

ZUM REAKTIONSVERHALTEN DES P₄-MOLEKÜLS UND VORZUGSWEISE SEINER IN
"LANGSAMER" REAKTION PRIMÄR GEBILDETEN REAKTIONSPRODUKTE MIT OXYDA-
TIONSTUFEN ZWISCHEN NULL UND DREI

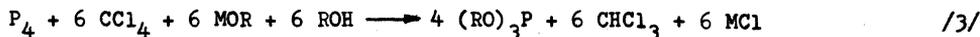
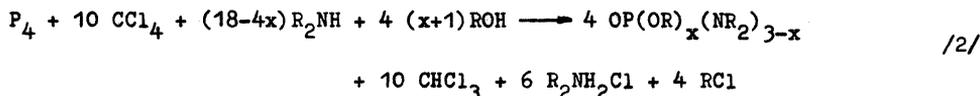
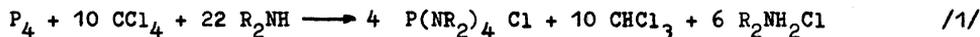
Hans-Albert Lehmann und Gisbert Großmann

Sektion Chemie, Technische Universität Dresden, DDR

Abstract - In 1950, F. S. Dainton coined the term "hot and cold flame reactions" for the oxidation reactions of white phosphorus (P₄), known at that time to involve different mechanisms. Giving this term a wider significance, so that "hot flame reaction" encompasses all rapid reactions of P₄ up to oxidation levels > 3 + 5, such as PF₅, P₂Cl₁₀, P₄S₁₀ and P₄O₁₀, the term "slow reactions" of P₄ can include all those which (like the "cold flame reaction" with oxygen, and like all disproportionations and symproportionations starting from P₄) will lead to red phosphorus, and also (via many lower oxidation levels which are not capable of definition) to phosphorus compounds at oxidation levels ±3, such as H₃PO₃ or PH₃.

Recent knowledge of "slow reactions" of P₄ is considered in this paper, including the many contradictory data and theories dealing with "phosphorus suboxide", P_xO, in an attempt to rationalise the current position.

Kürzlich wurde über eine Direktsynthese von Amidin, Esteramidin und Estern der phosphorigen und der Phosphorsäure aus farblosem Phosphor (P₄) berichtet (1). Sie läßt sich summarisch durch die nachstehenden Gleichungen beschreiben.

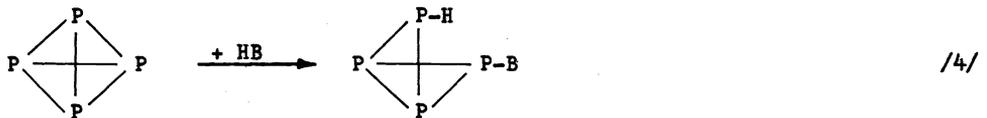


Der Weg zu diesem Syntheseprinzip begann mit dem Studium der roten Lösungen, die der Phosphor bildet, wenn Nucleophile auf ihn einwirken. Michaelis und Pitsch (2) beobachteten sie bei der Einwirkung einer wäßrig-alkoholischen Kalilauge (2 Vol. EtOH 96%ig, 1 Vol. 10%ige wäßrige KOH) auf farblosen Phosphor (P₄).

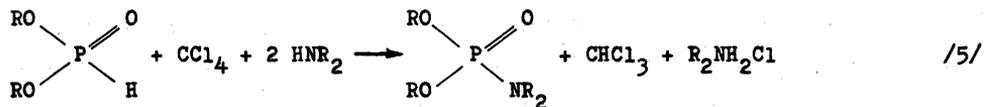
In einer Erwiderung auf eine Arbeit von Schenck (3) stellt Stock (4) die Bildung einer roten Lösung bei der Behandlung von farblosem Phosphor mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur fest. Beobachtungen von Hugot (5) werden damit bestätigt. Eine deutliche Analogie zum Polysulfidmechanismus nach Schmidt (6) liefert die Auflösung des Phosphors in einer Lösung von Kaliumdihydrogenphosphid, KH₂P, Dimethylformamid (DMF) durch Knoll und Bergerhoff (7). Ist Phosphor allein in DMF nur geringfügig löslich, so werden bei Gegenwart von KH₂P je mol 80 mol P₄ mit tieferer Farbe aufgenommen. Obwohl richtig erkannt wird, daß eine Reaktion am P₄-Molekül stattfindet, wird ihr nur die Bedeutung

einer Förderung der Umwandlung des farblosen zum roten Phosphor beigemischt. So bezieht sich Maier (8) in "The Chemistry of Organophosphorus Compounds" auf Street, Gardner und Evers (9), die die Bildung von P-N-Bindungen bei der Behandlung von Phosphor mit NH_3 sogar ablehnen, und auf H. Krebs (10), wenn er sagt: "Obviously the effect of amine consists mainly in the conversion of white phosphorus to another modification".

Es wird heute allgemein anerkannt, daß der erste Schritt der Reaktion eines Nucleophils, HB, mit dem P_4 -Molekül zur Öffnung einer P-P-Bindung und zur Bildung einer P-B- und einer P-H-Bindung führt.



Wird zur Umsetzung methanolisches Natriummethylat eingesetzt, so färbt sich die Reaktionslösung rot und, wie von Kahl (11) beobachtet, entsteht neben Phosphin noch Trimethylphosphit. Die eingangs zitierte Synthese wäre dann leicht durchzuführen, wenn es gelänge, die gebildete P-H- praktisch synchron in eine P-OCH_3 -Bindung zu überführen. Für Amin als Nucleophil steht hier der von Atherton, Openshaw und Todd (12) gefundene Weg der Umsetzung von Dialkylphosphit mit Amin bei Gegenwart von Kohlenstofftetrachlorid zur Verfügung.



