

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN I Zum Massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Dithio- und Thiophosphonsäureanhydriden

Helmut Keck^a; Wilhelm Kuchen^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität, Düsseldorf, Deutschland

To cite this Article Keck, Helmut and Kuchen, Wilhelm(1978) 'MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN I Zum Massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Dithio- und Thiophosphonsäureanhydriden', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 173 – 178

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808076561

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076561>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN I

Zum Massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Dithio- und Thiophosphonsäureanhydriden

HELMUT KECK und WILHELM KUCHEN†

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität, Düsseldorf, Deutschland

(Received July 12, 1977)

70 eV electron impact mass spectra of dimeric dithiophosphonic acid anhydrides $[\text{RP}(\text{S})\text{S}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-Thienyl}, 2\text{-Naphthyl}$) and trimeric thiophosphonic acid anhydrides $[\text{RP}(\text{S})\text{O}]_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$) are reported and discussed. General fragmentation patterns which are consistent with DADI metastable spectra are suggested for both classes of compounds. Molecular ions are observed in all cases. While in the earlier class ring fission followed by migration of R from phosphorus to sulphur is dominating, the $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ ring in the latter seems to be rather stable.

Elektronenstoß induzierte 70 eV Massenspektren der dimeren Dithiophosphonsäureanhydride $[\text{RP}(\text{S})\text{S}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-Thienyl}, 2\text{-Naphthyl}$) und trimeren Thiophosphonsäureanhydride $[\text{RP}(\text{S})\text{O}]_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$) werden aufgeführt und diskutiert. Allgemeine Fragmentierungsschemata, die durch Metastabilenspektren nach der Methode DADI erhärtet worden sind, werden für beide Verbindungsklassen vorgeschlagen. Molekülionen werden in allen Fällen beobachtet. Während für die erste Verbindungsklasse Ringspaltung, gefolgt von einer Wanderung des Substituenten R vom Phosphor zum Schwefel, der dominierende Zerfallschritt ist, besitzt der $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ Ring der zweiten Verbindungsklasse eine ziemliche Stabilität.

Die leicht zugänglichen Dithiophosphonsäureanhydride $[\text{RP}(\text{S})\text{S}]_2$ **1** werden wegen ihrer hohen Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien häufig als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Organophosphorverbindungen verwendet.¹ Mit Grignardreagenzien $\text{R}'\text{MgX}$ bzw. $\text{XMgR}''\text{MgX}$ setzen sie sich z.B. in glatter Reaktion zu mono- bzw. bifunktionellen Dithiophosphinsäuren $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SH}$ bzw. $\text{HS}(\text{S})\text{P}(\text{R})\text{R}''\text{P}(\text{R})(\text{S})\text{SH}$ um,²⁻⁶ für die sich damit ein bequemer Syntheseweg eröffnet.

Die Verbindungen **1** enthalten einen Vierring, in dem P- und S- Atome alternieren. Für die Verbindungen **1** ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) wurde röntgenographisch außerdem eine zentrosymmetrische Struktur und damit eine trans-Anordnung von R nachgewiesen.^{7,8} Ausführliche massenspektrometrische Daten liegen unseres Wissens bisher nur im Falle des Methylthiophosphonsäureanhydrids vor.⁹

Thiophosphonsäureanhydride sind im Gegensatz hierzu trimer entsprechend $[\text{RP}(\text{S})\text{O}]_3$ **2** ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$).¹⁰ Sie enthalten neben exocyclischem Schwefel den äusserst stabilen Trimetaphosphat-Ring. Ihre Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien ist im Vergleich zu den Verbindungen **1** wesentlich, vermindert,^{11,12} ein Befund, der sich mit einer Verstärkung der Ringbindungen und einer Verminderung der positiven Partialladung am Phosphor infolge $\text{O}_{p\pi} \rightarrow \text{P}_{d\pi}$ -Bindungen erklären läßt. Auch diese Substanzklasse wurde bisher massenspektrometrisch nur wenig untersucht.¹³

Im folgenden berichten wir nunmehr über die Massenspektren der Verbindungen **1a-1f**.

