

MEHRKERNIGE PHENYLPHOSPHINE, PHENYLARSINE, (PHENYLPHOSPHINO)ARSINE UND (PHENYLARSINO)PHOSPHINE*

HERBERT SCHUMANN, ALBRECHT ROTH UND OTHMAR STELZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 1. April 1970)

SUMMARY

Bis(trimethylstannyl)phenylphosphine or tris(trimethylstannyl)phosphine react with diphenylchlorophosphine or -arsine splitting off trimethyltin chloride and forming bis(diphenylphosphino)phenylphosphine, tris(diphenylphosphino)phosphine, bis(diphenylarsino)phenylphosphine and tris(diphenylarsino)phosphine, respectively. In the same manner (trimethylstannyl)diphenylarsine, bis(trimethylstannyl)phenylarsine and tris(trimethylstannyl)arsine with diphenylchlorophosphine or -arsine form the new compounds (diphenylphosphino)diphenylarsine, bis(diphenylphosphino)phenylarsine, tris(diphenylphosphino)arsine, bis(diphenylarsino)phenylarsine and tris(diphenylarsino)arsine, respectively. The IR and Raman spectra of the new compounds are recorded and assigned.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin bzw. Tris(trimethylstannyl)phosphin reagieren mit Diphenylchlorphosphin bzw. -arsin unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Bis(diphenylphosphino)phenylphosphin, Tris(diphenylphosphino)phosphin, Bis(diphenylarsino)phenylphosphin bzw. Tris(diphenylarsino)phosphin. Analog bilden (Trimethylstannyl)diphenylarsin, Bis(trimethylstannyl)phenylarsin bzw. Tris(trimethylstannyl)arsin mit Diphenylchlorphosphin bzw. -arsin die neuen Verbindungen (Diphenylphosphino)diphenylarsin, Bis(diphenylphosphino)phenylarsin, Tris(diphenylphosphino)arsin, Bis(diphenylarsino)phenylarsin und Tris(diphenylarsino)arsin. Die IR- und Raman-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt und zugeordnet.

EINLEITUNG

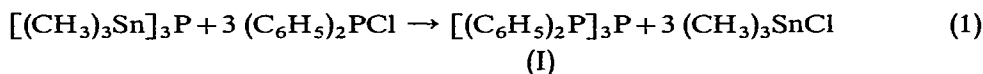
An definiert zusammengesetzten, mehrkernigen Organophosphinen und -arsinen sowie (Organophosphino)arsinen und (Organoarsino)phosphinen wurden bisher neben Tetraorganodiphosphinen und -diarsinen sowie cyclischen Verbindungen dieser Art nur Pentaphenyltriphosphan² und Tris(diphenylphosphino)arsin³ be-

* Vorl. Mitteil., siehe Ref. 1.

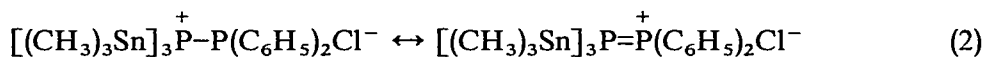
schrieben. Im Zusammenhang mit Versuchen zur Quaternierung von Organometallphosphinen⁴ fanden wir nun in der Umsetzung von (organostannyl)phosphinen und -arsinen mit Phenylphosphor- oder Phenylarsen-halogeniden ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Verbindungen, in welchen insgesamt 2, 3 oder 4 Phosphor- und/oder Arsenatome miteinander verbunden sind.

