

Nicola Petragani, Vicente G. Toscano und Marcello de Moura Campos

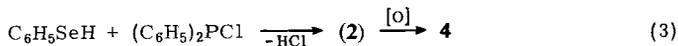
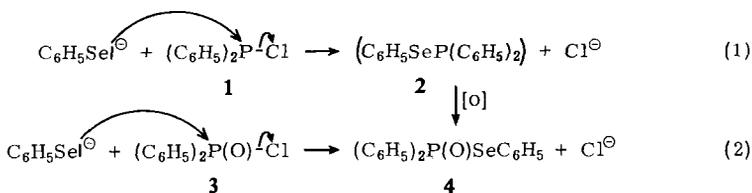
## Selenophosphororganische Verbindungen, II<sup>1)</sup>

Aus dem Engineering Chemistry Department of Escola Polit cnica,  
University of S. Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 28. November 1967)

Diphenylselenophosphins ure-*Se*-phenylester (**4**) wird nach sechs neuen Methoden dargestellt. Der bisher unbekannte Triselenophosphorsäure-*Se*.*Se*.*Se*-*Se*-triphenylester (**8**) lässt sich durch Umsetzung von Selenophenol mit  $\text{PCl}_3$  gewinnen. Die Selenophosphorsäure-*O*.*O*-dialkylester-*Se*-phenylester **10** erhält man aus Benzolselenenylbromid mit Trialkylphosphiten **9** oder Dialkoxylphosphorylquecksilberchloriden **11**.

Bei der Darstellung von Diphenylselenophosphins ure-*Se*-phenylester (**4**) aus Diphenylchlorphosphin (**1**) und Phenylselenomagnesiumbromid<sup>1)</sup> greift wahrscheinlich das  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^\ominus$ -Anion nucleophil am Phosphor an (Gleichung 1). Das Zwischenprodukt **2** entzieht sich durch spontane Oxydation zu **4** der Isolierung.

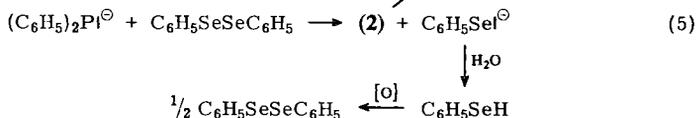
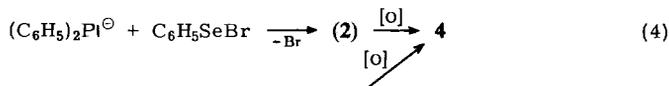


Wir fanden nun, daß Selenophenol selbst als Nucleophil mit Diphenylchlorphosphin hohe Ausbeuten an **4** liefert (3). Andererseits konnte **4** auch in guten Ausbeuten durch Umsetzungen erhalten werden, in denen der Phosphor anstelle des Selens nucleophil reagiert. Entsprechend (4) und (5) spaltet das Anion  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\ominus$  (aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PMgCl}$ <sup>2)</sup>) die Se–Br- bzw. Se–Se-Bindung. Im letzten Fall wurde die

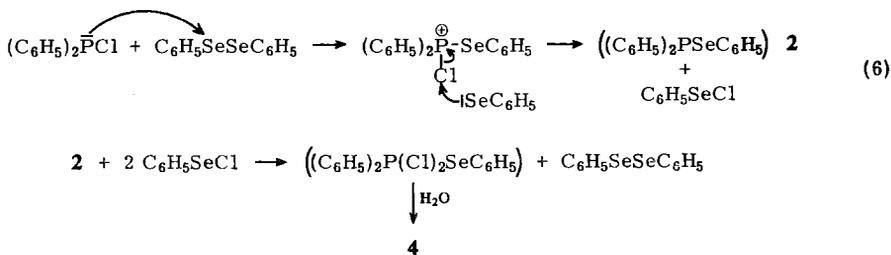
<sup>1)</sup> I. Mittel.: N. Petragani und M. Moura Campos, Chem. and Ind. 1965, 1076.

<sup>2)</sup> L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, Chem. Ber. 94, 1317 (1961).

