

## Redoxreaktionen zwischen Tri-*tert*-butylphosphin und Element(IVb)-tetrachloriden: Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Salze

Wolf-Walther du Mont, Heinz-Jürgen Kroth und Herbert Schumann\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 26. Januar 1976

Tri-*tert*-butylphosphin reagiert mit Germaniumtetrachlorid und Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1:1 zu neuen Verbindungen der Zusammensetzung  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PMCl}_4$  ( $M = \text{Ge, Sn}$ ). Der Vergleich von Kernresonanz- und Schwingungsspektren sowie von Leitfähigkeiten mit den entsprechenden Daten von Tri-*tert*-butyldichlorphosphoran, das aus Tri-*tert*-butylphosphin mit elementarem Chlor erhalten wurde, zeigt, daß die Verbindungen als Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Salze vorliegen. Weitere Verbindungen dieses Typs sind aus Tri-*tert*-butyldichlorphosphoran mit verschiedenen Elementchloriden zugänglich.

### Redox Reactions between Tri-*tert*-butylphosphine and Element(IVb)-Tetrachlorides: Tri-*tert*-butylchlorophosphonium Salts

Tri-*tert*-butylphosphine reacts with equimolar amounts of germaniumtetrachloride or tin tetrachloride yielding new compounds with the formula  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PMCl}_4$  ( $M = \text{Ge, Sn}$ ). The comparison of n. m. r., infrared-, and raman spectra as well as the conductivities with the corresponding data of tri-*tert*-butyldichlorophosphorane, prepared, using tri-*tert*-butylphosphine and chlorine, indicates, that all these compounds are tri-*tert*-butylchlorophosphonium salts. Tri-*tert*-butylchlorophosphonium salts are also available, by the reaction of tri-*tert*-butyldichlorophosphorane with various element chlorides.

Die Tetrahalogenide von Silicium, Germanium und Zinn sind als Lewis-Säuren zu Komplexbildungsreaktionen mit Triorganoelement(Vb)-Verbindungen  $\text{ER}_3$  ( $E = \text{N, P, As, Sb}$ ) befähigt<sup>1-3</sup>). Die Neigung der Verbindungen  $\text{MX}_4$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) zur Bildung stabiler Addukte mit Aminen oder Phosphinen nimmt dabei in der Reihe  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$  zu. Redoxreaktionen treten dagegen zwischen Organophosphinen und Kohlenstoff- oder Bleitetrahalogeniden auf. Zinntetrahalogenide werden von Triphenylstibin und zu einem gewissen Grad auch von tertiären Arsinen reduziert<sup>4</sup>). Sowohl Komplexbildungs- als auch Redoxreaktionen können zwischen Trialkylphosphinen und

<sup>1</sup>) G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley-Interscience New York 1972.

<sup>2</sup>) A. J. Carty, T. Hinsperger, L. Mihichuk und H. D. Sharma, Inorg. Chem. 9, 2573 (1970).

<sup>3</sup>) D. K. Frieson und G. A. Ozin, Can. J. Chem. 51, 2697 (1973).

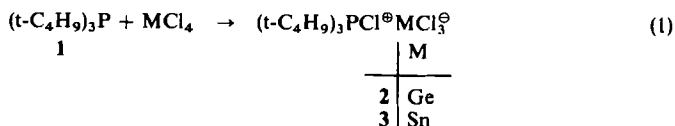
<sup>4</sup>) H. Hoffmann und H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 737 (1964); H. Klees und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 200 (1967); D. Cunningham, M. J. Frazer und J. D. Donaldson, J. Chem. Soc. A 1971, 2049.

Phosphor-, Arsen- und Antimontrihalogeniden ablaufen<sup>5)</sup>. Wir fanden vor kurzem, daß außer Tetrachlorkohlenstoff auch Germanium- und Zinntetrachlorid unter bestimmten Reaktionsbedingungen die P–Si-Bindung in Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin oxidativ spalten können, wogegen Siliciumtetrachlorid nur Substitutionsreaktionen gibt<sup>6)</sup>.

