

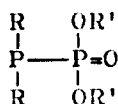
DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT P-P - UND P-P-P - GERÜSTEN

Ekkehard Fluck und Herbert Binder

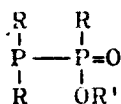
Anorganisch-Chemisches Institut der
Universität Heidelberg, Deutschland

(Received 9 May 1967)

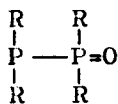
Im Rahmen von Versuchen zur Darstellung von Stoffen mit direkten Phosphor-Phosphor -Bindungen ¹ gelang uns die Synthese von Verbindungen der Typen Ia-e sowie IIa und IIb.



Ia



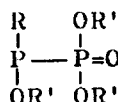
Ib



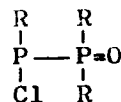
Ic

R = Aryl, z.B. C₆H₅

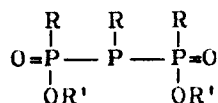
R' = Alkyl, z.B. CH₃, C₂H₅



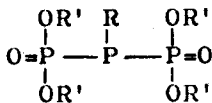
Id



Ie

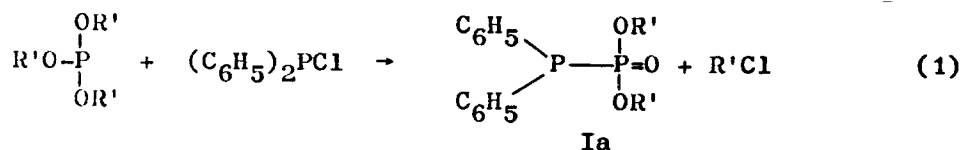


IIa

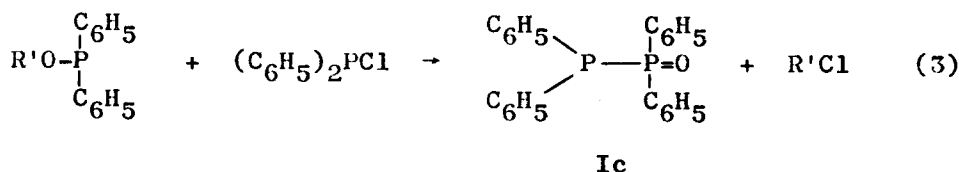
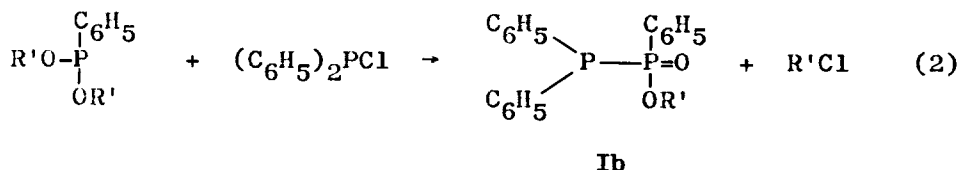


IIb

Trialkylphosphite, P(OR')₃, setzen sich mit Diphenylphosphinchlorid, (C₆H₅)₂PCl, in der Hitze und vorzugsweise in Benzol als Reaktionsmedium nach der Reaktionsgl.(1) unter Abspaltung von Alkylchlorid zu Verbindungen des Typs Ia um:

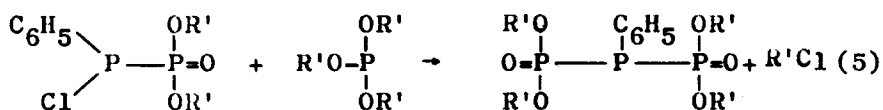


Analog wie die Alkylester der phosphorigen Säure reagieren auch die Alkylester der Phenylphosphonigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OR}')_2$, und die Alkylester der Diphenylphosphinigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OR}')$, mit Diphenylphosphinchlorid. Nach den Reaktionsgl. (2) und (3) werden Verbindungen des Typs Ib bzw. Tetraphenylbiphosphinmonoxyd³, Ic, gebildet.



