

Jochen Ellermann und Detlef Schirmacher

## Halogenderivate des tetratertiären Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 31. Juli 1968)

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan,  $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ , sowie Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan,  $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ , reagieren mit Halogenen zu Verbindungen des allgemeinen Typs  $C[CH_2E(X)_2(C_6H_5)_2]_4$  ( $E = P, As$ ;  $X = Cl, Br, J$ ), in denen sämtliches Halogen im Festzustand und in Dichlormethan-Lösung kovalent gebunden ist. In stärker polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Acetonitril verhalten sich die Chlorderivate wie 1 : 2-, die Bromderivate wie 1 : 3- und die Jodverbindungen wie 1 : 4-Elektrolyte. Die aus sterischen Gründen mögliche Bildung von chlorverbrückten spirocyclischen, bromverbrückten bicyclischen und jodbrückenfreien Phosphonium- und Arsoniumkationen wird diskutiert.

Umsetzungen von monotertiären Phosphinen und Arsinen mit Elementen der 7. Hauptgruppe führen zu Verbindungen des Typs  $R_3EX_2$  ( $E = P, As$ ;  $R = Alkyl$  oder Aryl;  $X = Halogen$ )<sup>2-4)</sup>. Für die Phosphor- bzw. Arsen-Halogen-Bindungen werden sowohl kovalente als auch teilweise ionogene Formen diskutiert<sup>2,4-6)</sup>. Während der salzartige Charakter sich in Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen läßt, ist dies in Festsubstanz schwierig. Wie jedoch speziell an Trimethylphosphindihalogeniden von Goubeau et al.<sup>6)</sup> gezeigt wurde, können hier IR-spektroskopische Untersuchungen eine wertvolle Hilfe sein.

### I) Darstellung der Halogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans (1) und des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans (2)

Zur Darstellung der Halogenderivate des tetratertiären Phosphins **1**<sup>7)</sup> und des tetratertiären Arsins **2**<sup>8)</sup> werden diese nach Gl. (1) mit elementarem Chlor, Brom oder Jod in Dichlormethan umgesetzt. Nach beendeter Reaktion müssen die Halogenderivate durch Zugabe von Petroläther aus der Reaktionslösung ausgefällt werden.

1) 20. Mitteil. über spiroheterocyclische und hetero-bicyclische Verbindungen; 19. Mitteil.: J. Ellermann und W. H. Gruber, Chem. Ber. 102, 1 (1969).

2) K. Issleib und W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. 288, 201 (1956).

3) A. D. Beveridge, G. S. Harris und F. Inglis, J. chem. Soc. [London] A 1966, 520.

4) A. D. Beveridge und G. S. Harris, J. chem. Soc. [London] 1964, 6076.

5) G. S. Harris, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 65.

6) J. Goubeau und R. Baumgärtner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 598 (1960).

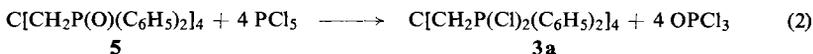
7) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

8) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

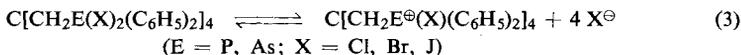


	E		E	X
<b>1</b>	P	<b>3a</b>	P	Cl
<b>2</b>	As	<b>3b</b>	P	Br
		<b>3c</b>	P	J
		<b>4a</b>	As	Cl
		<b>4b</b>	As	Br
		<b>4c</b>	As	J

Die Reaktionen mit Brom und Jod werden bei Raumtemperatur, die mit Chlor bei ca.  $-70^\circ$  ausgeführt. Es ist darauf zu achten, daß bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Chlor genau ein Molverhältnis von 1:4 eingehalten wird, da überschüssiges Chlor chlorreichere Produkte liefert als die zu erwartenden Octachloride. Einfacher und reiner erhält man dagegen das Octachloriderivat **3a** des tetraterziären Phosphins aus Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid (**5**)<sup>9)</sup> mit  $\text{PCl}_5$  in Dichlormethan durch Erhitzen unter Rückfluß (Gl. (2)).



