

Chem. Ber. 114, 3485 – 3498 (1981)

Phosphonium-hydrogendichloride, I

Darstellung und Eigenschaften von Phosphonium-hydrogendichloriden*Wilhelm Kuchen**, *Heinrich Somberg*¹⁾ und *Uwe Tobolla*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 2. März 1981

Phosphonium-hydrogendichloride der Zusammensetzung $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+ [\text{ClHCl}]^-$ (**1**) und $[\text{RPCl}_3]^+ [\text{ClHCl}]^-$ (**5**) bzw. des bifunktionellen Typs $[\text{P}(\text{R})\text{Cl}_2 - \text{R}' - \text{P}(\text{R})\text{Cl}_2]^{2+} 2[\text{ClHCl}]^-$ (**6**) erhält man als extrem hydrolyseempfindliche, gut kristallisierende Stoffe nach verschiedenen Methoden. Ihre Konstitution wird durch spektroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt. – Es wird gezeigt, daß der +M-Effekt von R die Stabilität des Phosphonium-Ions erhöht und dadurch die Bildung von $[\text{ClHCl}]^-$ begünstigt. Einige Reaktionen von **1** und **5** werden beschrieben. So erhält man aus ihnen durch HCl-Entzug die entsprechenden Phosphorane $\text{RR}'\text{PCl}_3$ (**3**) und RPCl_4 (**4**). Diese Reaktion ist reversibel. Die Umsetzung mit HBr führt bei **1** und **5** zu den Bromphosphoranen $\text{RR}'\text{PBr}_3$ (**8**) und RBr_4 (**9**), bei **6** hingegen zu Phosphonium-hydrogendibromiden $[\text{P}(\text{R})\text{Br}_2 - \text{R}' - \text{P}(\text{R})\text{Br}_2]^{2+} 2[\text{BrHBr}]^-$ (**7**).

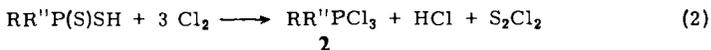
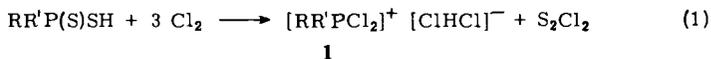
Phosphonium Hydrogendichlorides, I**Preparation and Properties of Phosphonium Hydrogendichlorides**

Phosphonium hydrogendichlorides of general formula $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+ [\text{ClHCl}]^-$ (**1**) and $[\text{RPCl}_3]^+ [\text{ClHCl}]^-$ (**5**) as well as of the bifunctional type $[\text{P}(\text{R})\text{Cl}_2 - \text{R}' - \text{P}(\text{R})\text{Cl}_2]^{2+} 2[\text{ClHCl}]^-$ (**6**) are obtained by different methods as well crystallized compounds, which are extremely sensitive towards moisture. Their structures are confirmed by spectroscopic methods and conductivity measurements. – It is shown that the stability of the phosphonium ion is increased by the +M-effect of R, thus favouring the formation of $[\text{ClHCl}]^-$. Some reactions of **1** and **5** are described. On losing HCl, they give the corresponding phosphoranes $\text{RR}'\text{PCl}_3$ (**3**) and RPCl_4 (**4**). This reaction is reversible. By reaction with HBr, **1** and **5** are converted into the bromophosphoranes $\text{RR}'\text{PBr}_3$ (**8**) and RBr_4 (**9**), while phosphonium hydrogendibromides $[\text{P}(\text{R})\text{Br}_2 - \text{R}' - \text{P}(\text{R})\text{Br}_2]^{2+} 2[\text{BrHBr}]^-$ (**7**) are obtained from **6**.

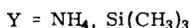
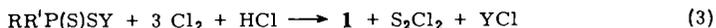
Vor einiger Zeit berichteten wir, daß bei der Umsetzung von 4-Methoxyphenyl-substituierten Dithiophosphinsäuren mit Chlor nach Gl. (1) die Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride **1a – c** entstehen^{1,2)}. Fehlt der 4-Methoxyphenyl-Substituent, so erhält man unter sonst analogen Bedingungen gemäß Gl. (2) Diorganotrichlorphosphorane **2**. Die Reaktion verläuft dann wie erwartet^{3,4)}.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns, den Substituenteneinfluß auf diese Reaktion etwas systematischer zu untersuchen und gleichzeitig Näheres über Eigenschaften und Reaktionsverhalten der neuen Stoffklasse **1** in Erfahrung zu bringen. Bisher sind nämlich nur wenige Verbindungen beschrieben worden, in denen $[\text{ClHCl}]^-$ -Ionen vorliegen⁵⁾.

Chem. Ber. 114 (1981)



	R	R'		R	R''
1a	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	2a	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	b	CH ₃	C ₆ H ₅
c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
d	CH ₃	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄			

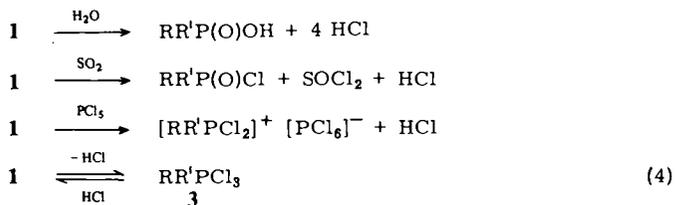


1. Darstellung und Eigenschaften von **1**

Es zeigte sich, daß die Verbindungen **1** nicht nur aus den freien Säuren gemäß Gl. (1), sondern auch durch Umsetzung ihrer Derivate RR'P(S)SY mit Chlor und Chlorwasserstoff nach Gl. (3) zugänglich sind.

Es handelt sich um extrem hydrolyseempfindliche farblose Kristalle, die in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Einige ihrer typischen Reaktionen zeigt Schema 1.

Schema 1



	R	R'
3a	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
d	CH ₃	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄

Die Verbindungen **1** geben relativ leicht Chlorwasserstoff ab und gehen dabei nach Gl. (4) in Trichlorphosphorane **3**^{6,7)} über. Diese Reaktion ist reversibel.

Die Konstitution von **1** und **3** konnte durch IR-, ¹H-NMR, ³¹P-NMR- und FD-Massenspektrometrie sichergestellt werden. Im Fall von **1a** wurde darüber hinaus eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^{2,8)}. Eine ausführliche Diskussion der Spektren findet sich in Lit.¹⁾. Einige Ergebnisse seien jedoch hier hervorgehoben:

Die IR-Spektren von **1** zeigen die charakteristischen, z. T. stark verbreiterten Absorptionsbanden des $[\text{ClHCl}]^-$ -Ions bei 1150 und 1600 cm^{-1} (**1a**) bzw. $600 - 1200\text{ cm}^{-1}$ (**1b, c**)⁹⁻¹¹. Diese fehlen folglich in den Spektren der entsprechenden Verbindungen **3**. Beide Verbindungsklassen weisen jedoch Absorptionen auf, die nach Lage und Intensität mit der symmetrischen und asymmetrischen P-Cl-Valenzschwingung im $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+$ in Zusammenhang gebracht werden können^{12,13}, zumal sie in analogen Bromverbindungen fehlen. Sämtliche Zuordnungen für $\nu_{\text{P-Cl}}$ in diesen und anderen Fällen (vgl. Exp. Teil) sind jedoch lediglich als versuchsweise zu betrachten.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** tritt bei δ ca. $10 - 12$ ein Singulett für das acide Proton auf, das dementsprechend bei **3** fehlt.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **3** weisen jeweils nur ein Singulett auf, und zwar in einem für Phosphonium-Ionen typischen Bereich (vgl. Abschnitt 2).

