

Die Eigenschaften von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Liganden des Typs Ph_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in der Lösung. II.

Die Chloration von Ph_3E als Folge des gegenseitigen Liganden-Einflusses bei Redox-Prozessen in Chlorokupfer(II)-Komplexen

D. MAKÁŇOVÁ, G. ONDREJOVIČ, D. VALIGURA und J. GAŽO

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 17. November 1973

Zur Publikation angenommen am 29. März 1974

Die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Ph_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in Azetonitril und Azeton führt zur Chloration von Ph_3E , wobei Ph_3ECl_2 gebildet wird. Durch Hydrolyse dieser Verbindung wird Chlorwasserstoff freigesetzt in einer Menge, die praktisch der Hälfte des in CuCl_2 gebundenen Chlorquantums entspricht. Die Bildung von Ph_3PCl_2 wurde auch durch seine Isolierung nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P in Azetonitril und Benzol nachgewiesen. Gleicherweise wurde auch Ph_3SbCl_2 , als Produkt der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3Sb in Azeton und Methanol, isoliert und identifiziert. Der Chlorierungseffekt von CuCl_2 auf Ph_3E wird als Folge des gegenseitigen Ligandeneinflusses durch das zentrale Atom in Übergangskomplexen von Kupfer(II)-chlorid mit Ph_3E erklärt; dabei bewirken die π -Akzeptorliganden Ph_3E eine homolytische Spaltung einer der Bindungen $\text{Cu(II)}-\text{L}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{L} = \text{Cl}$).

The reaction of copper(II) chloride with Ph_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in acetonitrile and acetone leads to the chlorination of Ph_3E to give Ph_3ECl_2 . By hydrolysis of this compound hydrogen chloride is set free in an amount representing half of the chlorine bonded in CuCl_2 . The formation of Ph_3PCl_2 has also been proved by its isolation after the reaction of CuCl_2 with Ph_3P in acetonitrile and benzene. Also the compound Ph_3SbCl_2 has been isolated and identified as a product of the reaction of CuCl_2 with Ph_3Sb in acetone and methanol. The chlorination effect of CuCl_2 on Ph_3E is explained as a consequence of the mutual influence of ligands through the central atom in intermediate chlorocopper(II) complexes with Ph_3E ; owing to the influence of π acceptor ligands Ph_3E a homolytic splitting off of one of the bonds $\text{Cu(II)}-\text{L}$ takes place ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{L} = \text{Cl}$).

In einer früheren Arbeit [1] wurden die Bedingungen besprochen, unter denen die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylphosphin Komplexe von Cu(I) mit Ph_3P und Cu(II)-Komplexe mit Triphenylphosphinoxid ergibt. Die Bildung von Cu(II)-Komplexen mit Ph_3PO beweist, daß Ph_3PO das Oxidationsprodukt von Ph_3P ist. Um die Bildung von Ph_3PO näher zu erklären, wurden die Reaktionen von CuCl_2 mit Ph_3P bzw. mit Ph_3Sb hinsichtlich des Einflusses von Sauerstoff und Wasser auf den Reaktionsverlauf

untersucht, wobei die durch das Studium der betreffenden Lösungen gewonnenen Ergebnisse spektrophotometrisch genützt wurden [2].

Zweck des Studiums der angeführten Reaktionen war festzustellen, zu welchen Produkten der gegenseitige Ligandeneinfluß [3] bei Redox-Prozessen in Kupfer(II)-Komplexen unter Wirkung von Ph_3E ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) führt und auf Grund dieser Erkenntnisse die Chlorationseigenschaften der Chlorokupfer(II)-Komplexe in Gegenwart von Ph_3E als Liganden, die fähig sind eine dative π -Bindung mit dem zentralen Atom einzugehen, zu untersuchen. Wie wir bereits in Arbeit [4] zeigten, ist die Folge des gegenseitigen Ligandeneinflusses die Oxidation von Ph_3E , unter Bildung von Ph_3ECl_2 .

Experimenteller Teil

Chemikalien, analytische Methoden, Apparatur

CuCl_2 , Ph_3P , Ph_3Sb und Azeton p. a. wurden nach bereits berichteten [2] Verfahren dargestellt und gereinigt. Azetonitril wurde durch mehrfach wiederholten Rückfluß mit Phosphor(V)-oxid und nachfolgende Destillation getrocknet. Äthanol wurde erst mit Natrium, dann mit Magnesium und Kalziumhydrid getrocknet.

Das Kupfer wurde komplexometrisch, die Chloride argentometrisch mit potentiometrischer Indikation des Titrationschlusses bestimmt. Die Chlorbestimmung in Ph_3SbCl_2 erfolgte nach dem schon früher veröffentlichten Verfahren [5]. Zum Messen der Ultrarotspektren diente ein Perkin—Elmer 137-Apparat.