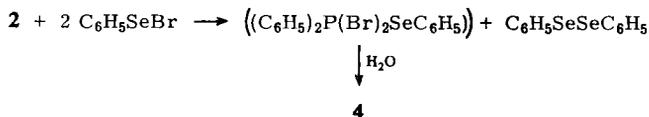
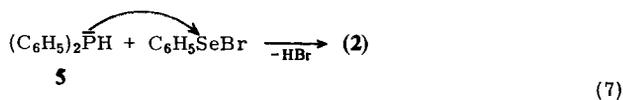
Hälfte des Diselenids, das sich durch Oxydation von entstandenem Selenophenol bildet, zurückgewonnen.



Sogar Diphenylchlorphosphin selbst ist ausreichend nucleophil, um ebenfalls die Se—Se-Bindung von Diphenyldiselenid zu spalten (6). Das entstandene **2** wird durch gleichzeitig gebildetes Benzolselenylchlorid sehr wahrscheinlich zum Dichlorid oxydiert, das dann zu **4** hydrolysiert wird. Reduktionsprodukt ist Diphenyldiselenid. Analoge Reaktionen von Arylselenenylbromiden wurden mit Triphenylphosphin beobachtet<sup>3)</sup>.

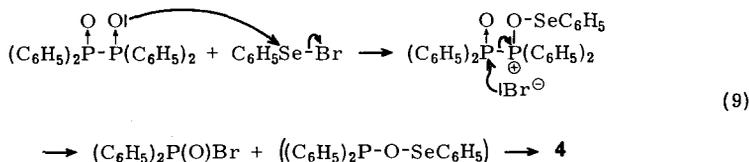
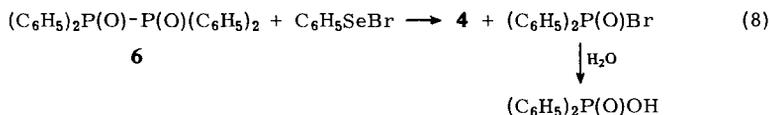


Weiterhin konnte **4** aus Diphenylphosphin (**5**) und Benzolselenenylbromid gewonnen werden (Gl. 7). Das in der doppelten berechneten Menge eingesetzte Selenenylbromid wurde – unter Überführung von **2** in das Dibromid – zum Diselenid reduziert, das wir isolieren konnten.

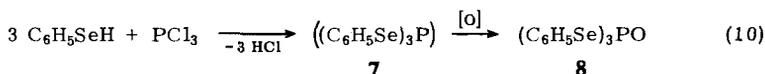


Tetraphenyldiphosphin-dioxid (**6**) kann ebenfalls als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Für diese Reaktion (8) nehmen wir eine nucleophile Verdrängung entsprechend (9) an.

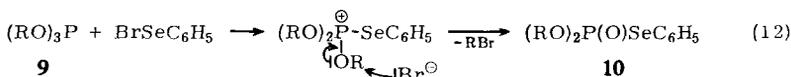
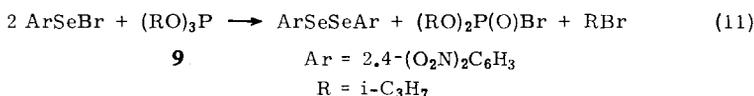
<sup>3)</sup> N. Petragani und M. Moura Campos, Tetrahedron [London] **21**, 13 (1965).



Als weitere Verbindung stellten wir den bisher unbekanntenen Triselenophosphorsäure-*Se.Se.Se*-triphenylester (**8**) durch Behandeln von Selenophenol mit  $\text{PCl}_3$  dar. Wie **2** konnte auch **7** wegen der spontanen Oxydation zu **8** nicht isoliert werden.



