

KURT ISSLEIB und HANS OTTO FRÖHLICH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXVII¹⁾

Zur Umsetzung von FeBr_2 mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 11. Januar 1964)

$\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan reagiert mit FeBr_2 in Tetrahydrofuran zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und $\text{P}[\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$. Letzteres liefert mit konz. Salzsäure PH_3 , FeCl_2 sowie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und bei der Oxydation mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Na_3PO_4 .

In früheren Mitteilungen berichteten wir über *P,P*-disubstituierte Phosphide der Übergangsmetalle²⁾, wobei die Umsetzungen von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan mit Titan-, Vanadin- und Eisensalzen als Redoxreaktionen verliefen und nicht aufgeklärt werden konnten. Im folgenden wird die Bildung des Tris[diphenylphosphido-eisen(II)]-phosphids (I) beschrieben.

Aus äquimolaren Mengen FeBr_2 und $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in Tetrahydrofuran (THF) entstehen bei verschiedenen Umsetzungstemperaturen (Raumtemperatur bis -60°) neben Kaliumbromid schwarzbraune Lösungen, aus denen sich amorphe Eisenphosphide gleicher Farbe mit unterschiedlicher Zusammensetzung ($\text{Fe} : \text{P} = 1.0 : 1.65$ bis $1.0 : 1.81$) isolieren lassen. Mehrmaliges Umfällen aus Benzol bzw. Dioxan/Petroläther führt zu noch kleineren Atomverhältnissen von Eisen und Phosphor. Dagegen liefert die Umsetzung der Komponenten in siedendem THF ein einheitliches Reaktionsprodukt, das sich durch Umfällen nicht verändert und das auf Grund von Abbaureaktionen sowie der Analyse der Formel I entspricht. Aus den Reaktionsansätzen lassen sich gemäß Gl. (I) entsprechende Mengen Kaliumbromid und Triphenylphosphin gewinnen.

Tetraphenylbiphosphin und Eisen, die infolge einer Redoxreaktion analog derjenigen bei der Bildung von $\{\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ ²⁾ entstehen sollten, sind nicht nachweisbar. Das Entstehen von I und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist vermutlich auf eine Zersetzung des intermediär gebildeten $\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ in $\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zurückzuführen, wobei letzteres im Reaktionsgemisch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sowie Phosphor³⁾, der mit $\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu I reagiert, liefert. Versuche, $\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ durch Variieren der Lösungsmittel oder durch Einsetzen von $[\text{FeBr}_2(\text{OPR}_3)_2]$ darzustellen, scheiterten. Gegenüber

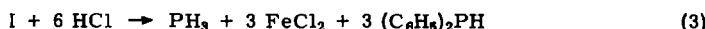
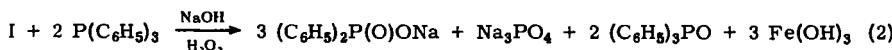
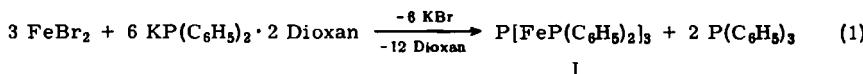
1) XXVI. Mitteil.: K. ISSLEIB und H.-J. DEYLIG, Chem. Ber. 97, 946 [1964].

2) K. ISSLEIB und Mitarbb., Chem. Ber. 95, 375 und 2742 [1962]; 97, 715 [1964]; Z. Naturforsch. 17b, 778 [1962].

3) Zersetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei 250° in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und Phosphor: vgl. W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958]. Bei Sublimationsversuchen von $\{\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ entsteht ebenfalls $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ²⁾.

Metallsalzen verhält sich $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan häufig anders wie $LiP(c-C_6H_{11})_2$, das mit $FeBr_2$ ohne Nebenreaktionen $Fe[P(c-C_6H_{11})_2]_2$ bzw. $LiFe[P(c-C_6H_{11})_2]_3$ bildet⁴⁾.

Zur quantitativen Untersuchung der Umsetzung nach Gl. (1) wird das Reaktionsgemisch mit Natronlauge und 30-proz. Wasserstoffperoxid behandelt. Hierbei entstehen, entsprechend Gl. (2), Triphenylphosphinoxid, Diphenylphosphinsäure,



Eisen(III)-hydroxid und Natriumphosphat. Als Beweis für die Struktur von I ist nicht nur die Bildung von Na_3PO_4 nach Gl. (2), sondern auch die von Phosphorwasserstoff aus I und konz. Salzsäure gemäß Gl. (3) anzusehen. Da sich I auch in THF bei längerem Kochen (4–5 Stdn.) mit konz. Salzsäure unter Rückfluß nur unvollständig zersetzt (die Lösung wird nicht farblos!), betragen (bei verschiedenen Versuchen) die Ausbeuten an Phosphorwasserstoff, der in 5-proz. $HgCl_2$ -Lösung absorbiert und jodometrisch bestimmt wird⁵⁾, nur 45–50%.