Steinberg (13) zeigte, daß dieser Weg anstelle mit Amin auch mit Alkohol gegangen werden kann.

Die Anwendung dieser Reaktion war die entscheidende Voraussetzung zur quantitativen und einsinnigen Umsetzung des Phosphors zu Estern bzw. Amiden der phosphorigen Säure. Der in /4/ skizzierte erste Schritt nucleophilen Angriffs darf damit als erwiesen gelten. Für den weiteren Verlauf wäre dann einmal der fortgesetzte Abbau des aufgebrochenen P_4 -Tetraeders zu PH_3 und Phosphit, zum anderen aber eingedenk des heterogenen Systems, Lösung - feste Phase (Phosphor), der an der Phosphoroberfläche einsetzende Polyphosphidmechanismus in der von Knoll und Bergerhoff (7) bzw. Kahl (11) modifizierten Form mit der Bildung der roten Phosphorsubverbindung als Bestandteil der Lösung oder zeitabhängig als Niederschlag anzunehmen.

Kahl (11) hat versucht, die hier auftretende Frage nach dem Ort der Bildung der roten Substanz zu beantworten. Zunächst wies er nach, daß in Ethanol gelöste P_4 -Moleküle zur Bildung von PH_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$ und roter Lösung erst Anlaß geben, wenn Natriummethylat zugesetzt wird.

Dieser Befund ließ sich visuell stützen, indem ein P_4 -Scheibchen zwischen Objektträgern plattgepreßt, mit einer absoluten ethanolschen Natriummethylatlösung zur Reaktion gebracht wurde. Im Durchlicht bei etwa 100facher Vergrößerung beobachtete er einen sich rasch ausbildenden scharf abgegrenzten roten Saum, der in die Flüssigkeit hineindiffundierte. Im Grenzgebiet zwischen bereits roter und noch nicht verfärbter Lösung bildeten sich allmählich rote Flocken und vereinzelt Gasblasen.

Eine Wiederholung des Versuches mit methanolischer Kalilauge mit einem H_2O -Gehalt von etwa 5 % zeigte etwa das gleiche Bild jedoch mit dem Unterschied, daß schon sehr rasch,

und zwar vorwiegend an der Oberfläche des Phosphors, aber auch spontan aus der Lösung heraus, eine intensive Gasentwicklung einsetzte. Es gab keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Umwandlung des farblosen Phosphors bereits in fester Phase erfolgt, was letzten Endes bedeutet, daß sich Polysulfid- und -phosphidmechanismus auch in dieser Hinsicht gleichen.

Im Widerspruch dazu steht jedoch eine Beobachtung von Stock (4), wonach eine Stange farblosen Phosphors, die sich unter dem Einfluß flüssigen Ammoniaks schwarz verfärbt hatte, nach dem Bruch die gleiche Färbung in der ganzen Masse zeigte. Es ist allerdings nicht exakt, als Farbe schwarz anzugeben, da dünne Schichten dieses schwarzen Phosphor-Ammoniak-Produktes im durchscheinenden Licht eine rote Farbe zeigen.

Daß der Unterschied der mit NH₃ bzw. Alkalialkoholat erzeugten Lösungen oder Niederschläge nur in der Farbintensität liegt, geht daraus hervor, daß mit NH₃ und Aminen Phosphor zunächst auch mit roter Farbe in Lösung geht. Die prinzipielle Analogie der beiden farbgebenden Lösungsbestandteile folgt auch aus der Möglichkeit, aus der roten alkoholischen Lösung mit Säure ein gelbrotes Produkt zu fällen, das, mit Natronlauge oder NH₃ versetzt, wieder schwarz wird.

Der zweifellos prominenteste Vertreter unter diesen polymeren Phosphorsubverbindungen ist das allgemein in der Literatur als Phosphorsuboxid bezeichnete "P₄O". Seine Geschichte sollte beginnen mit den experimentell sehr sorgfältigen Untersuchungen Le Verrier's von 1838 (36) an der Umsetzung von P₄ mit PCl₃. Die vielen begangenen Wege lassen sich in sechs Gruppen zusammenfassen.

1. Durch Disproportionierung des P₄ im alkalischen, wäßrig-alkoholischen Milieu und Fällung aus der roten Lösung mit verdünnter Säure kamen zu "P₄O" Michaelis und Pitsch (2), Kahl, Royen (11).
2. Den Weg der Symproportionierung beschrieben wie Le Verrier Besson (37), der POCl₃ mit PH₃ und HBr reagieren ließ, und Schenck (3), der den nach ihm benannten "hellroten Phosphor" aus farblosem Phosphor durch Kochen in Phosphortribromid mit anschließender Hydrolyse erhielt.
3. Nach Entwässerung von phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid haben Besson (37) wie Gautier (14) durch Behandeln des Produktes mit Wasser ein gelbrotes Produkt von der Art des "P₄O" isoliert. Michaelis und v. Arend (15) gelangten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf unterphosphorige Säure zu einer analog zusammengesetzten Substanz.
4. Die Reduktion von Phosphor(V)-Verbindungen mit Metallen wie Zink und Magnesium wandten Reinitzer und Goldschmidt (16) an, während Spandau und Beyer (17) außerdem die elektrochemische Reduktion von wasserfreiem POCl₃ untersuchten.
5. Eine mit viel Wasser durchgeführte Hydrolyse von Diphosphortetrajodid, P₂J₄, ließ Gautier (18) ebenfalls zu "P₄O" gelangen.
6. Der am häufigsten beschrittene und sicher auch am besten untersuchte Weg ist die Oxydation des farblosen Phosphors in unterschiedlicher Weise.

