NOTIZEN

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 71¹

Zur Existenz

von Phosphor-selenid-tribromid PSeBr₃Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 71¹About the Existence
of Phosphorus Selenide Tribromide PSeBr₃

MARIANNE BAUDLER und BERND VOLLAND

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Köln(Z. Naturforsch. **32b**, 347–348 [1977];
eingegangen am 26. November 1976)Phosphorus Selenide Tribromide,
Phosphorus Tribromide, Selenium

The title compound is formed in low concentration by addition of selenium to PBr₃ or by reaction of (CH₃Se)PBr₂ with bromine.

Während bei den Phosphor-oxid-halogeniden POX₃ und den Phosphor-sulfid-halogeniden PSX₃ alle Verbindungen für X = F, Cl, Br, I bekannt sind^{2,3}, konnte von den Phosphor-selenid-halogeniden PSeX₃ bisher nur ein Vertreter, nämlich PSeI₃⁴, dargestellt werden. Im folgenden wird über den Nachweis der Existenz von Phosphor-selenid-tribromid, PSeBr₃ **1**, berichtet.

1. Reaktion von Phosphor(III)-bromid mit Selen

Bei der Einwirkung von überschüssigem roten Selen auf Phosphor(III)-bromid in siedendem Schwefelkohlenstoff erfolgt im allgemeinen keine nachweisbare Reaktion sondern lediglich eine Modifikationsänderung des Selen, das praktisch quantitativ zurückgewonnen wird.

Durch systematische Variation der Umsetzungsbedingungen (Dauer der Selenzugabe, Solvensmenge, Reaktionszeit) konnte bei einigen Versuchen ein etwa 25-proz. Umsatz zu **1** erzielt werden (näheres siehe „Experimentelles“):

Nach Beendigung der Reaktion liegt eine orangefarbene Lösung vor, die nach Abtrennung des nicht-umgesetzten Selen ($\approx 75\%$ der stöchiometrischen Menge) im ³¹P-NMR-Spektrum neben dem Sin-

gulett für PBr₃ ein zusätzliches Signal bei $-106,5 \text{ ppm}^5$ aufweist. Daß dieses Verbindung **1** entspricht, geht aus dem Vergleich der chemischen Verschiebung mit den betreffenden Werten von POBr₃ (-103 ppm^6) und PSBr₃ (-112 ppm^6) hervor. Beim Entfernen des Lösungsmittels tritt eine weitgehende Zersetzung von **1** unter Abscheidung von elementarem Selen ein. Zahlreiche, unter ähnlichen Bedingungen – auch mit Zusatz von AlBr₃ – durchgeführte Versuche ergaben nur jeweils einen Umsatz zwischen **1** und 9%.

2. Reaktion von Methyl-selenyl-phosphordibromid mit Brom

Nachdem vor kurzem POI₃ von KIRSANOW und Mitarb.³ aus Methoxyphosphordijodid und Jod erhalten werden konnte, war es naheliegend, die Bildung von **1** nach der analogen Reaktion von Methyl-selenyl-phosphordibromid, CH₃SePBr₂ **2**, und Brom zu untersuchen.

Die bislang unbekannte Verbindung **2** wurde durch Umsetzung von Phosphor(III)-bromid mit Methylselenol erhalten. Das gleichzeitig gebildete Bis(methyl-selenyl)-phosphorbromid, (CH₃Se)₂PBr, kann durch Thermolyse bei $+30^\circ\text{C}$ entfernt werden. **2** ist eine gelbe Flüssigkeit von widerlichem Geruch, die schon in geringen Konzentrationen starke Kopfschmerzen verursacht. Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt sie ein Signal bei $+210 \text{ ppm}^5$ mit den charakteristischen Selen-Satelliten.