Im Rahmen der Untersuchung dieses verschiedenartigen reaktiven Verhaltens der Element(IVb)-tetrahalogenide berichten wir nun über die Reaktionen von Tri-*tert*-butylphosphin mit verschiedenen Elementchloriden. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Basizität (1. Ion.-Pot. = 7.6 eV) und wegen der großen Raumerfüllung dieses Phosphins war mit der Bildung von 1 : 1- oder eventuell *trans*-2 : 1-Komplexaddukten zu rechnen. Ein geeignetes Kriterium für die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor sollte dabei die NMR-Kopplungskonstante  $^3J(^1H^{31}P)$  zwischen Phosphor und den Protonen der *tert*-Butylgruppen darstellen. Über den Charakter der Bindung zwischen dem Phosphinliganden und Zinntetrachlorid sollte auch die Kopplungskonstante  $^1J(P_{Sn})$  Auskunft geben<sup>7, 8)</sup>.

## Ergebnisse

Zwischen Siliciumtetrachlorid und Tri-*tert*-butylphosphin (1) tritt in benzolischer Lösung bei 20°C keine merkliche Reaktion ein. Kernresonanzspektroskopisch kann nichtkoordiniertes 1 nachgewiesen werden [ $^3J(HP) = 9.8 \text{ Hz}$ ]. Mit Germaniumtetrachlorid reagiert 1 in Benzol dagegen sofort unter Erwärmung und Ausbildung von zwei flüssigen Phasen. Die obere enthält nur sehr wenig des Reaktionsproduktes; bei der unteren Phase handelt es sich um eine konzentrierte Lösung des 1 : 1-Adduktes 2. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann 2 mit praktisch 100proz. Ausbeute in farblosen Kristallen erhalten werden. Das Rohprodukt enthält noch etwa ein Äquivalent Benzol, das erst durch mehrstündiges Ausheizen bei 50°C/0.1 Torr zu entfernen ist. 2 löst sich in Benzol oder Dioxan, wiederum unter Bildung von zwei Phasen; in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung dagegen schwerlöslich. In Dichlormethan löst sich 2 ausgezeichnet, solche Lösungen besitzen hohe elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund der kernresonanzspektroskopischen Daten, der Schwingungsspektren im Bereich von 650 bis 250  $\text{cm}^{-1}$  sowie der Leitfähigkeit sollte das Addukt die ionische Struktur 2 besitzen. Das bei der Hydrolyse des Anions gebildete gelbe  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  stützt diese Annahme.



Auch Zinntetrachlorid wird von 1 glatt reduziert, wobei ebenfalls das Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Kation gebildet wird. Bei der Zugabe von 1 zu  $\text{SnCl}_4$  in Benzol bildet sich das Reaktionsprodukt sofort als farbloser fester Niederschlag, nach dessen Abtrennung auch im Filtrat die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden kann.

<sup>5)</sup> J. C. Summers und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **9**, 862 (1970).

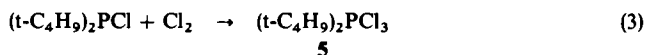
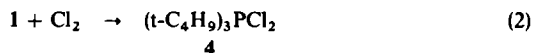
<sup>6)</sup> W.-W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. **87**, 354 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 368 (1975).

<sup>7)</sup> A. Yamasaki und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **396**, 297 (1973).

<sup>8)</sup> J. F. Malone und B. E. Mann, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 819 (1972).

Daß im festen Rohprodukt außer dem Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Salz **3** auch ein Addukt mit Zinn-Phosphor-Bindung vorliegt, kann aufgrund der schwingungsspektroskopischen Daten nicht sicher ausgeschlossen werden; ferner können neben  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus$  noch die Anionen  $\text{SnCl}_5^\ominus$  oder  $\text{SnCl}_6^{2\ominus}$ , sowie Tri-*tert*-butylphosphin-Zinndichlorid-Addukte vorliegen<sup>9)</sup>. Löst man **3** in Dichlormethan, so findet sich NMR-spektroskopisch stets das Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Ion als einzige P- und H-haltige Komponente. Eine Kopplung  $^1J(^{31}\text{P}^{117,119}\text{Sn})$  kann nicht beobachtet werden. Ferner erscheint in Gemischen aus **2** und **3** in Dichlormethan/Hexadeuteriobenzol nur ein einziges Dublett-signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und ebenfalls nur ein Singulett-signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, was eindeutig zeigt, daß in beiden Verbindungen die gleichen Kationen vorliegen.