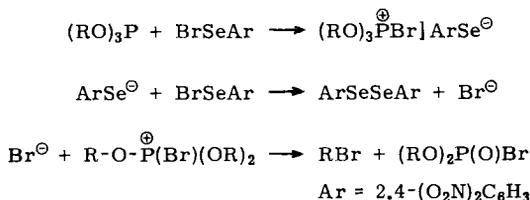
Wir beobachteten früher<sup>3)</sup>, daß 2,4-Dinitro-benzolselenenylbromid durch Trialkylphosphite **9** zu dem entsprechenden Diselenid reduziert wird (Gl. 11). Benzolselenenylbromid dagegen setzt sich mit Trialkylphosphiten im Sinne einer „Arbuzov-Reaktion“ zu Selenophosphorsäure-*O.O*-dialkylester-*Se*-phenylestern (**10a–f**) um. Über derartige Reaktionen mit Benzolselenenylchlorid berichteten inzwischen auch *Kataev* und *Mannafov*<sup>4)</sup>.



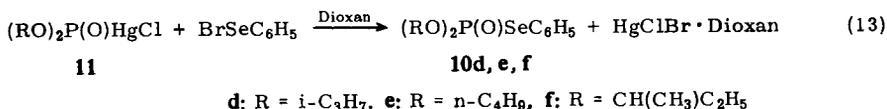
10	a	b	c	d	e	f
R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	sek.- $\text{C}_4\text{H}_9$

Das unterschiedliche Verhalten der Benzol- und Dinitrobenzolselenenylbromide gegenüber Trialkylphosphiten kann durch die Anziehung von Elektronen durch die Nitrogruppen erklärt werden, wodurch das Zentrum des nucleophilen Angriffs vom Selen zum Brom verlagert wird, unterstützt durch den stärker elektropositiven Charakter des Broms. Das entstehende 2,4-Dinitro-selenophenoxid-Anion wird durch Resonanz stabilisiert:

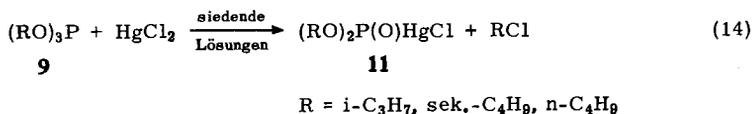
<sup>4)</sup> E. G. *Kataev* und T. G. *Mannafov*, J. allg. Chem. (russ.) **36** (2), 254 (1966), C. A. **64**, 15784 (1966). Veröffentlicht nach Abschluß unserer Experimente.



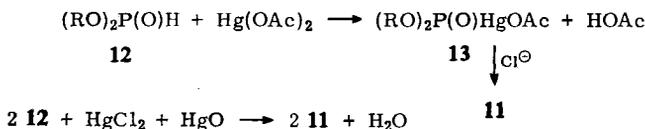
Phenylselenophosphate **10** bildeten sich auch bei der Umsetzung von Dialkoxyposphorylquecksilberchlorid (**11**) mit Benzolselenylbromid in Dioxan (**13**). Die Identität der bei den Umsetzungen (**12**) und (**13**) erhaltenen Produkte sichert ihre Struktur. Eine ähnliche Reaktion mit 2.4-Dinitro-benzolselenylbromid fand nicht statt. Wir isolierten nur Ausgangsmaterial. Diese mangelnde Reaktivität kann durch die verminderte Nucleophilie von **11** — verglichen mit **9** — erklärt werden.



Das Phosphorylquecksilberchlorid **11** erhielten wir in einer Arbuzov-Reaktion aus Trialkylphosphiten mit Quecksilber(II)-chlorid (**14**). Im Vergleich zu dieser Reaktion beschrieben *Arbuzov* und *Soroastrova*<sup>5)</sup> nur die Bildung von Komplexen des Typs  $(\text{RO})_3\text{P} \cdot n\text{HgX}_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $n = 1, 2$ ), von denen sich einige beim Schmp. zersetzen. Wir fanden nun, daß der Komplex mit  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $n = 1$  bei der Schmelztemperatur eine intramolekulare Arbuzov-Reaktion zu **11** eingeht. Die Komplexe sind deshalb offenbar Zwischenprodukte der Umsetzung (**14**).