Mehrfach studiert wurde die Oxydation des farblosen Phosphors in Tetrachlorkohlenstoff mit Sauerstoff. Sowohl Besson (37), wie Blaser (19) als auch Heinz und Fischer (20) haben dabei zunächst einen gelb bis weißen, voluminösen Niederschlag gefunden, dessen Zusammensetzung etwa der Formel "P₂O₃" entsprach, aber nichts mit einem sich vom molekularen P₄O₆ ableitenden Oxid zu tun hatte, was sich aus seinem Verhalten und den bei der Hydrolyse anfallenden, chromatographisch nachgewiesenen Phosphorsäuren sehr verschiedenen Typs ergibt (20).

Von Heinz und Fischer (20) stammt ein darauf aufbauender Konstitutionsvorschlag, der ein "Netzoxid" darstellt, in dem P(III) und P(V) über Sauerstoff an Phosphor niederer Oxydationsstufen gebunden sind, welcher vorzugsweise mit anderen P(O)-Atomen direkt verknüpft ist. Übereinstimmend wird berichtet, daß bei der Hydrolyse neben der Entbindung von Phosphin ein unlösliches gelbes Pulver abgeschieden wird.

Zum gleichen Ergebnis kommt überraschend Harnisch (21) bei der Oxydation von Phosphor-Wasserdampfgemischen mit Luft. Nach dem Waschen mit Wasser und der Entfernung nicht umgesetzten elementaren Phosphors mit Schwefelkohlenstoff aus dem primär erhaltenen Kondensat verbleibt ein orange gefärbtes Produkt mit den Eigenschaften des "P₄O" und der dafür charakteristischen Zusammensetzung.

Daneben wird stets ein erheblicher Teil des Phosphors zu Hypophosphit, Phosphit und Subphosphat oxydiert. Das Verhältnis, in dem "P₄O" neben den anderen Phosphorsäuren vorliegt, hängt vom angewandten O/P-Verhältnis ab und erreicht etwa bei 2 : 1 ein Maximum. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung des orange gefärbten Produktes weitgehend unabhängig vom Verhältnis O/P ist und in engen Grenzen um P: 87,9 %; O: 11,4 %; H: 0,7 % schwankt. Selbst bei einem extrem großen O/P-Verhältnis wird ein P-Gehalt von 87 % nicht unterschritten.

Gemeinsam ist allen Bildungswegen des Phosphorsuboxides, daß es niemals primäres Reaktionsprodukt ist, sondern stets aus solchen, gleich wie erhalten, durch Hydrolyse, erforderlichenfalls bei gleichlaufender Neutralisation, ausfällt.

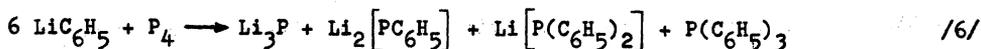
Im Falle der Untersuchungen Harnischs (21) ist das Wasser von vornherein anwesend, weshalb sofort die sonst erst mit der Bildung des "P₄O" freiwerdenden monomeren Hydrolyseprodukte (H₂PO₂⁻, HPO₃²⁻ ...) im Kondensat auftreten.

Es soll schon an dieser Stelle daraufhingewiesen werden, daß die Formel "P₄O" zwar ins Schrifttum insbesondere in die Lehrbücher allgemein Eingang gefunden hat, jedoch zumindest in die Irre führt, da, wie Kahl (11) eindeutig nachweisen konnte und auch bei anderen Autoren (14, 32) verschiedentlich angeklungen ist, im "P₄O" kein formelgerechtes Oxid vorliegt und außerdem dem Phosphor hier die Oxydationszahl null zukommt. Zwischen ihm und dem von Dainton und Kimberley (33) beschriebenen P₄O kann schon aufgrund der Bildungsweise (Gasphasenreaktion) kein ursächlicher Zusammenhang bestehen. Andererseits sind alle Spielarten des festen Phosphorwasserstoffes, ausgewiesen durch ihr analoges Verhalten, in ihrer Konstitution enge Verwandte des Phosphorsuboxides.

Als Zwischenbilanz kann damit als Schema für die ersten Reaktionsschritte einer Umsetzung von P₄ mit Nucleophilen (HB) vorgeschlagen werden:

- a) nucleophile Öffnung von P₄-Tetraedern unter Bildung von P-H- und P-B-Bindungen
- b) Einsetzen des Polyphosphidmechanismus und Bildung der roten Lösungen sowie deren Alterung zu kolloiden und sich dann gelartig abscheidenden Produkten, die im Inneren aus einem (-P<)_n Netzwerk bestehen, auf dessen Oberfläche terminale P-Atome entweder eine Anionenladung, Wasserstoff oder den Nucleophilrest tragen. Im folgenden sollen sie Phosphorsubverbindungen (PSV) genannt werden.

