

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 6

S. 1783–2160

Über die Reaktion von Diphosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff

Rolf Appel* und Roland Milker

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 8. November 1974

Tetraphenyl- und Tetracyclohexyldiphosphan sowie die längerkettigen Tetraalkyldiphosphate werden durch CCl_4 glatt zu den Chlorphosphinen R_2PCl (**2a–d**) und (Trichlormethyl)phosphinen R_2PCCl_3 (**3a–d**) gespalten. In gleicher Weise wird auch das Diphosphanmonoxid **4** sowie das Diphosphacyclohexan **7** abgebaut. Die Reaktion ist bei Temperaturen über 100°C reversibel. Tetramethyl- und Tetraäthyldiphosphan reagieren in Substanz oder unpolaren Lösungsmitteln zu den Diphosphanium(1+)-chloriden **9e** und **10f**. Die vorsichtige Hydrolyse von **9e** und **10f** führt zu den (Chlormethyl)diphosphanium(1+)-chloriden **11e** und **f**.

The Reaction of Diphosphanes with Carbon Tetrachloride

Tetraphenyl- and tetracyclohexyldiphosphane as well as the long chain tetraalkyldiphosphanes are easily cleaved by CCl_4 leading to the chlorophosphines R_2PCl (**2a–d**) and (trichloromethyl)phosphines R_2PCCl_3 (**3a–d**). The diphosphane monoxide **4** and the diphosphacyclohexane **7** decompose in the same manner. The reaction is reversible at temperatures above 100°C . Tetramethyl- and tetraethylidiphosphane react in substance or in unpolar solvents to form the diphosphanium(1+) chlorides **9e** and **10f**; the careful hydrolysis of the latter gives the (chloromethyl)diphosphanium(1+) chlorides **11e** and **f**.

In Fortführung unserer Untersuchungen über das System Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff haben wir jetzt auf der Phosphinseite auch Diphosphate in die Untersuchungen einbezogen. Aus ihrem Verhalten gegenüber polaren Agentien wie Alkylhalogeniden¹⁾ und Halogenen²⁾ war anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung von CCl_4 aufgrund dessen hoher Polarisierbarkeit ($105 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$)³⁾ eine Spaltung der P–P-Bindung

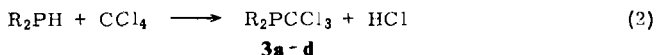
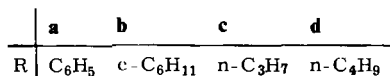
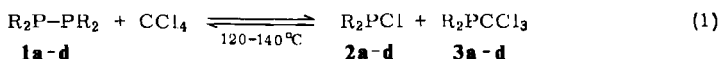
¹⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

²⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

³⁾ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 3. Teil, Molekeln II, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951.

entretreten würde. Der Reaktionsverlauf sollte allerdings in hohem Maße von den sterischen und induktiven Effekten der am Phosphor gebundenen Organoreste abhängen⁴⁻⁸⁾.

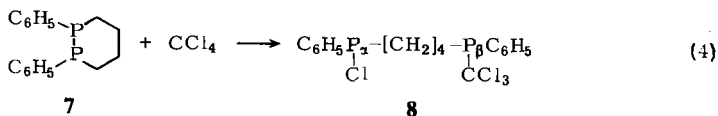
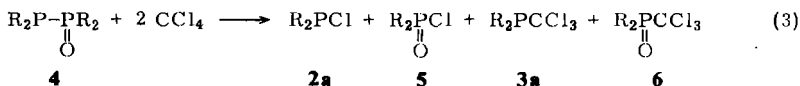
Wir fanden, daß die Diphosphane **1a-d** durch CCl_4 in der Siedehitze erwartungsgemäß in Chlorphosphin **2a-d** und (Trichlormethyl)phosphin **3a-d** gespalten werden. Die beiden Spaltprodukte bleiben nach Abziehen des überschüssigen CCl_4 als äquimolares Gemisch zurück, das noch wechselnde Mengen unumgesetztes Diphosphan enthält.