Den Kationen von **1** und **3** ist darüber hinaus im FD-Massenspektrum jeweils der massenhöchste und intensivste Peak zuzuordnen.

Erwähnt sei noch, daß die Leitfähigkeit von **1a-d** und **3a-d** in Acetonitril bzw. Chloroform denen starker binärer Elektrolyte entspricht.

2. Einfluß der Substituenten auf die Bildung der Hydrogendichloride

Wie bereits erwähnt, verlief die Chlorierung von Dithiophosphinsäuren zu Phosphonium-hydrogendichloriden, nur dann nach Gl. (1), wenn mindestens eine 4-Methoxyphenyl-Gruppe als Substituent vorlag.

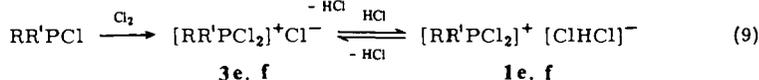
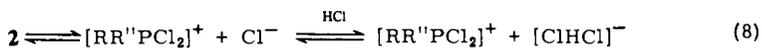
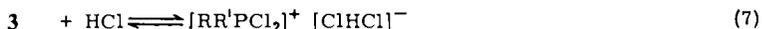
Darüber hinaus resultierten aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der Verbindungen **1** und der aus ihnen nach Gl. (4) erhaltenen Phosphorane **3** δ_{p} -Werte zwischen ca. 85 und 105 . Bei den Phosphoranen **2** hingegen, in denen der 4-Methoxyphenyl-Substituent fehlt, wurden δ -Werte von ca. 25 bis 70 beobachtet. Letztere liegen mithin zwischen den für Organochlorphosphonium-Ionen $[\text{R}_{4-n}\text{PCl}_n]^+$ ($n = 1 - 3$) (δ ca. 80 bis 130) und kovalenten Phosphoran-Strukturen (δ ca. -90 bis -30) typischen Bereichen¹⁴⁻²⁰. Hieraus folgern wir, daß den Phosphoranen **3** ebenfalls eine Phosphonium-Struktur nach $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+ \text{Cl}^-$ zukommt, während in Lösungen der Phosphorane **2** ein Gleichgewicht zwischen Phosphonium- und kovalenter Phosphoran-Struktur vorliegt.

Wir nehmen nun an, daß in **1** und **3** der +M-Effekt des 4-Methoxyphenyl-Substituenten gemäß (13) eine Delokalisation der Kationenladung und damit eine Basizitätserhöhung des Phosphors bewirkt. Dies führt zu einer Stabilisierung des Phosphonium-Kations, aus der sich die ionische Struktur von **1** und **3** erklärt.

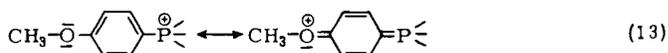
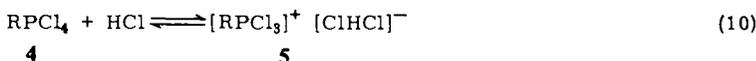
Da nun andererseits die Assoziationskonstante des Systems Chlorid-Chlorwasserstoff nach Gl. (6) in organischen Lösungsmitteln sehr hoch ist²¹, vermögen die Phosphorane **3**, bei denen es sich ja tatsächlich um Phosphonium-chloride handelt, nach Gl. (7) eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff in Form von Hydrogendichlorid-Ionen zu binden.

Bei den nach Gl. (5) nur unvollständig dissoziierten Phosphoranen **2**, in denen der 4-Methoxyphenyl-Substituent fehlt, läßt sich das Gleichgewicht gemäß Gl. (8) nur durch Sättigung der Lösungen mit Chlorwasserstoffgas zur Seite der Hydrogendichloride verschieben. Nämlich erst in so behandelten Lösungen von **2** zeigt sich das Resonanzsignal des Phosphors in dem für Organochlorphosphonium-Ionen charakteristischen Bereich. Aus diesen Lösungen konnten allerdings bisher noch keine Hydrogendichloride isoliert

werden, vielmehr erhielt man aus ihnen stets nur die eingesetzten Phosphorane **2** unverändert wieder zurück. Offensichtlich tragen demnach auch noch Kristalleffekte zur Stabilisierung der Hydrogendichloride bei, die, wie im Fall des Tropyliumhydrogendichlorids²²⁾, wiederum auf eine Delokalisation der Kationenladung zurückgeführt werden kann.



	R	R'		R
1 e, 3 e	C ₆ H ₅	Et ₂ N	4 a, 5 a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
1 f, 3 f	Et ₂ N	Et ₂ N	4 b, 5 b	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄



Falls nun unsere Vorstellung von der Funktion des 4-Methoxyphenyl-Substituenten zutrifft, so müßten auch im Fall anderer Substituenten mit vergleichbarem +M-Effekt stabile Phosphoniumhydrogendichloride erhältlich sein.

In der Tat konnten wir die zu **1a** analoge 4-Ethoxyphenyl-Verbindung **1d** kristallin isolieren.

Entsprechend dem größeren +M-Effekt des 4-Ethoxyphenyl-Substituenten läßt sich **1d**, verglichen mit **1a-c**, nur unter drastischeren Bedingungen in das entsprechende Phosphoran **3d** überführen: Während bei letzteren kurzzeitiges Durchleiten von Argon durch eine siedende Lösung dieser Substanzen in CHCl₃ ausreicht, um sie quantitativ gemäß Gl. (4) in **3a-c** zu überführen, erfordert dieser Vorgang bei **1d** einige Stunden.

Aminosubstituenten sollten ebenfalls nach (14) das Phosphonium-Kation und damit auch das Hydrogendichlorid-Ion stabilisieren. Tatsächlich erhielten wir durch Umset-

zung der Phosphorane **3e** und **f** mit Chlorwasserstoff die Phosphonium-hydrogendichloride **1e** und **f** in reiner Form, nachdem erstere durch Chlorierung der entsprechenden Chlorphosphane erhalten worden waren [Gl. (9)].