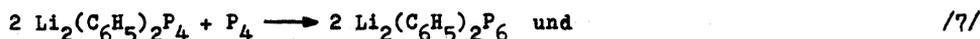
Diese erste Folge von Reaktionsschritten beim nucleophilen Angriff auf das P₄-Molekül gilt nicht nur für den Umsatz in alkoholischen Alkalialkoholatlösungen bzw. alkoholischen Alkalihydroxidlösungen sondern auch, wie Rauhut und Semsel (22) zeigen konnten, für die Einwirkung von Lithium- oder Natriumphenyl auf den P₄-Tetraeder. Zu erwarten wäre ein Reaktionsablauf gemäß



Die Hydrolyse dieses Reaktionsgemisches sollte zu gleichen Teilen Phosphin, Mono-, Di-

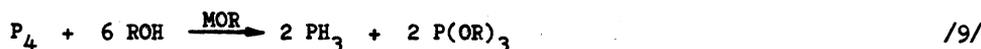
und Triphenylphosphin liefern. Aber Phosphin wird gar nicht, Di- und Triphenylphosphin, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen gefunden. Phenylphosphin entsteht in einer Ausbeute von 36 % neben merklichen Mengen eines gelben, amorphen, unlöslichen Produktes.

Andererseits wird bei der weiteren Umsetzung des Reaktionsgemisches mit n-Butylbromid eine hohe Gesamtausbeute an Butylphenylphosphinen erzielt, was dafür spricht, daß der überwiegende Teil des vorgelegten Phosphors in Reaktion getreten ist. Der Widerspruch zwischen diesem Resultat und dem Ergebnis der Hydrolyse des Lithiumphenylphosphidgemisches, gepaart mit der Tatsache, daß eine solche ausreagierte Lösung in der Lage ist, noch einmal die gleiche Menge Phosphor aufzunehmen, läßt Rauhut und Semsel (22) in der Lithiumphenylphosphidlösung auf das Vorliegen komplexer Organopolyphosphide schließen, in denen sowohl P-P- als auch P-C-Bindungen vorhanden und den Phosphoratomen ein bis zwei negative Ladungen zuzuschreiben sind. Die Fähigkeit solcher Lösungen, weiteren Phosphor aufzunehmen, vergleichen sie mit der der Polysulfidlösungen, elementaren Schwefel zu lösen. Sie formulieren:



Es kann damit als erwiesen gelten, daß die beiden ersten Schritte - Öffnung des P₄-Tetraeders mit nachfolgender Bildung oligomerer PSV - weitgehend unabhängig vom Reaktionsmilieu sind.

Der dann folgende Abbau der entstandenen oligomeren PSV ist verständlicherweise weitgehend abhängig vom Reaktionsmilieu. Für die Reaktion in wasserfreier alkoholischer Alkalialkoholatlösung wies Kahl (11) eine praktisch äquimolare Bildung von Phosphin und Trialkylphosphit nach.

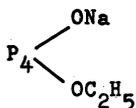


Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Diphosphin oder höherer selbstentzündlicher Phosphane wurde bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nicht beobachtet. ³¹P-NMR-Spektren solcher Lösungen liefern die qualitative Bestätigung für die Angaben Kahls und zeigen außerdem breite, den oligomeren PSV zuzuordnende charakteristische Peaks bei +60 und -170 ppm. Kahl (11) hatte in seinen Papierchromatogrammen mit Hilfe von Testsubstanzen das Trialkylphosphit identifiziert und eine am Startpunkt verbliebene Substanz der polymeren PSV zugeschrieben. Andere Substanzflecke traten bei Wasserfreiheit des Ansatzes im Chromatogramm der Lösung nicht auf.

Als weiteren Beweis für die in /9/ skizzierte Disproportionierung des Phosphors läßt sich die in /3/ dargestellte Synthese von Trialkylphosphit aus P₄ in Alkalialkoholat/Alkohollösungen mit Tetrachlorkohlenstoff heranziehen. Hier ist besonders wichtig ihr praktisch quantitativer Verlauf und die Tatsache, daß anstelle des farblosen Phosphors unter gleichen Bedingungen und mit gleichem Erfolg PH₃ eingesetzt werden kann (23).

Als nächstes wäre auf die Reaktion zwischen P₄ und alkoholisch-wäßriger Lauge einzugehen. Die Zusammensetzung dieser Lauge - 1 Vol. 10%iger NaOH oder KOH und 2 Vol. 96%iges Ethanol - ist von Michaelis und Pitsch (2) eingeführt worden. Eine besondere Begründung wird dafür nicht gegeben. Wahrscheinlich ist, daß der Grund in dem guten Lösungsvermögen für das "P₄O" liegt, das allerdings weder in der wäßrigen Lauge noch

im Alkohol allein in Lösung geht. Michaelis und Pitsch (2) wurden dadurch auch zur Annahme geführt, es bilde sich ein Alkoholat des "P₄O" der Konstitution



wodurch die Rolle des Ethanol eine Deutung finden könne.

Kahl (11) hat die Disproportionierung des Phosphors auch in diesem Reaktionsmilieu verfolgt und findet nach bald erfolgter Bildung einer roten Lösung papierchromatographisch nunmehr Phosphit und Hypophosphit sowie Ethanphosphonsäurediethylester, entstanden durch Isomerisierung aus dem primär gebildeten, schon am Geruch erkannten Triethylphosphit. Er verweist besonders auf die Beobachtung, daß hier die Bildung der roten Lösung und damit der oligomeren PSV rascher als im wasserfreien System NaOEt/EtOH erfolgt, aber ebenfalls rascher sich ihre nachfolgende Umwandlung zu zunächst roten bis schwarzbraunen, später allmählich hellgelb werdenden Flocken vollzieht, die sich nach einigen Tagen vollständig auflösen.