DARSTELLUNG UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Tris(trimethylstannyl)phosphin reagiert in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur mit Diphenylchlorphosphin glatt unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Tris(diphenylphosphino)phosphin(I):

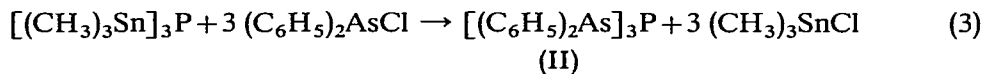


Als Reaktionszwischenprodukt wird man dabei folgendes organozinn-substituiertes Diphosphoniumsalz mit einer Mesomerie zwischen zwei Grenzstrukturen anzunehmen haben:



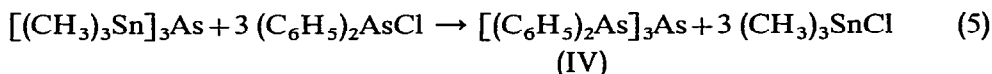
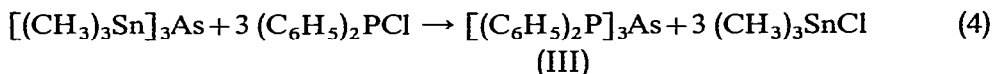
Die Delokalisierung der positiven Ladung in diesem Sinne genügt aber offensichtlich nicht, um die positive Polarisierung des Zinns soweit herabzusetzen, dass an ihm kein Angriff des Chloridanions mehr erfolgen könnte. Sie genügt auch noch nicht zur Stabilisierung jener Diphosphoniumsalze, in welchen die Zinnatome durch die elektronegativeren Elemente Germanium oder Silicium ersetzt sind, denn auch Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylsilyl)phosphin reagieren mit Diphenylchlorphosphin entsprechend Gl. (1) unter Bildung von (I) neben Trimethylgermaniumchlorid bzw. Trimethylchlorsilan. Jedoch wird die Annahme, dass mit zunehmender Elektronegativität des im Ausgangsphosphin gebundenen Metalles der nucleophile Angriff des Chloridanions erschwert wird, insofern durch das Experiment bestätigt, als bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)phosphin mit Diphenylchlorphosphin neben (I) auch geringe Mengen an siliciumhaltigen Reaktionsprodukten entstehen. Tri-tert-butylphosphin reagiert nicht mit Diphenylchlorphosphin wofür wohl in erster Linie sterische Faktoren verantwortlich zu machen sein dürften. Zur Reindarstellung von (I) ist die durch Gl. (1) wiedergegebene Reaktion am besten geeignet.

Durch Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)phosphin mit Diphenylchlorarsin in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur ist es möglich Tris(diphenylarsino)phosphin(II) in 60% Ausbeute zu synthetisieren:

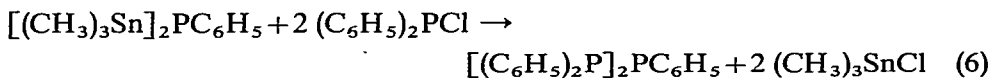


Dagegen gelingt es nicht, durch Reaktion von Tris(trimethylstannyl)phosphin mit Diphenylantimon- bzw. Diphenylwismut-bromid ein entsprechendes Tris(diphenylstibino)- bzw. Tris(diphenylbismutino)phosphin zu isolieren, obgleich die jeweils berechnete Menge Trimethylzinn-bromid abgespalten wird. Die Reaktionsprodukte zerfallen in lösungsmittelfreiem Zustand bereits wenig oberhalb -80° unter Metallabscheidung.

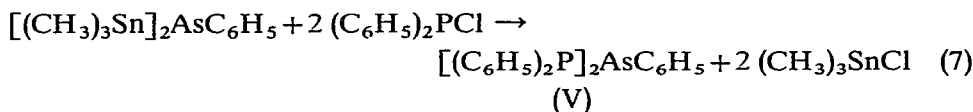
Verwendet man als Ausgangsverbindung Tris(trimethylstannyl)arsin so bilden sich bei dessen Reaktion mit Diphenylchlorphosphin bzw. -arsin die Verbindungen Tris(diphenylphosphino)arsin(III) bzw. Tris(diphenylarsino)arsin(IV):



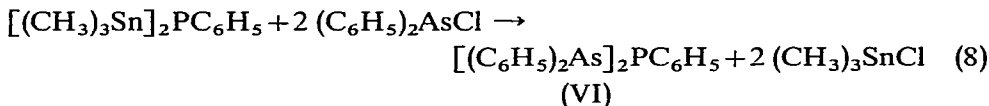
In Analogie zu den vorstehend beschriebenen Umsetzungen liefert die Reaktion von Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin mit Diphenylchlorphosphin das bereits bekannte Bis(diphenylphosphino)phenylphosphin²:



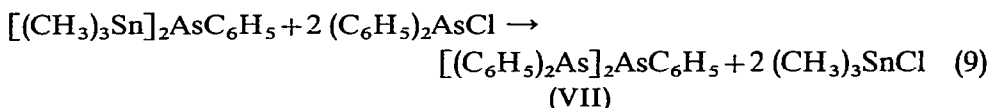
von Bis(trimethylstannyl)phenylarsin mit Diphenylchlorphosphin erstmals Bis(diphenylphosphino)phenylarsin(V):



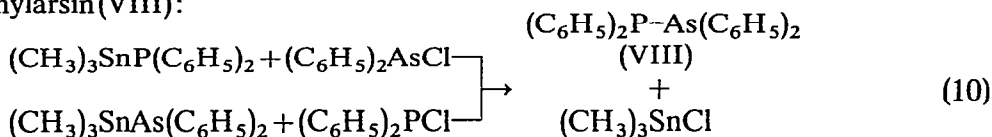
von Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin mit Diphenylchlorarsin Bis(diphenylarsino)phenylphosphin(VI):



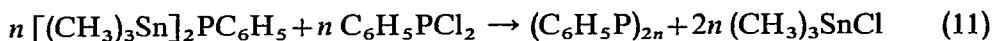
von Bis(trimethylstannyl)phenylarsin mit Diphenylchlorarsin Bis(diphenylarsino)phenylarsin(VII):



bzw. von (Trimethylstannyl)diphenylphosphin mit Diphenylchlorarsin oder von (Trimethylstannyl)diphenylarsin mit Diphenylchlorphosphin (Diphenylphosphino)-diphenylarsin(VIII):



Cyclische Phenylphosphine mit einem Polymerisationsgrad zwischen $n=2$ und $n=2.5$ sind das Produkt der Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin mit Phenyldichlorphosphin:



(Fortsetzung S. 188)

TABELLE I

FREQUENZTABELLEN DER MERKERNIGEN PHENYLPHOSPHINE, PHENYLARSINE, (PHENYLPHOSPHINO)ARSINE UND (PHENYLARSINO)PHOSPHINE
 Alle Werte in cm^{-1} ; st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter.

Verbindung	IR	RE
$[(C_6H_5)_2P]_3P$ (I)	2920 st, 2870 st, 1590 s, 1470 st, 1440 m, 1380 st, 1370 m, 1320 s, 1305 s, 1260 s, 1175 s, 1155 s, 1085 m, 1065 m, 1025 m, 995 m, 734 st, 690 s, 617 m, 550 st, 501 (Sch), 495 m, 486 m, 427 m	1586(10), 1541(3), 1489(2b), 1386(2b), 1338(2b), 1271(0), 1232(1b), 1092(4), 1027(3), 1001(10), 691(1), 619(1), 506(2), 481(0), 444(2), 426(1), 402(1), 85(0)
$[(C_6H_5)_2As]_3P$ (II)	1070 s, 1030 st, 1010 m, 995 m, 845 m, 775 m, 735 st, 670 st, 470 m, 455 m, 385 s, 351 s, 311 m, 299 s, 274 m	1234(1), 1075(2), 1026(2), 1000(10), 834(1), 809(1), 666(1), 366(5), 294(0)
$[(C_6H_5)_2P]_3As$ (III)	3060 m, 3040 (Sch), 2930 st, 2860 (Sch), 1960 s, 1895 s, 1820 s, 1660 s, 1585 m, 1570 (Sch), 1495 st, 1470 (Sch), 1440 st, 1385 m, 1324 s, 1306 m, 1183 s, 1160 s, 1130 s, 1088 s, 1067 m, 1024 st, 999 m, 987 (Sch), 920 s, 906 s, 862 s, 850 s, 780 s, 746 (Sch), 738 st, 694 st, 618 s, 560 s, 506 st, 463 st, 398 s, 357 m, 312 s, 280 m	
$[(C_6H_5)_2As]_3As$ (IV)	3065 m, 3045 (Sch), 2930 st, 2860 (Sch), 1965 s, 1895 s, 1825 s, 1660 s, 1590 m, 1495 st, 1465 (Sch), 1440 st, 1380 m, 1330 s, 1302 s, 1266 s, 1182 s, 1152 s, 1090 s, 1067 m, 1020 m, 997 m, 985 s, 965 s, 908 s, 842 s, 796 s, 742 (Sch), 730 st, 691 st, 615 s, 469 (Sch), 455 st, 321 st, 305 st, 285 m, 262 m	