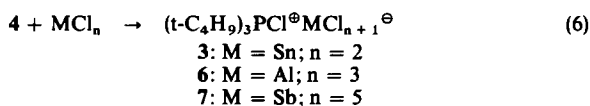
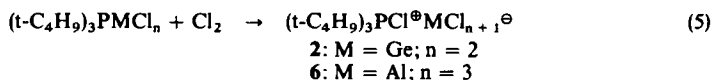
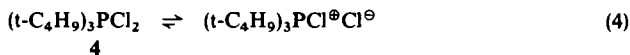
Um sicherzustellen, daß es sich bei den Verbindungen **2** und **3** nicht um 1 : 1-Komplexaddukte mit Pentakoordination an Germanium oder Zinn handelt, stellten wir Tri-*tert*-butyldichlorphosphoran (**4**) und Di-*tert*-butyltrichlorphosphoran (**5**) sowie weitere Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Verbindungen dar. Die Chlorphosphorane **4** und **5** werden durch einfache Addition von Chlor an **1** bzw. Di-*tert*-butylchlorphosphin in hohen Ausbeuten erhalten:



Trialkyldichlorphosphorane sind bekanntlich ionisch aufgebaut entsprechend der Dissoziation nach Gl. (4). *Wiley* und *Stine*<sup>10)</sup> zeigten, daß Tri-*n*-butyldichlorphosphoran in Acetonitril oder Nitrobenzol dieselben, außerordentlich negativen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verchiebungswerte aufweist wie sein 1 : 1-Addukt mit Antimonpentachlorid. Auch die Analyse der Schwingungsspektren der Trimethyldihalogenphosphorane sowie Leitfähigkeitsmessungen stützen die ionische Formulierung<sup>11)</sup>.

Tatsächlich zeigt der Vergleich von  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, sowie Schwingungsspektren und Leitfähigkeiten, daß in **2**, **3** und **4** dasselbe Kation vorliegt (Tab. 1 und 2).

Zur Herstellung weiterer Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Salze kann man entweder von Tri-*tert*-butylphosphin-Elementchlorid-Addukten (Gl. 5) oder vom Phosphoran **4** (Gl. 6) ausgehen.

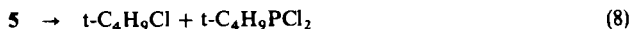
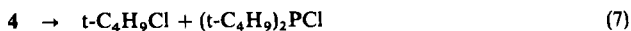


<sup>9)</sup> *W. W. du Mont* und *H. Schumann*, in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> *G. A. Wiley* und *W. R. Stine*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2321.

<sup>11)</sup> *J. Goubeau* und *R. Baumgärtner*, *Z. Elektrochem.* **64**, 598 (1960); *K. Issleib* und *W. Seidel*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 201 (1956).

Auf letzterem Weg kann **3** in reiner Form erhalten werden, während die direkt aus Tri-*tert*-butylphosphin und Zinntetrachlorid erhaltene Substanz nur in bezug auf das Kation einheitlich ist. Die spektroskopischen Daten der nach Gl. (5) und (6) erhaltenen Verbindungen zeigen eindeutig, daß stets dasselbe Kation entstanden ist wie bei der Redoxreaktion zwischen **1** und  $\text{GeCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4$ .



In festem Zustand sind die Verbindungen beständig, in Lösungen in Dichlormethan tritt allmählich Zersetzung unter Eliminierung von *tert*-Butylchlorid ein (Gl. 7, 8). Gegenüber Hydrolyse ist das Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Kation anscheinend verhältnismäßig stabil; hierüber wird im Zusammenhang mit chemischen Reaktionen an Tri-*tert*-butyldihalo-phosphoranen demnächst berichtet.