Damit konkurrieren im wäßrig-alkoholischen Medium die Erscheinungen, die einerseits im rein wäßrigen, andererseits im rein alkoholischen, wasserfreien System zu finden sind. Für das rein wäßrige System - 10%ige Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bei $\leq 40^\circ\text{C}$ - ist die Bildung einer roten Lösung oder anderer Anzeichen für das Entstehen einer PSV nicht zu beobachten. Nach Kahl (11) treten Phosphin und Phosphit im Verhältnis 1 : 1 auf, ebenso Wasserstoff und Hypophosphit, wobei die Häufigkeit, mit der letztere gebildet werden, viermal größer ist.

In dem Bemühen, die Rolle der PSV aufzuklären, hatte Kahl (11) zunächst, wie weiter oben angeführt, festgestellt, daß die Bildung der roten Lösung von der Oberfläche des elementaren Phosphors ausgeht und sich erst daran, soweit sichtbar, die weiteren Umwandlungen anschließen.

Ist dieser Schluß richtig, so müssen sich die isolierten polymeren PSV unter gleichen Bedingungen verhalten wie elementarer Phosphor selbst. Es wurden deshalb die Produkte der Säurefällung roter Lösungen abfiltriert und getrocknet. Das gelbe Pulver wurde dann mit methanolischer Natriummethylatlösung behandelt. Trimethylphosphit wurde alsbald am Geruch erkannt. Wir haben dann auch Phosphin sowie oligomere PSV im ³¹P-NMR-Spektrum einer solchen roten Lösung nachgewiesen.

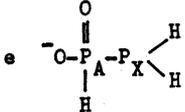
Entsprechend wurde die in wasserfreier methanolischer Natriummethylatlösung gewonnene, nach dem Ausfällen gut ausgewaschene PSV in diesem Falle ohne Trocknung - sie ist nachweisbar ohne Einfluß - mit 10%iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung bei $\sim 40^\circ\text{C}$ umgesetzt. Wie vorher bei der Umsetzung des elementaren Phosphors in wäßriger Lauge werden PH₃ und Phosphit sowie Wasserstoff und Hypophosphit jeweils in äquivalenten Mengen gebildet. Es bleibt zu bestätigen, daß - so auch Kahl (11) - unabhängig vom Reaktionsmilieu bei der weiteren Umsetzung der ausgefällten PSV kein Diphosphin und demzufolge auch nicht sein Zwischenprodukt, der "feste Phosphorwasserstoff" auftritt.

Der Vollständigkeit halber ist die Umsetzung eines solchen Fällungsproduktes mit alkoholisch-wäßriger Lauge (1 Vol. 10%ige NaOH und 2 Vol. 96%iges Ethanol) nachzuholen. Es löst sich rückstandslos mit roter Farbe. Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen die Signale für Hypophosphit, Phosphit, Monoethylphosphit, Phosphin und einer bisher unbekanntem Verbindung mit einer P-P-Bindung. Dagegen fehlen hier die im ³¹P-NMR-Spektrum der wasserfreien Lösung der PSV im System MOR/ROH auftretenden breiten Signale bei +60 und -170 ppm, die wir einer oligomeren PSV zuordnen, völlig.

Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1. ³¹P-NMR-Daten einer Auflösung von Polyphosphorsubverbindungen in 10%iger NaOH/96%igem EtOH im Volumenverhältnis 1:2 bei 20 °C

| δ | { ¹ H}-DEC | ¹ J(P-P) | ohne { ¹ H}-DEC | ¹ J(P-H) | ² J(P-H) |
|----------|-----------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|
| a | 4,3 ppm | | Triplet | 508 Hz | |
| b | 3,6 ppm | | Dublett | 566 Hz | |
| c | 4,8 ppm | | Dubl.v.Tripl. | 620 Hz | |
| d | -243,8 ppm | | Quartett | 188 Hz | |
| e | 23,3 ppm | Dublett | 101 Hz | Multipl. 520 Hz | 11 Hz (P _A) |
| | -168,1 ppm | Dublett | 101 Hz | Multipl. 194 Hz | 28 Hz (P _X) |

Zuordnung: a $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$; b $[\text{HPO}_3]^{2-}$; c $[\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})\text{O}]^-$; d PH_3 ; e 

Wie im rein wäßrigen System treten die Substanzpaare $\text{PH}_3 - \text{HPO}_3^{--}$ und $\frac{1}{2} \text{H}_2 - \text{H}_2\text{PO}_2^-$ auf. Die bisher unbekannt Substanz mit einer P-P-Bindung ersetzt offenbar den im wasserfreien System vorliegenden Oligomerenanteil. Ihr kommt nach Lage der Dubletts in der modifizierten Schreibweise Blasers (24) die Formel einer P(+II)-P(-II)-Säure zu. Sie ist zeitlich nicht stabil, zerfällt unter Bildung von Phosphit und Phosphin und besitzt die Konstitution einer phosphinophosphorigen Säure (34).

Im wasserfreien System wäre demnach der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Abbau der Oligo-PSV zum Phosphinophosphit, das seinerseits nun schneller weiterreagiert, als es gebildet wird, und deshalb nicht nachzuweisen ist. Im alkoholisch-wäßrigen System geht der Abbau der roten Lösung, wie schon weiter oben dargelegt, sehr viel lebhafter vor sich, weshalb anstelle der Oligo-PSV nunmehr das Phosphinophosphit als ein Abbauprodukt für einige Zeit im ³¹P-NMR-Spektrum erkannt und sein weiterer Reaktionsweg verfolgt werden kann.