1	a	b	c	d	e	f
R	CH_3	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$	2-Thienyl	2-Naphthyl

sowie der Verbindungen **2a-2c**

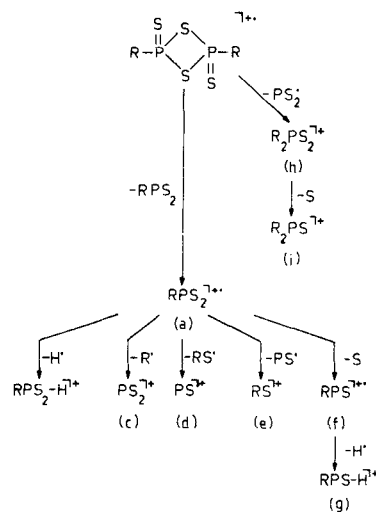
2	a	b	c
R	CH_3	C_6H_5	Cyclohexyl

† Korrespondenzautor: Professor Dr. Wilhelm Kuchen, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf, (Deutschland).

Tabelle I enthält die isotonenkorrigierten Intensitäten ($\% \Sigma_{45}$) aller prominenten Ionen, die man in den 70 eV-Spektren von **1a–1f** beobachtet. Es zeigt sich, daß diese Verbindungen auch in der Gasphase dimer vorliegen, denn in allen Fällen treten in den Spektren die Molekülpeaks mit allerdings geringem Anteil am Totalionenstrom (Ausnahme **1a**: $\% \Sigma_{45}$ 30.0) auf. Des weiteren lassen sich trotz der unterschiedlichen Natur der Substituenten R für die Substanzklasse **1** einige spezifische Fragmentierungen aufzeigen. Diese sind in Schema 1 zusammengefasst worden, nachdem ihre Genese durch Metastabilen-Spektren nach der Methode DADI¹⁴ weitgehend erhärtet worden war.

TABELLE I

	1a	1b	1c	1d	1e	1f
M ⁺⁺	30.0	4.0	1.6	0.3	4.1	0.4
M-S ⁺⁺	0.5	—	—	—	—	—
M-SH ⁺⁺	1.5	—	—	—	—	—
M-PS ⁺⁺	1.0	—	—	—	—	—
RP ₂ S ₂ ⁺⁺	2.0	—	—	—	—	—
R ₂ PS ₂ ⁺⁺	0.7	2.4	0.4	0.1	0.4	0.1
R ₂ PS ⁺⁺	0.3	0.8	0.2	0.1	1.4	—
RPS ₂ ⁺⁺	30.0	34.3	47.8	37.2	52.3	38.1
RPS ₂ -H ⁺⁺	0.3	14.0	1.6	0.7	1.3	9.1
RPS ⁺⁺	4.4	1.3	0.5	0.4	0.8	—
RPS-H ⁺⁺	1.0	1.2	—	—	0.4	12.1
RS ⁺	3.6	2.7	27.7	17.5	8.5	11.0
PS ₂ ⁺ (m/e 95)	4.4	0.5	1.6	0.4	0.5	—
PS ⁺ (m/e 63)	14.7	21.2	5.0	11.6	13.5	2.9
sonstige						
CHOS-Fragmente	—	10.7	3.4	22.3	8.7	15.0



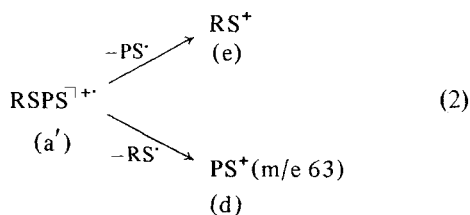
Allgemeines Fragmentierungsschema für den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphonsäureanhydriden
 $[\text{RP}(\text{S})\text{S}]_2$ **1**

