

gelegt. Ein Fleck wurde jeweils ausgeschnitten, mit 5 ccm Wasser extrahiert und die Extinktion im UV vermesssen, während der Parallelfleck auf dem Papier auf 2-Desoxy-Zucker geprüft wurde⁹⁾. Die 2-Desoxy-Zucker markierten sich dann als grauer Fleck, der sich zentrisch innerhalb des ursprünglichen Nucleosid-Fleckes befand.

Tab. 2. UV-Spektren der synthetisierten 2-Desoxy-Nucleoside nach Papierchromatographic

	E_{280} E_{260}	E_{250} E_{260}	λ_{\max} (m μ)	λ_{\min} (m μ)
2'-Desoxy-adenosin	0.19	0.79	259	226
2'-Desoxy-guanosin	0.74	1.12	250	229

Die Messung der UV-Absorption wurde mit Hilfe eines Universal-Spektrophotometers (VEB Carl Zeiss, Jena) sowie zum Teil mit einem Uvispek-308 (Hilger & Watts, Ltd., London) durchgeführt. Es wurde meist mit Normalküvetten von 0.5 cm Schichtdicke bei 20° gemessen.

Die optische Drehung wurde mit einem Polarimeter nach Lippich der Fa. Schmidt & Hänsch, Berlin-Steglitz, im 1-dm-Rohr (temperierbar), soweit nicht anders vermerkt, vermesssen. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztischmikroskop nach BOETIUS ermittelt.

MARIANNE BAUDLER, ROBERT KLEMENT und EBERHARD ROTHER

Molekülspektroskopische Untersuchungen an $P_4O_4Cl_{10}$

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln, Anorganische Abteilung,
und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. August 1959)

Es werden die IR- und Raman-Spektren von $P_2O_3Cl_4$ und von $P_4O_4Cl_{10}$ diskutiert. Für $P_4O_4Cl_{10}$ wird eine Konstitution mit einer symmetrisch gelegenen direkten P—P-Bindung von normaler Bindefestigkeit gefolgt. Sämtliche Phosphoratome im $P_4O_4Cl_{10}$ sind fünfbindig, und zwei von ihnen haben fünf Liganden. — Das IR- und Raman-Spektrum des bei der Veresterung von $P_4O_4Cl_{10}$ mit Na-Phenolat entstehenden „Halbesters“ $P_2O_2(OC_6H_5)_5$ wird ebenfalls gedeutet.

Bei der Reaktion von Phosphortrichlorid mit Stickstoffdioxyd nach A. GEUTHER und A. MICHAELIS¹⁾ zur Gewinnung von Pyrophosphorylchlorid²⁾ $P_2O_3Cl_4$ bildet sich neben anderen Nebenprodukten die Verbindung $P_4O_4Cl_{10}$ ³⁾. Die eingehende Untersuchung ihres chemischen Verhaltens⁴⁾ hat in letzter Zeit mit großer Wahr-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 766 [1871].

²⁾ H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 152 [1958], nennt diese Verbindung „Dichlorphosphorsäureanhydrid“. Da sie mit Wasser zu Dichlorphosphorsäure reagiert, hat dieser Name eine gewisse Berechtigung. Sie lässt sich aber mit Alkalialkylat bzw. -arylat ohne weiteres zu Estern der Pyrophosphorsäure umsetzen, und deshalb kann sie auch „Pyrophosphorylchlorid“ genannt werden.

³⁾ R. KLEMENT, O. KOCH und K. H. WOLF, Naturwissenschaften **41**, 139 [1954]; R. KLEMENT und K. H. WOLF, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 149 [1955].

⁴⁾ E. ROTHER, Dissertat. Univ. München 1959.