Weiterer Untersuchung bedarf die Frage, warum **1** von  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  glatt oxidiert wird, wogegen andere tertiäre Phosphine stabile Komplexe bilden. Redoxreaktionen zwischen Organophosphinen, -arsinen, -stibinen sowie -bismutinen und Elementhalogeniden etwa der V. Hauptgruppe sind seit längerem bekannt<sup>5, 12)</sup>. Die Bildung von 1 : 1-Reaktionsprodukten aus Trimethylphosphin und Germanium- und Zinntetrahalogeniden wurde als Adduktbildung interpretiert<sup>3)</sup>; der Vergleich der Schwingungsspektren der 1 : 1-Addukte mit denen der Trimethyldihalo-phosphane<sup>11)</sup> schließt aber auch die Bildung von Redox-Reaktionsprodukten nicht aus. Sichere Kriterien für die Art der Reaktionsprodukte sollten vor allem Kernresonanzspektren und die Mössbauer-Spektren der Zinntetrahalogenid-Addukte sein. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß **1** auch von Phosphortrichlorid, Titan-tetrachlorid sowie Germanium- und Zinntetrabromid zu Tri-*tert*-butylhalophosphonium-Salzen oxidiert wird. Weitere Redoxreaktionen zwischen Organoelementverbindungen der IV. und V. Hauptgruppe werden von uns gegenwärtig untersucht.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **2**–**6** wurden an Lösungen in Benzol bzw. Hexadeuteriobenzol/Dichlormethan gemessen. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurde die Protonenkopplung durch heteronucleare Rauschentkopplung ausgeschaltet, die Daten sind in Tab. 1 jenen von **1**, Di-*tert*-butylchlorphosphin und einigen Komplexderivaten von **1** gegenübergestellt.

Die Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen (bei  $\delta = 1.3$  bis 1.4 ppm gegen TMS) aller hier untersuchten Verbindungen erscheinen aufgrund der Kopplung <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>31</sup>P) als Dubletts. Diese Kopplungskonstante weist stets vergrößerte Werte auf, wenn das freie Elektronenpaar am Phosphor in Anspruch genommen wird. Aus <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an *tert*-Butylphosphinen bei sehr niedrigen Temperaturen ist bekannt, daß <sup>3</sup>J(HP) ganz erheblich von den Konformationen des Bindungssystems H–C–C–P abhängt<sup>13)</sup>. Empirisch hängt der Anstieg der Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(HP) auch mit der Positivierung des Phosphors bei Einführung elektronegativer Substituenten oder Blockierung des nichtbindenden Elektronenpaars zusammen<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> F. Challenger und F. Pritchard, J. Chem. Soc. 1924, 864.

<sup>13)</sup> C. H. Bushweller und J. A. Brunelle, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5949 (1973).

<sup>14)</sup> J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta 22, 565 (1966).

In den Verbindungen 2–4 und 6, die das gleiche Kation  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus$  enthalten, werden nahezu gleich große Kopplungskonstanten  ${}^3J(\text{HP})$  gefunden. Die im Vergleich mit anderen Derivaten von 1 außerordentlich hohen Werte um 17.4 Hz stehen mit der ganz erheblichen Positivierung des Phosphors im Einklang. Entsprechend wird für 5 mit dem Kation  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}_2^\oplus$  ein noch größerer Betrag gefunden. Geringfügige Schwankungen bei den chemischen Verschiebungen werden durch Veränderung von Lösungsmittel oder Konzentration bzw. Wechsel des Anions hervorgerufen.

Tab. 1. Kopplungskonstanten  ${}^3J({}^1\text{H}^{31}\text{P})$  [in Hz] und  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Chemische Verschiebungen [in ppm, positives Vorzeichen entspricht Verschiebung zu niedrigerem Feld gegenüber 85proz. Orthophosphorsäure als Standard] von Tri-*tert*-butyl- und Di-*tert*-butylphosphor-Verbindungen [Varian XL 100, 40.5 MHz für  ${}^{31}\text{P}$ ]

Verbindung		${}^3J({}^1\text{H}^{31}\text{P})$	$\delta^{31}\text{P}$
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	1	9.8	62.5
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}^\oplus\text{Cl}^\ominus$		15.5	46.2
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2^{9)}$		12.2	35.6
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PSnCl}_2^{9)}$		12.35	49.3
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} \cdot \text{AlCl}_3^{a)}$		13.9	57.8
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$		13.8	89.0
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus\text{GeCl}_3^\ominus$	2	17.4	121.9
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus\text{SnCl}_3^\ominus$	3	17.4	122.0
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}_2$	4	17.3	122.7
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus\text{AlCl}_4^\ominus$	6	17.4	122.1
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$		12.1	144.0
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl} \cdot \text{AlCl}_3^{a)}$		16.9	108.6
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}_3$	5	24.2	156.8

