

Ekkehard Lindner und Hans Beer

Über substituierte Phosphorylhalogenide, IV¹⁾

Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber OPCl_3 und SPCl_3

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen

(Eingegangen am 15. Mai 1972)

Durch Einwirkung von OPCl_3 auf die ein- und mehrzähligen Phosphine **1**, **4a, b** und **7** erhält man gemäß Gl. (1), (3) und (5) die ionogenen Dichlorphosphoryl-phosphonium-Salze **2**, **5a, b** und **8** mit P—P-Verknüpfungen. Bei der alkalischen oder wäßrigen Hydrolyse gehen letztere gemäß Gl. (2), (4), (6) und (7) in die Phosphinoxide **3**, **6a, b** und **9** über. Das Verfahren ist bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**4c**) infolge sterischer Hinderung nicht anwendbar. — Im Gegensatz hierzu erhält man bei der Umsetzung von SPCl_3 mit den ein- und mehrzähligen Phosphinen **1**, **10a**, **12a—c**, **7** und **15** sowie Arsinen **10b** und **12d** gemäß Gl. (8)—(11) keine salzartigen Zwischenprodukte, vielmehr erfolgt direkte S-Übertragung zu den Phosphinsulfiden **11a, b**, **13a—c**, **14** und **16** sowie Arsinsulfiden **11c** und **13d**. Die Verbindungen werden anhand ihrer IR-, Raman- und ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert.

On Substituted Phosphoryl Halides, IV¹⁾

The Behaviour of Mono- and Polydentate Phosphines and Arsiners towards OPCl_3 and SPCl_3
 OPCl_3 reacts with the mono- and polydentate phosphines **1**, **4a—b**, and **7** according to equations (1), (3), and (5) to give the ionogenic (dichlorophosphoryl)phosphonium salts **2**, **5a—b**, and **8** with P—P linkages. The latter are converted to the phosphine oxides **3**, **6a—b**, and **9** by alkaline or aqueous hydrolysis according to equations (2), (4), (6), and (7). The procedure is not applicable to $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**4c**) because of steric hindrance. — In contrast, the reaction of SPCl_3 with the mono- and polydentate phosphines **1**, **10a**, **12a—c**, **7**, and **15** as well as with the arsiners **10b** and **12d** yields no salt-like intermediary products. Instead a direct S-transfer occurs to form the phosphine sulfides **11a—b**, **13a—c**, **14**, and **16** as well as the arsine sulfides **11c** and **13d** according to equations (8)—(11). The compounds are discussed on the basis of their i.r., Raman and ^{31}P n.m.r. spectra.

In verschiedenen Arbeiten^{1,2)} haben wir über das Verhalten von Triphenylphosphin und -arsin sowie 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan gegenüber OPCl_3 und SPCl_3 berichtet. Die Umsetzungen mit OPCl_3 verlaufen hier über hydrolyseempfindliche, salzartige Zwischenprodukte, welche sich als ionogene Dichlorphosphoryl-phosphonium- bzw. -arsonium-Verbindungen mit P—P- bzw. P—As-Bindung erwiesen. Erst bei der quantitativen Hydrolyse erfolgt eine Sauerstoffübertragung von OPCl_3 zum tertiären Phosphin bzw. Arsin. Bei Verwendung von SPCl_3 ließen sich dagegen

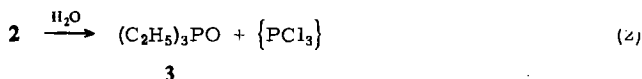
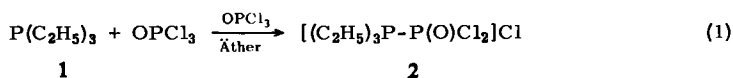
¹⁾ III. Mitteil.: E. Lindner und H. Beer, Chem. Ber. 103, 2802 (1970).

²⁾ E. Lindner und H. Schieß, Chem. Ber. 99, 3331 (1966).

solche Intermediärprodukte nicht isolieren, vielmehr wurde der Schwefel vom SPCl_3 sofort auf das Phosphin übertragen. Da es sich jedoch bei obigen Verbindungen nur um spezielle Beispiele handelte, interessierten wir uns nun dafür, inwieweit sich diese Methode allgemein zur Darstellung von tertiären Phosphinoxiden und Arsin-oxiden bzw. -sulfiden anwenden läßt. Deshalb wurden jetzt auch aliphatische tertiäre Phosphine sowie ein- und mehrzählige Arsine untersucht.

I. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen gegenüber OPCl_3

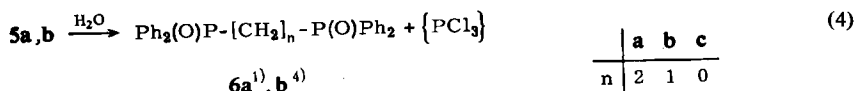
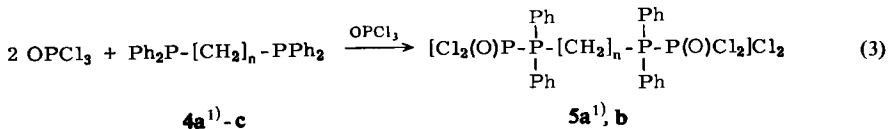
Bei der Reaktion von aliphatischen Phosphinen mit OPCl_3 wird in Analogie zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die Bildung salzartiger Verbindungen beobachtet. Läßt man zum Beispiel $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**1**) oberhalb 2° auf überschüssiges OPCl_3 in ätherischer Lösung einwirken, so findet eine nucleophile Substitutionsreaktion am OPCl_3 -Molekül statt, in deren Verlauf Dichlorphosphoryl-triäthylphosphonium-chlorid (**2**) entsteht:



Die farblose, bei Raumtemperatur „halbfeste“, extrem hygroskopische Kristallmasse von **2** beginnt bereits oberhalb von 27° zu schmelzen und löst sich nur in stark polaren Solventien wie Aceton oder Acetonitril. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit erfolgt Zersetzung unter Bildung des entsprechenden Phosphinoxids **3** und PCl_3 . **3** wurde durch seinen Schmelz- und Siedepunkt³⁾ identifiziert.

Bereits bei der Reaktion von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit OPCl_3 ²⁾ machten sich die deutlich reduzierten Donoreigenschaften der Arsine bemerkbar. Eine Substitution am OPCl_3 ließ sich hier nämlich nur nach längerer Reaktionszeit und stärkerem Erhitzen erzwingen. Läßt man nun OPCl_3 auf $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ einwirken, so sind, selbst unter energischen Reaktionsbedingungen, weder ein entsprechendes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ noch $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbO}$ nachweisbar. Dies war zu erwarten, nachdem die basischen Eigenschaften von $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ im Vergleich zu $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ noch schwächer sind.

Aus Vergleichsgründen erschien es zweckmäßig, außer 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan (**4a**)¹⁾ erstmals auch andere mehrzählige Phosphine und Arsine hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber OPCl_3 zu untersuchen. Zunächst wurden zweizählige Phosphine des Typs $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PR}_2$ (**4b, c**) mit OPCl_3 umgesetzt:



	a	b	c
n	2	1	0

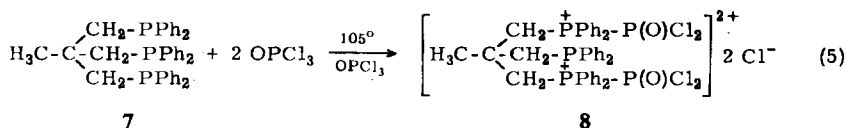
³⁾ F. Hein und H. Hecker, Chem. Ber. **93**, 1339 (1960).

Bei der Einwirkung von OPCl_3 auf Bis(diphenylphosphino)-methan (**4b**) sind allerdings nur ölige, äußerst hygroskopische Reaktionsprodukte zugänglich, die sich nicht kristallisieren ließen. Aus dem IR-Spektrum geht jedoch eindeutig hervor, daß es sich wie bei dem schon bekannten **5a**¹⁾ auch um eine salzartige Zwischenstufe, nämlich **5b** handelt. Dies konnte weiterhin durch das bei der alkalischen Hydrolyse von **5b**, aber auch schon in Gegenwart von Wasser gebildete Dioxid $\text{R}_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ (**6b**) bewiesen werden, die wie bei **5a** verläuft¹⁾.

Die Dioxide **6a** und **b** wurden neben den IR-Spektren auch durch ihre Schmelzpunkte von 256° und 185° identifiziert. Die von uns gefundene Methode läßt sich bei ditertiären Phosphinen allerdings nur für $n > 0$ allgemein anwenden. Schwierigkeiten traten nämlich bei der Reaktion von OPCl_3 mit Tetraphenylbiphosphin (**4c**) auf. Infolge der sterischen Hinderung durch die Phenylgruppen konnte in diesem besonderen Fall nicht das erwartete Phosphoniumsalz **5c** und auch nicht das sich hiervon ableitende Dioxid isoliert werden, vielmehr trat eine Spaltung der P—P-Bindung unter Bildung mehrerer Reaktionsprodukte ein, die sich nicht alle identifizieren ließen. Einwandfrei wurden lediglich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ elementar-analytisch sowie IR-spektroskopisch festgestellt.