I ist schwarz, pyrophor und zeigt im Vergleich zu $\{Co[P(C_6H_5)_2]_2\}_2$ bzw. $\{Ni[P(C_6H_5)_2]_2\}_2$ ²⁾ abweichende Löslichkeitseigenschaften sowie unterschiedliches magnetisches Verhalten. Es löst sich in THF monomolekular und besitzt bei $291.2^\circ K$ ein den Eisen(II)-salzen analoges magnetisches Moment von $\mu = 5.78$ B. M. ($\chi_g = 54.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁶⁾

Tris[diphenylphosphido-eisen(II)]-phosphid (I): Zur Suspension von 6.5 g $FeBr_2$ in 90 ccm THF läßt man unter Rühren 24.4 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 70 ccm THF tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht und heiß über eine G 4-Fritte filtriert.

Der Rückstand wird 4 mal mit je 30 ccm THF (etwa 50°) gewaschen, i. Vak. getrocknet und mit 200 ccm Wasser behandelt. Nach Abfiltrieren und Einengen zur Trockne erhält man 6.8 g (94 % d. Th.) KBr. Das schwarze Filtrat wird i. Vak. auf 40–45 ccm eingeengt, filtriert und in 300 ccm siedenden Petroläther (110 – 120°) eingetropt. Nach Abdestillieren von THF und eines Teiles des Petroläthers wird I abfiltriert, 2 mal in gleicher Weise umgefällt und i. Vak. bei 60° getrocknet. Ausb. 3.3 g (43 % d. Th.).

$P[FeP(C_6H_5)_2]_3$ (754.1) Ber. Fe 22.22 P 16.43

Gef. Fe 22.11 P 16.31 Mol.-Gew. 705.0 (ebullioskop. in THF)

Aus den Mutterlaugen von I erhält man nach vollständigem Einengen einen schwarzbraunen, ölichen Rückstand, den man mit 100 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß kocht. Die heiße Äthanollösung wird über eine G 4-Fritte filtriert und auf 10–20 ccm eingeengt, wobei $P(C_6H_5)_3$ auskristallisiert. (Restliches $P(C_6H_5)_3$ wird aus dem Filtrat nach Oxydation zu

4) K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, Z. Naturforsch. **19b**, 199 [1964].

5) K. BEYER, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 312 [1943].

6) Vgl. frühere Mitteil.

$(C_6H_5)_3PO$ isoliert.) Ausb. 4.9 g (92% d. Th.); Schmp. 79–80° (aus Äthanol). Weitere Charakterisierung durch Umsetzen mit C_2H_5J in Äthanol/Äther zu $[C_2H_5(C_6H_5)_3P^{\oplus}]J^{\ominus}$; Schmp. 167–168° (Lit.⁷⁾: 164–165°.

Oxydation von I: Analog oben werden 4.3 g $FeBr_2$ mit 16.0 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 100 ccm THF umgesetzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand mit 80 ccm 10-proz. Natronlauge sowie 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt und das Reaktionsgemisch langsam erhitzt. Man fügt 2–3mal je 10 ccm Wasserstoffperoxid zu und extrahiert 3–4mal mit je 50 ccm Äther. Aus der Ätherschicht erhält man 3.3 g (89% d. Th.) $(C_6H_5)_3PO$ vom Schmp. 153–154° (aus Petroläther, Sdp. 110–120°). Die währ.-alkalische Phase wird kurz erwärmt und nach Abkühlen mit Salzsäure versetzt, wobei $(C_6H_5)_2P(O)OH$ auskristallisiert. Ausb. 4.0 g (92% d. Th.); Schmp. 191–192° (aus Wasser/Äthanol), Misch-Schmp. mit authent. Substanz 191–192°. Im salzauren Filtrat wird Phosphorsäure wie üblich mit Ammoniummolybdat nachgewiesen.

Zersetzung von I mit Salzsäure: In einer Apparatur, bestehend aus einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler, 1 Waschflasche mit 3 n NaOH und 4 Waschflaschen mit 5-proz. $HgCl_2$ -Lösung, läßt man zu 965.3 mg I in 8 ccm THF langsam 20 ccm konz. Salzsäure tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die braunschwarze Lösung aufhellt. Danach gibt man 20 ccm 50-proz. Natronlauge zu und kocht weitere 2 Stdn. Während der Zersetzung wird Argon durch die Apparatur geleitet. Phosphorwasserstoff bildet mit Quecksilber(II)-chlorid $P(HgCl)_3$, das jodometrisch bestimmt wird⁵⁾. Ausb. 19.6 mg (45% d. Th.) PH_3 .

⁷⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 [1885].