Die ausgeprägte Reaktionsträgheit⁴⁾ von **1b** gegenüber nucleophilen Agentien spiegelt sich auch in der Reaktion mit CCl_4 wider. So erreicht man erst nach mehrtägiger Einwirkung von siedendem CCl_4 eine teilweise P-P-Spaltung. Die geringe Spaltungstendenz von **1b** ist offensichtlich nicht nur auf induktive Effekte, sondern auf die größere Raumerfüllung der verzweigten Cyclohexylreste und die damit verbundene erschwerte Angriffsmöglichkeit des CCl_4 zurückzuführen.

Verlauf und Produkte der Reaktion lassen sich gut mit Hilfe der Phosphorresonanz verfolgen bzw. identifizieren. Zunächst beobachtet man nur das Diphosphansignal, das allmählich in dem Maß an Intensität verliert, wie **2** und **3** gebildet werden. Nach einiger Zeit werden zwei gleichstarke Signale sichtbar, die $\text{R}_2\text{P}\text{Cl}$ (**2a-d**) und $\text{R}_2\text{P}\text{CCl}_3$ (**3a-d**) zugeordnet werden können. Die ³¹P-NMR-Daten von **3a-d** stimmen exakt mit denjenigen von im gleichen Lösungsmittel vermessenen authentischen Proben überein. Diese wurden nach Gl. (2) hergestellt⁹⁾.

Ganz ähnlich wie **1a** wird auch Tetraphenyldiphosphan-monoxid (**4**) durch CCl_4 abgebaut.



⁴⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **93**, 1852 (1960).

⁵⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1402 (1959).

⁶⁾ K. Issleib und F. Krech, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 21 (1964).

⁷⁾ K. Issleib und F. Krech, J. Organomet. Chem. **13**, 283 (1968).

⁸⁾ J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3445 (1962).

⁹⁾ Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. E. Hofmann), Brit. Pat. 928 207 (12. Juni 1963) [C. A. **59**, P 12844h (1963)].

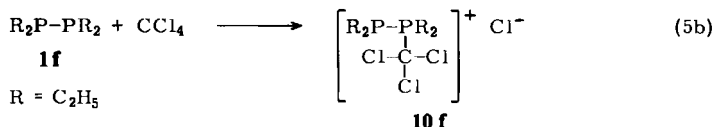
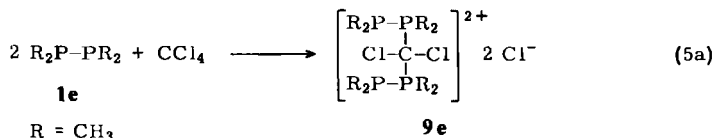
Nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums liegen die vier Spaltprodukte etwa im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 vor; ihre Signale lassen sich durch ihre chemische Verschiebung mühelos zuordnen. Auch das cyclische Diphosphan **7** verhält sich analog. Es liefert nach mehrstündigem Erwärmen in CCl_4 und Abziehen des unverbrauchten CCl_4 in fast quantitativer Ausbeute das noch unbekannte Bisphosphin **8**:

Das Phosphorresonanzspektrum von **8** zeigt zwei nicht aufgespaltene Signale bei $\delta = -93.5$ und -54.7 ppm von gleicher Intensität. Das bei tieferem Feld wird P_α , das andere P_β zugeordnet. Überraschenderweise ging **8** bei der Destillation unter CCl_4 -Abspaltung wieder in **7** über, so daß keine völlig analysenreine Substanz erhältlich war.

Diese unter Umkehrung der Bildungsreaktion verlaufende Rückreaktion trifft auch für **2a–d** und **3a–d** zu, so daß sie sich nicht destillativ voneinander trennen lassen. Wie in gesonderten Experimenten gezeigt werden konnte, setzen sich Chlorphosphine (**2a–d**) mit nach Gl. (2) synthetisierten (Trichlormethyl)phosphinen (**3a–d**) zu **1a–d** und CCl_4 um. Das entstandene **1a–d** wurde jeweils als Disulfid und durch sein ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert.