Analoge Quecksilberverbindungen haben bereits *Fox* und *Venezky*<sup>6)</sup> aus Dialkylphosphiten (**12**) erhalten:



<sup>5)</sup> *A. E. Arbuzov* und *V. M. Soroastrova*, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **1952**, 809, 818, 826, *C. A.* **47**, 9898 (1953).

<sup>6)</sup> *R. B. Fox* und *D. L. Venezky*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3967 (1953).

Tab. 1. IR-Daten der dargestellten Verbindungen

	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromat.	$\gamma_{\text{CH}}$ aromat.	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$	$\nu_{\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5}$ <sup>a)</sup>	$\nu_{\text{P}-\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5}$	$\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{alk.}}$ (CH-Deformation)	$\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{O}-\text{R}_{\text{alk}}$	$\nu_{\text{s}}\text{P}-\text{O}-\text{R}_{\text{alk}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (4)	1585	738	1195	1118	1075	---	---	---
	1485			1098	1025			
	1450			1002				
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_3\text{PO}$ (8)	1471	738	1211	---	1066	---	---	---
	1445			1020				
	1002							
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10a)	1585	740	1258	---	---	1185 (CH <sub>3</sub> rock)	1020 <sup>b)</sup>	787
	1488							
	1449							
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10b)	1585	740	1255	---	---	1166 (CH <sub>3</sub> rock)	1018 <sup>b)</sup>	787
	1488							
	1449							
$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10c)	1590	740	1255	---	---	1401	1000 <sup>b)</sup>	---
	1488							
	1453							
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10d)	1580	738	1252	---	---	1389   (CH <sub>3</sub> symm.) 1379   deform.) Dublett 1179 1143 1104 Triplet	976 <sup>b)</sup>	---
	1488							
	1445							
$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10e)	1587	740	1255	---	1064	1389 1152 1124 Dublett	1000 <sup>b)</sup>	---
	1488							
	1452							
$(\text{sek.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeC}_6\text{H}_5$ (10f)	1580	740	1250	---	1025	1380 1170 1125 1108 1090 Dublett	975	---
	1475							
	1440							

a) Zusammen mit arom. Schwingungen.

b) Sehr breit.

Wir konnten diese Umsetzung ausgehend von **12**,  $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$ , nicht reproduzieren. Die Hauptmenge an Quecksilbersalz blieb unverändert.

*Levin* und *Kukhtin*<sup>7)</sup> stellten die Acetate **13** durch Arbusov-Reaktion zwischen Trialkylphosphiten und Quecksilber(II)-acetat her.

### IR-Spektren (Tab. 1)

Alle Verbindungen zeigen die normalen aromatischen Banden. Die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung findet man bei 1195 (**4**), 1211 (**8**) und 1258–1250/cm (Verbindungen **10**). Zwei typische Banden für *P*-gebundene Phenylgruppen zeigt **4** bei 1118 und 1098/cm. Ebenso sind die erwarteten Wasserstoff-Valenz- und Deformationsschwingungen sowie eine sehr breite asymmetrische Valenzschwingungsbande der  $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ -gruppen bei 1020–970/cm vorhanden.

Banden bei 1075, 1025 und 1002/cm (Verbindung **4**) sowie bei 1066, 1020 und 1002/cm (**8**) schreiben wir der  $\text{P}-\text{Se}$ -Valenzschwingung zu. In den Verbindungen **10** werden diese Banden im allgemeinen durch die breite asymmetrische  $\text{P}-\text{O}-\text{Alkyl}$ -Valenzschwingungsbande verdeckt. Für das *n*- und sek.-Butylderivat sind jedoch Banden bei 1064 bzw. 1025/cm wahrnehmbar.

### Beschreibung der Versuche

Trimethyl-, Triisopropyl- und Dibutylphosphit sind käuflich (Light & Co.). Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylphosphit stellten wir nach dem allgemeinen Verfahren von *McCombie*, *Saunders* und *Stacey*<sup>8)</sup> dar, Tri-sek.-butylphosphit<sup>9)</sup>, Diphenylphosphin, Tetraphenyl-diphosphin-dioxid<sup>10)</sup> und Diphenylchlorphosphin<sup>11)</sup> ebenfalls nach der Literatur.