Die Halogenderivate **3a–c** und **4a–c** sind alle in Dichlormethan gut löslich und zeigen in diesem Lösungsmittel keinerlei Leitfähigkeit. Daher ist anzunehmen, daß sie nicht nur in Dichlormethan, sondern auch im Festzustand molekular vorliegen. Dementsprechend kann eine salzartige Struktur mit *freien* Halogenidionen ( $\text{C}[\text{CH}_2\text{E}^\oplus(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4\text{X}^\ominus$  (E = P, As; X = Cl, Br, J)) ausgeschlossen werden. Eine zwitterionische Struktur  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{E}^\oplus\text{CH}_2]_2\text{C}[\text{CH}_2\text{E}^\ominus(\text{Cl})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  muß jedoch auf Grund der IR-Spektren für den Festzustand von **3a** in Betracht gezogen werden. In Dichlormethan dürfte es dann infolge der Nachbarstellung von anionischem und kationischem Phosphor, die durch das tetraedrische Neopentangerüst immer gegeben ist, sehr schnell zu einer Umlagerung zu  $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$  kommen. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Dichlormethan ließ dessen großer Dampfdruck nicht zu. Auch Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln waren nicht möglich, da, wie z. B. Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril und Dimethylformamid (DMF) zeigen, hier Dissoziationen gemäß Gl. (3) stattfinden.



Für **3c** und **4c** liegt dieses Gleichgewicht, wie aus dem 1:4-Elektrolytcharakter hervorgeht, ganz auf der rechten Seite. Nicht mehr vollständig dissoziiert sind dagegen die Chloriderivate **3a** und **4a**. Ihre Leitfähigkeiten entsprechen nur noch in etwa denen von 1:2-Elektrolyten. Es erscheint daher denkbar, daß infolge der zweimal zweizähligen Chelatwirkungsweise<sup>10–15)</sup> dieser neopentangerüst-haltigen Verbindungen

<sup>9)</sup> J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. **100**, 2220 (1967).

<sup>10)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. **20b**, 920 (1965).

<sup>11)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, J. organomet. Chem. **6**, 157 (1966).

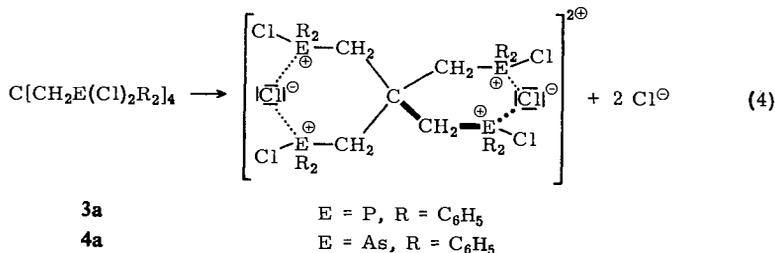
<sup>12)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Angew. Chem. **78**, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 516 (1966).

<sup>13)</sup> J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **22b**, 1248 (1967).

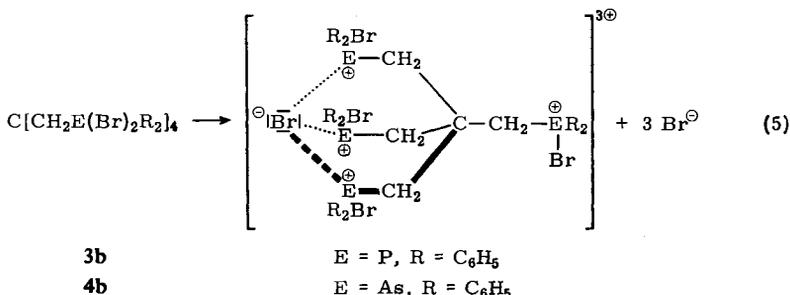
<sup>14)</sup> J. Ellermann und F. Poersch, Angew. Chem. **79**, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 355 (1967).

<sup>15)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **101**, 643 (1968).

von den abdissoziierbaren vier Chloridionen zwei in Brückenfunktionen durch die positivierten P- bzw. As-Atome gebunden werden. Dies würde bedeuten, daß es nicht entsprechend Gl. (3) zu einer vollständigen, sondern nur gemäß Gl. (4) zu einer partiellen Dissoziation kommt.