Eine Weiterreaktion der nach Gl. (1) anfallenden Spaltprodukte **2** und **3** mit CCl_4 im Sinne der zu Dichlorphosphoran und Dichlormethylenphosphoran führenden Umsetzung von tertiären Phosphinen mit CCl_4 ^{10, 11)} ist aufgrund von ^{31}P -NMR-Messungen auszuschließen. Zumindest liegt die Konzentration etwaiger Reaktionsprodukte unterhalb der Erfassungsgrenze des Spektrometers.

Einen anderen und weniger übersichtlichen Verlauf nehmen die Umsetzungen der stark basischen Diphosphate Tetramethyl- und Tetraäthylidiphosphan (**1e, f**). Sie reagieren in purer Form mit CCl_4 – ähnlich heftig wie Triäthylphosphin¹²⁾ – fast explosionsartig zu Diphosphanium(1+)-chloriden, deren Struktur wahrscheinlich durch die Formeln **9e** und **10f** beschrieben wird.



Die Ausbeute an **9e** und **10f** ist bei Durchführung der Reaktion in CCl_4 oder Benzol zunächst gering; sie läßt sich bis auf 80% steigern, wenn das ausgefallene Produkt immer wieder abfiltriert wird. Wird das sehr polare Acetonitril ($\epsilon = 38$) als Reaktionsmedium gewählt, in dem die Phosphin/ CCl_4 -Reaktion kinetischen Messungen zufolge^{12a)} um den Faktor 10^6 schneller abläuft als in CCl_4 ($\epsilon = 2$), so entsteht mit der stöchiometrischen

¹⁰⁾ R. Rabinowitz und R. Marcus, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1312 (1962).

¹¹⁾ R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber., in Vorbereitung.

¹²⁾ A. Hantzsch und H. Hibbert, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 1508 (1907).

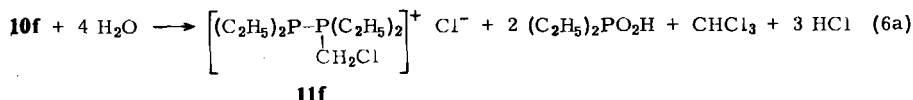
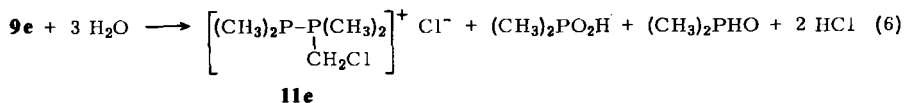
^{12a)} Dissertation W. Michel, Univ. Bonn 1974.

Menge CCl_4 augenblicklich in nahezu quantitativer Ausbeute **9e**. Hingegen wird Tetraäthylidiphosphan (**1f**) unter diesen Bedingungen vollkommen in Diäthylchlorphosphin (**2f**) und Diäthyl(trichlormethyl)phosphin (**3f**) gespalten. In geringem Maße verlaufen die Umsetzungen von **1e** und **f** auch in den weniger polaren Lösungsmitteln CCl_4 und Benzol in Richtung der P–P-Spaltung.

9e und **10f** sind farblose, äußerst hygroskopische Substanzen, die an der Luft augenblicklich zerfließen. Dabei tritt intensiver Phosphingeruch auf. Beim Erhitzen auf über 150°C zersetzen sich **9e** und **10f** unter Abspaltung leichtflüchtiger Chloralkylphosphine, die massenspektrometrisch nachgewiesen wurden. Die Rückreaktion zu **1e** bzw. **1f** und CCl_4 spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle.

Wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln außer Methanol und Wasser, in denen Hydrolyse eintritt, konnten keine ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Strukturvorschläge für **9e** und **10f** stützen sich daher nur auf die vollständige Elementaranalyse und die Bestimmung des anionisch gebundenen Chlors.

