

HELLMUTH SCHINDLBAUER

**Über die Molekular- bzw. Äquivalentgewichtsbestimmung
von Phosphinen und Phosphoniumsalzen
durch Spektrophotometrie der Pikrate**

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule, Wien

(Eingegangen am 7. März 1963)

Durch Messung des Extinktionskoeffizienten eines Phosphoniumpikrats bei $360 \text{ m}\mu$ lässt sich das Molekular- bzw. Äquivalentgewicht des Phosphoniumkations mit großer Genauigkeit bestimmen. Damit ist eine Möglichkeit zur indirekten Molekulargewichtsbestimmung von Phosphinen gegeben.

Die Molekulargewichtsbestimmung organischer Phosphine bereitet trotz guter Benzollöslichkeit dieser Substanzen auf Grund ihrer meist sehr ausgeprägten Sauerstoffempfindlichkeit erhebliche Schwierigkeiten. Die Phosphoniumverbindungen wiederum sind wegen ihrer Ionenstruktur für kryoskopische Methoden wenig geeignet. Wohl lässt sich bei Phosphoniumhalogeniden das Halogen leicht bestimmen, bei anderen Anionen aber ist dies nicht möglich. K. G. CUNNINGHAM und Mitarbb.¹⁾ haben vor einiger Zeit eine Methode zur spektrophotometrischen Molekulargewichtsbestimmung von Aminen angegeben, indem sie Aminpikrate herstellen und aus der Extinktion der Pikrat-Bande bei $380 \text{ m}\mu$ das Äquivalentgewicht der Amine ermitteln. Die Pikrinsäure-Bande im Bereich von $340 - 400 \text{ m}\mu$ zeigte sich von den Aminbanden unbeeinflusst.

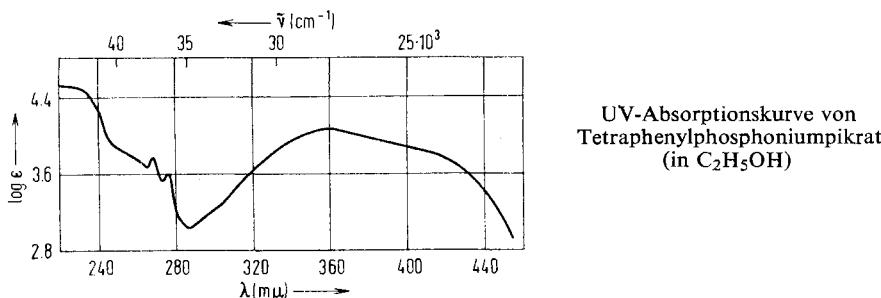
Beim Versuch, obige Methode auf die Verbindungsklasse der Phosphine auszuweiten, ergab sich jedoch ein prinzipieller Unterschied zu den Aminen und Aminoxyden: Es war nicht möglich, Pikrate von Phosphinen oder Phosphinoxyden herzustellen. Wir konnten zwar einige Salze wie $[(C_6H_5)_3PH]J$ oder $[(C_6H_5)_2(C_2H_5)PH]Cl$ herstellen²⁾, auch $(C_6H_5)_3PO \cdot HCl$ ist bekannt, aber die Bildungstendenz solcher Salze ist bei Phosphinen gegenüber Aminen sehr stark herabgesetzt; in noch stärkerem Maße tritt dies bei den Pikraten auf.

Andererseits ist es in den meisten Fällen leicht möglich, aus einem Phosphoniumhalogenid das entsprechende Pikrat zu erhalten. Da sich Phosphine mit Methyljodid oder einem anderen Alkylhalogenid leicht zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen umsetzen, wobei es nicht erforderlich ist, das Phosphin vorher aus einem Reaktionsgemisch zu isolieren, lassen sich Phosphoniumpikrate auf diesem Wege leicht herstellen.

¹⁾ K. G. CUNNINGHAM, W. DAWSON und F. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2305.

²⁾ H. SCHINDLBAUER und E. STEININGER, Mh. Chem. **92**, 868 [1961].

Die Absorptionskurven verschiedenster Phosphoniumpikrate zeigten, daß bei diesen ebenfalls, wie bei den entsprechenden Amin-Verbindungen, im Bereich von 300—420 m μ eine unabhängige Pikratbande mit einem Maximum bei 360 m μ auftritt (s. Abbild.).



Bei den Phosphoniumpikraten handelt es sich durchweg um gelbe Substanzen. Ihre Schmelzpunkte sind in Tab. 2 aufgeführt. Von den dargestellten Pikraten war lediglich der Schmelzpunkt der Triphenyl-methylverbindung in der Literatur angegeben³⁾ (Schmp. 130.5—132°). Von einigen Substanzen wie z. B. Triphenyl-benzyl-, Di-n-hexyl-bis-hydroxymethyl- und Tetrakis-[α -hydroxyäthyl]-phosphoniumchlorid konnten keine kristallinen Pikrate erhalten werden.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stimmen die bei 360 m μ erhaltenen Extinktionskoeffizienten der Phosphoniumpikraten sehr gut mit ϵ_{360} der Pikrinsäure überein. Der Mittelwert von ϵ_{360} für die sechs Pikrate in Tab. 1 beträgt 16100. Dieser Wert wurde zur Berechnung der Molekulargewichte herangezogen. Wesentlich für die Genauigkeit der Bestimmung ist die Einwaage, die Verdünnung, die Reproduzierbarkeit der

