrug ca. 20 %. Das Molverhältnis der Hauptprodukte kann weitgehend verändert werden. Als Nebenprodukte entstehen vorwiegend Dimethylphosphan, Trimethylphosphan und  $\text{PCl}_3$ .

Nach diesem Verfahren wurde über längere Zeit eine größere Versuchsanlage betrieben. Trotz intensiver Bemühungen konnte die Standzeit des Katalysators jedoch nicht auf wirtschaftlich vertretbare Werte verlängert werden. Bei den erforderlichen Temperaturen kommt es durch Zersetzung des Methylchlorids zu irreversiblen Kohlenstoffabscheidungen auf der Katalysatoroberfläche verbunden mit einem starken Aktivitätsabfall.

### 3.2. Methylphosphane

Hestermann<sup>[48]</sup> (Hoechst AG) hat die Umsetzung von Methylchlorid mit  $\text{PH}_3$  an Aktivkohlekontakte untersucht. Die Reaktion läuft bei  $300^\circ\text{C}$  mit zufriedenstellender Geschwindigkeit ab. Als Hauptprodukte entstehen Methylphosphan und Dimethylphosphan. Auch hierbei kann das Molverhältnis der beiden Produkte weitgehend variiert werden. Als Nebenprodukte werden Phosphor durch den Zerfall geringer Mengen  $\text{PH}_3$  und Tetramethylphosphoniumchlorid (70) durch Weiterreaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  über die Stufe des Trimethylphosphans gebildet.



Die Ausbeute an den beiden Hauptprodukten beträgt bezogen auf Phosphor bisher 75 %. Bei der Reaktionstemperatur zersetzt sich das Methylchlorid noch nicht. Der Katalysator kann durch Entfernung von aufkondensiertem (70) regeneriert werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute liegt bei diesem Verfahren etwa dreimal so hoch wie beim Phosphorverfahren.

### 4. Schlußbemerkungen

Die intensive Bearbeitung der Phosphor-Kohlenstoff-Chemie durch zahlreiche Arbeitskreise hat die Kenntnisse auf diesem Gebiet vermehrt. Den Untersuchungen der letzten Jahre liegen so vielfältige theoretische und praktische Zielsetzungen und so unterschiedliche Betrachtungsweisen zugrunde, daß die Phosphor-Kohlenstoff-Chemie in Verbindung mit der auf die Eigenschaften des P-Atoms zurückgehenden stofflichen Vielfalt zu einem der umfangreichsten und wohl auch interessantesten Teilgebiete der Molekülchemie geworden ist. Es bleibt zu hoffen, daß diese stürmische Entwicklung auch zu neuen Anwendungsmöglichkeiten der Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen führen wird.

Ein eingegangen am 17. März 1976 [A 123]