Der Massenbereich zwischen M^{+} und dem Fragmenten RPS₂⁷⁺ (a) ist bis auf wenig intensive Umlagerungsfragmente der allgemeinen Formeln R₂PS₂⁺ (h) sowie R₂PS⁷⁺ (i), die durch Wanderung der Substituenten R entstanden sind, weitgehend bruchstückfrei. Abspaltungen von S oder schwefelhaltigen Radikalen vom Molekülion werden nur im Spektrum von **1a** in nennenswerter Intensität beobachtet. Substituenteneliminierung aus M^{+} findet nicht statt.

$$\begin{array}{ccc} \text{R}-\overset{+}{\text{P}} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} & \longrightarrow & \text{R}-\overset{+}{\text{S}}=\text{P}=\text{S} \\ \text{(a)} & & \text{(a')} \end{array} \quad (1)$$

umgelagert hat. Vermutlich begünstigt der radikalische Schwefel in (a) eine Substituentenwanderung unter Bildung von (a'). Derartige Substituentenwanderungen vom Phosphor zum Schwefel sind auch schon bei einer Reihe anderer Thioorganophosphorverbindungen, z.B.

bei Phosphinsulfiden mit aromatischen Substituenten R, beobachtet worden.¹⁵⁻¹⁷ Bei der anschließenden Fragmentierung von (a') kann die positive Ladung sowohl am Fragment RS^+ (e) als auch an einem Ion PS^+ (d) (m/e 63) gemäß



gleichermaßen verbleiben.

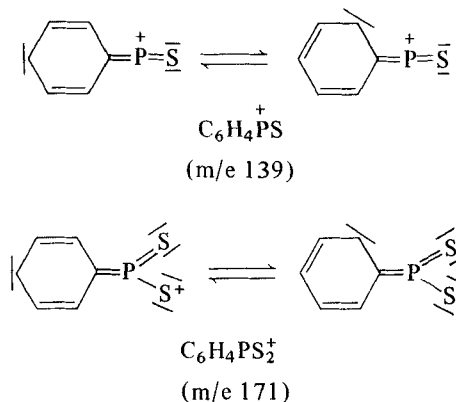
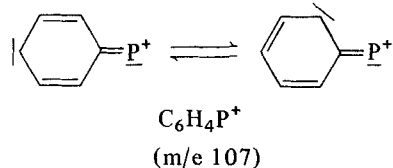
In den Spektren treten außerdem mit allerdings nur geringer Intensität Fragmente auf, die aus (a) durch Abspaltung von S (f) bzw. SH^{\cdot} - Radikalen (g) entstanden sind.

Lediglich bei **1f** findet in relativ starkem Ausmaß eine Abspaltung von SH^{\cdot} aus (a) statt, bei der mit relativ hoher Intensität (% Σ_{45} 12.1) das Fragment (g) entsteht. Als Folge des sperrigen Naphthylrestes ist hier offenbar die Wanderungsmöglichkeit des Substituenten R vom P zum S stark eingeschränkt, so daß der Zerfall (a) \rightarrow (g) hier zur echten Konkurrenzreaktion wird.

Durch Eliminierung von R aus (a) wird (c) gebildet (Ausnahme **1f**), während im unteren Massenbereich stets die für die verschiedenen Substituenten R hinlänglich gekannten Fragmentationen gefunden werden.

Neben den bei allen Verbindungen **1** beobachteten Fragmentierungen von (a), wie sie in Schema 1 wiedergegeben sind, beobachtet man zusätzlich einen substituentenabhängigen Zerfall von (a)

Auffällig ist z.B., daß in den Spektren der Phenylverbindung **1b** der Basispeak bei m/e 172 ($C_6H_5PS_2^{\cdot+}$) von einem intensiven F-1-Ion ($C_6H_4PS_2^{\cdot+}$) begleitet ist. Außerdem treten hier die Fragmente $C_6H_4PS^+$ (m/e 139) sowie $C_6H_4P^+$ (m/e 107, % Σ_{45} 4.9), letzteres in seinem engeren Massenbereich sogar als charakteristischer Peak, auf. Ionen dieser Bruttozusammensetzung finden sich in den Spektren auch anderer phenylsubstituierter Thiophosphorverbindungen,¹⁵⁻¹⁸ vor allem bei der Diphenyldithiophosphinsäure,¹⁹ so daß die Entstehung C_6H_4P -haltiger Fragmente hier als typisch angesehen werden kann. Vielleicht handelt es sich bei diesen Fragmenten um Ionen mit Phosphinidenstruktur, die durch folgende tautomere Formen beschrieben werden könnten:



Eine Erhärtung solcher Strukturen sollten Messungen an markierten Verbindungen ermöglichen.