Tab. 1. Ermittlung der Extinktionskoeffizienten

Phosphoniumpikrat	$c(\text{mg}/100 \text{ccm})$	$\log I_0/I_{360 \text{ m}\mu}^*)$	$\epsilon_{360 \text{ m}\mu}$
Diphenyl-dimethyl-	1.92	0.704	16230
Triphenyl-methyl-	2.07	0.658	16060
Triphenyl-n-butyl-	1.97	0.580	16110
Tetraphenyl-	2.11	0.601	16170
Phenyl-tris-hydroxymethyl-	2.06	0.771	16050
Tetra-[chloromethyl]-	2.03	0.715	16100
$\text{Mittelwert: } 16103$			
Pikrinsäure	0.792	0.556	16080

* Schichtdicke: 1 cm.

Spektralphotometerwerte und die Schichtdicke der Quarzküvetten. Wie wir an Hand von Messungen an verschiedenen Spektralphotometern feststellten, können bei den Extinktionskoeffizienten durch Küvetten- und Apparateabweichungen kleine Änderungen auftreten. So fanden wir an einem anderen Gerät für die Pikrinsäure $\epsilon_{360} = 15\,600$ und als Mittelwert von je vier gemessenen Phosphoniumsalzen $\epsilon_{360} = 15\,630$. Diese Werte zeigen aber, daß bei jedem Gerät nur eine genaue Bestimmung von ϵ_{360} der Pikrinsäure notwendig ist, um es zur Molekulargewichtsbestimmung der

³⁾ G. WITTIG, H. EGGLERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958].

Phosphoniumpikrate heranziehen zu können. Die Molekulargewichte wurden nach der Gleichung

$$M = \frac{\epsilon_{360} \times c \times n}{\log I_0/I}$$

ϵ = Gemessener Extinktionskoeffizient für Pikrinsäure,
bzw. Mittelwert aus Phosphoniumpikratmessungen.
 c = Konzentration in g/l
 n = 1.2 ... Mono- oder Diphosphoniumsalz.

berechnet. Die nach dieser Methode ermittelten Molekulargewichte und ihre theoretischen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Molekulargewichtsbestimmung und Schmelzpunkte von Phosphonium-pikraten

Phosphoniumpikrat	Schmp. °C	c (mg/100 ccm)	$\log^{(*)}$ $I_0/I_{360\text{ m}\mu}$	Mol.- Gew. **) gefunden	Mol.- Gew. ***) berechnet	Fehler
Tetraphenyl-	197—198	2.04	0.580	566	567	-1
Triphenyl-n-butyl-	96—97	1.78	0.524	547	547	0
Triphenyl-methyl-	132	1.46	0.467	503	505	-2
Diphenyl-dimethyl-	116	1.92	0.699	442	443	-1
Phenyl-trimethyl-	133—133.5	1.09	0.455	385	381	+4
Phenyl-tris-hydroxy-methyl-	78—80	2.00	0.745	432	429	+3
Tetra-[chlormethyl]-	113—114	2.14	0.755	457	457	0
Tetramethylen-1,4-bis-[tribenzyl]-	161—162	1.065	0.305	562	560	+2
Diphenyl-bis-hydroxy-methyl-	114—116	2.04	0.698	471	475	-4
Tribenzyl-methyl-	156.5—157.5	1.73	0.512	543	546	-3
Phenyl-butyl-bis-hydroxy-methyl-	105—105.5	2.00	0.709	454	455	-1
Triphenyl-isobutyl-	142—143.5	1.99	0.588	545	547	-2
Tetramethyl-	324.5	1.39	0.697	321	319	+2

* Schichtdicke: 1 cm. ** Mit $\epsilon = 16\,100$ berechnet. *** Nur auf ganze Stellen angegeben.

Wie die nur geringfügigen Abweichungen von den theoretischen Werten zeigen, ist diese Methode von ausgezeichneter Genauigkeit. Um das Mol.-Gew. des Phosphoniumkations zu erhalten, ist von den angegebenen Molekulargewichten der Wert des Pikratanions (Mol.-Gew. 228) abzuziehen.

Herr Prof. Dr. H. ZORN danke ich aufrichtig für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit. Der BUNDESANSTALT FÜR LEBENSMITTELUNTERRICHTUNG, Wien, sei herzlichst für die Durchführung einer zweiten Meßreihe und der FARBWERKE HOECHST AG für die kostenlose Überlassung von Ausgangschemikalien gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Phosphoniumpikrate: Rund 0.003 Mol eines Phosphoniumhalogenids werden in 100 ccm dest. Wasser gelöst und mit 0.003 Mol *Pikrinsäure* (gelöst in 100 ccm H₂O) versetzt. Manchmal ist es günstig, mit konz. heißgesätt. Lösungen zu arbeiten. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich nach Kühlen und Schütteln zusammenballt. Er wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen *Pikrate* werden aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

Zur Messung wurden rund 0.02 g *Pikrat* eingewogen, in 96-proz. Äthanol gelöst und auf eine Konzentration von rund 2 mg/100 ccm verdünnt. Bei zu geringer Löslichkeit des Phosphoniumpikrats in Äthanol wurde etwas Äther zugesetzt. Als Meßgerät wurde ein Zeiss Spektralphotometer PMQ II verwendet.