[(C₆H₅)₂P]₂AsC₆H₅ (V)

3055 m, 3035 (Sch), 2925 st, 2855 (Sch), 1950 s, 1900 s, 1820 s, 1650 s, 1595 m, 1485 st, 1465 (Sch), 1435 st, 1390 m, 1324 s, 1304 s, 1183 m, 1157 s, 1128 s, 1089 m, 1066 st, 1023 st, 998 m, 960 s, 920 s, 906 s, 862 s, 849 s, 745 (Sch), 737 st, 693 st, 618 s, 554 s, 505 st, 463 st, 396 s, 311 m, 305 (Sch), 293 m

[(C₆H₅)₂As]₂PC₆H₅ (VI)

1067 st, 1023 st, 1000 m, 960 s, 923 s, 906 s, 861 s, 845 s, 735 (Sch), 690 st, 513 m, 481 m, 472 st, 459 m, 402 s, 354 m, 337 st, 320 m, 305 st, 282 st

[(C₆H₅)₂As]₂AsC₆H₅ (VII)

3060 m, 3040 (Sch), 2930 st, 2850 (Sch), 1955 s, 1880 s, 1820 s, 1640 s, 1580 m, 1495 st, 1460 (Sch), 1440 st, 1385 st, 1329 s, 1301 m, 1260 s, 1182 s, 1156 s, 1092 s, 1065 st, 1021 st, 998 st, 985 s, 965 s, 915 (Sch), 908 s, 849 s, 741 (Sch), 736 st, 692 st, 617 s, 550 s, 465 st, 457 (Sch), 322 st, 307 m, 293 st, 262 m

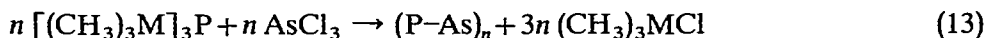
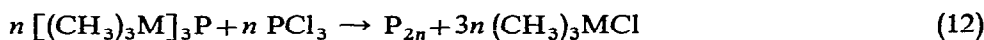
(C₆H₅)₂PAs(C₆H₅)₂ (VIII)

3073 m, 3055 m, 2930 st, 2860 (Sch), 1970 s, 1900 s, 1825 s, 1660 s, 1590 m, 1490 st, 1470 (Sch), 1440 st, 1390 m, 1332 s, 1306 m, 1266 s, 1183 s, 1159 m, 1129 m, 1089 m, 1068 st, 1022 st, 998 m, 985 s, 963 s, 909 m, 860 s, 842 s, 750 (Sch), 733 st, 691 st, 618 s, 560 s, 539 s, 499 st, 470 st, 458 st, 398 s, 353 s, 321 st, 306 s

1071 (3), 999(10), 297(1), 266(1), 186(0)

3061(0), 1581(8), 1543(0), 1480(1), 1436(0), 1335(0), 1188(1), 1157(1), 1090(3), 1073(4), 1028(4), 1000(10), 918(0), 812(0), 749(0), 700(0), 683(1), 664(1), 618(1), 516(1), 506(2), 428(2), 408(3), 375(3), 321(1), 304(1), 291(5), 239(0), 213(1), 198(2), 187(2), 100(1)