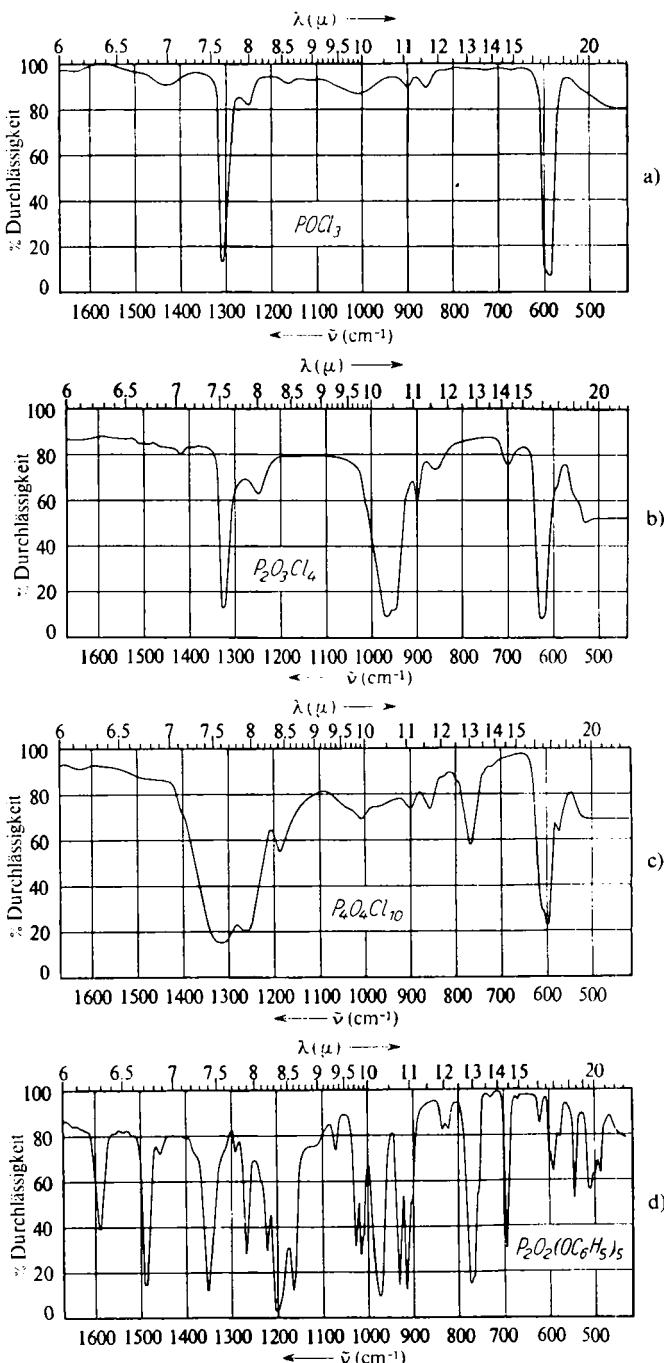
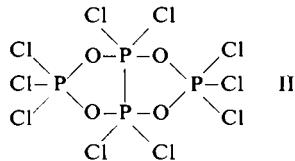
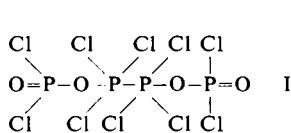


Abbildung. 1. IR-Spektren von a) POCl_3 , b) $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, c) $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$, d) $\text{P}_2\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ in Cyclohexan

scheinlichkeit die frühere Annahme eines symmetrisch gebauten, kettenförmigen Moleküls bestätigt. Es kann danach aber nicht mehr die durch Resonanz stabilisierte Struktur angenommen werden, sondern es ergibt sich als sehr wahrscheinlich eine Struktur nach Formel I mit einer symmetrisch gelegenen direkten P—P-Bindung. Eine völlig eindeutige Aufklärung der Konstitution ist bisher noch nicht möglich ge-



wesen. Um daher weitere Einblicke in den Bau des Moleküls dieser merkwürdigen und interessanten Verbindung zu erhalten, haben wir molekülspektroskopische Untersuchungen herangezogen. Hierzu haben wir die IR- und Raman-Spektren des $P_4O_4Cl_{10}$ und seines Veresterungsproduktes mit Natriumphenolat sowie zum Vergleich die Spektren von Pyrophosphorylchlorid und Phosphoroxychlorid aufgenommen und ausgewertet.