Im wäßrigen System verläuft die Reaktion am P₄-Tetraeder nach seiner nucleophilen Öffnung so schnell weiter, daß die Bildung oligo- oder polymerer PSV und ihrer Abbauprodukte entfällt. Es bleiben lediglich die beiden Reaktionswege zu Phosphin und Phosphit sowie zu Wasserstoff und Hypophosphit übrig. Möglicherweise ist die hier mit etwa 0,8 - 1,2 % des Gesamtphosphors ablaufende Diphosphinbildung (11) ein Relikt der im wasserfreien bzw. wäßrig-alkoholischen System mit der roten Lösung erfolgenden Bildung von Oligo- oder Poly-PSV.

Völlig analoge Verhältnisse werden vorgefunden, wenn Ammoniak oder Amine auf farblosen Phosphor einwirken, also die OH-Gruppe durch die ihr isoelektronische NH₂-Gruppe ersetzt wird. Es bildet sich zuerst eine rote Lösung, aus der mit verdünnter Salzsäure ein lebhaft orangerot gefärbter Niederschlag fällt (4). Da sich die orangerote Substanz wie das von Michaelis und Pitsch (2) beschriebene "P₄O" auch in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit roter Farbe löst, wird von Stock (4) Identität zwischen beiden Produkten angenommen und gleichzeitig die von R. Schenck (3) geäußerte Meinung zurückgewiesen, wonach es sich bei dem von Michaelis und Pitsch (2) beschriebenen "P₄O" nur um stark verunreinigten roten Phosphor handele. Die mikroskopische Betrachtung der roten Körper zeigte dünne bernsteingelbe durchscheinende Blättchen, die mit NH₃ sofort schwarz wurden, obwohl sie hinsichtlich ihrer Teilchengröße weit hinter dem roten Phosphor zurückstehen, der im übrigen diese Verfärbung mit NH₃ nicht gibt. Auch der

von Schenck (3) hergestellte "hellrote Phosphor" zeigt die Schwarzfärbung mit NH_3 und sollte deshalb zu den polymeren PSV gerechnet werden.

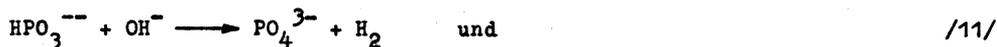
Das Vorliegen von P-N-Bindungen im schwarzen Produkt aus P_4 und NH_3 beweist der nach der thermischen Zersetzung verbleibende Rückstand an P_3N_5 (4). Wie im Falle des Systems $\text{P}_4\text{-CCl}_4\text{-MOR/ROH}$ das Alkoholatanion, so öffnet hier NH_3 bzw. das Amin den P_4 -Tetraeder nucleophil, und bei Gegenwart von CCl_4 setzt die Reaktion nach Atherton, Openshaw und Todd (12) an der gebildeten Phosphid- oder P-H-Funktion ein. Hauptprodukt bei der Umsetzung im System $\text{P}_4\text{-NH}_3\text{-CCl}_4$ ist das Tetraminophosphoniumchlorid, $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$, soweit es nicht bereits im entstehenden Ammonosystem, $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$, Solvolyse zu $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N-P}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ erfahren hat (25). Dieses Ergebnis ist Beweis dafür, daß in gleicher Weise wie im MOR/ROH-System primär ausschließlich Trialkylphosphit hier bei Anwendung von NH_3 bzw. Amin das Triamidophosphit, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, entsteht, das sofort, dem Angebot an weiteren Reaktanden entsprechend, Quasiphosphoniumsalze, $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{PX}]\text{Y}$, bildet (26, 27).

Im betrachteten Gebiet bleiben somit zwei Fragen offen:

Welcher Teilschritt in der Disproportionierung des farblosen Phosphors führt zu Wasserstoff und Hypophosphit?

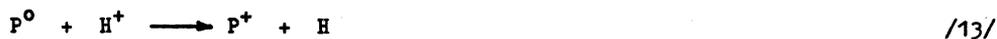
Welche Rolle spielt das Phosphinophosphit, und wie bildet es sich?

Die Entwicklung von Wasserstoff ist unter den von Kahl (11) angewandten Bedingungen - 10%ige Lauge und Temperaturen von $\leq 40^\circ\text{C}$ - keinesfalls den gelegentlich diskutierten Disproportionierungsreaktionen

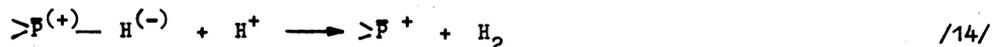


zuzuschreiben, da diese erst bei höherer Temperatur und außerdem sehr viel höheren MOH-Konzentrationen ablaufen (28). Damit wird die Bildung elementaren Wasserstoffs auf die Fragen reduziert:

Ist der Phosphor in der Lage, Protonen zu reduzieren



oder kann die P-H-Bindung unter bestimmten Bedingungen so weit nach $\text{P}^{(+)}\text{-H}^{(-)}$ polarisiert werden, daß gemäß



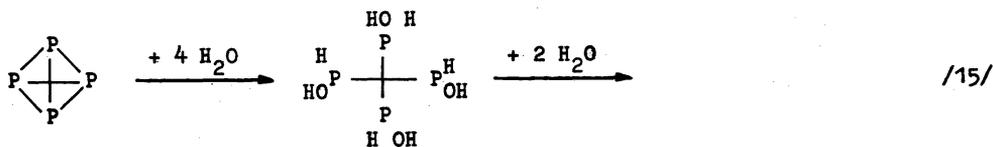
in einer Proton-Hydridionreaktion molekularer Wasserstoff entsteht?