Eine Ammonium-Struktur von **1e** und **f** kann ausgeschlossen werden, da beide Verbindungen sehr leicht jeweils 1 mol HCl unter Rückbildung der Phosphorane **3** abgeben. Außerdem zeigt ihr IR-Spektrum die für das $[\text{ClHCl}]^-$ -Ion typischen Bandenlagen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beider Verbindungen ist das acide Proton als scharfes Singulett bei δ ca. 12 zu beobachten. Allerdings zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **1e** und **3e** bzw. **1f** und **3f** in CDCl_3 fast lagegleiche Singulettts bei $\delta_p = 71.5$ bzw. 48.0. Diese liegen damit außerhalb des bei Organochlorphosphonium-Ionen $[\text{R}_n\text{PCl}_{4-n}]^+$ ($n = 1 - 3$) beobachteten Bereichs. Sättigen der Lösungen mit Chlorwasserstoffgas bewirkt in diesen Fällen allerdings keine Änderung von δ_p . Da nun das Vorliegen von Phosphonium-Ionen in **1** gesichert ist, führen wir die bei **1e**, **f** sowie **3e**, **f** beobachteten relativ niedrigen δ_p -Werte auf den Einfluß des Aminosubstituenten zurück.

3. Organotrichlorphosphonium-hydrogendichloride $[\text{RPCl}_3]^+[\text{ClHCl}]^-$ (**5**)

Der +M-Effekt der 4-Methoxyphenyl-Gruppe erwies sich auch bei den monosubstituierten Phosphoranen **4** insofern als wirksam, als diese sich, im Gegensatz zur analogen Phenylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$, nach Gl. (10) in die gut kristallisierenden Hydrogendichloride **5** überführen ließen.

Die Verbindungen **5**, deren Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte⁸⁾, erhält man außerdem noch sehr bequem durch Umsetzung der Perthiophosphonsäureanhydride mit Chlor und Chlorwasserstoff nach Gl. (11). In Umkehrung der Bildungsgleichung (10) geben sie den Chlorwasserstoff leicht und vollständig wieder ab.

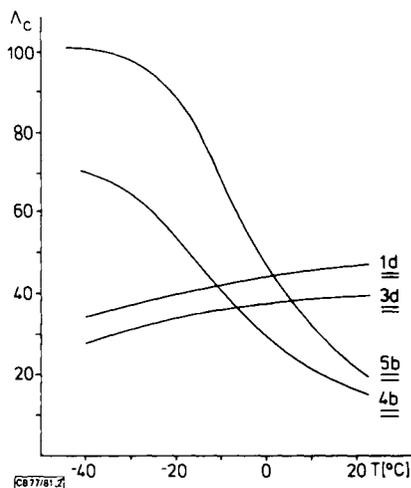
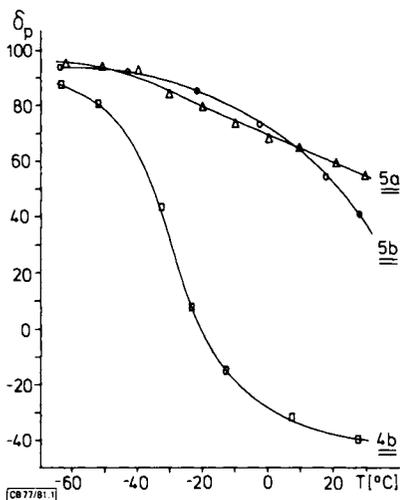


Abb. 1. δ_p -Werte von **4b**, **5a** und **5b** in Abhängigkeit von der Temperatur (CHCl_3 , $0.22 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Abb. 2. Λ_c [$10^{-3} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$] von **4b**, **5b**, **1d** und **3d** in Abhängigkeit von der Temperatur (CHCl_3 , $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

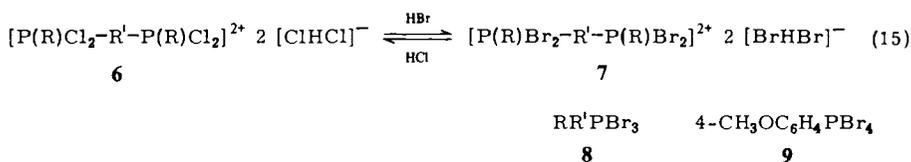
In Lösungen der nur in polaren Solventien einigermaßen gut löslichen Verbindungen **5** scheint den δ_p -Werten zufolge (**5a**: 62, **5b**: 48 (CDCl₃)) jedoch eher ein Dissoziationsgleichgewicht gemäß Gl. (10) vorzuliegen, das Phosphonium- und kovalente Phosphoran-Strukturen beinhaltet. Sowohl durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Lösungen von **5**, als auch durch Abkühlen läßt sich die Gleichgewichtslage zugunsten der Phosphonium-Struktur verschieben, wie die Änderung der δ_p -Werte zeigt (vgl. Abb. 1). Dementsprechend sollte die Leitfähigkeit *mit abnehmender Temperatur zunehmen*. Dies trifft auch zu, wie am Beispiel von **5b** gezeigt wird. Hingegen nimmt die Leitfähigkeit von **1d** und **3d**, für die unter analogen Bedingungen eine vollständige Dissoziation angenommen wird, erwartungsgemäß ab (Abb. 2)²³.

Die δ_p -Werte der auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslichen Phosphorane **4a** und **b** liegen bei $\delta = -48$ bzw. -40 und damit in dem bei kovalenten Phosphoranen beobachteten Bereich. Wie Abb. 1 am Beispiel von **4b** zeigt, verschiebt sich δ_p mit abnehmender Temperatur zu positiven Werten hin, ein Befund, der durch eine zunehmende Dissoziation gemäß Gl. (12) erklärt werden kann (Abb. 1). Hiermit in Einklang steht die beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit bei abnehmender Temperatur (Abb. 2). Ein analoges Verhalten wurde auch bei Phosphoranen des Typs **2** beobachtet, wie temperaturabhängige Messungen von δ_p im Falle des Trichlordiphenylphosphorans (**2c**) erkennen lassen.

4. Bifunktionelle Organochlorphosphonium-hydrogendichloride [P(R)Cl₂ - R' - P(R)Cl₂]²⁺ 2[ClHCl]⁻ (**6**)

Die Verbindungen **6** ließen sich analog Gl. (1) durch Chlorierung der entsprechenden bifunktionellen Dithiophosphinsäuren P(R)(S)(SH) - R' - P(R)(S)SH²⁴) als farblose kristalline Substanzen erhalten, deren Konstitution durch das IR-, ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gesichert werden konnte. Gelöst in Acetonitril erweisen sie sich dementsprechend als ternäre Elektrolyte.

Bei Zutritt von Feuchtigkeit hydrolysieren sie schnell zu den entsprechenden Phosphinsäuren P(R)(O)(OH) - R' - P(R)(O)OH. Mit Bromwasserstoff reagieren die Organochlorphosphonium-hydrogendichloride **6** glatt nach Gl. (15) zu den Organobromphosphonium-hydrogendibromiden **7**.