Die IR-Spektren⁵⁾ sind in Abbild. 1 und Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Die IR-Spektren von POCl_3 ⁶⁾, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ in Cyclohexan

POCl_3	$\lambda (\mu)$	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	$\lambda (\mu)$	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$	$\lambda (\mu)$	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Zuordnungen
	7.650	1307		7.575	1320		7.626	1311	P—O-Valenzschwingung
	7.975	1254		8.000	1250		7.925	1262	
	8.600	1162					8.425	1187	
	(9.950)	(1005)					9.900	1010	
				10.350	966				P—O—P-Brücke
				10.525	950				
	11.100	901		11.150	897		11.125	899	
	11.720	853					11.700	855	
				14.000	714		13.025	768	P—O—P-Brücke
				15.925	628		16.700	599	
	17.050	587					17.450	573	P—Cl-Valenzschwingung

Die Raman-Spektren⁷⁾ zeigt Abbild. 2; eine Angabe der vermessenen Frequenzen und geschätzten Intensitäten befindet sich auf S. 155.

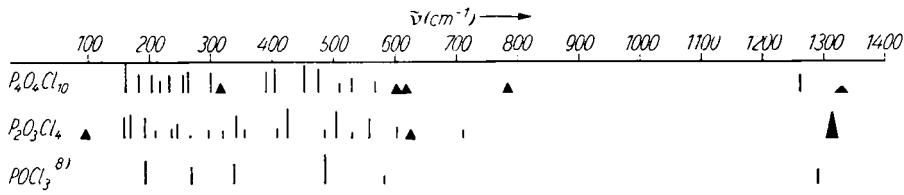


Abbildung 2. Raman-Spektren von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und POCl_3

⁵⁾ Aufgenommen im Institut für Organische Chemie der Universität München; Infrarotspektrophotometer von E. Leitz, Wetzlar.

⁶⁾ S. auch R. C. GORE, Discuss. Faraday Soc. 1950, Nr. 9, 138; L. W. DAASCH und D. C. SMITH, Analytic. Chem. 23, 853 [1951].

⁷⁾ Aufgenommen in der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemischen Instituts der Universität Köln; Raman-Apparatur der Fa. Hilger u. Watts Ltd.

Das IR- und Raman-Spektrum des $P_4O_4Cl_{10}$ zeigt jeweils zwei Frequenzen im Bereich von 1260 bis 1330/cm mit teilweise beträchtlicher Intensität. Beim $P_2O_3Cl_4$ und $POCl_3$ ist im Raman-Spektrum in diesem Gebiet nur je eine Linie zu beobachten, während das IR-Spektrum neben einer intensiven Bande eine sehr viel schwächere Frequenz zeigt, die sehr wahrscheinlich als Ober- bzw. Kombinationston zu deuten ist. Beim $POCl_3$ ist die betreffende Frequenz der Phosphor—Sauerstoff-Valenzschwingung zuzuordnen^{6,8)}. Aus dem Auftreten der entsprechenden Linien in den anderen Chloriden kann auf das Vorhandensein von analogen Phosphorylgruppen geschlossen werden. Die beobachteten Frequenzhöhen und die beträchtlichen Intensitäten im Raman-Spektrum lassen dabei einen starken Doppelbindungscharakter und einen nur geringen ionischen Anteil der betreffenden PO-Bindungen annehmen. Das Vorhandensein von derartigen P=O-Gruppen im $P_4O_4Cl_{10}$ steht mit der angenommenen Konstitutionsformel I in bestem Einklang. Dagegen ist es mit der von M. BECKE-GOEHRING⁹⁾ vorgeschlagenen Ringformel II nicht vereinbar, die deshalb als unwahrscheinlich zu betrachten ist.