Der allgemeinen Anwendbarkeit von Gleichung (3) steht offensichtlich nur dann etwas im Wege, wenn der nucleophile Angriff⁵⁾ des Phosphinphosphoratoms am OPCl_3 durch sterische Hinderung erschwert wird.

Um sterische Einflüsse auch an anderen Systemen eingehender zu prüfen, wurde schließlich auch 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-äthan (**7**) mit überschüssigem OPCl_3 in der Siedehitze umgesetzt. Zwar findet ebenfalls ein nucleophiler Austausch von einem Cl^- -Ion pro OPCl_3 -Molekül statt, doch betätigen sich in diesem Falle nur zwei Diphenylphosphingruppen von **7** als nucleophile Angriffszentren, so daß man gemäß



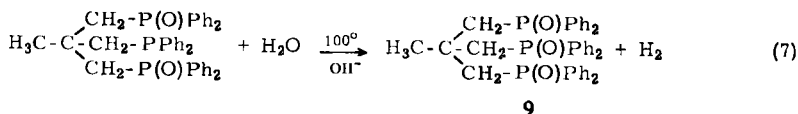
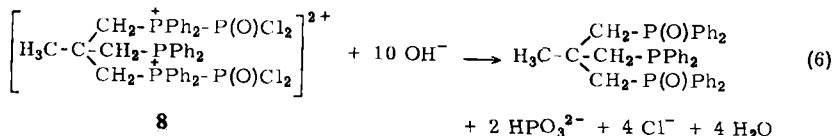
das salzartig gebaute Phosphoniumsalz **8** mit einer freien, nicht quartärisierten Phosphingruppe erhält. Analogien zu ditertiären Phosphinen scheinen also nicht ohne weiteres zu bestehen, da infolge des sperrigen Neopentangerüsts sterische Effekte unvermeidlich sind. Entsprechend läßt sich auch die eine in **8** verbliebene freie Phosphingruppe mit CH_3J nicht in das quartäre Phosphoniumsalz überführen. Ihr Vorhandensein wird jedoch durch die Elementaranalyse eindeutig belegt sowie durch die Tatsache, daß das zugrundeliegende tritertiäre Phosphin **7** in Komplexen ebenfalls recht häufig nur als zweizähniger Ligand fungiert, während das dritte Phosphinphosphoratom keine Bindung zum Metall eingeht⁶⁾. ³¹P-NMR-Untersuchungen versagen, da sich **8** in THF relativ rasch zersetzt; außerdem reicht selbst die Konzentration einer gesättigten Lösung nicht für eine zufriedenstellende Messung aus. Die blaßgelbe, überaus hygros-

⁴⁾ K. Issleib und L. Baldauf, Pharmaz. Zentralhalle **99**, 329 (1960).

⁵⁾ H. Binder und E. Flock, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 170 (1969).

⁶⁾ H. Behrens, H.-D. Feilner und E. Lindner, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 321 (1971).

skopische Verbindung schmilzt bei 98° unter Zersetzung und löst sich nur in stark polaren Medien. Die Leitfähigkeit einer $1.4 \cdot 10^{-3} m$ Lösung in Aceton beträgt $70 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ (spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 1.00 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), womit der ionogene Charakter von **8** bewiesen ist.



Bei der alkalischen Hydrolyse von **8** wird nicht, wie man erwarten sollte, das entsprechende Dioxid, sondern das Trioxid **9** des 1.1.1-Tris(diphenylphosphino)-methy]-äthans erhalten. Die Oxydation der einen ursprünglich in **8** noch vorhandenen Diphenylphosphingruppe dürfte dabei nach Art der kürzlich aufgefundenen Reaktion von tertiären Phosphinen mit wäßrigen Alkalien⁷⁾ zu erklären sein, nachdem die Hydrolyse unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt wurde.