Im Massenspektrum von **1c** wird beobachtet, daß sich das radikalische Fragmentation (a) auch durch Abspaltung von CH_3O^{\cdot} und CH_3S^{\cdot} unter Bildung von $C_6H_4PS_2^{\cdot+}$ (m/e 171, % Σ_{45} 1.1) bzw. $C_6H_4POS^{\cdot+}$ (m/e 155, % Σ_{45} 0.7) stabilisieren kann. Bei **1d** werden Fragmente bei m/e 171 ($C_6H_4PS_2^{\cdot+}$, % Σ_{45} 1.0) m/e 155 ($C_6H_4POS^{\cdot+}$, % Σ_{45} 0.9) und bei m/e 187 ($C_6H_5PS_2O^{\cdot+}$, % Σ_{45} 0.5) registriert, die jeweils der Abspaltung von $C_2H_5O^{\cdot}$, $C_2H_5S^{\cdot}$ und $C_2H_5^{\cdot}$ -Radikalen aus dem Fragment (a) entsprechen. Zusätzlich findet sich auch noch ein intensives Fragmentation $C_6H_5OS^{\cdot+}$ (m/e 125, % Σ_{45} 20.9), das durch Eliminierung von Äthylen aus RS^+ (m/e 153) entstanden ist.

MASSENSPEKTREN DER THIOPHOSPHON-SÄUREANHYDRIDE 2a-2c

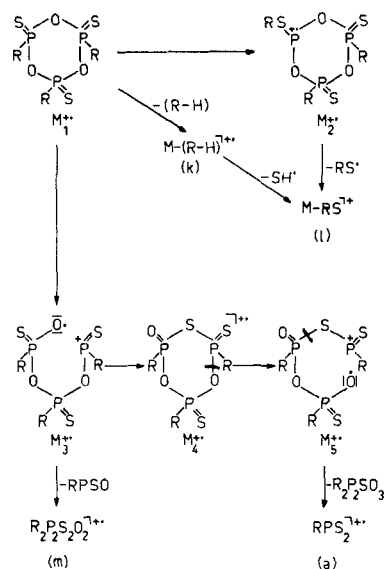
In Tabelle II sind die isotonenkorrigierten Intensitäten (% Σ_{45}) der wichtigsten in den 70 eV-Spektren aus **2** gebildeten Ionen aufgeführt.

TABELLE II

Isotonenkorrigierte Intensitäten in % Σ_{45} der in den 70 eV-Spektren aus **2** gebildeten intensivsten Ionen

	2a	2b	2c
M^+	31.1	30.2	16.6
$M-R^{\cdot+}$	2.5	—	—
$M-(R-H)^{\cdot+}$	—	—	14.5
$M-SH^{\cdot+}$	2.7	—	—
$M-RS^{\cdot+}$	0.6	8.3	14.2
$M-RPSO^{\cdot+}$	4.0	1.6	—
$RPS_2^{\cdot+}$	20.5	16.0	—
$RPS_2-H^{\cdot+}$	0.9	8.2	—
sonstige	—	—	—
CHOS-Fragmente	—	8.0	24.1

Ihre Spektren zeigen recht intensive Molekülpeaks mit einem hohen Anteil am Gesamtionenstrom, wobei $M^{+\cdot}$ in allen Fällen den Basispeak darstellt. Ionen bei höheren m/e -Werten als denen des Molekülions werden nicht beobachtet, so daß diese Verbindungen auch in der Gasphase eindeutig trimer vorliegen. In Abhängigkeit vom Substituenten R zerfällt $M^{+\cdot}$ entweder bevorzugt unter Spaltung des Trimetaphosphatringes, oder aber durch Fragmentierung des Substituenten R bzw. durch Abspaltung von SH^{\cdot} - oder RS^{\cdot} -Radikalen unter Beibehaltung der Ringstruktur. Obwohl die Verbindungen 2 ebenfalls sehr fragmentreiche Spektren ergeben, läßt sich auch für sie ein allgemeines Fragmentierungsschema aufstellen (Schema 2). Dieses konnte durch Metastabilenspektren nach der Methode DADI¹⁴ weitgehend erhärtet werden.