#### *Diphenylselenophosphinsäure-Se-phenylester (4)*

a) *Nach Gleichung (3)*: Man ließ eine Lösung von 4,4 g (0,02 Mol) *Diphenylchlorphosphin* in 30 ccm Benzol unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) *Selenophenol* in 30 ccm Benzol tropfen (Stickstoff-Atmosphäre), wobei sich  $\text{HCl}$  entwickelte. Man rührte 4 Stdn. bei Raumtemp., kochte 30 Min. unter Rückfluß und verdampfte i. Vak. zu einem farblosen festen Rückstand. Dieser wurde mit Petroläther (30–50°) gewaschen. Zusammen mit einer weiteren Frakt. aus dem Petroläther Ausb. 6,8 g (94%). Prismen aus Petroläther (50–70°), Schmp. 78–80°, übereinstimmend mit l.c.<sup>1)</sup>

b) *Nach Gleichung (4)*: Unter Rühren und Kochen wurde in Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 11,0 g (0,05 Mol) *Diphenylchlorphosphin* in 50 ccm absol. THF zu 1,2 g *Magnesium* (0,05 g-Atom) gegeben. Man kochte noch 30 Min., ließ dann 9,4 g (0,04 Mol) *Benzolselenylbromid* in 40 ccm THF zutropfen, erhitze die gelbe Lösung 30 Min. unter Rückfluß, behandelte mit wäbr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und verdampfte. Der nach Extraktion mit 10proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung kristallisierende ölige Rückstand wurde schließlich mit Petroläther (30–50°) gewaschen. Ausb. 11,4 g (79%). Aus Petroläther (50–70°) Prismen mit Schmp. 78–80°.

7) *J. A. Levin* und *V. A. Kukhtin*, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 1552 (1961), C. A. **55**, 27014 (1961).

8) *H. McCombie*, *B. C. Saunders* und *G. Y. Stacey*, J. chem. Soc. [London] **1945**, 380.

9) *R. E. Zimmerer* und *R. G. Laughlin*, J. org. Chemistry **27**, 3576 (1962).

10) *W. Kuchen* und *H. Buchwald*, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

11) *C. Stuebe*, *W. M. Le Sauer* und *G. R. Norman*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3526 (1955).

c) *Nach Gleichung (5)*: Die Lösung von 12.5 g (0.04 Mol) *Diphenyldiselenid* in 40 ccm THF wurde zu *Diphenylphosphinomagnesiumchlorid*,  $(C_6H_5)_2PMgCl$  (dargestellt wie unter b) mit denselben Mengen), getropft. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. Kochen unter Rückfluß wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 10.4 g (72%), aus Petroläther (50–70°) Prismen, Schmp. 78–80°.

Der Petroläther (30–50°)-Auszug gab beim Konzentrieren 3.3 g gelbe Nadeln von Diphenyldiselenid mit Schmp. 62–64°.

d) *Nach Gleichung (6)*: Unter Rühren gab man 4.4 g (0.02 Mol) *Diphenylchlorphosphin* in 30 ccm Benzol zu 6.2 g (0.02 Mol) *Diphenyldiselenid* in 30 ccm Benzol ( $N_2$ -Atmosphäre), kochte 4 Stdn. unter Rückfluß, wusch mit 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung, trocknete über  $Na_2SO_4$  und verdampfte. Nach mehrmaligem Ausziehen des festen Rückstands mit Petroläther (30–50°) Ausb. 6.0 g (85%). Aus Petroläther (50–70°) Prismen, Schmp. 78–80°.