Im mittleren Frequenzgebiet von etwa 700 bis 970/cm liegen nach molekülspektroskopischen Untersuchungen an organischen und anorganischen Pyrophosphaten¹⁰⁾ die Obertöne von Deformationsfrequenzen und die Valenzschwingungen der P—O—P-Brücken. In Übereinstimmung damit werden im $P_2O_3Cl_4$ die betreffenden Frequenzen wenig oberhalb von 700/cm und im IR-Spektrum außerdem bei 966/cm beobachtet. Da beim $P_4O_4Cl_{10}$ entsprechende Frequenzen bei 768 bzw. 782/cm auftreten, ist auch hier auf das Vorhandensein von P—O—P-Brücken in der Moleköl zu schließen.

Der Bereich zwischen 430 und 585/cm enthält bei Phosphorchloriden erfahrungsgemäß¹¹⁾ die P—Cl-Valenzschwingungen. Wie die intensiven Banden in den IR-Spektren von $P_4O_4Cl_{10}$ und $P_2O_3Cl_4$ bei 599 bzw. 628 cm^{-1} erkennen lassen, ist dieses Gebiet im Infrarot noch nach etwas höheren Frequenzen hin auszudehnen, insbesondere bei Verbindungen mit 5-bindigem Phosphor. Im Raman-Spektrum finden sich die intensivsten P—Cl-Frequenzen dagegen — wie im $POCl_3$ — zwischen 450 und 510/cm.

Unterhalb von 400/cm liegen im Raman-Spektrum in erster Linie die Deformationsfrequenzen der O—P—Cl- und Cl—P—Cl-Winkel, die naturgemäß stark miteinander gekoppelt sind, so daß eine nähere Diskussion nicht möglich ist.

Beim $P_4O_4Cl_{10}$ fällt jedoch als charakteristisches Merkmal die intensive Linie bei 160/cm auf, welche die stärkste des ganzen Spektrums überhaupt ist. Ihr Habitus und vor allem die beträchtliche Intensität machen eine Zuordnung als Deformationsfrequenz sehr unwahrscheinlich. Nach unseren ramanspektroskopischen Untersuchun-

⁸⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 9, VI, S. 142; A. SIMON und G. SCHULZE, *Naturwissenschaften* **25**, 669 [1937]; M. L. DELWAULLE und F. FRANÇOIS, *Chim. physique* **46**, 87 [1949].

⁹⁾ *Angew. Chem.* **69**, 569 [1957].

¹⁰⁾ B. HOLMSTEDT und L. LARSSON, *Acta. chem. scand.* **5**, 1179 [1951]; E. D. BERGMANN, U. Z. LITTAUER und S. PINCHAS, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 847; D. E. C. CORBRIDGE und E. J. LOWE, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 493.

¹¹⁾ L. W. DAASCH und D. C. SMITH, *Analytic. Chem.* **23**, 853 [1951]; M. BAUDLER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 173 [1955].

gen bei verschiedenen Phosphorverbindungen, die P—P-Bindungen enthalten¹²⁾, ist es vielmehr am nächstliegenden anzunehmen, daß es sich bei der betreffenden Linie um eine P—P-Pulsationsfrequenz handelt, d. h. um eine Molekelschwingung, bei der sich die beiden $P_2O_2Cl_5$ -Molekelhälften bevorzugt als Ganzes gegeneinander bewegen. Diese Zuordnung als P—P-Frequenz wird durch das Ergebnis einer ver-

Tab. 2. IR- und Raman-Spektrum von $P_2O_2(OC_6H_5)_5$

λ (μ)	IR-Spektrum $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Zuordnung	Raman-Spektrum		
			$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	I*)	Zuordnung
2.975	3361				
3.025	3306				
3.325	3008	C—H-Valenz aromat. System	3064	2	C—H-Valenz
3.350	2985				
4.300	2326	P—H?			
6.300	1587		1592	4	
			1535	0	C—H-Deformation
6.675	1498	C—H-Deformation			
6.875	1455				
7.420	1348				
7.750	1285	P=O-Valenz			
7.900	1266		1264	1	P=O-Valenz
8.200	1220		1226	2	
8.350	1198				
8.600	1163		1160	2	
9.370	1067				
9.750	1026	C—OP	1026	2	C—OP
9.850	1015		1005	5	
10.280	972				
10.735	932	P—O—P-Brücke			
10.925	915				
11.990	834		829	0	
12.150	823				
12.940	773				
13.025	768	P—OC und P—O—P	766	0	P—OC und P—O—P
13.225	756				
14.440	693		677	2	
16.140	620		615	2	
16.750	597				
16.950	590				
17.320	577				
18.380	550				
19.650	509				
20.100	497				
20.550	487		225	3b	
			177	2	