Aus Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- oder Tris(trimethylstannyl)-phosphin und Phosphortrichlorid entstehen auf gleichem Wege braunrote Produkte, die ausser Phosphor nur noch Spuren an Chlor und Trimethylsilyl-, -germyl- oder -stannyl-Gruppen enthalten und als roter Phosphor anzusehen sind, in dem vereinzelte Valenzen durch Chlor bzw. die genannten Trimethylmetall-Gruppen abgesättigt sind⁴. Wird an Stelle von Phosphortrichlorid das entsprechende Arsenhalogenid eingesetzt, so gelangt man analog zu einem geringfügig gestörten AsP-Gitter⁴:



(M = Si, Ge oder Sn)

(I)–(VIII) sind farblose, ohne Zersetzung schmelzende kristalline Verbindungen, die durch mehrmaliges Umfällen aus Äther/Pentan gereinigt werden können. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Hydrolyse nimmt mit zunehmender Substitution des Zentralatoms X durch Phenylreste ab: $\text{Y}_3\text{X} \rightarrow \text{Y}_2\text{XC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{YX}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. In inerten organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Cyclohexan oder Benzol sind sie ausnahmslos gut löslich.

SCHWINGUNGSSPEKTREN

Die erstmals dargestellten Verbindungen (I)–(VIII) wurden IR-spektroskopisch*, (I), (II), (V), (VII) und (VIII) darüberhinaus auch Raman-spektroskopisch** untersucht (Tabelle 1).

Betrachtet man in (VIII) sowohl die Diphenylphosphin- als auch die Diphenylarsin-Gruppe als schwingende Einheit⁵, so stellt diese Verbindung ein einfaches Zweimassen-Molekül der Symmetrie C_s dar. In den Schwingungsspektren von (VIII) ist somit neben den inneren substituentenabhängigen und -unabhängigen Phenylschwingungen nur eine PAs-Valenzschwingung zu erwarten, der wir die mittelstarke IR-Bande bei 353 cm^{-1} bzw. die Ramanlinie bei 375 cm^{-1} zuordnen.

Geht man bei der Interpretation der Spektren von (V), (VI) und (VII) von analogen Vereinfachungen bezüglich der Kopplung von Schwingungen aus, so sind diese Verbindungen als gewinkelte Dreimassen-Moleküle der Symmetrie C_{2v} zu betrachten. Demnach sind ausser den inneren Schwingungen der Phylenelement(Vb)-Einheiten für das XY_2 -Gerüst nur noch drei Schwingungen zu erwarten. Dies sind eine asymmetrische Valenzschwingung (B_1) [311 (IR) , $320 \text{ (RE)} \text{ cm}^{-1}$ (V); $354 \text{ (IR)} \text{ cm}^{-1}$ (VI); 293 (IR) , $297 \text{ (RE)} \text{ cm}^{-1}$ (VII)], eine symmetrische Valenzschwingung (A_1) [293 (IR) , $298 \text{ (RE)} \text{ cm}^{-1}$ (V); $282 \text{ (IR)} \text{ cm}^{-1}$ (VI); 262 (IR) , $266 \text{ (RE)} \text{ cm}^{-1}$ (VII)] und eine symmetrische Deformationsschwingung (A_1), die für alle drei Verbindungen mit Sicherheit unterhalb 150 cm^{-1} auftritt aber nicht lokalisierbar war.

Die Verbindungen (I)–(IV) sind unter den gleichen vereinfachenden Gesichtspunkten⁵ als Viermassen-Moleküle des Typs XY_3 aufzufassen. Für sie sind zwei symmetrische Massenanordnungen möglich, nämlich eine planare Form mit D_{3h} -

* Perkin-Elmer 221 in Nujol-Suspension, Kapillar.