	R	R'		R	R'
6a, 7a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1,4-(CH ₂) ₄	8a	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
6b, 7b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1,4-C ₆ H ₄	8b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄

Diese Umsetzung gelingt, indem man Bromwasserstoff auf die festen Substanzen kondensiert oder einen Strom von Bromwasserstoffgas durch ihre Lösungen leitet.

Im Fall der monofunktionellen Hydrogendichloride entstehen hierbei nicht die entsprechenden Hydrogendibromide sondern lediglich die Bromphosphorane **8** und **9**. Diese lösen sich noch merklich, die Hydrogendibromide **7** hingegen kaum in Methylchlorid, Acetonitril und in mit Bromwasserstoff gesättigtem Chloroform. Daher konnten in diesem Fall auch keine Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden.

Die δ_p -Werte der Verbindungen **7** und **8** liegen stets bei deutlich niedrigeren Werten (δ ca. 70 bis 40) als die der Chloranalogen. Dieser Befund kann auf die stärkere Abschirmung des Phosphors durch das Brom zurückgeführt werden. Erstaunlicherweise ist der δ_p -Wert des Bromphosphorans **9** (0.7) wesentlich größer als der des entsprechenden Chlorphosphorans **4** (-48). Er läßt sich auch durch Sättigen der Lösung mit Bromwasserstoff kaum noch verschieben. Es liegt daher nahe, für **9**, im Gegensatz zu den überwiegend kovalenten Verbindungen **4**, eine ionische Struktur in Lösung anzunehmen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel und Gase nach Standardvorschriften getrocknet. Die verwendete Schlenkrohrapparatur ist in Lit.¹⁾ ausführlich beschrieben. Die Probenbereitung erfolgte in einer Glove-Box MB 200 B der Fa. M. Braun.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 283, Nujol. – ^1H -NMR-Spektren: Hitachi Perkin-Elmer R-24 B (Standard: TMS). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 90 R (Standard: 85proz. H_3PO_4 , δ für zunehmende Resonanzfrequenzen positiv definiert). Aufnahme der NMR-Spektren an gesättigten Lösungen, Tieftemperaturmessungen an ca. 0.2 M Lösungen. – Massenspektren: Varian MAT 311 A, FD-Technik (6 kV), Proben wurden zum Schutz gegen Hydrolyse mit n-Octadecan überschichtet. – Leitfähigkeitsmessungen: Metrohm Konduktometer E 518 und thermostatisierbares Meßgefäß verbunden mit Colora-Ultrakryostat. Kontinuierliche Messungen zwischen +25 und -40°C. Meßzelle und Pt-100 Thermoelement an Kontron XY-Schreiber angeschlossen. – Schmelzpunkte: Unkorrigiert, geschlossenes Röhrchen.

Ausgangsverbindungen

Die nachstehend aufgelisteten, bisher noch nicht beschriebenen Ausgangsmaterialien wurden in Anlehnung an bekannte Vorschriften hergestellt, und zwar die Säuren und deren Ammoniumsalze nach *Diemert* und *Kuchen*²⁵⁾, die Trimethylsilylester nach *Kuchen* und *Steinberger*²⁶⁾ aus den Ammoniumsalzen der Säuren und Hexamethyldisilazan.

(4-Methoxyphenyl)phenyldithiophosphinsäure (280.3), gelbliches Öl.

(4-Methoxyphenyl)phenyldithiophosphinsäure-trimethylsilylester (352.5), farblose Kristalle, Schmp. 100 – 102°C.

Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure (310.4), farblose Kristalle, Schmp. 68 – 69°C.

Ammonium-bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinat (327.4), farblose Kristalle, Schmp. 204 – 205°C.

Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure-trimethylsilylester (382.6), farblose Kristalle, Schmp. 83 – 86°C.

(4-Ethoxyphenyl)methyldithiophosphinsäure (232.3), farblose Kristalle, Schmp. 61 – 62°C.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

A. Darstellung der Phosphonium-hydrogendichloride 1, 6 sowie der Phosphorane 2 aus Dithiophosphinsäuren: Unter Rühren leitet man bei 0°C auf eine Lösung bzw. Suspension der Dithiophosphinsäuren in Tetrachlorkohlenstoff einen langsamen Strom von Chlorgas (ca. 50–100 mmol/h), bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Man beläßt das Reaktionsgemisch noch ca. 30 min bei Raumtemp. und versetzt es sodann mit etwa dem halben Volumen Ligroin (30–50°C). Man dekantiert vom Festkörper oder der öltartigen Phase und wäscht diese wiederholt mit kleinen Portionen Ligroin zur Entfernung der entstandenen Schwefelchloride. Die Festkörper werden anschließend i. Vak. getrocknet, die öltartigen Produkte in Chloroform oder Methylenchlorid gelöst und dann durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels wieder ausgefällt.

B. Darstellung von 1 aus Dithiophosphinsäurederivaten: Man verfährt wie unter A angegeben, leitet jedoch unmittelbar nach Beendigung der Chlorierung während ca. 15 min trockenes Chlorwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch. Die anschließende Reinigung erfolgt wie bei A.

C. Trichlorphosphorane 3 aus 1: Durch eine siedende Lösung von 1 in Chloroform leitet man einige Zeit (1a–c: ca. 30 min, 1d: ca. 2 h) einen kräftigen Argongasstrom. Nach dem Abkühlen fällt man das entstandene 3 durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels aus, wäscht mehrfach mit dem Fällungsmittel und trocknet i. Vak.

D. Bromphosphorane 8, 9 bzw. Hydrogendibromide 7 aus Phosphonium-hydrogendichloriden

1) Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man zunächst Bromwasserstoffgas im Überschuß auf das Hydrogendichlorid und verdampft anschließend durch langsames Erwärmen auf Raumtemp. die flüchtigen Produkte.

2) Bromwasserstoffgas wird bei Raumtemp. während ca. 30 min durch eine Lösung des Hydrogendichlorids in Chloroform geleitet. 7a und 9 fallen hierbei aus, 8 erst beim anschließenden Überleiten von Argon. Man vervollständigt die Fällung durch Zugabe von Ligroin (30–50°C), filtriert und trocknet i. Vak.

Dichlor(4-methoxyphenyl)methylphosphonium-hydrogendichlorid (1a)

Nach A aus 20 g (92 mmol) (4-Methoxyphenyl)methyldithiophosphinsäure²⁵⁾ in 150 ml CCl₄. Ausb. 24.8 g (92%).