*) I = geschätzte Intensitäten, b = breit.

einfachten Modellrechnung doch wesentlich gestützt. Betrachtet man die beiden $P_2O_2Cl_5$ -Gruppen in grober Näherung als einheitlich schwingende Massen und übernimmt für die Kraftkonstante den Wert $f_{PP} = 1.85 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm aus dem Diphosphin¹³⁾, so errechnet sich eine P—P-Frequenz von 153/cm. Dieser Wert stimmt mit

¹²⁾ M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 115 [1955]; **288**, 171 [1956]; **292**, 325 [1957]; M. BAUDLER und L. SCHMIDT, ebenda **289**, 219 [1957].

¹³⁾ M. BAUDLER und L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 219 [1957].

dem beobachteten von $160/\text{cm}$ sehr befriedigend überein, wenn man die Einfachheit des benützten Modells und vor allem die Tatsache berücksichtigt, daß die Kraftkonstante f_{PP} nach allgemeiner Erfahrung im $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ etwas höher zu erwarten ist als im P_2H_4 , da an den 5-bindigen P-Atomen keine freien Elektronenpaare mehr vorhanden sind¹⁴⁾. Aus allem folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß im $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ eine direkte P-P-Bindung von normaler Bindefestigkeit entsprechend Formel I vorhanden ist.

Eine weitergehende Diskussion der Raman-Spektren von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, insbesondere eine quantitative Auswertung zur Berechnung der Kraftkonstanten und Atomabstände der einzelnen Bindungen, ist bei den linienreichen Spektren vorläufig nicht möglich. Bei einigen eng benachbarten Linien liegt möglicherweise eine Isotopenaufspaltung durch Moleküle mit ^{37}Cl -Atomen vor.

Bei der Umsetzung von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ mit Natriumäthylat bzw. -phenolat reagieren alle Chloratome unter Veresterung. Im Falle des Äthylates bildet sich aber ein Gemisch verschiedener Stoffe, aus dem bisher mit Sicherheit nur Triäthylphosphat $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ isoliert werden konnte⁴⁾. Mit Phenolat wird dagegen ein einheitlicher, kristalliner Phenylester erhalten, dem jedoch gemäß der Molekulargewichtsbestimmung die „halbe“ Formel $\text{P}_2\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ zuzuschreiben ist. Eine Übersicht über IR- und Raman-Spektrum dieser Verbindung gibt Tab. 2 (siehe auch Abbild. 1, d).

In Spalte 3 und 6 sind einige versuchsweise Zuordnungen angegeben. Das Raman-Spektrum ist sicher nicht vollständig, während das IR-Spektrum eine große Zahl von Kombinations- und Obertönen zeigt, so daß von einer ins einzelne gehenden Diskussion abgesehen werden soll. Interessant ist jedoch die Feststellung, daß das Raman-Spektrum im niedrigen Gebiet keine P-P-Frequenz zeigt. Die beiden in diesem Bereich beobachteten schwachen und verwaschenen Linien sind zweifellos als Deformationsfrequenzen der POR-Gruppen zu deuten. In Übereinstimmung mit dem festgestellten halben Molekulargewicht bricht also die $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ -Molekkel bei der Veresterung offenbar an der zentralen P-P-Bindung auseinander, wie dies gelegentlich auch bei anderen Substanzen mit P-P-Bindung festgestellt werden konnte¹⁵⁾.