Das zweifellos Interessanteste an dieser ungeklärten Reaktion ist wohl die Tatsache, daß sie drei- bis viermal häufiger ist als die so plausible Disproportionierung zu Phosphin und Phosphit, und das Wichtigste, sie findet nur im wäßrigen, alkalischen Milieu statt, ja ist sogar ein Nachweis für nicht wasserfreies Arbeiten (11).

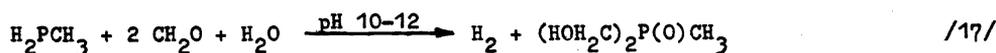
Welche Unterschiede im Verhalten des P_4 -Moleküls sind nun an das Reaktionsmilieu gebunden?

Für das wasserfreie System hatte Kahl (11) nachgewiesen, daß nach der Auflösung des Phosphors der Verbrauch der P_4 -Molekeln nach dem dem Polysulfidmechanismus gleichzusetzenden Polyphosphidmechanismus erfolgt. Im wäßrigen System ist aber die Löslichkeit des Phosphors sehr gering, so daß die Bildung der roten Lösung und damit der Poly-PSV

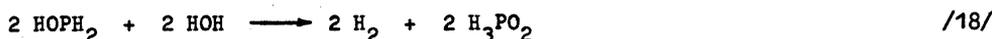
unterbleibt, weil die Folgereaktionen sehr viel schneller ablaufen. Im wäßrigen System wird also vorzugsweise, wenn nicht allein, das P₄-Molekül Reaktionspartner. Das berechnigt auch im Gedanken an die nur hier beobachtete Diphosphinbildung, andere Reaktionsmodelle zu diskutieren, sofern sie für die beiden Probleme plausible Lösungen anbieten. Eine totale Hydrolyse des P₄-Moleküls könnte, wie folgt, ablaufen:



Möglicherweise wäre das dem Hydroxylamin analoge Hydroxyphosphin, wie das isoelektronische Methylphosphin mit Wasser und Formaldehyd gemäß

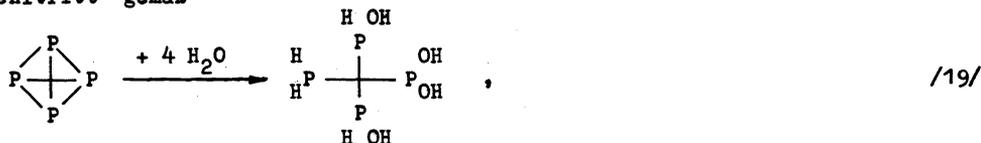


Wasserstoff freisetzt (35), seinerseits in der Lage, als Hydrid mit Protonen

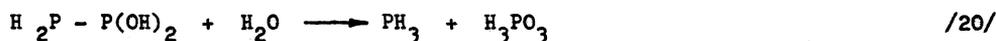


unter Bildung von unterphosphoriger Säure und Wasserstoff zu reagieren. Insgesamt gesehen, genügt dies dem geforderten Verhältnis von H : H₂PO₂⁻ = 1 : 1.

Es bliebe damit, eine Deutung für die Bildung von Phosphin und Phosphit zu finden. Von vornherein darf ein Reaktionsweg nach /15/ nicht ausschließlich gelten und sollte einen "Fehltritt" gemäß



der zum einen das P,P'-Dihydroxydiphosphin und zum anderen das Phosphinophosphit zur Folge hätte, zulassen. Letzteres ließe sich dann zwanglos zu Phosphin und phosphoriger Säure hydrolysieren.

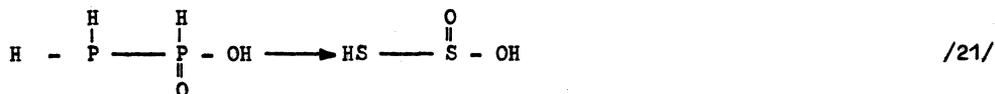


Dem Reaktionsergebnis wäre somit genügt.

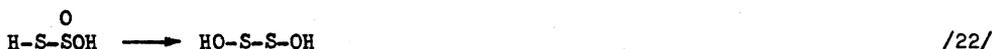
Mit der Bildung des Phosphinophosphits in nachweisbaren Mengen ist hier nicht zu rechnen, weil aus einem Vergleich der drei durch das Milieu unterschiedenen Reaktionslinien hervorgeht, daß der Abbau von P-P-Bindungen umso schneller vor sich geht, je mehr man sich dem rein wäßrigen System nähert.

Die phosphinophosphorige Säure ist bis jetzt offenbar nur in Form ihrer Organylderivate wie z.B. dem R₂P-P(OR)₂ bekannt (30). Die mittlere Oxydationszahl null des Phosphors ist wahrscheinlich die erste Ursache für ihre Kurzlebigkeit.

Zu einer ihr in der Konstitution verwandten Verbindung des Schwefels, der thioschwefligen Säure, H₂S₂O₂, kommt man, wenn in der phosphinophosphorigen Säure die PH-Gruppen durch das isoelektronische Schwefelatom ersetzt werden.

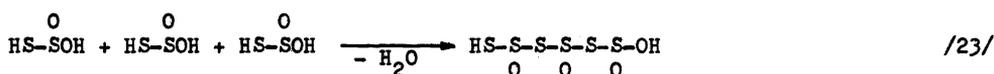


Die thioschweflige Säure entsteht als Primärprodukt der "Wackenroder-Reaktion" beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von SO_2 bei Gegenwart von Wasser. Die zuerst vorliegende unsymmetrische Form lagert sich langsam in die symmetrische, das Dischwefeldihydroxid, um (29):



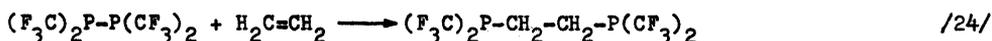
Letzteres, wieder in die Phosphorchemie übertragen, führt zum P,P'-Dihydroxydiphosphin, HOP(H)-P(H)OH , dessen Auftreten im Modell der Reaktion des P_4 -Moleküls in alkalisch-wässriger Lösung postuliert worden war.