Die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylphosphin in Azetonitril

Für die Reaktion wurden zwei Molarverhältnisse herangezogen: $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 1$, bzw. $1 : 4$. Eine bessere Löslichkeit von CuCl_2 in Azetonitril wurde mit Äthylalkohol (5 Vol%) erreicht. Zur Reaktion gelangten berechnete Mengen von 0,147 M- CuCl_2 in Azetonitril mit der ebenfalls berechneten Menge von 0,215 M- Ph_3P in Azetonitril auf die Weise, daß das Molarverhältnis von $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 1$, bzw. $1 : 4$ erhalten blieb. Die Volumina wurden auf Grund der an der Reaktion teilnehmenden Molanzahl von CuCl_2 berechnet (siehe Tabelle 1).

Die Reaktionen verliefen in Stickstoffatmosphäre sowie mit atmosphärischem Sauerstoff, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in den getrockneten Lösungsmitteln. Der Beginn der Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Lösung als Folge der Bildung des Cu(II) -Komplexes mit Ph_3P dunkelbraun färbt. Allmählich wird die Lösung entfärbt; bei dem Molarverhältnis von $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 4$ ist die Entfärbung vollständig.

Tabelle 1

Das Entweichen von HCl aus den Lösungen nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P
(Molarverhältnis $1 : 4$) in Azetonitril
(Die Werte sind in den Molen gegeben)

$\text{CuCl}_2 \cdot 10^3$	$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^3$	$\text{HCl} \cdot 10^3$	HCl/CuCl_2
1,108	—	0,628	0,57
1,248	0,72	0,839	0,67
1,201	5,72	1,028	0,86
1,043	12,90	0,936	0,90

Eins der Reaktionsprodukte von CuCl_2 mit Ph_3P (Molarverhältnis 1 : 1) ist $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Für $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (984,79) berechnet: 12,90% Cu, 7,20% Cl, 65,87% C, 4,57% H; gefunden: 12,74% Cu, 7,48% Cl, 65,84% C, 4,92% H; Fp. 242–244°C.

Bei dem Molarverhältnis von $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 4$ entsteht als Produkt der Reduktion von Cu(II) die Komplexverbindung $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Für $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{CuCl}$ (885,80) berechnet: 7,17% Cu, 4,01% Cl, 73,21% C, 5,09% H; gefunden: 6,73% Cu, 3,97% Cl, 72,89% C, 5,26% H; Fp. 170°C.

Die Hydrolyse des durch die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylphosphin entstandenen Ph_3PCl_2

Nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P in beiden Molarverhältnissen wurde zu einigen Lösungen Wasser hinzugefügt. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde durch Abdampfen der Lösung mit Stickstoff abgeleitet und in einer Vorlage aufgefangen, die 50 ml 0,05 M-KOH enthielt. Das gebildete Chlorid wurde mit 0,05 M- AgNO_3 titriert. In den absorbierten Dämpfen wurde kein elementares Chlor gefunden.

Ein Teil der Lösung nach der Hydrolyse wurde zum Messen der Ultrarotspektren verwendet. Das durch die Hydrolyse entstandene Ph_3PO in Azetonitril wurde auf Grund einer ausgeprägten Bande der Valenzvibrationen der Bindung P—O identifiziert [6].

Die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylstibin in Azeton

Zu 500 ml gesättigter Lösung von CuCl_2 in Azeton bei 20°C (0,007 M) wurde eine berechnete Mengen von Ph_3Sb hinzugefügt, so daß das Molarverhältnis von $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{Sb} = 2 : 1$ erhalten blieb. Das Triphenylstibin löste sich in einer minimalen Menge Azeton. Der ausgeschiedene feinpulvrige Niederschlag, Kupfer(I)-chlorid, wurde abfiltriert, mit Azeton gewaschen und getrocknet.

Für CuCl (98,99) berechnet: 64,19% Cu; gefunden: 63,52% Cu.

Das Eindichten des Filtrats in vakuo ergab weiße Kristalle von Ph_3SbCl_2 , die mit Azeton gewaschen und aus Methanol rekristallisiert wurden.

Für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SbCl}_2$ (423,98) berechnet: 51,68% C, 3,97% H, 17,22% Cl; gefunden: 51,00% C, 3,75% H, 17,11% Cl; Fp. 144°C.