Mit Phenylphosphindichlorid verlaufen die Umsetzungen im gleichen Sinne wie mit Diphenylphosphinchlorid. In diesem Fall kann das zuerst gebildete zweikernige Reaktionsprodukt, das am dreibindigen Phosphoratom noch ein Chloratom als Ligand hat, jedoch noch einmal mit einem Molekül des Esters der phosphorigen Säure oder der Phosphonigsäure reagieren, so daß schließlich dreikernige Phosphorverbindungen des Typs IIa und IIb entstehen. Dies ist in den Gl. (4) und (5) am Beispiel der Umsetzung zwischen Trialkylphosphit und Phenylphosphindichlorid gezeigt.

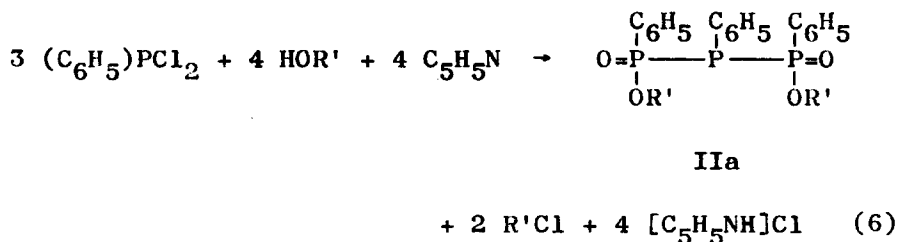




IIb

Bei der Umsetzung zwischen Diphenylphosphinigsäuremethylester und Phenylphosphindichlorid reagiert jedoch das nach Gl.(4) gebildete Primärprodukt Ie nicht weiter mit Diphenylphosphinigsäuremethylester.

Nicht immer ist es notwendig, die Esterkomponente und die Halogenkomponente als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Verbindungen der Typen I und II einzusetzen. So entstehen z.B. bei der Umsetzung von Phenylphosphindichlorid mit Alkylalkoholen in Gegenwart von Pyridin nach Reaktionsgl.(6) unter anderem Verbindungen des Typs IIa:



IIa

Die bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen gebildeten Reaktionsgemische lassen sich qualitativ und quantitativ mit Hilfe der kernmagnetischen ^{31}P -Resonanzspektroskopie analysieren. Die Verbindungen des Typs I zeigen im Spektrum zwei Dubletts gleicher Intensität, die Verbindungen des Typs II ergeben ein 1:2:1-Triplett und ein 1:1-Dublett, dessen Intensität doppelt so groß wie die des Triplett ist. Die chemischen Verschiebungen $\delta_{31\text{P}}$ und die Kopplungskonstanten J_{pp} zahlreicher Verbindungen der Typen I und II sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

TABELLE 1

Chemische Verschiebungen δ_{31P} und Kopplungskonstanten J_{PP} -
von Verbindungen mit P-P - und P-P-P -Gerüsten.

Nr.	Verbindung	Struktur des P-NMR-Spek- trums	Chem. Verschie- bung δ_{31P} [ppm]	Kopplungs- konst. J_{PP} [Hz]
1	$(C_6H_5)_2P-P(O)(OCH_3)_2$	Dublett Dublett	+34,1 -35,7	192 192
2	$(C_6H_5)_2P-P(O)(OC_2H_5)_2$	Dublett Dublett	+33,5 -31,8	178 178
3	$(C_6H_5)_2P-P(O)(C_6H_5)(OC_2H_5)$	Dublett Dublett	+26,8 -47,0	205 205
4	$(C_6H_5)_2P-P(O)(C_6H_5)_2$	Dublett Dublett	+21,6 -36,9	224 224

5	$(C_6H_5)(CH_3O)P-P(O)(OCH_3)_2$	Dublett Dublett	+50, 6 -46, 4	202 202
6	$(C_6H_5)(Cl)P-P(O)(C_6H_5)_2$	Dublett Dublett	+26, 6 -50, 3	202 202
7	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P-P(O)(OC_2H_5)_2$	Dublett Dublett	+51, 1 -43, 3	201 201
8	$(CH_3O)_2P(O)-P(C_6H_5)-P(O)(OCH_3)_2$	Triplet Dublett	+64, 9 -33, 7	168 168
9	$(C_2H_5O)_2P(O)-P(C_6H_5)-P(O)(OC_2H_5)_2$	Triplet Dublett	+63, 3 -26, 7	157 157
10	$(C_6H_5)(CH_3O)P(O)-P(C_6H_5)-P(O)(OCH_3)(C_6H_5)$	Triplet Dublett	+45, 6 -45, 7	210 210
11	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P(O)-P(C_6H_5)-P(O)(OC_2H_5)(C_6H_5)$	Triplet Dublett	+45, 5 -43, 5	204 204

