

Über Metall-Dialkyl-Phosphate.

Von

E. Hayek und E. Rhomberg.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 14. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Im Anschluß an die erfolgreiche Darstellung der wasserfreien Sulfate von Metallen höherer Wertigkeitsstufe¹ schien es von Interesse, auch die Darstellungsmöglichkeit von Phosphaten solcher Metalle zu untersuchen. Infolge stärkerer Neigung zur Hydrolyse sind diese noch schwerer erhältlich als die entsprechenden Sulfate. Als einziges neutrales Phosphat eines 4wertigen Metalles ist bisher das $U_3(PO_4)_4$ beschrieben worden, während von höherwertigen Metallen auch keine Oxyphosphate bekannt sind.

Wir haben zunächst analog zur Darstellung der Sulfate die Methode der Umsetzung von Metallchloriden mit P_2O_5 in Lösung angewandt. Sie führte mangels eines guten Lösungsmittels für das Phosphorpentoxyd, wie unten näher beschrieben wird, nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Als weiterer möglicher Weg erschien die Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkylphosphaten, da in analoger Weise von *Boulin* und *Simon*² das wasserfreie Zinn-4-sulfat erhalten worden ist, neben $SnCl_2 \cdot (CH_3SO_4)_2$ durch thermische Zersetzung dieses Zwischenproduktes. Bei unseren Versuchen erfolgte nicht die Bildung des neutralen Phosphates nach $3 SnCl_4 + 4 R_2SO_4 = Sn_3(PO_4)_4 + 12 RCl$, sondern die Reaktion blieb bei den Zwischenprodukten $SnCl_2(R_2PO_4)_2$ vollkommen stehen, welche sich bei 270 bis 290° unter Verkohlung zersetzen. In gleicher Weise mit FeIII- und CuII-salzen durchgeführte Umsetzungen führten zu den halogenfreien Metall-Alkyl-Phosphaten $Fe[(CH_3)_2PO_4]_2$ und $Cu [(CH_3)_2PO_4]_2$.

¹ E. Hayek und A. Engelbrecht, Mh. Chem. 80, 640 (1949); E. Hayek und K. Hinterauer, Mh. Chem. 82, 205 (1951).

² Ch. Boulin und L. J. Simon, C. R. Acad. Sci. Paris 169, 619 (1919).

Mit diesen Ergebnissen stimmt gut überein, daß vor längerer Zeit *Rabcewicz*³ bei Umsetzung von Magnesiummethylat und Trimethylphosphat ebenfalls die Reaktion nur bis zum Dimethylphosphat $\text{Mg}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2$ führen konnte. Weitere Dimethylphosphate haben *Morgan* und *James*⁴ von den Seltenen Erden durch Lösen der Oxyde in der freien Dimethylphosphorsäure erhalten. Diese entsprechen, soweit sie wasserfrei sind, dem obengenannten Eisensalz, fielen aber aus wäßr. Lösung z. T. auch mit Kristallwasser an.

Experimenteller Teil.

1. Umsetzung von Metallchloriden mit P_2O_5 .

Die Löslichkeit von P_2O_5 in den für entsprechende Umsetzungen in Frage kommenden Lösungsmitteln SO_2Cl_2 , SOCl_2 , POCl_3 , CCl_4 ist auch bei deren Siedepunkten praktisch gleich Null. In der Größenordnung von einigen Prozenten löst nur Chloroform. Als Beispiel sei die Umsetzung von WCl_6 mit P_2O_5 in Chloroform beschrieben. Sie wurde so durchgeführt, daß eine Lösung von WCl_6 in Chloroform am Rückfluß kochte und das letztere durch einen Soxhletaufsatz mit P_2O_5 zurückfloß. Die zuerst rotbraune WCl_6 -Lösung war nach 5 Tagen orange geworden unter Bildung eines gelbgrünen Niederschlages. Dessen Analyse ergab einen erheblichen Chlorgehalt, welcher auch durch Extraktion mit CHCl_3 — wobei der Phosphatgehalt ständig abnahm — nicht ganz entfernt werden konnte, obwohl die Wolframoxychloride in Chloroform löslich sind. Es handelte sich wohl um Gemische der Oxyde mit teilweise gebundenem Chlor, aus welchen eine einheitliche Substanz nicht isoliert werden konnte. Die Reaktion zwischen WCl_6 und P_2O_5 endet also im wesentlichen bei WO_3 und POCl_3 und nicht definierten Chlorid-Phosphaten.

2. Umsetzung von SnCl_4 mit Alkylphosphaten.

Durch Umsetzung von Trimethyl- oder Triäthylphosphat mit Zinn-tetrachlorid, gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis (Kochen mit Rückflußkühlung), bildet sich eine viskose Lösung, aus welcher durch Vakuumdestillation das überschüssige Chlorid bzw. Phosphat entfernt werden kann und stets das ZinnIV-dichlordialkylphosphat zurückbleibt. Die entstehenden glasigen Massen, welche pulverisiert weiß werden, müssen entsprechend der Entstehungsweise aus den verschiedensten Ausgangsverhältnissen bei gleichem Endprodukt als einheitliche Substanzen angesehen werden. Sie sind in Wasser unlöslich. Das $\text{SnCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2$ zersetzt sich bei 270° unter Verkohlungen, das entsprechende Methylsalz bei 290° .

Analyse:

	$\text{SnCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2$		$\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2$	
	Ber.	Gef.	Gef.	Ber.
Sn	23,9	23,4	26,9	26,6
PO_4	38,4	37,9	43,2	43,4
Cl	14,2	14,2	16,1	15,7

³ *J. Rabcewicz-Lubowsky*, J. prakt. Chem. **86**, 319 (1912).

⁴ *J. C. Morgan* und *C. James*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 10 (1914).

3. Umsetzung von FeCl_3 mit Trimethylphosphat.

Die Umsetzung $\text{FeCl}_3 + 3 (\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 = \text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_3 + 3 \text{CH}_3\text{Cl}$ findet in der rotbraunen Lösung von wasserfreiem FeCl_3 im Trimethylphosphat bei 170° innerhalb mehrerer Stdn. statt. Es fällt ein weißes Pulver aus, das überschüssige Phosphat wird durch Vakuumdestillation bei 140° entfernt. Das Salz ist in Wasser unlöslich, durch Säuren zersetzbar.

Analyse:

	$\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_3$		
	Ber.	Gef.	
Fe	12,9	13,1	13,0
PO_4	66,1	66,2	66,1

4. Umsetzung von CuCl_2 mit Trimethylphosphat.

CuCl_2 löst sich mit brauner Farbe in Trimethylphosphat. Die Umsetzung ist beim Kochen unter Rückflußkühlung erst nach 4 Tagen beendet. Es bildet sich ein blaßgrünes Pulver, von dem das überschüssige Trimethylphosphat i. Vak. bei 210° entfernt wird. Bei etwa 250° tritt Verkohlung ein. Das Salz ist in Wasser unlöslich, in starken Säuren löslich.

Analyse:

	$\text{Cu}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2$	
	Ber.	Gef.
Cu	20,2	20,8
PO_4	60,6	60,7

Zusammenfassung.

Beim Versuch, wasserfreie Phosphate herzustellen, welche aus P_2O_5 und Metallchloriden nicht erhalten werden können, wurden durch Umsetzung der Chloride mit Alkylphosphaten ZinnIV-dichlordialkylphosphate, FeIII-dimethylphosphat und CuII-dimethylphosphat gewonnen.