Die Leitfähigkeiten der Octabromderivate **3b** und **4b** nehmen dagegen eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Extrema ein; d.h. man beobachtet Werte, wie sie in etwa 1:3-Elektrolyten entsprechen. Auch hier besteht die Möglichkeit, daß entweder ein Großteil der Moleküle nach Gl. (3) zerfällt, oder daß die Dissoziation nach Gl. (5) nur bis zur Stufe eines bicyclischen Addukts verläuft. Eine derartige dreizählige Wirkungsweise ist, wie für **1** und **2** schon verschiedentlich gezeigt werden



konnte<sup>10,16-19</sup>), nicht außergewöhnlich. Da zu erwarten ist, daß die Fixierung von Halogenidionen in Chelatbindungen mit zunehmendem Ionenradius der Halogenide abnimmt, wirken die neopentangerüst-haltigen, vierfach positiven Kationen gegenüber Chloridionen als zweimal zweizählige, gegenüber Bromidionen nur noch als dreizählige und schließlich gegenüber Jodidionen überhaupt nicht mehr als Chelatbildner. Vierzählige Akzeptorfunktionen gegenüber *einem* Donorzentrum können sie auf Grund des tetraedrischen Neopentangerüsts nicht ausüben.

<sup>16</sup>) J. Ellermann, H. Behrens und H. Dobrzanski, Z. Naturforsch. **23b**, 560 (1968).

<sup>17</sup>) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski und F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>18</sup>) J. Ellermann und W. Uller, unveröffentl. Ergebnisse; W. Uller, Diplomarb., Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

<sup>19</sup>) J. Ellermann und W. H. Gruber, Angew. Chem. **80**, 115 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 129 (1968).

## II) IR-Spektren

Um Auskunft über den Bau der Verbindungen im Festzustand und in Lösung im undissoziierten Zustand zu erhalten, wurden die IR-Spektren von **3a–c** und **4a–c** im Bereich von 4000–250/cm in Nujol und in Dichlormethan gemessen. Aufnahmen in KBr waren wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Die wesentlichsten Absorptionen finden sich in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die für Strukturaussagen im allgemeinen unwesentlichen inneren Schwingungen der Phenylkerne wurden nicht mit aufgeführt, da sie in allen monosubstituierten Benzolderivaten weitgehend lagekonstant sind; ihre Lage und Zuordnung kann aus früheren Arbeiten entnommen werden<sup>7, 8, 11, 20–23</sup>. Auch die aliphatischen CH<sub>2</sub>-Valenz- und Deformationsschwingungen ( $\nu$ CH<sub>2</sub>,  $\delta$ CH<sub>2</sub>) wurden nicht in Tabelle 1 und 2 mit aufgenommen.

Nach der Methode der lokalen Symmetrie<sup>24, 25</sup> kann für Verbindungen vom Typ C[CH<sub>2</sub>E(X)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> ein IR-Spektrum erwartet werden, das sich aus den Teilspektren des Neopentanskeletts, CC<sub>4</sub> (lokale Symmetrie T<sub>d</sub>), der C–CH<sub>2</sub>–E-Gruppe (lokale Symmetrie C<sub>s</sub>) und der CH<sub>2</sub>–E(X)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe (infolge Verdrehung der Phenylgruppen<sup>26, 27</sup> lokale Symmetrie meist nur noch C<sub>s</sub>) zusammensetzt.

Wie aus den zahlreichen Banden für  $\nu$ CC<sub>4</sub>/ $\rho$ CH<sub>2</sub> ersichtlich, besitzt das Neopentangerüst im allgemeinen nicht die erwartete, strenge Tetraedersymmetrie. Lediglich für **4c** finden sich Hinweise dafür, daß diese weitgehend erhalten bleibt. Nachdem

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen von C[CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**1**) und C[CH<sub>2</sub>P(X)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (X = Cl, Br, J) (**3a–c**) in cm<sup>-1</sup>