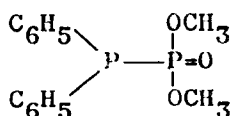
In einer Reihe von Fällen führen die Umsetzungen ausschließlich zu den nach den Reaktionsgl.(1)-(5) zu erwartenden Produkten. Die Verbindungen Nr.1 und 2 in Tabelle 1 werden z.B. bei der Umsetzung nach Reaktionsgl.(1) als farblose Öle erhalten. Nach Aussage des ^{31}P -Resonanzspektrums enthalten die Reaktionsgemische nach beendeter Umsetzung keine anderen phosphorhaltigen Produkte. Ebenso entstehen die Verbindungen Nr.3 und 4 in Tabelle 1 bei den Umsetzungen nach den Reaktionsgl.(3) und (4) in praktisch quantitativer Ausbeute als farblose Kristalle.

In anderen Fällen enthält das Reaktionsgemisch jedoch weitere Umsetzungsprodukte. Die letzteren haben ihre Bildung im wesentlichen Austauschreaktionen zwischen den Halogenverbindungen des Phosphors und den Estern der phosphorigen Säure, der Phosphonigsäure und der Phosphinigsäure zu verdanken ². Durch Austauschreaktionen entstehen auch die Verbindungen des Typs Id.

Im experimentellen Teil sind die Vorschriften für die Darstellung der Verbindungen Nr.1 und 3 in Tabelle 1 wiedergegeben.

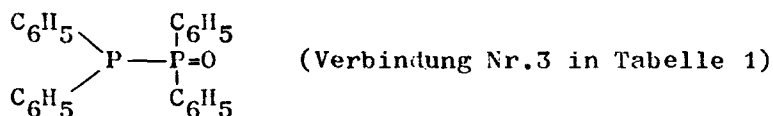
Über die einzelnen Reaktionen und ihre Produkte, über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Verbindungen des Typs I und II, über ihr chemisches Verhalten und über weitere Glieder der Verbindungsklassen I und II wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Experimentelles



(Verbindung Nr.1 in Tabelle 1)

22 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinchlorid, $(C_6H_5)_2PCl$ werden mit 12,4 g (0,1 Mol) Trimethylphosphit, $P(OCH_3)_3$, in 100 ml absolutem Benzol im schwachen Stickstoffstrom 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Benzol im Rotationsverdampfer entfernt. $(C_6H_5)_2P-P(O)(OCH_3)_2$ entsteht in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl. Beim Versuch, die Verbindung im Hochvakuum zu destillieren, trat Zersetzung ein.



22 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinchlorid werden mit 21,6 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinigsäuremethylester, $(C_6H_5)_2P(OCH_3)_2$ in 100 ml absolutem Benzol im schwachen Stickstoffstrom 2 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Benzol im Rotationsverdampfer abdestilliert. Dabei fällt Tetraphenylbiphosphinmonoxyd in Form farbloser Kristalle an, die aus wenig Benzol umkristallisiert werden können. Ausbeute: 37 g, d. i. 95,5% d. Th., Fp. 158–161° (im Vakuum). Analyse $C_{24}H_{20}P_2O$

ber. C 74,61%; H 5,22%; P 16,03%; O 4,14%

gef. 74,01% 5,42% 15,56%

Literatur

1. E. FLUCK und H. BINDER, Angew. Chem., 78, 677 (1966); Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
2. vgl. z. B. E. FLUCK, J. R. VAN WAZER und L. C. D. GROENWEGHE, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6363 (1959).
3. H. NÖTH und L. MEINEL, Z. anorg. allg. Chem., 349, 225 (1967); J. McKECHNIK, D. S. PAYNE und W. SIM, J. chem. Soc., 1965, 3500.