Das so entstehende farblose, kristalline Trioxid **9** schmilzt unter Zersetzung bei 198–200° und ist in Benzol oder Äthanol, nicht dagegen in Äther oder Petroläther löslich. In Übereinstimmung mit dem Vorliegen von drei Phosphinylgruppen steht auch, daß mit CH_3I kein quartäres Phosphoniumsalz gebildet wird; dies bestätigen die IR- und ^{31}P -NMR-Spektren. **9** ist identisch mit dem nach einem bekannten Verfahren^{8,9)} aus **7** und Brom im alkalischen Medium erhaltenen Oxydationsprodukt. Die ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 als Standard) beider Produkte **9** zeigen nur ein Signal bei $\delta = -21.9$ ppm. Bei Vorliegen des Dioxids müßte ein zusätzliches Signal bei etwa $+30$ ppm erscheinen (vgl. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$: $\delta = +28$ ppm).

Abschließend wurde auch das Verhalten des zweizähligen 1.2-Bis(diphenylarsino)-äthans gegenüber OPCl_3 untersucht. Infolge des schwach basischen Charakters dieser Verbindung konnte jedoch auch unter energischen Bedingungen keine Substitution am OPCl_3 festgestellt werden.

Die Reaktionen von tertiären Phosphinen mit OPCl_3 und nachfolgende Hydrolyse der dabei gebildeten Phosphoniumsalze eignen sich innerhalb ihrer Anwendbarkeit allgemein als besonders schonendes Verfahren zur Darstellung von tertiären Phosphinoxiden in hoher Reinheit und hoher Ausbeute. Es übertrifft die meisten der bisher bekannten Methoden^{10, 11)} in seiner Einfachheit.

⁷⁾ S. M. Bloom, S. A. Buckler, R. F. Lambert und E. V. Merry, Chem. Commun. 1970, 870.

⁸⁾ A. Michaelis und L. Gleichmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 15, 801 (1882).

⁹⁾ A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).

¹⁰⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 127, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, und die dort zit. Lit.

¹¹⁾ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 98, John Wiley & Sons Inc., New York, London 1950, und die dort zit. Lit.

In den Phosphoniumsalzen **2**, **5a**, **b** und **8** sind die entsprechenden Phosphinreste über eine P—P-Bindung an die Dichlorphosphorylgruppe geknüpft, was vor allem aus den IR-Spektren hervorgeht. Gegenüber der $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande des OPCl_3 sind diejenigen der phosphinsubstituierten Phosphorylderivate **2**, **5a**, **b** und **8** erwartungsgemäß nach kurzen Wellen verschoben (vgl. Tab. 1). Würden P—O—P-Bindungen vorliegen, so sollte die antisymmetrische P—O—P-Frequenz bei 900–1000/cm auftreten. Die kurzwellige Verschiebung von $\nu(\text{P}=\text{O})$ ist auf die positive Ladung der Phosphoratome in den Alkyl- und Arylphosphinresten zurückzuführen, die der O=P-Bindung einen erhöhten $(p \rightarrow d)_\pi$ -Doppelbindungsanteil verleiht. Den analogen Effekt beobachtet man aus dem gleichen Grund auch bei den P—Cl-Valenzschwingungen^{1,2)}.

Die Raman-Bande mittlerer Intensität bei 340/cm von **5a** ordnen wir der symmetrischen P—P-Valenzschwingung zu. Das Trioxid **9** zeigt bei 1185/cm im wesentlichen eine starke Bande mit einer Schulter bei 1177/cm. Auch Ellermann et al.¹²⁾ weisen darauf hin, daß sie für das ähnlich gebaute Tetrakis(diphenylphosphinylmethyl)-methan nur eine P=O-Valenzschwingung bei 1182/cm finden. Bei der Schulter im Spektrum von **9** handelt es sich offensichtlich um die symmetrische P=O-Streckschwingung, wenn man für den $-\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ -Rest eine Pseudo- C_{3v} -Symmetrie annimmt. Die starke Bande würde dann einer entarteten Schwingung entsprechen.

Tab. 1. Vergleichende Übersicht der P=O- und P—Cl-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) phosphinsubstituierter Phosphorylhalogenide

Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$	$\nu(\text{P}-\text{P})$ Raman	Phase
OPCl_3	1290 sst	577 st 486 s		Film
2	1293 st			in CHCl_3
5a	1318 sst	565 st 527 m		in CH_3CN
	1316 sst		340 m	fest/KBr
5b	1315 sst	560 st 530 m		in CH_3CN
8	1312 sst	571 st 522 st		Nujol
	1293 st, b			fest/KBr

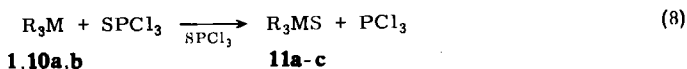
II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber SPCl_3