Zuordnung	<b>1</b> in KBr	<b>3a</b> in Nujol	<b>3a</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3b</b> in Nujol	<b>3b</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3c</b> in Nujol
$\nu_1$ P–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1093 st	1120 st 1110 Sch	1121 st 1110 Sch	1122 sst 1110 Sch		1110 m–st 1095 st
$\nu$ CC <sub>4</sub> / $\rho$ CH <sub>2</sub>	1050 s–m		1051 m–st 1033 m 954 m nicht aufgenommen	1050 m 1037 m 948 m 845 m 805 s–m 786 Sch		1050 s–m 923 s 818 m
$\nu_2$ P–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\delta$ H–C–P und $\nu$ P–CH <sub>2</sub>	698 sst 569 s 548 s	723 sst 590 s	723 sst 600 s 583 s	724 st 628 s 600 s 583 s	595 m	723 m 603 s–m 579 s
$\nu_3$ P–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [ $\nu$ P(Caromat.) <sub>2</sub> ]	477 m 455 m 420 s 403 s	565 m 550 m	563 m 550 m–st	562 m 548 m	561 m 548 st	543 m 490 m
$\gamma$ P–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\nu$ P–X	515 st	518 st 601 st 490 m 451 sst	518 m–st 593 st 493 m	529 st 460 s–m	515 m 548 st? 455 s–m	516 st 477 m? 462 m?

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

<sup>20</sup>) D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

<sup>21</sup>) H. T. Baechle und H. J. Becher, Spektrochim. Acta **21**, 579 (1965).

<sup>22</sup>) J. Goubeau und G. Wenzel, Z. physik. Chem. N. F. **45**, 31 (1965).

<sup>23</sup>) J. Goubeau und D. Langhardt, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 163 (1965).

<sup>24</sup>) B. L. Crawford jr. und E. B. Wilson jr., J. chem. Physics **9**, 323 (1941).

<sup>25</sup>) F. A. Cotton, A. O. Liehr und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 141 (1956).

<sup>26</sup>) J. J. Daly, Z. Kristallogr. **118**, 332 (1963); J. chem. Soc. [London] **1964**, 3799.

<sup>27</sup>) J. Goubeau und W. Berger, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 147 (1960).

die  $CC_4$ -Valenzschwingungen ( $\nu CC_4$ ) und die  $CH_2$ -Rockingschwingungen ( $\rho CH_2$ ) in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, kann eine eindeutige Zuordnung zu der einen oder anderen Schwingungsart nicht gegeben werden.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen von  $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$  (2) und  $C[CH_2As(X)_2(C_6H_5)_2]_4$  (X = Cl, Br, J) (4a–c) in  $cm^{-1}$

Zuordnung	2 in KBr	2 in $CH_2Cl_2$	4a in Nujol	4a in $CH_2Cl_2$	4b in Nujol	4b in $CH_2Cl_2$	4c in Nujol	4c in $CH_2Cl_2$
$\nu As-C_6H_5$	1080 m–st				1086 m			1075 m
$\nu CC_4/\rho CH_2$	1073 m–st				1070 m			1050 s
	1047 s				1050 ss			
	978 m–st				990 s			
	973 m–st							
	812 m–st				808 s–m			811 m
	793 m–st				794 s–m			
$\nu_2 As-C_6H_5$	670 m–st		675 m		680 m			685 m
$\gamma As-C_6H_5$						534 m	495 s–m	495 Sch
		501 Sch		506 s–m	506 s–m	506 m	484 s–m	484 m
		491 sst	476 m–st	472 st	463 st	468 m–st	467 s–m	469 m
		463 st	464 m–st	441 Sch	440 m	445 m	455 st	457 st
$\delta H-C-As$		391 s–m	370 s–m	391 s–m	380 s–m	400 s–m	381 s–m	380 s–m
$\nu As-CH_2$		336 s–m	350 m	341 m–st	346 s–m	348 m	330 m	330 s–m
und					338 s–m			
$\nu_3 As-C_6H_5$		315 m	320 s	315 Sch	325 s	328 s	316 m	314 m–st
und		295 st	303 s–m	308 st	316 s–m	317 m	301 m	300 m
					302 m			
$\nu As-X$			255 s–m	255 st	292 m	264 m–st	?	?
			?	?	249 m	250 st		

Abkürzungen: s. Tab. 1.

Von der  $C-CH_2-E$ -Gruppe seien hier neben den Rockingschwingungen und der Valenzschwingung  $\nu P-CH_2$  bzw.  $\nu As-CH_2$  nur noch die Deformationsschwingungen  $\delta H-C-P$ <sup>28)</sup> und  $\delta H-C-As$  wiedergegeben. Da diese Valenz- und Deformationsschwingungen für  $E = P$  in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, fällt eine abgrenzende Zuordnung schwer. Eine deutlichere Unterscheidung zwischen Deformationsschwingungen einerseits und Valenzschwingungen andererseits erlauben dagegen die arsenhaltigen Derivate (Tab. 2).