SCHEMA 2

Allgemeines Fragmentierungsschema für den massenspektrometrischen Zerfall von Thiophosphonsäureanhydriden $[RP(S)O]_3$ 2

Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Methylthiophosphonsäureanhydrid 2a

Die 70 eV-Spektren von 2a zeigen neben dem bereits erwähnten recht intensiven Molekülpeak einen bruchstückreichen oberen Massenbereich. Die auftretenden Ionen zeigen jedoch selten höhere Intensitäten als Σ_{45} 2.0. Stabilisierung von $M^{+\cdot}$ durch Abspaltung von CH_3^{\cdot} - oder SH^{\cdot} -Radikalen wird zwar beobachtet, die dadurch gebildeten Ionen tragen aber nur zu Σ_{45} 2.0 zum Gesamtionenstrom bei. Fragmentationen, die

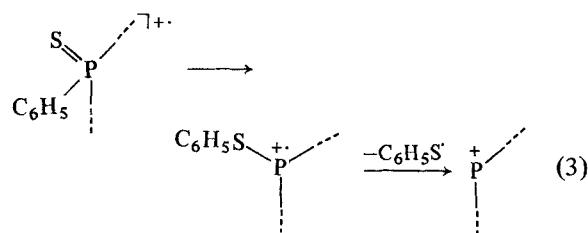
durch Eliminierung von CH_2S (m/e 236, Σ_{45} 1.2) und CH_3PSO (m/e 188, Σ_{45} 4.0) entstehen, besitzen ebenfalls nur eine geringe Intensität. Fragment (m) in Schema 2 spaltet in Analogie zu $M^{+\cdot}$ unter Ausbildung wenig intensiver Ionen CH_3^{\cdot} , SH^{\cdot} und CH_2S -Gruppen ab.

Ein intensives Fragmentation wird bei m/e 110 registriert, das der Zusammensetzung $CH_3PS_2^{+\cdot}$ (a) entspricht.

Wir nehmen an, daß die Bildung dieses Fragments über die intermediären Ionen $M_3^{+\cdot}$, $M_4^{+\cdot}$ und $M_5^{+\cdot}$ erfolgt. Eine Verunreinigung der Substanz 2a durch niedermolekulare schwefelreichere Verbindungen konnte nämlich massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Desweiteren konnten auch therm. induzierte Umlagerungen vor oder während der Probenverdampfung durch Aufnahme der Spektren ohne Probenheizung und erniedrigter Quelltemperatur weitgehend ausgeschlossen werden. Die direkte Bildung von $CH_3PS_2^{+\cdot}$ aus $M^{+\cdot}$ konnte ausserdem mit der Methode DADI¹⁴ nachgewiesen werden. Der weitere Zerfall des Ions (a) ist identisch mit der Fragmentierung des Ions (a) gleicher Zusammensetzung im Spektrum der Verbindung 1a (vgl. Schema 1) und trägt mit seinen Fragmenten zum restlichen Ionenstrom bei.

Phenylthiophosphonsäureanhydrid 2b

Das Molekülion besitzt mehrere Möglichkeiten zur Fragmentierung. Zum einen stabilisiert es sich aus der Form $M_2^{+\cdot}$ unter Abspaltung eines $C_6H_5S^{\cdot}$ -Radikals und Bildung eines intensiven Fragments (1) bei m/e 359. Eliminierung dieses Radikals setzt die Wanderung einer Phenylgruppe vom Phosphor zum Schwefel voraus gemäß



$M^{+\cdot}$ besitzt also eine Möglichkeit zur Stabilisierung unter Beibehaltung der Ringstruktur.