Nachdem es gelungen war, bei der Umsetzung von ein- und mehrzähligen Phosphinen^{1,2)} und einzähligen Arsinen²⁾ mit OPCl_3 salzartige Zwischenprodukte abzufangen, erschien es von Interesse zu prüfen, ob analoge Intermediärprodukte auch bei der Einwirkung von tertiären Phosphinen und Arsinen auf SPCl_3 zugänglich sind. Solche schwefelhaltigen Zwischenstufen sind bis jetzt noch in keinem Falle

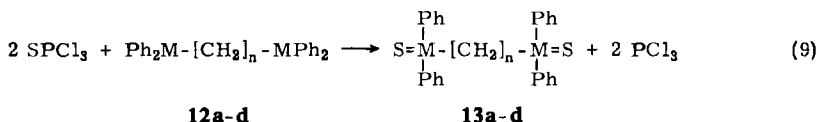
¹²⁾ J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. **100**, 2220 (1967).

bekannt, wohl aber die Tatsache, daß SPCl_3 bei einigen Phosphinen als direkter Schwefelüberträger fungiert. Diese Schwefelübertragungsreaktion wurde jedoch bisher nur an einigen speziellen Beispielen demonstriert¹²⁻¹⁶⁾.

Setzt man nun $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ (**1**), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (**10a**) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ (**10b**) oder ditertiäre Phosphine und Arsine des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{M}-[\text{CH}_2]_n-\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**12a-d**) mit SPCl_3 bei Raumtemperatur um, wobei letzteres wiederum als Lösungsmittel fungiert, so lassen sich beim Ausfällen mit Äther keine salzartigen Intermediärverbindungen isolieren. Vielmehr erfolgt direkt eine Schwefelübertragung von SPCl_3 zum Phosphin bzw. Arsin unter Bildung der ätherunlöslichen, z. T. schon bekannten Sulfide **11a-c** und **13a-d**, welche nahezu quantitativ und in hoher Reinheit anfallen:



	M	R
1, 11a ^{17,18)}	P	C_2H_5
10a, 11b ^{18,19)}	P	Ph
10b, 11c ²⁰⁾	As	Ph



	M	n
12a, 13a ¹⁾	P	2
12b, 13b ⁴⁾	P	1
12c, 13c ^{21,22)}	P	0
12d, 13d ²³⁾	As	2

Sämtliche Reaktionen verlaufen bereits bei Raumtemperatur, lediglich bei der Umsetzung von **10b** mit SPCl_3 zu **11c** ist zur quantitativen Schwefelübertragung eine Temperatur von 140° notwendig. Das im Vergleich zu OPCl_3 unterschiedlich reaktive Verhalten des SPCl_3 gegenüber Phosphinen und Arsinen erklärt sich aus dem beträcht-

13) B. Gottlieb, J. Amer. chem. Soc. **54**, 748 (1932).

14) F. Ramirez und A. M. Aguiar, unveröffentlicht.

15) A. M. Aguiar, J. Giacini und A. Mills, J. org. Chemistry **27**, 674 (1962).

16) A. M. Aguiar, J. Beisler und A. Mills, J. org. Chemistry **27**, 1001 (1962).

17) A. Cahours und A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **104**, 1 (1857).

18) L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. **76**, 167 (1946).

19) L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

20) F. Zuckerkandl und M. Sinai, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2479 (1921).

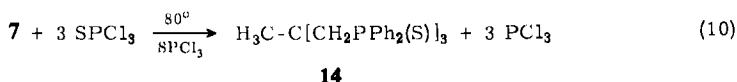
21) H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. **95**, 64 (1962).

22) W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. **68**, 791 (1956).

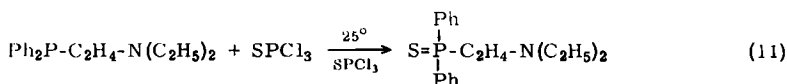
23) A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).