Beim Konzentrieren der Petroläther-Lösung erhielt man 3.0 g Diphenyldiselenid; gelbe Nadeln, Schmp. 62–64°.

e) *Nach Gleichung (7)*: Zur eisgekühlten Lösung von 1.9 g (0.01 Mol) *Diphenylphosphin (5)* in 25 ccm  $CHCl_3$  wurden unter Rühren 4.8 g (0.02 Mol) *Benzolselenylbromid* in 25 ccm  $CHCl_3$  getropft ( $N_2$ -Atmosphäre, HBr-Entwicklung). Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde die gelbe Lösung mit 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung behandelt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und verdampft. Den festen gelben Rückstand löste man in genügend Petroläther (50–60°). Beim Konzentrieren schied sich zuerst **4** ab, 3.1 g (86%), Schmp. 78–80°, und anschließend *Diphenyldiselenid*, 1.6 g, Schmp. 62–64°.

f) *Nach Gleichung (8)*: Zu 1.0 g (2.5 mMol) *Tetraphenyldiphosphin-dioxid (6)* in 20 ccm Benzol wurde die Lösung von 0.60 g (2.5 mMol) *Benzolselenylbromid* in 20 ccm Benzol getropft. Nach Extrahieren der gelben Lösung mit 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung wurde die wäßr. alkalische Schicht mit verd. Schwefelsäure angesäuert: Ausb. 0.55 g (100%) *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 195–196° (übereinstimmend mit der Lit.<sup>12)</sup>.

Nach Waschen der Benzollösung mit Wasser und Trocknen mit  $Na_2SO_4$  erhielt man **4** durch Verdampfen. 0.85 g (94%), Prismen aus Petroläther (50–70°), Schmp. 78–80°.

*Triselenophosphorsäure-Se.Se.Se-triphenylester (8)*: Man ließ unter Rühren 4.1 g (0.03 Mol) *Phosphortrichlorid* in 30 ccm Benzol zu einer eisgekühlten Lösung von 14.1 g (0.09 Mol) *Selenophenol* in 30 ccm Benzol tropfen ( $N_2$ -Atmosphäre), wobei sich HCl entwickelte. Man erhitzte noch 4 Stdn. unter Rückfluß, verdampfte i. Vak. und wusch den gelben festen Rückstand mit Petroläther (30–50°). Ausb. 13.5 g (87%). Aus Petroläther (30–50°) Prismen vom Schmp. 110° (Zers.).

$C_{18}H_{15}OPS_3$  (515.1) Ber. P 6.01 Se 45.98 Gef. P 6.30 Se 46.15

*Selenophosphorsäure-O.O-dialkylester-Se-phenylester 10a–f*

a) *Nach Gleichung (12)*: Zur Lösung des *Trialkylphosphits 9* (0.01 Mol) in 30 ccm Benzol wurden langsam 2.4 g (0.01 Mol) *Benzolselenylbromid* gegeben. Anschließend wusch man die gelbe Lösung mit verd.  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser, trocknete über  $Na_2SO_4$  und verdampfte. Gelbe Öle, Ausbb. quantit., s. Tab. 2.

b) *Nach Gleichung (13)*, **10d**, e und f: 25 mMol *Dialkoxyphosphorylquecksilberchlorid (11)* und 5.9 g (25 mMol) *Benzolselenylbromid* in 40 ccm reinem Dioxan wurden im kochenden Wasserbad 5–10 Min. erhitzt. Dann kühlte man die gelbliche Lösung auf 10°, filtrierte den

<sup>12)</sup> G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, S. 170, J. Wiley & Sons, Inc., London 1950.

kristallinen Quecksilberdihalogenid-Dioxan-Komplex ab, verdampfte i.Vak., zog den Rückstand mit Petroläther (30–50°) aus, wusch den Extrakt mit verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verdampfte i.Vak. zu gelben Ölen. Ausb. 81, 87 bzw. 86%. Die IR-Spektren der nach a) und b) erhaltenen Produkte stimmten völlig überein.