Bei m/e 172 wird ein Signal in recht hoher Intensität registriert, das durch Hochauflösung in seiner Bruttozusammensetzung als $C_6H_5PS_2^{+\cdot}$ bestimmt werden konnte. Der weitere Zerfall dieses Ions (a) ist identisch mit dem das Fragments (a) im Spektrum von 1b. So wandert auch hier der Schwefel von einem Phosphoratom zum anderen unter vorheriger Ringöffnung und Ringschließung, wobei sich intermediär die Strukturen $M_3^{+\cdot}$ – $M_5^{+\cdot}$

ausbilden. Aus M_5^+ erfolgt sodann die Bildung des Fragmentions $C_6H_5PS_2^{+}$ (a).

Der Massenbereich zwischen dem Molekülion und dem Fragment $[M-C_6H_5S]^+$ ist bruchstückfrei. Schwefel- oder Substituentenabspaltungen werden nicht beobachtet. Bei m/e 312 findet sich ein Fragmention der Zusammensetzung (m), das sich durch Abspaltung von C_6H_5PSO aus M_3^+ gebildet hat. Ansonsten werden im Massenbereich zwischen (1) und (a) nur Ionen registriert, die eine geringe Intensität besitzen (z.T. $< \% \Sigma_{45}$ 1.0).

Cyclohexylthiophosphonsäureanhydrid 2c

Das Massenspektrum von 2c ist sehr fragmentreich. Es wird im wesentlichen geprägt durch Fragmentierungen des Cyclohexylsubstituenten, wobei die Ringstruktur des $-P-O-P-$ Sechsrings erhalten bleibt.

In einem ersten Schritt erfolgt die Abspaltung von Cyclohexen C_6H_{10} aus dem Molekülion unter Wanderung von H an den Schwefel. Dabei bildet sich das radikalische Fragmention (k) mit großer Intensität. In einem Folgeschritt erfolgt sodann die Eliminierung eines SH-Radikals unter Bildung eines ebenso intensiven Ions (1) bei m/e 371. Beide Fragmentionen können erneut Cyclohexen abspalten. DADI-Spektren zeigen, daß sich (1) auch direkt aus M_2^+ unter Abgabe von RS^+ bilden kann. Vom Fragment (k) wird auch PS^+ unter Bildung eines Fragments bei m/e 341 ($\% \Sigma_{45}$ 4.3) abgespalten. Es folgt eine ganze Reihe von wenig intensiven Signalen. Prominente Peaks im unteren Massenbereich sind bei m/e 83 ($C_6H_{11}^+$, $\% \Sigma_{45}$ 9.5), m/e 63 (PS^+ , $\% \Sigma_{45}$ 1.2) und m/e 55 ($C_4H_7^+$, $\% \Sigma$ 9.5) zu finden. Die in den Spektren von 2a und 2b durch Schwefelwanderung gebildeten Ionen der allgemeinen Formel RPS_2^{+} (a) können im Spektrum von 2c nicht beobachtet werden. Ebenso entstehen in diesem Falle auch keine Fragmente der Zusammensetzung (m), jedoch wird ein Fragment bei m/e 242 ($\% \Sigma_{45}$ 3.8) registriert, dem wir die Zusammensetzung $RHP_2S_2O_2^+$ zuschreiben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Dithiophosphonsäureanhydride $[R(S)S]_2$ 1 (R = Methyl,²⁰ Phenyl,²⁰ *p*-Methoxyphenyl,²¹ *p*-Äthoxyphenyl,²¹ 2-Thienyl²² und 2-Naphthyl²¹) wurden nach den in den Literaturzitate angegebenen Verfahren hergestellt. Sie wurden aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert, bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet und nach den in der Literatur gegebenen Kriterien auf Reinheit untersucht. Die Reinheitsprüfung erfolgte auch direkt im Massenspektrometer. Die Darstellung dieser Verbindungen bzw. ihre Ausgangsmaterialien erfordert große Sorgfalt, da sonst auch höher assoziierte Verbindungen mit z.T. unterschiedlichem Schwefelgehalt erhalten werden, so u.a. auch Verbindungen des Typs 2. Die Substanzen erwiesen sich als relativ unbeständig. Ihre Massenspektren ließen sich nämlich

z.T. schon dann nicht mehr exakt reproduzieren, wenn die Substanzen auch nur einige Stunden dem Luftzutritt ausgesetzt waren. Aus diesem Grunde wurden die Verbindungen unmittelbar nach ihrer Darstellung und Reinigung vermessen.