Nach B aus 30 g (130 mmol) des Ammonium-dithiophosphinats²⁷⁾ in 200 ml CCl₄. Das entstandene Gemisch von 1a und NH₄Cl wird abfiltriert und mit CHCl₃ behandelt, wobei 1a in Lösung geht. Nach Abtrennen des NH₄Cl durch Zentrifugieren fällt man 1a durch Zugabe von CCl₄ wieder aus. Ausb. 24.6 g (64%), Schmp. 79–80°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 12.4 (s, ClHCl⁻), 8.4 (mc, *ortho*-H), 7.3 (mc, *meta*-H), 4.0 (s, OCH₃), 3.9 (dc, PCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 104. – MS: *m/e* = 223 (RR'PCL₂⁺). – IR: 1150, 1600 (ClHCl⁻), 530, 590 cm⁻¹ (PCL). – Leitfähigkeit: Λ_c = 132 Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mol/l, CH₃CN, 25°C).

C₈H₁₁Cl₄OP (295.9) Ber. Cl 47.9 P 10.46 Gef. Cl 47.8 P 10.57
Hydrolyseäquivalent 297.4

Dichlor(4-methoxyphenyl)phenylphosphonium-hydrogendichlorid (1b)

Nach A aus 3.0 g (10.7 mmol) (4-Methoxyphenyl)phenyldithiophosphinsäure in 50 ml CCl₄. Das zunächst erhaltene gelbe Öl wird zur Reinigung in CHCl₃ gelöst und mit (CH₃)₃SiCl wieder ausgefällt. I. Vak. erstarrt das nunmehr farblose Öl kristallin. Ausb. 2.5 g (65%).

Nach B aus 14.9 g (42 mmol) (4-Methoxyphenyl)phenyldithiophosphinsäure-trimethylsilylester in 150 ml CCl₄. Gelbes Öl, Reinigung wie oben. Ausb. 12.5 g (82%), Schmp. 75–79°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.3$ (s, ClHCl^-), 8.15, 7.8, 7.2 (mc, arom. H), 3.9 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 90.2$. – MS: $m/e = 285$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$). – IR: 600 – 1200 (ClHCl^-), 560, 600 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 123 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{OP}$ (358.0) Ber. Cl 39.61 P 8.65 Gef. Cl 39.17 P 8.69
Hydrolyseäquivalent 362.7

Dichlorbis(4-methoxyphenyl)phosphonium-hydrogendichlorid (1c)

Nach A aus 2.2 g (7.0 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure in 50 ml CCl_4 , gelbes Öl. Nach Lösen in CHCl_3 und Fälln mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ unter Rühren bei 0 °C farblose Nadeln. Ausb. 1.5 g (55%).

Nach B aus 7.0 g (18.3 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure-trimethylsilylester in 100 ml CCl_4 , gelbes Öl. Reinigung wie oben. Ausb. 6.3 g (89%), Schmp. 75 – 79 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.85$ (s, ClHCl^-), 8.1 (mc, *ortho*-H), 7.4 (mc, *meta*-H), 4.0 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.8$. – MS: $m/e = 315$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$). – IR: 600 – 1200 (ClHCl^-), 550, 600 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 125 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}$ (388.1) Ber. Cl 36.54 P 7.98 Gef. Cl 36.55 P 8.03

Dichlor(4-ethoxyphenyl)methylphosphonium-hydrogendichlorid (1d): Nach A aus 20 g (86 mmol) (4-Ethoxyphenyl)methylthiophosphinsäure in 150 ml CCl_4 , farblose Kristalle. Ausb. 24.6 g (92%), Schmp. 77 – 79 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.5$ (s, ClHCl^-), 8.4 (mc, *ortho*-H), 7.3 (mc, *meta*-H), 4.2 (qc, CH_2O), 4.0 (dc, PCH_3), 1.5 (tc, CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 104.2$. – IR: 1175, 1600 (ClHCl^-), 540, 590 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 133 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25 °C), $49 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CHCl_3 , 25 °C). Temperaturabhängigkeit von Λ_c vgl. Abb. 2.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{OP}$ (310.0) Ber. Cl 45.75 P 9.99 Gef. Cl 45.41 P 9.95
Hydrolyseäquivalent 310.3

Trichlordimethylphosphoran (2a): Nach A aus 10 g (80 mmol) Dimethylthiophosphinsäure in 150 ml CCl_4 , farblose Nadeln aus CH_3CN . Ausb. 11.5 g (87%), Schmp. 204 – 206 °C (Lit.¹²) 183 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 3.37$ (dc, PCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 27.4$; mit HCl gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 : 118 (Lit.²⁸) 124 in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$. – IR: Übereinstimmend mit Lit.¹²). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 105 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.005 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_3\text{P}$ (167.4) Ber. Cl 63.53 Gef. Cl 63.39
Hydrolyseäquivalent 164.1

Trichlormethylphenylphosphoran (2b): Nach A aus 5.0 g (26 mmol) Methylphenylthiophosphinsäure²⁹) in 100 ml CCl_4 . Farblose Kristalle durch Fällung aus CH_2Cl_2 mit CCl_4 . Ausb. 5.7 g (94%), Schmp. 136 – 138 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.3$, 7.95, 7.65 (mc, arom. H), 3.88 (dc, PCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 53.2$; mit HCl gesättigte Lösung in CDCl_3 : 106.8. – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 73 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.001 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_3\text{P}$ (229.5) Ber. Cl 46.35 P 13.50 Gef. Cl 46.00 P 13.65
Hydrolyseäquivalent 231.7

Trichlordiphenylphosphoran (2c): Nach A aus 24 g (96 mmol) Diphenylthiophosphinsäure in 150 ml CCl_4 . Farblose Kristalle aus Benzol. Ausb. 26 g (93%), Schmp. 199 – 201 °C (Lit.³¹) 194 – 200 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 8.25$, 7.9, 7.6 (mc, arom. H). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 67$; mit HCl gesättigte Lösung in CDCl_3 : 90.1; Temperaturabhängigkeit (CDCl_3): 55.2 (30 °C), 74.5 (10 °C), 83.7 (–10 °C), 89.9 (–50 °C). – MS: $m/e = 255$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 97 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

Trichlor(4-methoxyphenyl)methylphosphoran (3a): Nach C aus 5.0 g (17.0 mmol) **1a** in 50 ml CHCl_3 . Nach Ausfällen mit CCl_4 farblose Nadeln. Ausb. 4.2 g (96%), Schmp. 143–146°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.6$ (mc, *ortho*-H), 7.25 (mc, *meta*-H), 4.25 (dc, PCH_3), 4.0 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.8$. – MS: $m/e = 223$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$). – IR: 530, 590 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $A_c = 101 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{OP}$ (259.5) Ber. Cl 40.99 P 11.94 Gef. Cl 40.97 P 11.56
Hydrolyseäquivalent 259.2

Trichlor(4-methoxyphenyl)phenylphosphoran (3b): Nach C aus 3.0 g (8.4 mmol) **1b** in 50 ml CHCl_3 . Nach Ausfällen mit Ligroin/ CCl_4 (1:1) farbloses Öl, das i. Vak. kristallin erstarrt. Ausb. 2.6 g (96%), Schmp. 105–109°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.13, 7.8, 7.24$ (mc, arom. H), 3.95 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 87.7$. – IR: 560, 605 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $A_c = 111 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{OP}$ (321.6) Ber. Cl 33.08 P 9.63 Gef. Cl 33.53 P 9.55
Hydrolyseäquivalent 319.2