** Cary 81, in Feststoff-Küvetten.

Symmetrie oder eine trigonal-pyramidale Form mit C_{3v} -Symmetrie. Die IR-Aktivität sowohl der asymmetrischen XY_3 Valenzschwingung [486 (IR), 481 (RE) cm^{-1} (I); 311 (IR) cm^{-1} (II); 357 (IR) cm^{-1} (III); 285 (IR) cm^{-1} (IV)] als auch der symmetrischen XY_3 -Valenzschwingung [427 (IR), 426 (RE) cm^{-1} (I); 274 (IR), 294 (RE) cm^{-1} (II); 280 (IR) cm^{-1} (III); 262 (IR) cm^{-1} (IV)] beweist das Vorliegen trigonal-pyramidal gebauter Moleküle⁵⁻⁸. Die, abgesehen von den inneren substituentenabhängigen und -unabhängigen Phenylschwingung darüberhinaus noch jeweils zu erwartenden zwei Deformationsschwingungen konnten bisher noch nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

TABELLE 2

DARSTELLUNG^a DER VERBINDUNGEN (I)–(VIII)

$(\text{Me}_3\text{M}^{\text{IV}})_n\text{E}^{\text{V}}\text{Ph}_{3-n}$			$\text{Ph}_2\text{E}^{\text{V}}\text{Cl}$			Reaktions- produkt	Ausbeute		Schmp. (°C)
Verb.	(g)	(mMol)	Verb.	(g)	(mMol)		(g)	(%)	
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$	5.0	20	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	13.2	60	$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{P}$ (I)	9	76	118–120
$(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{P}$	7.7	20	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	13.2	60	$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{P}$ (I)	10	84	118–120
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$	10.4	20	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	13.2	60	$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{P}$ (I)	11	92.5	118–120
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$	5.2	10	$\text{Ph}_2\text{As}\text{Cl}$	7.9	30	$(\text{Ph}_2\text{As})_3\text{P}$ (II)	4.1	60	169–172
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{As}$	8.3	15	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	9.7	44	$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{As}$ (III)	5.4	59	120–123
$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{As}$	8.4	15	$\text{Ph}_2\text{As}\text{Cl}$	11.8	45	$(\text{Ph}_2\text{As})_3\text{As}$ (IV)	5.8	51	143–147
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PPh}^b$	13.1	30	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	13.2	60	$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PPh}$	12.4	86.5	95–96
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{AsPh}$	6.7	14	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	6.1	28	$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{AsPh}$ (V)	4.8	66	125–129
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PPh}^b$	4.4	10	$\text{Ph}_2\text{As}\text{Cl}$	5.3	20	$(\text{Ph}_2\text{As})_2\text{PPh}$ (VI)	5.1	90	155–158
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{AsPh}$	4.0	8	$\text{Ph}_2\text{As}\text{Cl}$	4.4	17	$(\text{Ph}_2\text{As})_2\text{AsPh}$ (VII)	3.3	65	185–190
$\text{Me}_3\text{SnPPh}_2^c$	3.5	10	$\text{Ph}_2\text{As}\text{Cl}$	2.7	10	$\text{Ph}_2\text{PAsPh}_2$ (VIII)	2.9	71	115–117
$\text{Me}_3\text{SnAsPh}_2$	5.6	14	$\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$	3.1	14	$\text{Ph}_2\text{PAsPh}_2$ (VIII)	4.1	71	116–117
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$	4.4	10	PhPCl_2	1.8	10	$(\text{PhP})_n$	1.0	96	80–81

^a Lösungsmittel: Äther, 100 ml; Reaktionszeit: 3 Stdn.; Reaktionstemperatur: 25°. ^b In 50 ml Äther. ^c In 40 ml Äther.