Zusammenfassend bestätigen also die spektroskopischen Untersuchungen des $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ und seines Phenylesters in jeder Hinsicht die auf Grund der chemischen Befunde vorgeschlagene Strukturformel I. Über die Verteilung der Chloratome auf die vier verschiedenen Phosphoratome des Moleküls läßt sich allerdings auf Grund des spektroskopischen Materials vorläufig keine nähere Aussage ableiten. Doch spricht das chemische Verhalten⁴⁾ von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ stark für eine endständige Stellung der beiden Phosphorylgruppen im Sinne von Formel I. In der Verbindung gehören zwei Phosphoratome der Oxydationsstufe 5, zwei der Oxydationsstufe 4 an¹⁶⁾. Sämtliche Phos-

¹⁴⁾ J. GOUBEAU, Angew. Chem. 69, 77 [1957].

¹⁵⁾ Siehe hierzu die Versuche zur Darstellung von Unterphosphorsäureestern, M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 288, 171 [1956], daselbst ältere Literatur.

¹⁶⁾ Die Verbindung ist früher³⁾ „Tetraphosphoryldecachlorid“ genannt worden, um ihre summarische Zusammensetzung anzudeuten. Der Name ist irreführend, weil in Wirklichkeit nur zwei Phosphorylgruppen anwesend sind. Auf Grund von Formel I könnte sie „Diphosphoryldiphosphor-decachlorid“ genannt werden. Wir möchten aber die endgültige Bezeichnung bis zur vollständigen Strukturaufklärung zurückstellen.

phoratome sind 5-bindig, und zwei von ihnen haben fünf Liganden wie im PF_5 und $P(C_6H_5)_5$.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum, das J. R. VAN WAZER, Monsanto Chemical Company, St. Louis, USA, aufgenommen hat, entspricht einer symmetrisch gebauten Verbindung ABBA mit je zwei gleichwertigen Phosphoratomen. Die vollständige Deutung dieses Spektrums ist noch nicht abgeschlossen.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei auch hier bestens für Forschungsmittel gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung des Esters $P_2O_2(OC_6H_5)_5$ suspendiert man 94 g wasser- und kristallphenolfreies Na-Phenolat in 700 ccm absol. Äther und läßt innerhalb von 6 Stdn. unter Rühren eine Lösung von 43.5 g $P_4O_4Cl_{10}$ in 150 ccm absol. Äther zutropfen. Man röhrt noch 1 Stde. und läßt über Nacht stehen. Die klare Lösung wird vom Natriumchlorid dekantiert und dieses im Soxhlet-Apparat mit absol. Äther extrahiert. Der Extraktionsrückstand muß sich in kaltem Wasser klar auflösen. Die ätherischen Lösungen werden eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt kristallin. Es wird aus Äther zweimal bei -25° umkristallisiert. Ausb. 56.7 g (65% d. Th.); Schmp. $72 - 73^\circ$.

$P_2O_2(OC_6H_5)_5$ (559.5) Ber. C 64.40 H 4.50 P 11.08 Gef. C 64.64 H 4.63 P 11.01
 $P:C_6H_5 = 2:5.06$

Mol.-Gew. (aus Benzol) 550, 567, 559, 563; Mittel 559.8.

Die Raman-Spektren von $P_4O_4Cl_{10}$ und $P_2O_3Cl_4$ in cm^{-1} mit geschätzten Intensitäten:

$P_4O_4Cl_{10}$: 160 (10), 181 (6), 203 (6), 217 (4), 232 (6), 260 (6), 268 (7), 301 (7), 316 (3b), 389 (7), 404 (8), 458 (9), 476 (8), 510 (3), 532 (5), 568 (4), 601 (3b), 619 (3b), 782 (3b), 1268 (6), 1328 (2d).

$P_2O_3Cl_4$: 96 (3b), 159 (7), 169 (8), 192 (7), 210 (3), 237 (3), 246 (5), 267 (1), 296 (3), 320 (3), 341 (8), 355 (3), 407 (3), 426 (10), 487 (3), 506 (9), 531 (2), 559 (7), 605 (4), 626 (3d), 713 (3), 1314 (9b).