- [1] R. Köster, D. Simić u. M. Grassberger, Justus Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- [2] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 202 (1974).
- [3] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Chem. Ber. 107, 1420 (1974).
- [4] H. Schmidbaur u. M. Heimann, Z. Naturforsch. 29b, 485 (1974).
- [5] A. Schmidpeter u. H. Rossknecht, Z. Naturforsch. 26b, 81 (1971).
- [6] H. Rossknecht, W. P. Lehmann u. A. Schmidpeter, Phosphorus 5, 195 (1975).
- [7] A. Schmidpeter u. H. Rossknecht, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 614 (1969).
- [8] S. C. Peake, M. J. C. Hewson u. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A 1970, 2364.
- [9] W. Stadelmann, O. Stelzer u. R. Schmutzler, Chem. Commun. 1971, 1456.
- [10] W. Stadelmann, O. Stelzer u. R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 142 (1971).
- [11] J. Ebeling u. A. Schmidpeter, Angew. Chem. 81, 707 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 674 (1969).
- [12] A. Schmidpeter u. J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974).
- [13] A. Schmidpeter u. J. Luber, Chem. Ber. 108, 820 (1975).
- [14] M. Reuter u. L. Orthner, DBP 1035135 (1957), Hoechst AG.
- [15] M. Reuter, DBP 1044078 (1956), Hoechst AG.
- [16] D. J. Daigle, A. B. Peppermann u. S. L. Vail, J. Heterocycl. Chem. 11, 407 (1974).
- [17] E. Fluck u. J. E. Förster, Chem.-Ztg. 99, 246 (1975).
- [18] B. Lippsmeier u. K. Hestermann, DOS 2511932 (1975), Hoechst AG.
- [19] H. Neumaier, M. Finke u. R. Schüller, DOS 2347109 (1973), Hoechst AG.
- [20] B. Lippsmeier, K. Hestermann u. G. Heymer, DOS 2407460 (1974), Hoechst AG.
- [21] B. Lippsmeier, K. Hestermann u. M. Reuter, DOS 2413823 (1974), Hoechst AG.
- [22] B. Lippsmeier, K. Hestermann u. H. Neumaier, DOS 2315801 (1974), Hoechst AG.
- [23] B. Lippsmeier, K. Hestermann u. H. Neumaier, DOS 2412800 (1974), Hoechst AG.
- [24] D. S. Payne, H. Nöth u. G. Henninger, Chem. Commun. 1965, 327.
- [25] R. Goetze, H. Nöth u. D. S. Payne, Chem. Ber. 105, 2637 (1972).
- [26] H. Nöth, persönliche Mitteilung (1975).
- [27] A. Schmidpeter u. H. Eiletz, Chem. Ber. 108, 1454 (1975).
- [28] H. Nöth u. W. Tinhof, Chem. Ber. 107, 3806 (1974).
- [29] H. J. Kleiner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 751.
- [30] M. Finke u. H. J. Kleiner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 741.
- [31] H. J. Kleiner u. W. Rupp, DOS 2302523 (1973), Hoechst AG.
- [32] V. K. Khairullin, T. I. Sobchuk u. A. N. Pudovik, Zh. Obsch. Khim. 37, 666 (1967).
- [33] H. Vollmer u. K. Hestermann, DOS 2540260, DOS 2540232, DOS 2540283 (1975), Hoechst AG.
- [34] M. Fild u. T. Stankiewicz, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 115 (1974).
- [35] R. Appel u. R. Milker, Chem. Ber. 107, 2658 (1974).
- [36] G. Johannsen, O. Stelzer u. E. Unger, Chem. Ber. 108, 1259 (1975).

- [37] O. Stelzer u. E. Unger, *Chem. Ber.* 108, 2232 (1975).  
 [38] H. Schmidbaur, J. Adlikofer u. M. Heimann, *Chem. Ber.* 107, 3697 (1974).  
 [39] H. W. Roesky, M. Dietl u. A. H. Norbury, *Z. Naturforsch.* 28b, 707 (1973).  
 [40] M. Baudler, E. Tolls u. E. Clef, noch unveröffentlicht.  
 [41] M. Baudler, E. Tolls u. E. Clef, noch unveröffentlicht.  
 [42] M. Baudler u. E. Tolls, noch unveröffentlicht.  
 [43] M. Baudler u. P. Schöner, noch unveröffentlicht.  
 [44] J. A. Pianfetti u. L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 851 (1962).  
 [45] R. Schliebs u. H. Kaiser, DBP 1119860 (1959), Bayer AG.  
 [46] L. Maier, DBP 1122522 (1959), Monsanto Comp.  
 [47] O. Bretschneider, H. Harnisch u. W. Klose, DBP 1568928 (1966), Hoechst AG.  
 [48] K. Hestermann, B. Lippsmeier u. G. Heymer, DOS 2407461 (1974), Hoechst AG.  
 [49] A. Schmidpeter, W. Zeiss u. H. Eckert, *Z. Naturforsch.* 27b, 769 (1972).  
 [50] R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak u. R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1912.  
 [51] H. Ständke u. H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* 85, 973 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 877 (1973).

## Feststoffchemie ionischer Fluoride

Von Josik Portier<sup>[\*]</sup>

Die Ergebnisse intensiver Grundlagenforschung in der Chemie und Physik der Fluoride lassen sich wie Mosaiksteinchen zu einem Bildnis zusammenfügen, dessen heute überschaubare Konturen eine Fülle neuer Stoffe mit ungewöhnlichen und einmaligen Eigenschaften verheißen. Die moderne Technologie ist aufgerufen, sie sich zunutze zu machen.