Nachdem die Valenzschwingungen  $\nu P-C_{aromat.}$  bzw.  $\nu As-C_{aromat.}$  mit zwei Ringschwingungen<sup>21)</sup> des Phenylringes koppeln, besitzt jede der drei Schwingungen nicht mehr ihren ursprünglichen Charakter. Man bezeichnet sie daher vielfach als  $\nu_{1-3}P-C_6H_5$  bzw.  $\nu_{1-3}As-C_6H_5$ . Allerdings besitzt  $\nu_3$  vorwiegend  $P-C$ - bzw.  $As-C$ -Charakter, so daß bei der Bindung zweier Phenylgruppen an ein  $P$ - bzw.  $As$ -Atom diese in eine Takt- und Gegentaktschwingung aufspaltet. Bemerkenswert erscheint, daß sowohl die  $P-CH_2$ - bzw.  $As-CH_2$ - als auch die  $P-X$ - bzw.  $As-X$ -Valenzschwingungen mit diesen beiden  $P-C_{aromat.}$ - bzw.  $As-C_{aromat.}$ -Valenzschwingungen in Wechselwirkung treten. Daher erscheinen  $\nu P-CH_2$ ,  $\nu As-CH_2$ ,  $\nu P-X$  und  $\nu As-X$  nicht immer in den für sie charakteristischen Frequenzbereichen<sup>6, 29–31)</sup>, sondern finden sich mit der  $\nu P-C_{aromat.}$  und  $\nu As-C_{aromat.}$  vergesellschaftet. Eine Zuordnung ist daher nur sehr schwer möglich. Die mit „ $\nu P-X$ “ bezeich-

<sup>28)</sup> E. I. Matrosow, Zhur. strukt. Khim. 6, 832 (1965), zit. nach C. A. 64, 9550 f (1966).

<sup>29)</sup> H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

<sup>30)</sup> E. C. Claeys und G. P. Van der Kelen, Spectrochim. Acta 22, 2095 (1966).

<sup>31)</sup> G. Bouquet und M. Bigorgne, Spectrochim. Acta 23 A, 1231 (1967).

neten Absorptionen dürften aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend P—X-Charakter besitzen. Analoges gilt auch für die As—X-Valenzschwingungen, die nicht sämtlich beobachtet wurden und möglicherweise unterhalb des spektrometrisch zugänglichen Bereiches liegen. Auffallend ist, daß für **3a** im Festzustand neben zwei Absorptionen bei 601 und 490/cm eine sehr intensitätsstarke Bande bei 451/cm beobachtet wird. Da diese letzte beim Lösen der Verbindung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verschwindet und schließlich nur noch zwei Banden bei 593 und 493/cm auftreten, ferner aus Intensitätsgründen ein Kristalleffekt als Ursache für die Bande bei 451/cm unwahrscheinlich ist, kann für **3a** eine zwitterionische Struktur  $[(C_6H_5)_2(Cl)P^{\oplus}CH_2]_2C[CH_2P^{\ominus}(Cl)_3(C_6H_5)_2]_2$  im Festzustand nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Dafür sprechen auch die Analogien zu den Schwingungsspektren des kristallinen ([PCl<sub>4</sub>][PCl<sub>6</sub>]) und gelösten (PCl<sub>5</sub>) Phosphorpentachlorids<sup>32)</sup>. Dementsprechend kann die Bande bei 601/cm der  $\nu P-Cl$  des kationischen Phosphors und die Absorptionen bei 490 und 451/cm den  $\nu P-Cl$  des anionischen Phosphors zugeschrieben werden. Für alle anderen Verbindungen deutet das Auftreten von je zwei P—X- und meist auch zwei As—X-Valenzschwingungen darauf hin, daß beide Halogenatome kovalent gebunden sind und die Verbindungen die nicht salzartige Struktur  $C[CH_2E(X)_2(C_6H_5)_2]_4$  besitzen. Eine Entscheidung zu Gunsten einer trigonal bipyramidalen oder tetragonal pyramidalen Koordination der Phosphor- oder Arsenatome kann infolge der Symmetrierniedrigung und den dadurch sehr bandenreichen Spektren nicht gegeben werden. Die  $\gamma P-C_6H_5$ -Schwingung findet man lagekonstant bei ca. 515/cm, die entsprechende aufgespaltene  $\gamma As-C_6H_5$ -Frequenz zwischen 500 und 450/cm.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des IR-Gerätes.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in wasserfreien, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Halogene wurden nach Petuchov und Guseva<sup>33)</sup> bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer aufgenommen (für den langwelligen Bereich CsJ-Austauschoptik). Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Lyotest der Fa. Lautenschläger (München) bei 50 Hz vorgenommen.