Trichlorbis(4-methoxyphenyl)phosphoran (3c): Nach C aus 4.0 g (10.3 mmol) **1c** in 50 ml CHCl_3 . Durch Fällung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei 0°C farblose Kristalle. Ausb. 3.5 g (97%), Schmp. 154–156°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.03$ (mc, *ortho*-H), 7.3 (mc, *meta*-H), 4.0 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 87.7$. – IR: 545, 605 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $A_c = 105 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$ (351.6) Ber. Cl 30.25 P 8.81 Gef. Cl 30.50 P 8.78
Hydrolyseäquivalent 349.3

Trichlor(4-ethoxyphenyl)methylphosphoran (3d): Nach C aus 4.8 g (15.5 mmol) **1d** in 50 ml CHCl_3 . Nach Ausfällen mit Ligroin (30–50°C) farblose Kristalle. Ausb. 3.7 g (87%), Schmp. 101–102°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.5$ (mc, *ortho*-H), 7.2 (mc, *meta*-H), 4.2 (qc, CH_2O), 1.5 (tc, CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 103.6$. – IR: 535, 580 cm^{-1} (PCL). – Leitfähigkeit: $A_c = 102 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C), $40 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CHCl_3 , 25°C). Temperaturabhängigkeit von A_c vgl. Abb. 2.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{OP}$ (273.5) Ber. Cl 38.89 P 11.32 Gef. Cl 38.88 P 11.25
Hydrolyseäquivalent 275.8

Trichlor(diethylamino)phenylphosphoran (3e): Auf 5.0 g (23 mmol) Chlor(diethylamino)phenylphosphan³⁰ in 100 ml Ligroin (30–50°C) wird eine äquimolare Menge Chlor aufgeleitet. Man dekantiert vom entstandenen Feststoff, wäscht diesen mehrfach mit Ligroin und trocknet i. Vak. Farblose Kristalle. Ausb. 6.0 g (90%), Schmp. 86–88°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.6, 8.1$ (mc, arom. H), 3.6 (mc, CH_2N), 1.4 (tc, CH_3C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 71.3$. – IR: 540, 600 cm^{-1} (PCL).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{NP}$ (286.6) Ber. Cl 37.11 P 10.81 Gef. Cl 37.17 P 10.83

Trichlorbis(diethylamino)phosphoran (3f)³¹: Darstellung wie bei **3e** aus 5.0 g (24 mmol) Chlorbis(diethylamino)phosphan³², farblose Kristalle. Ausb. 5.8 g (87%), Schmp. 103–106°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.7$ (mc, CH_2N), 1.4 (tc, CH_3C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 48$. – IR: 535, 605 cm^{-1} (PCL).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{P}$ (281.6) Ber. Cl 37.77 P 11.00 Gef. Cl 37.60 P 10.96

Dichlor(diethylamino)phenylphosphonium-hydrogendichlorid (1e): In eine Lösung von 2.0 g (7.0 mmol) **3e** in 20 ml CHCl_3 leitet man während ca. 10 min einen Strom Chlorwasserstoffgas. Bei anschließender Zugabe von Ligroin (30–50°C) scheidet sich ein farbloses Öl ab, das hartnäckig allen Versuchen zur Kristallisation widersteht. Ausb. 2.1 g (93%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ

= 12.0 (s, ClHCl⁻), 8.6, 8.1 (mc, arom. H), 3.6 (mc, CH₂N), 1.4 (tc, CH₃C). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 71.5. – IR (kapillar): 600–1200 (ClHCl⁻), 555, 600 cm⁻¹ (P-Cl).

C₁₀H₁₆Cl₄NP (323.0) Ber. Cl 43.90 P 9.59 Gef. Cl 43.70 P 9.52

Dichlorbis(diethylamino)phosphonium-hydrogendichlorid (1f): Darstellung wie bei **1e** aus 2.0 g (7.1 mmol) **3f** in 20 ml CHCl₃. Farblose Kristalle. Ausb. 2.2 g (97%), Schmp. 62–65 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 12.6 (s, ClHCl⁻), 3.6 (mc, CH₂N), 1.4 (tc, CH₃C). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 48.0. – IR: 600–1200 (ClHCl⁻), 545, 590 cm⁻¹ (P-Cl).

C₈H₂₁Cl₄N₂P (318.1) Ber. Cl 44.59 P 9.74 Gef. Cl 44.70 P 9.52

Trichlor(4-methoxyphenyl)phosphonium-hydrogendichlorid (5a): Auf eine Suspension von 20 g (50 mmol) (4-Methoxyphenyl)perthiophosphonsäureanhydrid in 200 ml CCl₄ leitet man bei 0 °C unter Rühren einen langsamen Strom Chlorgas, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Anschließend leitet man während ca. 15 min einen kräftigen Strom Chlorwasserstoffgas durch das Reaktionsgemisch, versetzt mit dem halben Volumen Ligroin (30–50 °C), dekantiert vom entstandenen Niederschlag und wäscht diesen mehrfach mit Ligroin. Zur Reinigung suspendiert man das Rohprodukt zweckmäßig in Ligroin (30–50 °C) und leitet in der Siedehitze solange Argon durch die Suspension, bis eine klare Lösung entstanden ist. Hierbei bildet sich intermediär das in Ligroin lösliche Tetrachlorphosphoran **4a**. Beim anschließenden langsamen Aufleiten von Chlorwasserstoffgas bei Raumtemp. erhält man **5a** in farblosen Nadeln. Ausb. 25 g (80%), Schmp. 81–83 °C. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 10.2 (s, ClHCl⁻), 8.26 (mc, *ortho*-H), 7.26 (mc, *meta*-H), 3.98 (s, OCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 61.8; mit HCl gesättigte Lösung in CH₂Cl₂: 94.8. Temperaturabhängigkeit von δ_p vgl. Abb. 1. – Leitfähigkeit: Λ_c = 97 Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mol/l, CH₃CN, 25 °C).

C₇H₈Cl₅OP (316.4) Ber. Cl 56.03 P 9.79 Gef. Cl 55.97 P 9.71

Hydrolyseäquivalent 317.5

Trichlor(4-ethoxyphenyl)phosphonium-hydrogendichlorid (5b): Darstellung wie bei **5a** aus 25 g (58 mmol) (4-Ethoxyphenyl)perthiophosphonsäureanhydrid in 200 ml CCl₄. Farblose Kristalle. Ausb. 33.5 g (88%), Schmp. 101–103 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 12.3 (s, ClHCl⁻), 8.3 (mc, *ortho*-H), 7.3 (mc, *meta*-H), 4.3 (qc, CH₂O), 1.5 (tc, CH₃C). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 47.9; mit HCl gesättigte Lösung in CDCl₃: 94.3. – Leitfähigkeit: Λ_c = 101 Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mol/l, CH₃CN, 25 °C); 19 · 10⁻³ Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mol/l, CHCl₃, 25 °C). Temperaturabhängigkeit von δ_p und Λ_c vgl. Abb. 1 und 2.