Weitere Anhaltspunkte für die angenommenen Strukturen liefert die Hydrolyse von **9e** und **10f**. Um dabei die Gefahr einer Spaltung der P–P-Bindung möglichst auszuschalten, legten wir **9e** und **10f** in Acetonitril vor und tropften mit der entsprechenden Menge Wasser versetztes Acetonitril zu. Die Reaktionen verlaufen mit deutlicher Wärmetönung und kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung, wobei in guten Ausbeuten die (Chlormethyl)diphosphanium(1+)-chloride **11e, f** entstehen.



Der Befund, daß bei der Hydrolyse von **9e** kein Chloroform nachgewiesen werden kann und somit keine CCl_3 -Gruppierung vorliegt, darf als zusätzlicher Beweis für die angenommene Struktur von **9e** angesehen werden. Die isolierten Diphosphaniumchloride **11e, f**, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist, sind auch nur in protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Alkohol löslich und fallen deswegen in Acetonitril als feine, farblose Pulver an, die leicht abgetrennt werden können. Die in der Acetonitril-Lösung verbleibenden Spaltprodukte wurden mittels ihrer ^{31}P -NMR-Daten sowie durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führte das Laboratorium I. Beetz in Kronach durch. Die nicht korr. Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. Ionogenes Halogen wurde potentiometrisch mit dem Präzisions-pH-meter, Typ pH 391, der Fa. WTW und einer Ag/AgCl-Elektrode der Fa. Ingold bestimmt.

IR: Die IR-Spektren der Diphosphaniumsalze waren wenig aussagekräftig, da sich die KBr-Preßlinge stark trübten. Auf eine Angabe der IR-Daten wird daher verzichtet; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 56/60, bei Feldsweep und externem Protonen-Lock; $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Jeol, Typ C 60/HL, mit Synchron-Sweep-Protonen-Entkopplungseinrichtung und ebenfalls Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock. Referenzsubstanzen: intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Positive Vorzeichen gelten allgemein für Verschiebung zu höheren Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard; MS: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Typ 9000 S; die Massenspektren der Phosphoniumsalze wurden im geheizten Direkteinlaßverfahren nach der Elektronenstoßmethode registriert.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die extrem sauerstoffempfindlichen Diphosphate und die hydrolyseanfälligen Diphosphaniumchloride bedingen die Verwendung feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glas. Diese werden vor Beginn der Umsetzungen mehrfach im Ölpumpenvakuum mit leuchtender Flamme ausgeheizt und jeweils mit nachgetrocknetem Argon belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert. Die Lösungsmittel, einschließlich der zu spektroskopischen Untersuchungen verwendeten, werden nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert.

Ausgangsmaterialien: Die Diphosphate Tetraphenyl-²⁾, Tetracyclohexyl-¹⁾, Tetramethyl-¹³⁾, Tetraäthyl-¹³⁾, Tetrapropyl-¹³⁾, Tetrabutyldiphosphan¹³⁾, Chlordicyclohexylphosphin¹⁴⁾, Chlordipropylphosphin¹⁵⁾, Chlordibutylphosphin¹⁵⁾ und die spektroskopischen Vergleichspräparate R_2PCCl_3 ⁹⁾ sowie $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}$ ¹⁶⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$ ¹⁷⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$ ¹⁸⁾ stellen wir nach Literaturangaben dar. Tetraphenyldiphosphan-monoxid¹⁹⁾ und 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan²⁰⁾ sind nach bekannten Synthesevorschriften zugänglich. Chlordiphenylphosphin wurde von der Fa. EGA, Steinheim, bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Spaltung der Diphosphate 1a–f mit CCl_4 : Zu einer Lösung von 50 mmol Diphosphan 1a–f in 20 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. 60 mmol CCl_4 unter Rühren zugetropfelt. Im Falle von 1a bzw. b wird 5 h bzw. 48 h zum Sieden erhitzt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Flüssigkeit – bei 1e ist zunächst das Diphosphaniumchlorid 9e abzutrennen – enthält neben unumgesetztem Diphosphan Chlorphosphin 2a–f und (Trichlormethyl)phosphin 3a–f. Zur Ausbeuteberechnung wurde der Gesamtchlorgehalt der Lösung herangezogen.