### 1) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octachlorid (**3a**)

a) Durch Umsetzung von **1** mit Chlor: 270 mg (3.8 mMol) Chlor, über konz. Schwefelsäure und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, werden in einem Schlenkrohr ausgewogen und daraus mittels eines schwachen Stickstoffstromes langsam in eine Lösung von 770 mg (0.95 mMol) **1** in 35 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren und Äthanol/Trockeneis-Kühlung geleitet. Anschließend entfernt man die Kühlung, rührt noch ca. 2 Stdn. bei Raumtemperatur weiter und versetzt die schwach gelbe Reaktionslösung mit 100 ccm Petroläther, der auf etwa -70° vorgekühlt wurde. Das dabei ausfallende, blaßgelbe, kristalline **3a** wird abfiltriert (G 3), mit 20 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 90%.

<sup>32)</sup> l. c. 29), S. 66, 77, 82, und die dort zit. Lit.

<sup>33)</sup> G. G. Petuchov und T. V. Guseva, Z. analyt. Chem. **208**, 375 (1965).

b) *Durch Umsetzung von 5 mit PCl<sub>5</sub>*: 565 mg (0.65 mMol) **5** und 550 mg (2.7 mMol) PCl<sub>5</sub> in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Versetzen der gelben Reaktionslösung mit 100 ccm Äther ausfallende, hellgelbe, kristalline **3a** wird abfiltriert (G 3), dreimal mit 10 ccm Äther gewaschen und zur Reinigung in 15 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung tropft man unter Rühren in 100 ccm auf -70° gekühlten Äther, wobei wiederum die hellgelbe, kristalline Verbindung ausfällt, die abermals filtriert, mit Äther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet wird. Das äußerst feuchtigkeitsempfindliche **3a** ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Acetonitril sehr gut löslich, in Nitrobenzol weniger gut und in Äther, Petroläther, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> und Benzol nahezu unlöslich. Zers.-P. 124–127°, Ausb. ca. 90%.

C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1092.5) Ber. C 58.27 H 4.43 Cl 25.96 P 11.34

Gef. C 57.99 H 4.63 Cl 25.80 P 11.48

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°):  $\mu = 167 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $\nu = 1340 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$ .

2) *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octabromid (3b)*: Zur Lösung von 800 mg (1 mMol) **1** in 20 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man unter Rühren langsam (2 Stdn.) eine Lösung von 640 mg (4 mMol) Brom in 10 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfen. Versetzt man die gelbe Reaktionslösung mit 100 ccm Petroläther, so fällt sofort das gelbe, kristalline **3b** aus, das abfiltriert (G 3) dreibis viermal mit 5 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther, CCl<sub>4</sub> und CS<sub>2</sub> nahezu unlöslich. Zers.-P. 124–126°, Ausb. ca. 95%.

C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1448.1) Ber. C 43.96 H 3.34 Br 44.14 P 8.56

Gef. C 44.10 H 3.50 Br 43.84 P 8.42

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°):  $\mu = 319 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $\nu = 2410 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$ .

3) *Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octajodid (3c)*: Zur Lösung von 800 mg (1 mMol) **1** in 15 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man unter Rühren langsam (3 Stdn.) eine Lösung von 1015 mg (4 mMol) Jod in 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfen. Die rotbraune Reaktionslösung wird nach Beendigung der Jodzugabe noch 1 Stde. weitergerührt und anschließend in 150 ccm Petroläther getropft. Das ausfallende, rotbraune, kristalline **3c** wird abfiltriert (G 3), zuerst mit 20 ccm Benzol und dann dreimal mit 5 ccm Äther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Nitrobenzol und Aceton sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Benzol, Äther, Petroläther und CCl<sub>4</sub> praktisch unlöslich. Zers.-P. ab 93°, Ausb. ca. 90%.