lich größeren Wert für die Phosphor-Chalkogen-Bindungslänge in den Thiophosphorylhalogeniden²⁴⁾. Infolge der relativ lockeren P=S-Bindung gibt SPCl_3 leicht Schwefel an Verbindungen mit ausreichender Lewis-Basizität ab. Die Übertragung des Schwefels auf die genannten Phosphine **1**, **10a** und **12a–c** sowie Arsine **10b** und **12d** erfolgt dabei direkt ohne erkennbare Ausbildung einer stabilen Zwischenstufe. Interessant erscheint hierbei, daß auch bei dem sterisch gehinderten Biphosphin **12c** ohne Spaltung der P–P-Bindung eine glatte S-Übertragung stattfindet. Dieser quasi atomare Übertragungsmechanismus schließt die Bildung von schwierig abzutrennenden Nebenprodukten aus, wie sie zum Beispiel bei der Umsetzung von Phosphinen mit elementarem Schwefel auftreten^{17,25,26)}. Dabei werden die S-Achtringe häufig nur teilweise abgebaut, so daß in Nebenreaktionen auch Polysulfid-Derivate des betreffenden Phosphins entstehen können²⁷⁾. Deshalb bildet die Umsetzung von Phosphinen und Arsinen mit SPCl_3 eine günstige präparative Möglichkeit zur Reindarstellung von Phosphin- und Arsinsulfiden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß sich auch das tertiäre Phosphin **7** mit SPCl_3 sofort umsetzt, wobei hier alle Phosphoratome Schwefel aufnehmen (**10**). Die farblose, kristalline Verbindung **14** schmilzt bei 211° und löst sich, wie alle anderen Phosphinsulfide, auch gut in Benzol und Äthanol, aber nicht in Äther oder Petroläther.



Auf die gleiche Weise erhält man auch aus 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-äthan (**15**) mit SPCl_3 bereits in der Kälte das bislang noch unbekannte 1-Diphenylthiophosphinyl-2-diäthylamino-äthan (**16**).

**15****16**

Die farblose, kristalline Verbindung **16** schmilzt bei $136\text{--}138^\circ$ und löst sich in Benzol und Äthanol, nicht aber in Äther. In **15** wurde also erwartungsgemäß nur vom Phosphor Schwefel aufgenommen. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Organophosphin- und -arsinsulfide weisen im Bereich von $500\text{--}630/\text{cm}$ recht intensive Absorptionsbanden auf, die $\nu(\text{P}=\text{S})$ - und $\nu(\text{As}=\text{S})$ -Valenzschwingungen entsprechen. Die Disulfide **13a–c** sowie das Trisulfid **14** zeigen in dem angegebenen Erwartungsbereich zwei P=S-Banden. Die Schwingungs-Kopplung ist hier offensichtlich doch so stark, daß eine Frequenzaufspaltung zu beobachten ist, was schon Ellermann und Schirmacher¹²⁾ festgestellt haben.

²⁴⁾ C. M. Sneed und R. C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. V, S. 133, D. van Nostrand Company Inc., New York 1963.

²⁵⁾ R. Anschütz und W. O. Emery, Liebigs Ann. Chem. **253**, 105 (1889).

²⁶⁾ W. Broeker, J. prakt. Chem. **118**, 287 (1928).

²⁷⁾ P. D. Bartlett und G. Meguerian, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3710 (1956).

Tab. 2. $\nu(\text{P}=\text{S})$ - und $\nu(\text{As}=\text{S})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von ein- und mehrzähligen Organophosphin- und -arsinsulfiden

Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{S})$	Phase
11a	535 st	Nujol
11b	627 st	fest/KBr
11c	498 m-st	Nujol
13a	625 st 610 st-sst 622 st 608 sst	fest/KBr
	} Raman	
13b	628 m 615 m	Nujol
13c	633 sst 612 sst	Nujol
13d	501 st	Nujol
14	627 st 614 st-sst	fest/KBr
16	625 sst	Nujol

Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt außerdem der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Förderung unserer Untersuchungen. Für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. *M. Murray* vom Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit durchgeführt werden. Alle verwendeten Lösungsmittel sind getrocknet und N_2 -gesättigt. Zur Messung der IR-Spektren diente ein Beckman IR-7-Spektralphotometer; für den langwelligen Bereich ($< 600/\text{cm}$) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Raman-Spektralphotometer, Modell PH 1, und Spectra Physics He-Ne-Laser registriert. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HFX 4-2-Gerät bei einer Frequenz von 26.4 MHz und H_3PO_4 als Standard vermessen.

I. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen gegenüber OPCl_3

1. *Dichlorphosphoryl-triäthylphosphonium-chlorid* (**2**): Zu einer Lösung von 10 ccm (137 mMol) OPCl_3 in 75 ccm Äther wird unter lebhaftem Rühren bei -78° eine Lösung von 2.37 g (20.05 mMol) Triäthylphosphin (**1**) in 30 ccm Äther getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. filtriert man (G 4) von orangefarbenen Verunreinigungen ab und engt die farblose Lösung i. Vak. ein. Die farblose, weiche Kristallmasse von **2** wird aus wenig CHCl_3 durch Zugabe von 30 ccm Äther als farbloses Öl gefällt, welches nach Dekantieren der Ätherphase i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit und durch Abkühlen auf -30° zur Kristallisation gebracht wird. Schmp. $27-28^\circ$, Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Cl}$ (271.5) Ber. C 26.54 H 5.57 Cl 39.18 P 22.82