Rückreaktion zu den Diphosphanen 1a–d: Eine Lösung von 10 mmol Chlorphosphin (2a–d) und 10 mmol (Trichlormethyl)phosphin (3a–d) wird in 25 ml Ligroin (Sdp. 100–140°C, über Natrium dest.) unter Rühren und Rückfluß im Stickstoffstrom mehrere h erwärmt. Das abgespaltene CCl_4 wird in einer auf –80°C gehaltenen Kühlfalle aufgefangen. Die Ausb. schwankt zwischen 70 und 90%. – Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man mit praktisch theoretischer Ausb. die Diphosphate 1a–d. Die physikalischen Eigenschaften sowie die Verschiebungsdaten von 1a–d und deren Schwefelderivaten stehen in bester Übereinstimmung mit denen von authent. Proben^{1, 2, 13)}.

¹³⁾ H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. 95, 64 (1962).

¹⁴⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 302 (1963).

¹⁵⁾ L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 275 (1962).

¹⁶⁾ F. Seel und K. D. Velleman, Chem. Ber. 104, 2972 (1971).

¹⁷⁾ H. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, Chem. Ber. 90, 1656 (1957).

¹⁸⁾ W. Kuchen, K. Strolenberg und H. Buchwald, Chem. Ber. 95, 1703 (1962).

¹⁹⁾ E. Fluck und H. Binder, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 307 (1967).

²⁰⁾ K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. 99, 1310 (1966).

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten von **2a**–**f** und **3a**–**f** (vermessen in CH_3CN)

	Verbindung	Ausb. (%)	δ (ppm)	Lit.
2a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$	92.8	–81.6	–81.5 ²¹⁾
b	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCl}$	32.4	–133.2	–
c	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCl}$	86.6	–106.1	–
d	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$	85.2	–109.5	–
e	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$	9.0	–101.0	–96.0 ²²⁾
f	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}$	100	–123.0	–119 ²³⁾
3a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCCl}_3$	92.8	–54.5	–
b	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCCl}_3$	32.4	–101.0	–
c	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCCl}_3$	86.6	–66.7	–
d	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCCl}_3$	85.2	–68.2	–
e	$(\text{CH}_3)_2\text{PCCl}_3$	9.0	–67.0	–
f	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCCl}_3$	100	–85.9	–

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Daten der Diphosphane und Diphosphan-disulfide

R	R_4P_2	δ (ppm) (CHCl_3)	R	$\text{R}_4\text{P}_2\text{S}_2$	δ (ppm) (C_6H_5)
C_6H_5	(1a)	+15.0	C_6H_5		–35.6
$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	(1b)	+21.3	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$		–56.2
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	(1c)	+41.8	$\text{n-C}_3\text{H}_7$		–43.1
$\text{n-C}_4\text{H}_9$	(1d)	+43.1	$\text{n-C}_4\text{H}_9$		–43.9

Spaltung von Tetraphenyldiphosphan-monoxid (4) mit CCl_4 : Man gibt zu 30 mmol 4 50 ml CCl_4 und erhitzt 15 h zum Sieden. Das Monoxid löst sich dabei allmählich auf. Nach beendeter Umsetzung zieht man das überschüssige CCl_4 ab und läßt das klare, aber sehr zähflüssige Reaktionsprodukt einige Tage stehen. Danach hat sich **6** kristallin abgeschieden. Zu der fast völlig erstarrten Masse fügt man 20 ml kaltes Benzol hinzu und frittet den Kristallbrei schnell ab. Nach Waschen mit 5 ml Benzol wird **6** i. Hochvak. getrocknet. Das eingeeingte Filtrat besteht zu gleichen Anteilen aus **2a** und dessen Oxid (**5**) sowie **3a**; es enthält noch wenig nicht entferntes **6**. Aus diesem Gemisch wird i. Ölpumpenvak. **2a** und **5** herausdestilliert.