C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>J<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1824.1) Ber. C 34.90 H 2.65 J 55.66 P 6.79

Gef. C 35.40 H 3.05 J 55.36 P 6.48

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°):  $\mu = 625 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $\nu = 4470 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$ .

4) *Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octachlorid (4a)*: 195 mg (2.74 mMol) über konz. Schwefelsäure und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknetes Chlor werden in einem Schlenkrohr ausgewogen, darin mittels flüssiger Luft kondensiert und mit 20 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Man läßt die erstarrte Mischung auftauen, damit sich das Chlor mit dem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut vermischt, bringt die Mischung erneut zum Erstarren und tropft langsam eine Lösung von 660 mg (0.67 mMol) **2** in 10 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu. Anschließend entfernt man das Schlenkrohr aus der flüssigen Luft, läßt das Reaktionsmedium bei Raumtemperatur auftauen und beginnt alsbald mit Rühren. Nach etwa 2 Stdn. tropft man dann die farblose Lösung in 100 ccm auf ca. -70° vorgekühlten Petroläther, wobei das farblose, kristalline **4a** ausfällt, das filtriert (G 3), fünfmal mit 5 ccm Petroläther gewaschen, und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche

Substanz ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  sehr gut löslich, in Acetonitril und Nitrobenzol weniger gut und in Äther, Petroläther,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und Benzol praktisch unlöslich. Zers.-P. ab  $127^\circ$ , Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{Cl}_8$  (1268.3) Ber. C 50.19 H 3.82 As 23.62 Cl 22.36  
Gef. C 49.61 H 3.97 As 23.45 Cl 22.05

Leitfähigkeit in DMF ( $20^\circ$ ):  $\mu = 197$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ],  $\nu = 2260$  [ $l \cdot \text{Mol}^{-1}$ ].

5) *Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octabromid (4b)*: 300 mg (1.88 mMol) *Brom* in 15 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden langsam (2 Std.) unter Rühren zur Lösung von 400 mg (0.41 m Mol) **2** in 20 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Versetzt man die gelbe Reaktionslösung mit 100 ccm Petroläther, so fällt sofort das schwach gelbe, kristalline **4b** aus, das abfiltriert (G3), dreimal mit 5 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr gut löslich, in Nitrobenzol und Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und Benzol unlöslich. Zers.-P.  $94-97^\circ$ , Ausb. ca. 85%.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{Br}_8$  (1623.9) Ber. C 39.20 H 2.98 As 18.45 Br 39.37  
Gef. C 39.75 H 2.82 As 18.15 Br 39.25

Leitfähigkeit in DMF ( $20^\circ$ ):  $\mu = 523$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ],  $\nu = 1540$  [ $l \cdot \text{Mol}^{-1}$ ].

6) *Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octajodid (4c)*: Zu einer Lösung von 400 mg (0.41 mMol) **2** in 25 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird langsam (3 Std.) unter Rühren eine Lösung von 420 mg (1.65 mMol) *Jod* in 40 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die tief rotbraune Reaktionslösung läßt man nach beendeter Jod/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Zugabe noch 30 Min. weiterrühren und gibt sodann 100 ccm Petroläther zu. Das ausfallende braune, kristalline **4c** wird abfiltriert (G 3), mit 20 ccm Benzol und mehrmals mit 5 ccm Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Nitrobenzol und Acetonitril sehr gut löslich, weniger gut in  $\text{CS}_2$  und in Äther, Petroläther,  $\text{CCl}_4$  und Benzol praktisch unlöslich. **4c** sublimiert ab  $90^\circ$  und schmilzt ab  $125^\circ$  unter eigenem Dampfdruck unter Zers., Ausb. 70%.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{J}_8$  (1999.9) Ber. C 31.83 H 2.42 As 14.98 J 50.76  
Gef. C 33.21 H 2.63 As 14.78 J 50.60

Leitfähigkeit in DMF ( $20^\circ$ ):  $\mu = 607$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ],  $\nu = 9300$  [ $l \cdot \text{Mol}^{-1}$ ].

[328/68]