Ph_3SbCl_2 wurde auch mit der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3Sb in Methanol gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

Der Charakter der Reduktionsprodukte von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylphosphin hängt nicht nur vom Molarverhältnis von CuCl_2 und Ph_3P ab, sondern auch vom verwendeten Lösungsmittel. Bei dem Molarverhältnis von 1 : 1 wird in Azeton $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$, in Azetonitril $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$, jedoch unter bestimmten Bedingungen auch $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ [7] gebildet. Bei dem Molarverhältnis von 1 : 4 ist das Produkt in beiden Lösungsmitteln $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$. Demgegenüber entsteht in Akrylonitril in der Molarverhältnisspanne von $\text{Cu(II)} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 2-4$ nur $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Die Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3Sb in Azeton führt — ohne Rücksicht auf ihr Molarverhältnis — nur zu Kupfer(I)-chlorid, obwohl eine ganze Reihe von CuCl -Komplexen mit Ph_3Sb bekannt ist [8].

Unsere experimentellen Ergebnisse bestätigen eindeutig, daß die Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3E (E = P, As, Sb) zur Chloration von Ph_3E führen, wobei Ph_3ECl_2 gebildet wird. Die Literatur erwähnt nur die Möglichkeit einer solchen Chloration auf Grund der

Erkenntnisse über die Reaktion von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Ph_3P und durch Vergleichen dieser Reaktion für den Fall von CuCl_2 [9–11].

Die Reaktion von Ph_3P mit Kupfer(II)-chlorid ergibt unbeständige Komplexe [2, 12], die sich durch einen inneren Redox-Prozeß zersetzen. Dieser Prozeß ist eine Folge des gegenseitigen Ligandeneinflusses mit einem ausgeprägten Anteil der Liganden, die die Tendenz aufweisen, mit dem zentralen Atom dative π -Bindungen einzugehen [13]. Eine größere Zahl der Experimente, die beim Studium des Einflusses von Sauerstoff und Wasser auf die Menge des freigesetzten Chlorwasserstoffes, gebildet durch die Hydrolyse von Ph_3PCl_2 nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P im Molarverhältnis von 1 : 1 in Azetonitril, zeigten, daß das Sauerstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die Menge des entweichenden Chlorwasserstoffes hat. Da bei der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P im molaren Verhältnis von 1 : 1 ein Teil von Cu(II) in der Lösung nicht reduziert wird, kann die Menge des freigesetzten Chlorwasserstoffes beträchtlich durch den Umstand beeinflusst werden, daß die Cu(II)-Atome durch Wassermoleküle koordiniert werden. Erwiesen ist jedoch, daß mehr als ein Viertel der Mole des in CuCl_2 gebundenen Chlors, zufolge der Hydrolyse von Ph_3PCl_2 , in Form von Chlorwasserstoff frei wird. Die verhältnismäßig große HCl-Menge, die auch dann frei wird, wenn in das Reaktionssystem kein Wasser hinzugefügt wird, hängt offensichtlich mit dem in den Lösungsmitteln befindlichen Wasser zusammen, das trotz Trocknen zurückbleibt.

Tabelle 1 zeigt die Menge Chlorwasserstoff in Abhängigkeit von der in die Reaktion mit Ph_3P genommenen CuCl_2 -Menge, bei Beibehalten des Molarverhältnisses von Cu(II) : Ph_3P = 1 : 4, sowie den Einfluß des hinzugefügten Wassers in Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff.

Wie aus Tabelle 1 ferner ersichtlich ist, wächst die Menge des freigewordenen Chlorwasserstoffes durch die Zugabe von Wasser in das Reaktionssystem, in dem das Cu(II) durch das Phosphin vollkommen reduziert wurde, und bei genügender Wasserzugabe enthält das HCl praktisch die Hälfte des in CuCl_2 gebundenen Chlors.

Bei den Reaktionen von CuCl_2 mit Ph_3P in beiden Molarverhältnissen, nämlich 1 : 1 und 1 : 4, wurde nach der Hydrolyse von Ph_3PCl_2 in der Lösung Ph_3PO identifiziert; die Identifikation erfolgte mittels der Ultrarotspektren, durch die Bande der Valenzvibration der Bindung P—O bei 1191 cm^{-1} . Reines Azetonitril absorbiert in diesem Bereich nicht.

Der Versuch Ph_3PCl_2 aus Azetonitril nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3P zu isolieren ergab eine gelbe, ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich Ph_3PCl_2 , das in dieser Form schon durch die Reaktion von Ph_3P mit elementarem Chlor dargestellt und beschrieben wurde [14].

Unser Produkt reagierte mit Wasser heftig, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelte und Ph_3PO gebildet wurde. Die Reaktion einer CuCl_2 -Suspension in Benzol mit Ph_3P führte nach Abfiltrieren und Waschen des Kupfer(I)-Komplexes mit Ph_3P mit einer kleinen Menge Benzol zur Isolierung eines weißen kristallinen Produktes, nämlich Ph_3PCl_2 , das sich durch Einwirkung von Wasser auf Chlorwasserstoff und Ph_3PO zersetzte.