Gef. C 25.64 H 5.60 Cl 40.10 P 23.13

2. *Hydrolyse von 2*: 0.73 g (2.7 mMol) **2** werden unter Rühren in 10 ccm 2*n* NaOH eingetragen und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelt man die farblose

Lösung zweimal mit je 10 ccm Äther aus, trocknet die organische Phase mit CaCl_2 und destilliert das Lösungsmittel ab. Der farblose Rückstand von Triäthylphosphinoxid (**3**) wird zweimal aus Benzol/Petroläther isoliert und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 48° , Sdp. 240° (Lit.²⁸): 50° bzw. 243°). Ausb. ca. 95%. Die weitere Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.

3. [*Bis(dichlorophosphoryl-diphenylphosphonio)-methan*]-dichlorid (**5b**): 5.22 g (13.6 mMol) Bis(diphenylphosphino)-methan (**4b**) werden bei Raumtemp. in 20 ccm (ca. 280 mMol) OPCl_3 eingetragen, wobei sich **4b** unter Wärmeentwicklung auflöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 50 ccm Diäthyläther, worauf sich ein farbloses Öl abscheidet, welches sich auch durch wiederholtes Abschrecken auf -190° nicht zur Kristallisation bringen läßt. Ausb. ca. 90%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Cl}_2$ (691.1) Ber. C 43.45 H 3.21 Cl 30.78 P 17.93

Gef. C 42.95 H 3.71 Cl 29.55 P 17.42

4. *Hydrolyse von 5b*: 1.5 g (2.2 mMol) **5b** werden wie unter 2. hydrolysiert. Das Bis(diphenylphosphinyl)-methan (**6b**) wird mehrfach mit Wasser und Äther gewaschen. Schmp. 185° (Lit.⁴): 183°). Ausb. 98%.

5. *Umsetzung von 4c mit OPCl_3* : 2.98 g (10.9 mMol) Tetraphenylbiphosphin (**4c**) werden in 20 ccm (ca. 280 mMol) OPCl_3 unter Rühren 12 Std. auf 50° erwärmt. Hierauf wird das überschüss. OPCl_3 i. Vak. abgezogen, von Nebenprodukten abfiltriert (G 4) und das schwachgelbe (ölige) Filtrat einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

a) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$: Sdp._{0.15}: 160° (Lit.²⁹): $160-162^\circ$).

b) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}\text{Cl}$: Sdp._{0.15}: 180° (Lit.³⁰): 178°).

6. [*2,2-Bis(dichlorophosphoryl-diphenylphosphonomethyl)-1-diphenylphosphino-propan*]-dichlorid (**8**): 5.01 g (ca. 8 mMol) 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-äthan (**7**) werden unter kräftigem Rühren in 20 ccm (ca. 280 mMol) OPCl_3 gelöst und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, versetzt die gelbe Lösung mit 75 ccm Diäthyläther und rührt noch eine weitere Stde. **8** wird abfiltriert (G 3), mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 98° (Zers.), Ausb. ca. 90%.

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}_5\text{Cl}_2$ (931.4) Ber. C 52.87 H 4.22 Cl 22.84 P 16.62

Gef. C 51.16 H 4.19 Cl 22.13 P 16.56

7. *Hydrolyse von 8*: 1.26 g (1.3 mMol) **8** werden unter Rühren mit 30 ccm O_2 -freier 2n NaOH versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Suspension wird filtriert (G 3), der zurückbleibende farblose Feststoff gründlich mit N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen, in 10 ccm heißem Isopropylalkohol gelöst und i. Vak. eingengt. Man versetzt hierauf mit 50 ccm Diäthyläther, filtriert (G 3) und trocknet das zurückbleibende farblose 1.1.1-Tris(diphenylphosphinylmethyl)-äthan (**9**) nach mehrfachem Waschen mit Äther i. Vak.; Schmp. $198-200^\circ$ (Zers.), Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}_3$ (672.7) Ber. C 73.21 H 5.84 P 13.81 Gef. C 73.13 H 6.18 P 14.36

II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber SPCl_3

Allgemeine Vorschrift: Die entsprechenden tertiären Arsine und Phosphine werden bei Raumtemp. unter Rühren mit einem Überschuß von SPCl_3 versetzt, wobei es sich unter

²⁸) Handbook of Chemistry and Physics (Weast-Selby), 48. Aufl., S. C-473, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1967—1968.