Die Thiophosphonsäureanhydride 2 wurden nach loc. cit.¹⁰ dargestellt. Sie wurden durch Schmelzpunktbestimmung und mit Hilfe spektroskopischer Methoden (ir und nmr) auf Reinheit untersucht. Einige Befunde seien jedoch an dieser Stelle noch erwähnt: Nach mehrmaliger Umkristallisation der Verbindungen aus Hexan wurde der Schmelzpunkt von 2a bei 130–138°C, von 2b bei 144–148°C und von 2c bei 180–183°C gefunden. Sie lagen damit höher als die in loc. cit.¹⁰ aufgeführten Schmelzpunkte, eine Beobachtung, die bereits früher in unserem Arbeitskreis gemacht worden ist.¹² Verbindungen des Typs 2 sind chemisch wesentlich stabiler als die des Typs 1. So verändern sich auch Massenspektren nach längerem Aufbewahren der Substanzen im verschlossenen Gefäß nicht.

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät 311 A der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV, einer Emission von 60 μ A und einer Ionenquellentemperatur von 170°C aufgenommen. Die Proben gelangten über den Direkteinlaß in den Ionenquellenraum. Je nach Verbindung lag die Probentemperatur zwischen 75–205°C. Alle angegebenen Daten wurden mehrfach reproduziert. Hochauflösungsmessungen lagen innerhalb einer Fehlergrenze von 3 ppm.

DANK

Wir danken Herrn Dr. G. Schmidtberg für die zahlreichen Anregungen und wertvolle Diskussionen, Herrn H. Karras für die Mitarbeit bei der Aufnahme der Spektren.

Dem Fonds der Chemie sei für die Gewährung einer Sachbeihilfe gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. L. Maier, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, (Interscience Publishers, 1965).
2. W. Kuchen und K. Diemert, *Angew. Chem.* 83, 544 (1971), *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 10, 508 (1971).
3. H. Hoffmann und G. Schumacher, *Tetrahedron Letters* (London), 1967, 2963.
4. O. N. Grishina, L. M. Kosova und S. M. Klychanskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 41, 1995 (1971).
5. K. Diemert und W. Kuchen, *Phosphorus and Sulfur* 3, 131 (1977).
6. K. Diemert, P. Haas und W. Kuchen, *Chem. Ber.* (im Druck).
7. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* (London), 300 (1962).
8. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1812 (1963).
9. K. Moedritzer, *Phosphorus*, 3, 219 (1974).
10. L. Maier, *Phosphorus*, 5, 253 (1975).
11. A. Ecker und E. Schmidt, *Monatshefte f. Chemie*, 103, 736 (1972).
12. B. Höhn, Dissertation Uni Düsseldorf (1975).
13. W. Roesky und D. Bormann, *Chem. Ber.* 101, 630 (1968).
14. U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* 87, 731 (1975); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 14, 679 (1975).
15. I. Granoth, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 8, Interscience Publishers (1976).
16. G. Cauquis, B. Divisia und J. Ulrich, *Org. Mass. Spectrom.*, 10, 770 (1975).

17. G. Cauquis, B. Divisia und J. Ulrich, *Org. Mass. Spectrom.*, **10**, 1021 (1975).
18. R. G. Cooks und A. F. Gerrard, *J. Chem. Soc. (B)*, 1327 (1968).
19. H. Keck, unveröffentlichte Ergebnisse.
20. R. Cölln und G. Schrader, DBP 1099535 (1961), CA **56**, 2473 (1962).
21. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5018 (1956).
22. H. Hirai und H. Yoshioka, *CA*, **71**, 50213 (1969).