Chlordiphenylphosphin (2a): Ausb. 32%. – ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = -81.8$ ppm (s) (vgl. Tab. 1).

Diphenyl(trichlormethyl)phosphin (3a): ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = -54.0$ ppm (s) (vgl. Tab. 1).

Chlordiphenylphosphinoxid (5): Ausb. 37%, Sdp. 145°C/0.1 Torr (Lit.²⁵⁾ Sdp. 138–139°C/0.1 Torr). – ^{31}P -NMR (DMSO): $\delta = -43.2$ ppm (s) (Lit.²⁴⁾ –42.7).

Diphenyl(trichlormethyl)phosphinoxid (6): Ausb. 87%, Schmp. 136°C (Lit.²⁶⁾ 139°C). – ^{31}P -NMR (DMSO): $\delta = -27.7$ ppm (s).

²¹⁾ E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).

²²⁾ F. Hossenlopp, M. McPartlin und J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 791.

²³⁾ K. Moedritzer, L. Maier und L. C. D. Gronweghe, J. Chem. Eng. Data **7**, 307 (1962).

²⁴⁾ K. Moedritzer, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4381 (1961).

²⁵⁾ W. M. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1864 (1955).

²⁶⁾ F. M. Kharrasova und G. Kamai, Zh. Obshch. Khim. **34**, 2195 (1964) [C. A. **61**, 10705f (1964)].

Reaktion von 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan (7) mit CCl_4 zu 1-(Chlorphenylphosphino)-4-[phenyl(trichlormethyl)phosphino]butan (8): 10 mmol 7 werden in 25 ml siedendem CCl_4 in Lösung gebracht. Nach 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß zieht man das unverbrauchte CCl_4 ab. Die verbleibende klare Flüssigkeit (8) besitzt einen sehr charakteristischen Geruch. Sie wird i. Hochvak. von anhaftenden CCl_4 -Resten befreit. Ausb. 96%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.6-8.1$ ppm (PhP, m), 4.2–4.5 (PCH, m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = -93.5$ ppm (P_α , s), -54.7 (P_β , s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{P}_2$ (426.1) Ber. Cl 33.28 Gef. Cl 32.16

Dichlorbis[tetramethyldiphosphanio(1+)]methan-dichlorid (9e) und [1,1,2,2-Tetraäthyl-1-(trichlormethyl)diphosphanium(1+)]-chlorid (10f)

a) Durchführung der Reaktion in Benzol: 50 mmol 1e, f werden in 25 ml Benzol gelöst und mit einem Überschuß (0.1 mol) an CCl_4 versetzt. Nach 15 h frittet man den farblosen, im Falle von 10f leicht schmierigen, Niederschlag ab, wäscht mit etwas Benzol nach und trocknet die Substanz i. Hochvak. Das klare Filtrat trübt sich innerhalb weniger min unter erneuter Abscheidung von 9e bzw. 10f. Nach 15 stdg. Stehenlassen wird es abfiltriert und mit der Hauptmenge vereinigt. Diese Operation wird zur Ausbeuteerhöhung zweimal wiederholt. Man erhält extrem hygroskopische Pulver, die sich unter Zischen schnell in Wasser lösen.

9e: Ausb. 64%. Ab 130°C Zers. unter leichter Braunfärbung und Sublimation.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.5-2.5$ ppm (CH_3P , m). – MS (Probestemp. 120°C): $m/e = 169$ (11%), 139 (4), 126 (7), 122 (3, $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$), 117 (11, CCl_3), 108 (14, $(\text{CH}_3)_2\text{PCCl}$), 107 (2, $(\text{CH}_3)_3\text{P}_2$), 96 (24, $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$), 81 (37, CH_3PCl), 61 (100, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$).