<sup>a)</sup>  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  bzw.  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  1 : 1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Chemischen Verschiebungen der Tri-*tert*-butylchlorphosphonium- und Di-*tert*-butyldichlorphosphonium-Kationen zu sehr niedrigem Feld stehen im Einklang mit den Ergebnissen von *Wiley* und *Stine*<sup>10)</sup> aus Messungen an Tri-*n*-butyl- und Triphenyldichlorphosphoran und deren Derivaten. Gleichartige  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Chemische Verschiebungen von Chlorphosphoran und dessen 1 : 1-Addukt mit Lewis-Säuren sind ein guter Beweis für den ionischen Aufbau des Chlorphosphorans in dem entsprechenden Lösungsmittel.

Aufschluß über den Bau der Verbindungen im festen Zustand sollte der Vergleich von Schwingungsspektren der Verbindungen in festem Zustand und in Lösung geben bzw. der Vergleich der Chlorphosphorane mit den 1 : 1-Addukten an Lewis-Säuren. Im Bereich der  $\nu\text{PC}$  und  $\nu\text{PCL}$  (für *tert*-Butylphosphine etwa  $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ) fanden wir für die Verbindungen 2–4 sowie 6 und 7 völlig gleichartige Bandenlagen und relative Intensitäten (Tab. 2). Damit ist sichergestellt, daß 4 auch im festen Zustand in Ionenform vorliegt. Aufgrund der großen Masse der *tert*-Butylgruppen sind die PC-Valenzschwingungen in 1 ( $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3 = 592\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3 = 564\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber den PC-Valenzschwingungen von Trimethylphosphin zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> *H. Schumann* und *L. Rösch*, Chem. Ber. 107, 854 (1974).

Tab. 2. Schwingungsspektroskopische Daten von Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-Verbindungen  $R_3PCl^{\oplus}X^{\ominus}$  ( $R = t-C_4H_9$ ). Die stärksten Banden sind unterstrichen [ $\nu$  in  $cm^{-1}$ ]. Perkin-Elmer IR-Spektrometer 457, Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm-Linie

$R_3P^{1,2}$ (1)		$R_3PCl^{\oplus}GeCl_3^{\ominus}$ (2)		$R_3PCl^{\oplus}SnCl_3^{\ominus}$ (3)		$R_3PCl_2$ (4)		$R_3PCl^{\oplus}SbCl_6^{\ominus}$ (7)	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
<u>590</u>	592	612	625	618	620	618	620	620	
493	564	540	<u>548</u>	540	<u>545</u>	542	<u>548</u>	542	<u>548</u>
471	494	<u>480</u>		<u>479</u>		<u>480</u>		479	
	474		445		439		440		
	422	420	408		418	420	405		
378	382				408				
		330	343				342		
		<u>337</u>						<u>337</u>	<u>332</u>
		302	302	292	305				292
		<u>280</u>	291	<u>275</u>	275	285			288
		<u>261</u>		<u>255</u>		<u>270</u>			

Da zugleich die PCl-Valenzschwingungen in Chlorphosphonium-Salzen bei höheren Wellenzahlen erscheinen als in Chlorphosphinen, liegt im Kation  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus$  eine stark gekoppelt schwingende  $\text{C}_3\text{PCl}$ -Einheit (Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ ) vor. Der Vergleich mit dem Schwingungsspektrum der isoelektronischen Verbindung Tri-*tert*-butylchlorosilan sowie mit den Tri-*tert*-butylbrom- und -jodphosphonium-Kationen sollte eine befriedigende Zuordnung der Schwingungen im  $\text{C}_3\text{EX}$ -Gerüst ermöglichen<sup>9)</sup>.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreitem Argon durchgeführt; die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

*Tri-tert-butylchlorphosphonium-trichlorgermanat(II)* (2): Zu 2.14 g (0.01 mol)  $\text{GeCl}_4$  in 20 ml Benzol werden unter Rühren 2.0 g (0.01 mol) 1 getropft. Unter Bildung von zwei flüssigen Phasen erwärmt sich die Lösung schwach. Die untere Phase wird abgetrennt und bei 0.1 Torr vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt enthält noch 1 Äquiv. Benzol (Nachweis durch NMR, IR und Raman; Cl-Bestimmung für 2 +  $\text{C}_6\text{H}_6$ : ber. 29.1% Cl, gef. 29.2% Cl), das nach etwa 5 h bei 50°C/0.1 Torr weitestgehend entfernt ist. Ausb. 4 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 111–116°C (Zers.); Leitfähigkeit einer  $10^{-2}$  M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $0.41 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{GeP}$  (416.8) Ber. C 34.58 H 6.53 Cl 34.03 Gef. C 34.72 H 6.45 Cl 32.78