Bei der Bromierung von **2** in *n*-Pentan gemäß der Gleichung

werden bei Raumtemperatur oder 0°C neben Methylbromid nur die Zersetzungsprodukte von **1**, Phosphor(III)-bromid und elementares Selen, gebildet. Bei -60°C dagegen fällt nur wenig Selen aus, und in der gebildeten dunkelroten Lösung sind ³¹P-NMR-spektroskopisch vier Reaktionsprodukte (in der Reihenfolge abnehmender Konzentration) nachweisbar:

Methyl-selen-phosphonsäure-dibromid,

Phosphor(III)-bromid ($\delta = +223 \text{ ppm}^6$);

Methyl-selenyl-phosphortetrabromid,

Phosphor-selenid-tribromid (**1**) ($\delta = -108 \text{ ppm}$).

Die Zuordnung des Signals bei -125 ppm zu der Additionsverbindung CH₃SePBr₄ ergibt sich aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung mit der-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. BAUDLER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

jenigen von PBr_5 (-101 ppm^6). Demnach wird bei der Reaktion von **2** mit Brom bei -60°C Phosphorselenid-tribromid (**1**) gebildet, doch ist die Umlagerung von **2** in Methyl-selen-phosphonsäure-dibromid demgegenüber stark begünstigt. Versuche zur Auftrennung des Substanzgemisches führten stets zur Zersetzung unter Abscheidung von Selen.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Licht sowie von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Argon gesättigt. ^{31}P -NMR-Spektren: Jeol-Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL, Meßfrequenz 24,3 MHz.

1. Reaktion von PBr_3 mit Se

2,71 g (10 mmol) PBr_3 und 2,13 g frisch dargestelltes, fein verteiltes rotes Selen⁸ wurde in 500 ml CS_2 zum Sieden erhitzt. Dann wurden unter Kochen am Rückfluß und Rühren eine Lösung von 0,24 g Selen in 300 ml CS_2 (Gesamtmenge 2,37 g $\triangleq$ 30 mmol Selen entsprechend 2-fachem Überschuß über die stöchiometrische Menge) innerhalb von 3 Stdn. zutropft. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 Std. weiter erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bis auf etwa 30 ml wurde das nicht-umgesetzte Selen abgesaugt

(2,19 g $\triangleq$ 27,7 mmol) und das Filtrat ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Bezüglich der Ergebnisse siehe S. 347.

2. Reaktion von Methyl-selenyl-phosphordibromid (**2**) mit Brom

Zur Darstellung von **2** wurden 27,1 g (0,1 Mol) PBr_3 in 200 ml *n*-Pentan bei -20°C unter Rühren und Durchleiten eines schwachen Argonstromes innerhalb von 8 Stdn. mit einer Lösung von 9,5 g (0,1 Mol) Methylselenol in 100 ml Pentan umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde als Nebenprodukt gebildetes $(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{PBr}$ bei $+30^\circ\text{C}$ zersetzt und dabei ausgefallenes Selen abgesaugt. Das Filtrat bestand nach ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung aus etwa 95 Mol-% **2** und 5 Mol-% PBr_3 .

Zu 14,3 g des Gemisches aus **2** und PBr_3 in 100 ml *n*-Pentan wurde bei -60°C unter intensivem Rühren langsam eine Lösung von 8 g Brom in 30 ml Pentan getropft. Dann wurde die dunkelrote Reaktionslösung filtriert, auf 80 ml eingeeengt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Ergebnisse siehe S. 347.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ 70. Mitt.: M. BAUDLER u. B. CARLSOHN, Chem. Ber., im Druck.

² Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Phosphor, Teil C, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1965.

³ W. G. KOSTINA, N. G. FESHCHENKO u. A. W. KIRSANOW, Zh. Obshch. Khim. **43**, 209 [1973].

⁴ M. BAUDLER, B. VOLLAND u. H.-W. VALPERTZ, Chem. Ber. **106**, 1049 [1973].

⁵ Bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 (negatives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung).

⁶ V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, Wiley-Interscience, New York-London-Sidney 1967.

⁷ L. MAIER, Helv. Chim. Acta **46**, 2667 [1963].

⁸ O. HÖNIGSCHMID u. W. KAPFENBERGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **212**, 198 [1933].