Tab. 2. Dargestellte Selenophosphorsäureester **10** (RO)<sub>2</sub>P(O)SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

-Se-phenylester	Sdp.-0.005	Summenformel (Mol.-Gew.)	Se	$n_D^{26}$
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -dimethylester- ( <b>10a</b> )	91–92°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> PSe (265.1)	Ber. 29.74 Gef. 29.69	1.5606
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -diäthylester- ( <b>10b</b> )	102°	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PSe (293.1)	Ber. 26.93 Gef. 26.99	1.5408
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester- ( <b>10c</b> )	109°	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> PSe (321.2)	Ber. 24.58 Gef. 24.40	1.5296
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester- ( <b>10d</b> )	101°	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> PSe (321.2)	Ber. 24.58 Gef. 24.64	1.5215
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -dibutylester- ( <b>10e</b> )	123°	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> PSe (349.3)	Ber. 22.60 Gef. 22.17	1.5185
Selenophosphorsäure- <i>O,O</i> -di-sek.-butylester- ( <b>10f</b> )	115°	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> PSe (349.3)	Ber. 22.60 Gef. 22.19	1.5172

Beim Versuch, 2,4-Dinitro-benzolselenenylbromid analog mit **11** (R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) umzusetzen, konnte nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden (2 Stdn. Rückflußkochen in reinem Dioxan).

#### *Dialkoxyphosphorylquecksilberchloride 11*

##### *Bis-isopropoxy-phosphorylquecksilberchlorid (11, R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)*

a) Die beim Rühren von 27.1 g (0.1 Mol) HgCl<sub>2</sub> und 20.8 g (0.1 Mol) *Triisopropylphosphit* in einer Mischung von 120 ccm Toluol und 120 ccm Xylol erhaltene Lösung wurde 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von etwas Ungelöstem verdampfte man: Ausb. 40.0 g (100%) kristalliner Rückstand. Aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 113–115°, in Übereinstimmung mit dem Lit.-Wert<sup>6)</sup>.

b) 5.4 g (0.02 Mol) HgCl<sub>2</sub> gab man zur Lösung von 4.2 g (0.02 Mol) *Triisopropylphosphit* in 150 ccm Benzol. Nach wenigen Min. Rühren lösten sich die Quecksilbersalze, und man verdampfte in einer Schale bei Raumtemp. Der feste Rückstand von (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>P·HgCl<sub>2</sub> wurde mit Petroläther (30–50°) gewaschen. Ausb. 8.0 g (83%), farblose Prismen aus Benzol und Petroläther (30–50°), Schmp. 117–120° (Zers.), übereinstimmend mit der Lit.<sup>5)</sup>

Man löste 1.2 g (2.5 mMol) des Komplexes in 4 ccm Toluol und 4 ccm Xylol, erhitze 15 Min. unter Rückfluß, filtrierte und verdampfte: 0.90 g (90%) kristallisierter Rückstand, Schmp. 113–115° aus Wasser.

*Bis-sek.-butyloxy-phosphorylquecksilberchlorid (11, R = sek.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>):* Eine Lösung von 10.8 g (0.04 Mol) HgCl<sub>2</sub> und 10.0 g (0.04 Mol) *Tri-sek.-butylphosphit* in 100 ccm Toluol wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt und wie vorstehend weiterbehandelt. Ausb. 17.0 g (100%), farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser, Schmp. 118–123°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClHgO<sub>3</sub>P (425.2) Ber. Hg 46.73 P 7.21 Gef. Hg 46.44 P 7.31

*Bis-butyloxy-phosphorylquecksilberchlorid* (11, R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): Die Substanz wurde als gelbliches Öl beim Rühren von 0.2 Mol *HgCl*<sub>2</sub> und *Tributylphosphit* in 50 ccm Benzol nach Stehenlassen über Nacht, 30 Min. Erwärmen auf 50° und Verdampfen erhalten. Umkristallisierungsversuche mißlingen. Das Rohprodukt zersetzt sich oberhalb 50° unter HCl-Entwicklung zu einem amorphen, unlöslichen und unschmelzbaren weißen Material. Das Öl wurde direkt in die Umsetzung (13) eingesetzt.

Bei der entsprechenden Umsetzung von Trimethyl- und Triäthyl-phosphit erhielten wir nur undefinierte Produkte.

[520/67]

---