C₈H₁₀Cl₅OP (330.4) Ber. Cl 53.65 P 9.38 Gef. Cl 53.55 P 9.40

Hydrolyseäquivalent 332.5

Tetrachlor(4-methoxyphenyl)phosphoran (4a): Durch die Suspension von 4.0 g (12.6 mmol) **5a** in 50 ml Ligroin (30–50 °C) leitet man in der Siedehitze Argon, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man dampft das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. ab und erhält farblose Kristalle. Ausb. 3.5 g (100%), Schmp. 71–73 °C. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 8.0 (mc, *ortho*-H), 6.9 (mc, *meta*-H), 3.83 (s, OCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –32.5 (CH₂Cl₂), –48.2 (CCl₄). – Leitfähigkeit: Λ_c = 47 Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mmol/l, CH₃CN, 25 °C).

C₇H₇Cl₄OP (279.9) Ber. Cl 50.66 P 11.06 Gef. Cl 50.44 P 10.90

Hydrolyseäquivalent 280.9

Tetrachlor(4-ethoxyphenyl)phosphoran (4b): Darstellung wie bei **4a** aus 3.0 g (9.0 mmol) **5b** in 60 ml Ligroin (30–50 °C), farblose Kristalle. Ausb. 2.6 g (97%), Schmp. 58–60 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0 (mc, *ortho*-H), 6.8 (mc, *meta*-H), 4.0 (qc, CH₂O), 1.3 (tc, CH₃C). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –40.0. – Leitfähigkeit: Λ_c = 44 Ω⁻¹ · mol⁻¹ · cm² (0.01 mol/l, CH₃CN,

25 °C), $15 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CHCl_3 , 25 °C). Temperaturabhängigkeit von δ_p und A_c vgl. Abb. 1 und 2.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_4\text{OP}$ (293.9) Ber. Cl 48.25 P 10.54 Gef. Cl 47.93 P 10.51
Hydrolyseäquivalent 295.8

1,4-Butandiylbis[dichlor(4-methoxyphenyl)phosphonium]-bis(hydrogendichlorid) (6a): Nach A aus 3.5 g (7.5 mmol) 1,4-Butandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure)²⁴⁾ in 100 ml CCl_4 . Zwecks Ausbeuteerhöhung leitet man nach beendeter Chlorierung noch ca. 5 min Chlorwasserstoffgas durch das Reaktionsgemisch. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in CHCl_3 und fällt mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Farblose Nadeln. Ausb. 4.2 g (89%), Schmp. 123–124 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 11.25$ (s, ClHCl^-), 8.35 (mc, *ortho*-H), 7.28 (mc, *meta*-H), 3.95 (s, OCH_3), 3.5, 2.4 (mc, CH_2). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 109.2$. – IR: 600–1200 (ClHCl^-), 530, 600 cm^{-1} (PCI). – Leitfähigkeit: $A_c = 181 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.005 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_8\text{O}_2\text{P}_2$ (618.0) Ber. Cl 45.89 P 10.02 Gef. Cl 46.09 P 10.12
Hydrolyseäquivalent 615.1

1,4-Phenylenbis[dichlor(4-methoxyphenyl)phosphonium]-bis(hydrogendichlorid) (6b): Nach A aus 11.0 g (23.0 mmol) 1,4-Phenylenbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure)²⁴⁾ in 150 ml CCl_4 . Zur Ausbeuteerhöhung wird nach beendeter Chlorierung noch während ca. 5 min Chlorwasserstoffgas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Reinigung wie bei **6a**. Farblose Nadeln, Ausb. 13.6 g (94%), Schmp. 156–157 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 11.6$ (s, ClHCl^-), 8.2, 7.15 (mc, arom. H), 3.95 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 27.1$; mit HCl gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 : 86.9. – IR: 1160, 1600 (ClHCl^-), 530, 590 cm^{-1} (PCI). – Leitfähigkeit: $A_c = 157 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.005 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{O}_2\text{P}_2$ (637.3) Ber. Cl 44.50 P 9.71 Gef. Cl 44.30 P 9.80
Hydrolyseäquivalent 635.2

1,4-Butandiylbis[dibrom(4-methoxyphenyl)phosphonium]-bis(hydrogendibromid) (7a): Nach D 2) aus 2.7 g (4.4 mmol) **6a** in 60 ml CHCl_3 . Farblose Kristalle. Ausb. 3.5 g (82%), Schmp. 195–197 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (mit HBr gesättigte Lösung in CH_2Cl_2): $\delta = 70.7$. – IR: 600–1100 cm^{-1} (BrHBr^-). **7a** ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_8\text{O}_2\text{P}_2$ (973.6) Ber. Br 65.66 P 6.36 Gef. Br 65.72 P 6.31
Hydrolyseäquivalent 973.3

1,4-Phenylenbis[dibrom(4-methoxyphenyl)phosphonium]-bis(hydrogendibromid) (7b): Nach D 1) aus 1.3 g (2.0 mmol) **6b**, blaßgelbe Kristalle. Ausb. 2.0 g (100%), Schmp. 224–225 °C (Zers.). – IR: 900–1100 cm^{-1} (BrHBr^-). **7b** ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_8\text{O}_2\text{P}_2$ (993.6) Ber. Br 64.34 P 6.23 Gef. Br 64.01 P 6.13
Hydrolyseäquivalent 988.3

Tribrom(4-methoxyphenyl)methylphosphoran (8a): Nach D 1) aus 2.0 g (6.7 mmol) **1a**. Ausb. 2.65 g (100%). Nach D 2) aus 5.0 g (17.0 mmol) **1a** in 20 ml CHCl_3 . Farblose glänzende Blättchen. Ausb. 6.5 g (98%), Schmp. 191–194 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (mit HBr gesättigte Lösung in CH_2Cl_2): $\delta = 8.1$ (mc, *ortho*-H), 7.25 (mc, *meta*-H), 3.98 (s, OCH_3), 3.75 (dc, PCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (mit HBr gesättigte Lösung in CDCl_3): $\delta = 55.6$. – Leitfähigkeit: $A_c = 96 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.005 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{OP}$ (392.9) Ber. Br 61.02 P 7.88 Gef. Br 60.82 P 7.93
Hydrolyseäquivalent 387.2