*Tri-tert-butylchlorphosphonium-trichlorstannat(II)* (3): Zu 2.6 g (0.01 mol)  $\text{SnCl}_4$  in 20 ml Benzol werden 2.0 g (0.01 mol) 1 getropft. Der sich sofort bildende farblose Niederschlag wird abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Weiteres Produkt kann aus der unteren Phase des Filtrats gewonnen werden. Nach NMR-, IR- und Raman-Spektren handelt es sich in Bezug auf das Kation  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^\oplus$  um eine einheitliche Substanz, nämlich um farblose Kristalle vom Schmp. 149–153°C (Zers.). Leitfähigkeit einer  $10^{-2}$  M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $0.31 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{P}\text{Sn}$  (462.9) Ber. C 31.14 H 5.88 Cl 30.64 Gef. C 30.68 H 6.11 Cl 30.62

*Tri-tert-butylchlorphosphoran* (4): 2.0 g (0.01 mol) 1 in 20 ml Benzol werden bei 10°C (Wasserbad) mit gasförmigem Chlor zur Reaktion gebracht. In exothermer Reaktion bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag (4), der von der Reaktionslösung abgetrennt, mit Benzol sowie Pentan gewaschen und getrocknet wird. Es verbleiben 2.4 g (88%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 76 bis 77°C, die sich sehr gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lösen. Leitfähigkeit einer  $10^{-2}$  M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $0.36 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{P}$  (273.2) Ber. C 52.74 H 9.96 Cl 25.95 Gef. C 49.09 H 10.51 Cl 24.98

*Di-tert-butyltrichlorphosphoran* (5): Wie bei 4 wird Di-*tert*-butylchlorphosphin mit Chlor umgesetzt. 5 entspricht 4 im Löslichkeitsverhalten und im Aussehen. Zers.-P. 76–78°C. Ausb. >90%.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{P}$  (251.6) Ber. C 38.19 H 7.21 Gef. C 38.30 H 7.60

*Darstellung von Tri-tert-butylchlorphosphonium-Salzen:* 2 wird durch Chlorierung von 1.7 g (5 mmol)  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$  mit 110 ml (ca. 5 mmol)  $\text{Cl}_2$ -Gas in einer Ausb. von 1.6 g (77%) erhalten. Zur Chlorierung kann auch  $\text{CCl}_4$  verwendet werden. 3 wurde dargestellt durch Umsetzung von 1.4 g (5.1 mmol) 4 mit 1 g (5.3 mmol)  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Ausb. 2.2 g (90%). 6 erhielten wir durch Reaktion von 8 mmol  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PAlCl}_3$  [aus 1.6 g  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  und 1.1 g  $\text{AlCl}_3$ ] in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 200 ml (ca. 9 mmol)  $\text{Cl}_2$ -Gas bzw. aus 1 g (3.7 mmol) 4 mit 0.5 g (3.8 mmol)  $\text{AlCl}_3$ . 6 entsteht

jeweils zu >90% in Kristallen vom Zers.-P. 198–203°C, enthält jedoch noch dunkel gefärbte Nebenprodukte, die wegen der gleichartigen Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Schwerlöslichkeit in Pentan nicht abgetrennt werden können.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlCl}_5\text{P}$  (406.6) Ber. C 35.45 H 6.69 Gef. C 32.18 H 7.31

7 entsteht durch Umsetzung von 1.35 g (5 mmol) 4 mit 1.5 g (5 mmol)  $\text{SbCl}_5$  in Dichlormethan zu 88% (2.5 g) in farblosen Kristallen vom Zers.-P. 156–158°C. Schwerlöslich in Chloroform, Dichlormethan, Acetonitril und Kohlenwasserstoffen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_7\text{PSb}$  (572.3) Ber. C 25.19 H 4.76 Gef. C 24.78 H 4.59

[23/76]