Wird Schwefelwasserstoff rasch in die SO_2 -Lösung eingeleitet, entsteht die thioschweflige Säure in hoher Konzentration. Sie kondensiert deshalb gemäß



zum tiefgelben Polysulfanoxid, $(\text{S}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (29), das sicher nicht nur seiner Farbe wegen das Analogon zu den Phosphorsubverbindungen sein dürfte.

Die isoelektronische Betrachtung von Phosphor und Schwefel läßt sich, wie Burg (31) gezeigt hat, noch auf die Halogene ausdehnen. So erklärt er die leichte Addition von Olefinen, wie z.B. Ethen, an Tetramethyldiphosphin mit einem Pseudohalogencharakter der P-P-Bindung, der besonders am Tetrakis(trifluormethyl)diphosphin sichtbar wird, das schon bei Raumtemperatur Ethen einschiebt.



Ist es auch nicht möglich, das angeschnittene Problem abschließend zu klären, so hat es doch viel von seiner verwirrenden Vielfalt und seinem Umfang verloren. Die neu gewonnenen Ansatzpunkte gestatten es, zukünftigen experimentellen Arbeiten eine tragfähige Arbeitshypothese zugrunde zu legen.

LITERATUR

1. H.-A. Lehmann, Vortrag auf der Jubiläumskonferenz über die Chemie phosphororganischer Verbindungen anlässlich des 100. Geburtstages von Akad. E. E. Arbusov, Kiev 12.-16.12.1977.
- K.-D. Hoffmann, B. Lehmann, H.-A. Lehmann, L. Riesel, K. Schumann, DDR-WP 127 187 v. 7.9.77, angem. 16.10.74.
- H.-A. Lehmann, H. Schadow, H. Richter, P. Kurze, M. Oertel, DDR-WP 127 188 v. 14.9.77, angem. 11.11.75; DOS 2 643 281 v. 12.5.77, angem. 11.11.75; DDR-WP 129 329 v. 11.1.78, angem. 20.12.76; DOS 2 643 282 v. 18.8.77, angem. 9.2.76.
2. A. Michaelis u. M. Pitsch, Lieb. Ann. Chem. **310**, 45 (1900).
3. R. Schenck, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 979 (1903).
4. A. Stock, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1120 (1903); **41**, 1593 (1908).

5. Ch. Hugot, Ann. chim. phys. 21, 5 (1900).
6. M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 394 (1961).
7. F. Knoll u. G. Bergerhoff, Mh. Chem. 97, 814 (1966).
8. L. Maier, The Chemistry of Organophosphorus Compounds in Fortschritte der Chemischen Forschung Bd. 19, S. 25, Berlin 1971.
9. E. H. Street jr., D. M. Gardner u. E. C. Evers, J. Amer. chem. Soc. 80, 1819 (1958).
10. H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 266, 183 (1951).
11. G. Kahl, Dissertation 1960 J. W. Goethe-Universität Frankfurt (Main);
s. a. P. Royen, Sitzungsbericht d. wiss. Ges. an der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt (Main) 3, /3/ (1964).
12. F. R. Atherton, H. T. Openshaw and A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1945, 660.
13. G. M. Steinberg, J. org. Chem. 15, (1950).
14. A. Gautier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 76, 49 u. 173 (1873).
15. A. Michaelis u. K. v. Arend, Lieb. Ann. Chem. 314, 259 (1901).
16. B. Reinitzer u. H. Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 845 (1880).
17. H. Spandau u. A. Beyer, Naturwiss. 46, 400 (1959).
18. A. Gautier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 76, 23 (1873).
19. B. Blaser, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 614 (1931).
20. D. Heinz u. J. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 378, 37 (1970).
21. H. Harnisch, J. anorg. allg. Chem. 300, 261 (1959).
22. M. M. Rauhut u. A. M. Semsel, J. org. Chem. 28, 471, 473 (1963).
23. H.-A. Lehmann, H. Schadow, H. Richter, R. Kurze, M. Oertel, DDR-WP 128 718 v. 7.12.77, angem. 9.2.76.
24. B. Blaser u. K.-H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 300, 225 (1959).
25. A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew. Chem. 81, 573 (1969).
26. R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975).
27. H. Teichmann, Z. Chem. 14, 216 (1974).
28. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Bd. I, 377, 394; 21. Aufl. F. Deuticke, Wien 1948.
29. P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 77, 443 (1965).
30. V. L. Foss, Yu. A. Veits u. I. F. Lutsenko, Phosphorus and Sulfur 3, 299 (1977).
31. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 83, 2226 (1961).
32. B. Franke, J. prakt. Chem. 35, 341 (1887).
33. F. S. Dainton u. H. M. Kimberley, Trans. Farad. Soc. 46, 629 (1950).
34. G. Großmann, G. Ohms, B. Thomas u. H.-A. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
35. B. Lippsmeier u. K. Hestermann, DOS 2 511 932 v. 30. 9. 76.
36. U. J. J. Le Verrier, Lieb. Ann. Chem. 27, 167 (1838).
37. A. Besson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 763 (1897) und 125, 1032 (1897).