

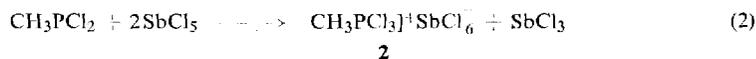
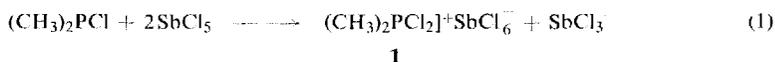
Armin Schmidt

Notiz zur Darstellung von Dimethyldichlor- und Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 27. Juli 1970)

Bei der Umsetzung von Methylchlorphosphinen mit Antimontetrachloridazid¹⁾ wurden neben den erwarteten Methylazidophosphonium-hexachloroantimonaten(V) stets die entsprechenden Methylchlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) **1** und **2** gebildet. Auf Grund dieses Ergebnisses wurden Dimethyldichlorphosphin und Methyldichlorphosphin nach Gl. (1) und (2) mit Antimon(V)-chlorid umgesetzt. Die IR-Banden der in einer Redoxreaktion



gebildeten Methylchlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) **1** und **2** wurden denen des Trimethylchlorphosphonium-hexachloroantimonats(V)²⁾ gegenübergestellt und in der Tab. zugeordnet.

Zuordnung der IR-Banden (in cm^{-1}) des Trimethylchlor-, Dimethyldichlor- und Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonats(V)

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PCl}^+\text{SbCl}_6^-$ ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$ 1	$\text{CH}_3\text{PCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ 2
νCH_3	2998 m 2985 sm 2905 sm	2990 mst 2980 mst 2897 mst	2980 m 2897 m
δCH_3	1410 s 1393 sm 1315 Sch 1298 mst	1398 m 1385 m 1308 sm 1299 sm	1374 m 1300 sm
$\rho, \gamma\text{CH}_3$	958 sst 860 st	953 st 920 st 878 st	902 st
$\nu\text{P}-\text{C}$	767 m 684 st	769 s 735 mst	786 mst
$\nu\text{P}-\text{Cl}$	522 st	593 mst 506 m	627 sst *) 613 sst *) 484 m
$\nu\text{Sb}-\text{Cl}$	330 sst	333 st	337 sst

*) Kristallfeldaufspaltung. Die entsprechende Schwingung absorbiert im Methyltrichlorphosphonium-tetrachloroaluminat bei 618/cm sst.

1) A. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3923 (1970), vorstehend.

2) A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 362, 129 (1968); Chem. Ber. 102, 380 (1969).

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in absolut wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaflonöl mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen.

1. *Dimethyldichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (1): Zu einer Lösung von 13.08 g (43.74 mMol) *Antimon(V)-chlorid* in 150 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 2.11 g (21.8 mMol) *Dimethylchlorphosphin* in 50 ccm Methylenchlorid getropft. Unmittelbar danach begann sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag abzuscheiden. Dieser wurde nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.75 g (96%), Schmp. 230° (Zers.).

$C_2H_6Cl_2P]SbCl_6$ (466.4) Ber. Cl 60.81 Sb 26.10 Gef. Cl 60.54 Sb 26.31

2. *Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (2): 4.67 g (15.62 mMol) *Antimon(V)-chlorid* wurden mit 0.91 g (7.81 mMol) *Methyldichlorphosphin* wie unter 1. umgesetzt. Ausb. 3.64 g (96%), Schmp. 234° (Zers.).

$CH_3Cl_3P]SbCl_6$ (486.8) Ber. Cl 65.54 Sb 25.01 Gef. Cl 65.92 Sb 24.91

[262/70]