Tribrombis(4-methoxyphenyl)phosphoran (8b): Nach D 2) aus 1.9 g (5.0 mmol) **1c** in 20 ml CHCl_3 . Farblose glänzende Kristalle. Ausb. 2.3 g (97%), Schmp. 196–197 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.85$ (mc, *ortho*-H), 7.2 (mc, *meta*-H), 3.95 (s, OCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 38.9$; mit HBr gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 : 48.4. – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 85 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.005 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{O}_2\text{P}$ (485.0) Ber. Br 49.43 P 6.39 Gef. Br 49.30 P 6.48
Hydrolyseäquivalent 480.3

Tetrabrom(4-methoxyphenyl)phosphoran (9): Nach D 2) aus 1.9 g (6.0 mmol) **5a** in 20 ml CHCl_3 . Hellgelbe glänzende Blättchen. Ausb. 2.3 g (84%), Schmp. 187–190 °C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 0.7$. – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 60 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.0025 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_4\text{OP}$ (457.7) Ber. Br 69.83 P 6.77 Gef. Br 70.09 P 6.79
Hydrolyseäquivalent 453.5

Reaktionen von I

Die Durchführung der in Schema 1 aufgeführten Reaktionen sei, soweit noch nicht erfolgt, an je einem Beispiel beschrieben:

(4-Methoxyphenyl)methylphosphinsäure: 5.0 g (16.9 mmol) **1a** werden durch langsames Eintragen in 15 ml Wasser bei 0 °C hydrolysiert. Nach einiger Zeit filtriert man die entstandene Säure ab und trocknet i. Vak. Farblose Kristalle. Ausb. 2.2 g (70%), Schmp. 110–111 °C. Ein weiterer Teil der in Wasser relativ leicht löslichen Säure kann durch Eindampfen des Filtrats erhalten werden.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ (186.1) Ber. P 16.64 Gef. P 16.30
Säureäquivalent 186.6

*(4-Methoxyphenyl)methylphosphinsäurechlorid*³³⁾: In eine Suspension von 9.3 g (31.4 mmol) **1a** in 50 ml Benzol leitet man bei Raumtemp. während ca. 30 min SO_2 ein. Aus der resultierenden klaren Lösung dampft man das Lösungsmittel und SOCl_2 ab. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Farblose Kristalle. Ausb. 5.9 g (92%), Sdp. 133–136 °C/0.05 Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClO}_2\text{P}$ (204.5) Ber. Cl 17.33 Gef. Cl 17.43

Dichlor(4-methoxyphenyl)methylphosphonium-hexachlorophosphat: Zu 2.0 g (7.0 mmol) **1a** in 25 ml CHCl_3 tropft man bei 0 °C eine Lösung von 1.25 g (6.0 mmol) Phosphorpentachlorid in 25 ml CHCl_3 . Unter Chlorwasserstoffentwicklung scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausb. 3.1 g (98%), Schmp. 123–125 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 8.1$ (mc, *ortho*-H), 7.27 (mc, *meta*-H), 3.96 (s, OCH_3), 3.51 (dc, PCH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 102.9$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$), – 295.8 (PCl_6^-). – IR: 530, 585 (PCl -Kation). – MS: $m/e = 223$ ($\text{RR}'\text{PCl}_2^+$). – Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 118 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_3CN , 25 °C).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{OP}_2$ (467.7) Ber. Cl 60.63 P 13.24 Gef. Cl 60.23 P 13.15
Hydrolyseäquivalent 466.0

¹⁾ H. Somberg, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1979.

²⁾ W. Kuchen, D. Mootz, H. Somberg, H. Wunderlich und H. G. Wussow, *Angew. Chem.* **90**, 903 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 869 (1978).

³⁾ W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1864 (1955).

⁴⁾ C. Stuebe, W. M. LeSuer und G. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3526 (1955).

⁵⁾ D. G. Tuck, *Prog. Inorg. Chem.* **9**, 179 (1968). M. van den Akker und F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 275 (1967).

⁶⁾ Wie in der Literatur üblich, bezeichnen wir Verbindungen der Bruttozusammensetzung R_2PCl_3 als Phosphorane, ungeachtet einer etwaigen ionogenen Struktur.

- ⁷⁾ D. Hellwinkel, in Organic Phosphorus Compounds (G. M. Kosolapoff und L. Maier), Vol. 3, S. 185 ff., Wiley Interscience, New York 1972.
- ⁸⁾ Vgl. II. Mitteil.: D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich und H.-G. Wussow, Chem. Ber. **114**, 3499 (1981), nachstehend.
- ⁹⁾ J. C. Evans und G. Y.-S. Lo, J. Phys. Chem. **70**, 11 (1966).
- ¹⁰⁾ J. W. Nibler und G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. **47**, 710 (1967).
- ¹¹⁾ G. C. Stirling, C. J. Ludman und T. C. Waddington, J. Chem. Phys. **52**, 2730 (1970).
- ¹²⁾ R. Baumgärtner, W. Sawodny und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 171 (1964).
- ¹³⁾ L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden & Son Ltd., London-New York-Rheine 1974.
- ¹⁴⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, Interscience, New York 1967.
- ¹⁵⁾ H. P. Latscha, P. B. Hormuth und H. Vollmer, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 1237 (1969).
- ¹⁶⁾ D. B. Denney, D. Z. Denney und B. C. Chang, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6332 (1968).
- ¹⁷⁾ H. P. Latscha, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 139 (1967).
- ¹⁸⁾ G. A. Wiley und W. R. Stine, Tetrahedron Lett. **1967**, 2321.
- ¹⁹⁾ K. B. Dillon, R. J. Lynch, R. N. Reeve und T. C. Weddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1243.
- ²⁰⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Angew. Chem. **79**, 535 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 564 (1967).
- ²¹⁾ H. F. Herbrandson und R. T. Dickerson, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4120 (1959).
- ²²⁾ K. M. Harmon, S. D. Alderman, K. E. Benker, D. J. Diestler und P. A. Gebauer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1700 (1965).
- ²³⁾ U. Tobolla, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf 1979.
- ²⁴⁾ K. Diemert, P. Haas und W. Kuchen, Chem. Ber. **111**, 629 (1978).
- ²⁵⁾ K. Diemert und W. Kuchen, Phosphorus Sulfur **1977**, 131.
- ²⁶⁾ W. Kuchen und H. Steinberger, Z. Anorg. Allg. Chem. **413**, 266 (1975).
- ²⁷⁾ K. Diemert, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1972.
- ²⁸⁾ W. Haubold und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allg. Chem. **372**, 273 (1970).
- ²⁹⁾ P. E. Newallis, J. P. Chupp und L. C. Groenweghe, J. Org. Chem. **27**, 3829 (1962).
- ³⁰⁾ L. Horner, F. Schedlbauer und P. Beck, Tetrahedron Lett. **1964**, 1421.
- ³¹⁾ A. Schmidpeter, Actes Congr. Int. Composés Phosphores **1977**, 277 [Chem. Abstr. **89**, 122279f (1978)].
- ³²⁾ D. Honalla, M. Sandez und R. Wolf, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2368.
- ³³⁾ R. Prange, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf 1975.

[77/81]