Die Isolierung von Ph_3PCl_2 nach der Reduktion von CuCl_2 mit Ph_3P ist beträchtlich erschwert durch den Umstand, daß das Ph_3PCl_2 gegenüber Feuchtigkeit äußerst empfindlich ist und hydrolysiert, wohingegen das Ph_3SbCl_2 gegenüber Wasser eine beachtliche Beständigkeit aufweist [5]. Daher gelang die Isolierung von Ph_3SbCl_2 aus Azeton- und Methanolösung nach der Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3Sb ohne Schwierigkeit. Da der Komplex Ph_3AsCl_2 nur um ein geringes weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit ist als Ph_3PCl_2 [15] und — wie die spektrophotometrischen Messungen zeigten [2] — bildet CuCl_2 mit Ph_3As einen unbeständigen Komplex, der einem Redox-Prozeß unterliegt,

erscheint die Annahme berechtigt, wonach auch in diesem Falle ein analoges Oxidationsprodukt, das Ph_3AsCl_2 gebildet wird.

Auf Grund der angeführten Ergebnisse und der bis nun bekannten Komplexe von Cu(I) mit Ph_3E ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) kann eine allgemeine Gleichung aufgestellt werden, die die stöchiometrische Reaktion von CuCl_2 mit Ph_3E ausdrückt:



Wenn auch CuCl_2 mit Ph_3E ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) unter Bildung des gemeinsamen Produktes Ph_3ECl_2 reagiert, bedeutet dies nicht, daß die Konsequenzen des gegenseitigen Ligandeneinflusses, die zur Chloration von Ph_3E führen, dem gleichen Mechanismus folgen. Die hier angeführten Ergebnisse sowie die Erkenntnisse aus den spektrophotometrischen Messungen [2] weisen auf eine homolytische Spaltung der Bindung $\text{Cu(II)}-\text{Cl}$, als Folge des gegenseitigen Ligandeneinflusses im Falle der Chlorotriphenylphosphino- und Chlorotriphenylarsino-Kupfer(II)-Komplexe. Obwohl kein wesentlicher Einfluß von Sauerstoff auf die Bildung von Ph_3PCl_2 beobachtet wurde, kann dieser nicht bei Reaktionen außer Acht gelassen werden, die in Lösungen verlaufen, in denen sich das Cu(II) mit den übrigen Reaktionskomponenten im Gleichgewicht befindet [1].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Tatsachen dienen als Beweis dafür, daß Chlorokupfer(II)-Komplexe, die in ihrer Koordinationssphäre Liganden enthalten, die eine dative π -Bindung mit dem zentralen Atom eingehen können, wie dies auch bei Liganden des Typs Ph_3E der Fall ist ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$), aktive Chlorationsmittel darstellen, und daß der gegenseitige Ligandeneinfluß in Kupfer(II)-Komplexen bei der Darstellung halogener organischer Stoffe genutzt werden kann.

Analog wird bei der Reaktion von CuCl_2 mit Triäthylphosphin $\text{Ät}_3\text{PCl}_2$ und Komplexe von Cu(I) mit dem angeführten Liganden gebildet [16].

Literatur

1. Makáňová, D., Ondrejovič, G. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **27**, 4 (1973).
2. Valigura, D., Ondrejovič, G., Makáňová, D. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **28**, 599 (1974).
3. Gažo, J., *Zborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*. (Sammelband der an der Fakultät für Chemische Technologie STH veröffentlichten Arbeiten.) S. 7. Bratislava 1968.
4. Ondrejovič, G., Makáňová, D., Valigura, D. und Gažo, J., *Z. Chem.* **13**, 193 (1973).
5. Beveridge, A. D. und Harris, G. S., *J. Chem. Soc.* **1964**, 6076.
6. Goodgame, D. M. L. und Cotton, F. A., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2298.
7. Makáňová, D. und Ondrejovič, G., unveröffentlichte Ergebnisse.
8. Jardin, F. H. und Young, J. F., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2444.
9. Osborn, J. A., Jardin, F. H., Young, J. F. und Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711.
10. Jardin, F. H., Rule, L. und Vohra, A. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 238.
11. Reichle, W. T., *Inorg. Chim. Acta* **5**, 325 (1971).
12. Makáňová, D., Ondrejovič, G. und Gažo, J., *Proc. XIIIth Internat. Conf. Coord. Chem.*, S. 34. Cracow—Zakopane 1970.
13. Gažo, J., *Chem. Zvesti* **19**, 826 (1965).
14. Michaelis, A. und Gleichmann, L., *Ber.* **15**, 801 (1882).
15. Jesen, K. A., *Z. Anorg. Chem.* **250**, 257 (1943).
16. Axtell, D. D. und Yoke, J. T., *Inorg. Chem.* **12**, 6 (1973).

Übersetzt von T. Guttmanová