### 1. Einleitung

Schon seit dem Altertum sind die Eigenschaften einiger anorganischer Fluorverbindungen bekannt. Eine planmäßige Erforschung dieses Gebiets begann jedoch erst vor weniger als hundert Jahren, nachdem Moissan die Herstellung elementaren Fluors gelungen war. Bis 1940 blieben Untersuchungen im Bereich der Fluorchemie wegen ihrer besonderen technischen Schwierigkeiten selten. Während des zweiten Weltkrieges setzte eine sprunghafte Entwicklung ein: Für die Trennung der Uranisotope unter Verwendung des Uranhexafluorids wurden große Mengen Fluor gebraucht. Die Handhabung des Gases wurde bald vereinfacht, da korrosionsbeständige Werkstoffe gefunden und verflüssigter Fluorwasserstoff sowie komprimiertes Fluor industriell hergestellt werden konnten.

In der Folge eröffneten sich rasch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, vor allem für flüchtige oder organische Fluorverbindungen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Freone), Tetrafluorethylenpolymere (Teflon), Schwefelhexafluorid (wegen seiner dielektrischen Eigenschaften) etc. Beispiele für die noch recht beschränkte Verwendung anorganischer Fluoride mit Feststoffcharakter sind  $\text{AlF}_3$  (in der Aluminiummetallurgie) und andere Fluorverbindungen, die zur Fluorierung organischer Substrate benutzt werden.

Ein Überblick zeigt aber, daß in den Spezialzeitschriften für physikalische Chemie des festen Zustandes sich heute ungefähr zehn Prozent der Beiträge mit den Fluoriden befassen. Diese Diskrepanz zwischen der gegenwärtigen industriellen Verwendung und ihrer starken Beachtung in der Forschung läßt erwarten, daß für die Anwendung anorganischer Fluoride in der Zukunft vielfältige Möglichkeiten gefunden werden. Gerade dieser Aspekt soll hier erörtert werden.

### 2. Grundlegende Eigenschaften des $\text{F}^-$ -Ions – Auswirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Fluoriden

Anorganische Fluoride zeichnen sich durch spezifische Eigenschaften aus, die auf das Fluorid-Ion zurückzuführen sind. Es liegt daher nahe, mit einer Betrachtung von  $\text{F}^-$  zu beginnen und es mit seinen Nachbarn im Periodensystem  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  zu vergleichen<sup>[1]</sup>.

Fluor hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Im  $\text{F}_2$ -Molekül steuert jedes Fluoratom ein Elektron zu einer einfachen kovalenten Bindung bei; der Kernabstand beträgt 1.435 Å. Die Dissoziationsenergie des Moleküls (37.8 kcal/mol bei 298.15K) ist ungewöhnlich klein ( $\text{O}_2$ : 118.32,  $\text{Cl}_2$ : 58.02,  $\text{S}_2$ : 102 kcal/mol). Fluor ist das elektronegativste Element (F: 4.0, O: 3.5, Cl: 3.0, S: 2.5 nach Pauling), und es nimmt sehr leicht die Elektronenstruktur des benachbarten Edelgases Neon an ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). Das so entstandene Fluorid-Ion ist das einzige stabile Ion, das sich von Fluor ableitet.

Die Geschichte der Chemie des Fluors findet eine Erklärung in diesen beiden Charakteristika: der niedrigen Dissoziationsenergie des Moleküls und der extrem hohen Elektronegativität. Seine späte Entdeckung durch Moissan und die früheren vergeblichen Darstellungsversuche von Davy, Ampère und Faraday sind in der Tatsache begründet, daß Fluor, sobald es entsteht, mit seiner Umgebung reagiert. Wir wissen jetzt, daß Fluor mit fast allen Elementen, einschließlich der Edelgase – außer Helium, Neon und Argon – reagiert. Seine Handhabung ist nur möglich, weil manche Metalle, z. B. Nickel, durch eine Schutzschicht eines nicht flüchtigen Fluorids passiviert werden und weil fluorierte Polymere chemisch resistent sind.

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Fluors und der exotherme Charakter seiner Reaktionen haben bei der Suche nach Raketentreibstoffen Interesse erweckt<sup>[2]</sup>. Tatsächlich lassen sich durch Reaktion von Wasserstoff mit Fluor weitaus höhere Temperaturen erreichen (4700°C) als durch die Verbrennung mit Sauerstoff (3250°C). Daraus resultiert

[\*] Dr. J. Portier  
 Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.  
 Université de Bordeaux I  
 351, cours de la Libération  
 F-33405 Talence (Frankreich)