²⁹) N. Kreutzkamp und H. Schindler, Arch. Pharmaz. **293**, 296 (1960).

³⁰) I. c. ¹¹), S. 55.

Wärmeentwicklung auflöst. Hierauf wird die klare Lösung gegebenenfalls noch einige Min. schwach erwärmt, sodann eingengt und zu der erkalteten Lösung etwa das doppelte Volumen Äther gegeben. Das ausgefallene farblose Sulfid wird abfiltriert (G 3), mehrfach mit Äther gewaschen und — sofern nicht anders angegeben — aus Äthanol oder Benzol/Aceton umkristallisiert. Die Umsetzung von **1** mit SPCl_3 muß wegen der Ätherunlöslichkeit von **1** in n-Heptan oder anderen wenig polaren Solventien vorgenommen werden.

1. *Triäthylphosphinsulfid (11a)*: Einwaage 6.3 g (53.4 mMol) Triäthylphosphin (**1**) und 10 ccm (ca. 140 mMol) SPCl_3 . Schmp. von **11a** 95° (Lit.²⁸⁾: 94°). Ausb. ca. 80%.

2. *Triphenylarsinsulfid (11c)*: 1.3 g (4.2 mMol) Triphenylarsin (**10b**) werden in 10 ccm (ca. 140 mMol) SPCl_3 gelöst und 20 Stdn. im Einschlußrohr bei 140° umgesetzt. Nach dem Erkalten engt man die farblose Lösung i. Vak. ein und füllt durch Zusatz von 30 ccm Petroläther farblose, glänzende Nadeln aus, welche filtriert (G 3), mit Petroläther gewaschen und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol i. Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 162° (Lit.²⁰⁾: 162°). Ausb. ca. 60%.

3. *Bis(diphenylthiophosphinyl)-methan (13b)*: Einwaage 1.78 g (4.6 mMol) Bis(diphenylphosphino)-methan (**12b**) und 15 ccm (ca. 200 mMol) SPCl_3 . Schmp. von **13b** 180° (Lit.⁴⁾: 178°). Ausb. ca. 70%.

4. *Tetraphenylbiphosphin-disulfid (13c)*: Einwaage 3.26 g (8.8 mMol) Tetraphenylbiphosphin (**12c**) in 30 ccm Äther und 20 ccm (ca. 280 mMol) SPCl_3 . Nach der Reaktion wird zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ccm THF gelöst. Nach Zugabe von 30 ccm n-Heptan scheidet sich **13c** ab, welches filtriert (G 3), mit n-Heptan gewaschen und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert wird. Schmp. 168° (Lit.^{21,22}): 168°). Ausb. ca. 90%.

5. *1.2-Bis(diphenylthioarsinyl)-äthan (13d)*: Einwaage 2.28 g (4.7 mMol) 1.2-Bis(diphenylarsino)-äthan (**12d**) und 20 ccm (ca. 280 mMol) SPCl_3 . Reaktionszeit 2 Stdn. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das ölige Produkt mit 30 ccm Petroläther versetzt und durch Abschrecken auf -190° zur Kristallisation gebracht. Nach Auftauen filtriert man, wäscht mit 20 ccm Petroläther und löst in 10 ccm Benzol. Mit dem 5fachen Volumen n-Heptan fällt farbloses **13d** aus, welches filtriert (G 3) und i. Vak. getrocknet wird. Schmp. 197° (Zers.) (Lit.²³): 200°). Ausb. ca. 65%.

6. *1.1.1-Tris(diphenylthiophosphinylmethyl)-äthan (14)*: Einwaage 2.93 g (4.7 mMol) **7** und 20 ccm (ca. 280 mMol) SPCl_3 . Temp. 80° . Schmp. 211° , Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3\text{S}_3$ (720.8) Ber. C 68.31 H 5.45 P 12.89 S 13.35

Gef. C 68.40 H 5.60 P 13.26 S 13.38

7. *1-Diphenylthiophosphinyl-2-diäthylamino-äthan (16)*: Einwaage 0.86 g (ca. 3 mMol) 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-äthan (**15**) in 10 ccm Äther und 10 ccm (ca. 140 mMol) SPCl_3 . **16** wird aus n-Propanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet, Schmp. $136-138^\circ$, Ausb. 70%.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NPS}$ (317.4) Ber. C 68.11 H 7.62 N 4.41 P 9.76 S 10.10

Gef. C 66.54 H 7.75 N 4.80 P 9.98 S 9.73

[167/72]