EXPERIMENTELLES

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallphosphin bzw. -arsin und Diphenylchlorphosphin- bzw. arsin und über die Ausbeuten und Schmelzpunkte der erhaltenen neuen Verbindungen. Aus Tabelle 3 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Alle Verbindungen wurden unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon dargestellt. In allen Fällen wurden zu den in den entsprechenden Lösungsmitteln vorgelegten (Organometall)phosphinen oder -arsinen die angegebenen Mengen Diphenylchlorphosphin bzw. Diphenylchlorarsin getropft. Nach Ablauf der Reaktionszeit (unter magnetischem Rühren) wird von wenig ungelösten Rückständen durch eine G3-Fritte abgesaugt und die ätherische Lösung im Vacuum bis zum beginnenden Ausfallen eines farblosen bis leicht gelblichen Niederschlages eingeeengt. Durch Zugabe von wenig Pentan wird die Fällung der Verbindungen (I)–(VIII) vervollständigt. Die Niederschläge werden über eine G3-Fritte abgesaugt und mit wenig kaltem Äther nachgewaschen. Reinigung erfolgt

TABELLE 3

ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN (I)–(VIII)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew. gef. ^a (ber.)	Analysenwerte, gef. (ber.) (%)			
			C	H	As	P
(Ph ₂ P) ₃ P (I)	C ₃₆ H ₃₀ P ₄	566 (586.5)	74.01 (73.72)	5.30 (5.16)		20.1 (21.12)
(Ph ₂ As) ₃ P (II)	C ₃₆ H ₃₀ As ₃ P	688 (718.4)	59.19 (60.19)	4.70 (4.21)	31.5 (31.29)	3.85 (4.31)
(Ph ₂ P) ₃ As (III)	C ₃₆ H ₃₀ AsP ₃	618 (630.5)	69.80 (68.58)	5.39 (4.80)	11.5 (11.88)	15.1 (14.74)
(Ph ₂ As) ₃ As (IV)	C ₃₆ H ₃₀ As ₄	775 (762.3)	55.81 (56.72)	3.87 (3.97)		38.1 (39.31)
(Ph ₂ P) ₂ PPh	C ₃₀ H ₂₅ P ₃	450 (478.5)	75.00 (75.31)	5.20 (5.27)		19.2 (19.42)
(Ph ₂ P) ₂ PAsPh (V)	C ₃₀ H ₂₅ AsP ₂	491.5 (522.4)	67.59 (68.98)	5.24 (4.82)	13.7 (14.34)	11.3 (11.84)
(Ph ₂ As) ₂ PPh (VI)	C ₃₀ H ₂₅ As ₂ P	562 (566.4)	63.20 (63.62)	4.72 (4.45)	26.7 (26.46)	5.8 (5.47)
(Ph ₂ As) ₂ AsPh (VII)	C ₃₀ H ₂₅ As ₃	575 (610.3)	57.81 (59.05)	4.43 (4.13)	36.6 (36.83)	
Ph ₂ PAsPh ₂ (VIII)	C ₂₄ H ₂₀ AsP	410 (414.3)	68.67 (69.58)	5.50 (4.87)	16.9 (18.08)	7.3 (7.49)
(PhP) ₅	C ₃₀ H ₂₅ P ₅	520 (540.4)	67.01 (66.68)	4.53 (4.66)		28.8 (28.66)

^a Kryoskopisch in Benzol.

durch Umkristallisieren aus Äther. Aus dem überstehenden Äther der Filtration lassen sich die entsprechenden stöchiometrischen Mengen an Trimethylchlorsilan, Trimethylchlorgerman bzw. Trimethylzinn-chlorid isolieren.

DANK

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schmidt für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. P. Reich von der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Adlershof für die Aufnahme der Raman-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, A. ROTH UND O. STELZER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 240.
- 2 E. WIBERG, M. VAN GHEMEN UND G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 814.
- 3 T. A. GEORGE UND M. F. LAPPERT, *Chem. Commun.*, (1966) 463.
- 4 O. STELZER, Dissertation Universität Würzburg, 1969.
- 5 H. SCHUMANN, P. SCHWABE UND O. STELZER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 6 R. E. HESTER UND K. JONES, *Chem. Commun.*, (1966) 317.
- 7 S. CRADDOCK, G. DAVIDSON, E. A. V. EBSWORTH, G. M. SHELDRIK UND L. A. WOODWARD, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 67
- 8 E. FLUCK, H. BÜRGER UND U. GÖTZE, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 912.