$[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_4]\text{Cl}_2$ (398.0) Ber. C 27.15 H 6.07 Cl 35.63 P 31.12 Cl^\ominus 17.82
Gef. C 26.86 H 5.79 Cl 36.24 P 31.57 Cl^\ominus 18.35

10f: Ausb. 27%. Oberhalb 100°C Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 0.9-2.1$ ppm (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$). – MS (Probestemp. 110°C): $m/e = 327$ (9.1%), 298 (14), 271 (100), 207 (7), 177 (15, $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCCl}_3$), 167 (8), 103 (24), 77 (10), 61 (6).

$[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{P}_2]\text{Cl}$ (332.0) Ber. C 32.55 H 6.07 Cl 42.71 P 18.65 Cl^\ominus 21.35
Gef. C 32.11 H 6.00 Cl 43.32 P 18.57 Cl^\ominus 21.64

b) Durchführung der Reaktion in Acetonitril: Unter Magnetrühren und Eiskühlung werden zu 50 mmol 1e, f, die in 50 ml Acetonitril gelöst sind, 30 mmol (1e) bzw. 60 mmol (1f) CCl_4 , verdünnt mit 25 ml CH_3CN , langsam zugetropft. Nach beendeter CCl_4 -Zugabe läßt man die Lösung auf Raumtemp. kommen und frittet den allmählich immer voluminöser werdenden Niederschlag nach 2 h ab.

9e: Ausb. 91%.

10f: Es ist kein Phosphoniumsalz entstanden.

Hydrolyse von 9e, 10f: In 15 ml Acetonitril werden 5 mmol 9e, 10f suspendiert. Dann tropft man unter Rühren 15 mmol (9e) bzw. 20 mmol (10f) Wasser, gelöst in 5 ml Acetonitril, zu. Die Reaktion setzt sofort ein, wobei sich die Suspension erwärmt und aufhellt. Gleichzeitig ist eine kräftige Chlorwasserstoff-Entwicklung in Gang gekommen. Nach beendeter Zugabe des Wasser/Acetonitril-Gemisches wird noch 2 h auf 60°C erhitzt; der gasförmige Chlorwasserstoff wird mit Stickstoff durch eine Waschflasche, gefüllt mit 100 ml Wasser, geleitet. Die in Acetonitril unlöslichen, feinverteilten Chloride 11e, f werden mit einer Umkehrfritte abgetrennt und i. Hochvak. getrocknet. Die farblosen Pulver sind mäßig hygroskopisch.

[(Chlormethyl)tetramethyldiphosphanium(1+)]-chlorid (11e): Ausb. 92%, Schmp. 162°C.

$[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClP}_2]\text{Cl}$ (207.0) Ber. C 29.00 H 6.81 Cl 34.25 P 29.92
Gef. C 29.39 H 6.95 Cl 33.92 P 30.51

Die Bestimmung der ausgetriebenen HCl-Menge erfolgt durch potentiometrische Titration von drei 20-ml-Proben, die der Waschflasche entnommen wurden. Gef. (Mittel): Cl^\ominus 0.32 g (91.4%).

Im Acetonitril-Filtrat kann *Dimethylphosphinsäure* und *Dimethylphosphinoxid* im Verhältnis 1 : 1 nachgewiesen werden:

$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$, ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = -52.5$ ppm (s) (-52.0^{17}).

$(\text{CH}_3)_2\text{PHO}$, ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = -62.4$ ppm (s) (-63.2^{27}).

[*Tetraäthyl(chlormethyl)diphosphanium(1+)-chlorid* (11f): Ausb. 89%, Schmp. 134°C.

$[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClP}_2]\text{Cl}$ (263.1) Ber. C 41.07 H 8.42 Cl 27.20 P 23.54

Gef. C 39.68 H 8.53 Cl 27.61 P 23.27

Die HCl-Bestimmung geschieht wie bei 11e. Gef. (Mittel): Cl^\ominus 0.46 g (86.8%).

Das Filtrat enthält nach Ausweis der Kernresonanz *Chloroform* und *Diäthylphosphinsäure*: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$, ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = -61.6$ ppm (s) (-61.6^{18}).

²⁷⁾ M. Grayson und E. J. Griffith, ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance, in Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 282, Interscience, New York 1967.