

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>

DIBENZO(d,f)-1,3,2-DIOXAPHOSPHOREPINE UND METALLKOMPLEXE VON 2,2'-BIPHENYLYLENPHOSPHORSÄUREN

W. Kuchen^a; H. F. Mahler^a

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

To cite this Article Kuchen, W. and Mahler, H. F.(1980) 'DIBENZO(d,f)-1,3,2-DIOXAPHOSPHOREPINE UND METALLKOMPLEXE VON 2,2'-BIPHENYLYLENPHOSPHORSÄUREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 2, 139 – 145

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078178

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078178>

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.

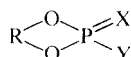
DIBENZO(d,f)-1,3,2-DIOXAPHOSPHOREPINE UND METALLKOMPLEXE VON 2,2'-BIPHENYLYLENPHOSPHORSÄUREN

W. KUCHEN und H. F. MAHLER¹

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

(Received August 7, 1979)

Synthese und Eigenschaften von Dibenzo(d,f)-1,3,2-dioxaphosphorepinen des Typs



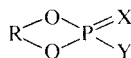
X: O, S

Y: u.a. OH, SH, Cl

R = 2,2'-Biphenylylen

werden beschrieben. Die Verbindungen mit Y=OH bzw. SH, die auch als 2,2'-Biphenylylenphosphorsäuren bezeichnet werden können, bilden Metallkomplexe, in denen das Säureanion je nach Art der Donatoratome (S und/oder O) als Chelat- oder Brückenligand fungiert.

Synthesis and properties of dibenzo(d,f)-1,3,2-dioxaphosphorepines of general formula



X: O, S

Y: viz. OH, SH, Cl

R = 2,2'-biphenylylen

are reported. The compounds with Y=OH or SH, which may be also named 2,2'-biphenylylenphosphoric acids, form metal complexes in which, depending on the type of donor atom (S and/or O), the acid anion acts as a chelating or bridging ligand.

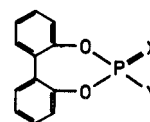
Koordinativ ungesättigte Metallkomplexe von Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ und Dithiophosphorsäuren $(RO)_2P(S)SH$ lagern leicht und reversibel Lewis-Basen unter Adduktbildung an.^{2,3}

Verwendet man tetrakoordinierte Dithiophosphinatokomplexe $[R_2P(S)S]M/2$ als trennaktive Substanzen, so läßt sich dieser Effekt mit Vorteil zur gaschromatographischen Basentrennung ausnutzen.^{4,12}

In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob hierbei nicht auch die wesentlich einfacher zugänglichen analogen Dithiophosphatokomplexe $[(RO)_2P(S)S]M/2$ verwendbar seien, vorausgesetzt, sie besitzen die für eine Anwendung in der Gaschromatographie erforderliche thermische Stabilität. Diese hofften wir bei Komplexen der 0,0'-(2,2'-biphenylylen)-dithiophosphorsäure **1** zu finden, da das 2,2'-Dihydroxybiphenyl als Esterkomponente im Falle der Kieselsäuren zu Produkten hoher thermischer Belastbarkeit geführt hatte.⁵ **1** und ihre O-Analoga **2** und **3** bzw. deren Derivate enthalten einen heterocyclischen Siebenring. Sie können demnach auch als Dibenzo(d,f)-

1,3,2-dioxaphosphorepine bezeichnet werden, einer Stoffklasse, von der bisher nur einige wenige Vertreter bekannt sind.

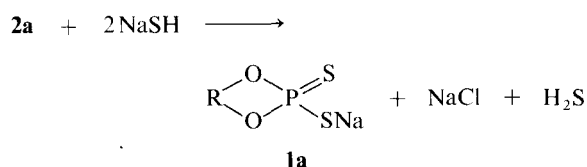
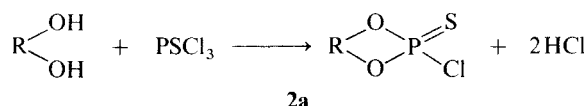
Über die Synthese und Eigenschaften solcher Verbindungen sowie über Metallkomplexe der Säuren **1-3** wird daher im folgenden berichtet.



	X	Y		X	Y
1	S	SH	3	O	OH
1a	S	SNa	3a	O	Cl
1b	S	SNH ₄	3b	O	ONa
1c	S	SCH ₃	3c	O	ONH ₄
			3d	O	OCH ₃
2	S	OH			
2a	S	Cl			
2b	S	ONa			
2c	S	ONH ₄			
2d	O	SHN(C ₂ H ₅) ₃			
2e	O	SCH ₃			

1 0,0'(2,2'-Biphenylylen)dithiophosphorsäure 1

1 ist in einer einstufigen Reaktion mit nahezu quantitativer Ausbeute aus P_4S_{10} und 2,2'-Dihydroxybiphenyl erhältlich.⁶ Eine andere Synthese geht vom 0,0'(2,2'-biphenylylen)thiophosphorsäurechlorid **2a**⁷ aus, das wir aus dem Dihydroxybiphenyl und $PSCl_3$ erhielten und mit Natriumhydrogensulfid zu **1a** umsetzen:

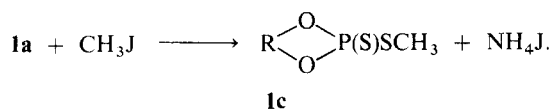
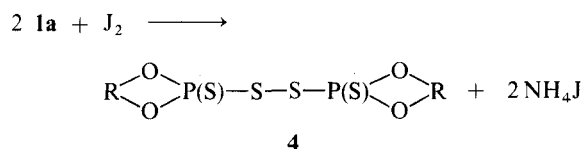


Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes **1a** läßt sich sodann mit konzentrierter Salzsäure die freie Säure **1** in farblosen glänzenden Kristallen, Schmp. 104–105°C ausfällen.

Sowohl **1** als auch **1a** bzw. das Ammoniumsalz **1b**⁶ sind im verschlossenen Gefäß jahrelang ohne merkliche Zersetzung haltbar. Selbst eine 1-molare wäßrige Lösung von **1** hatte sich nach monatelangem Stehen nicht zersetzt, ihr ³¹P-NMR-Spektrum war unverändert.

Erhitzt man **1** hingegen mit wäßriger 2-molarer Salzsäure zum Rückfluß, so beginnt bereits nach wenigen Minuten eine deutliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach ca. 8 h war die Substanz quantitativ zu Phosphorsäure und 2,2'-Dihydroxybiphenyl hydrolysiert worden.

Umsetzung des Ammoniumsalzes **1b** mit Jod in wäßriger Lösung bzw. mit Methyljodid ergibt das Bis[0,0'(2,2'-biphenylylen)-thiophosphoryl]disulfan **4** bzw. den 0,0'(2,2'-biphenylylen)dithiophosphorsäure-S-methylester **1c**:



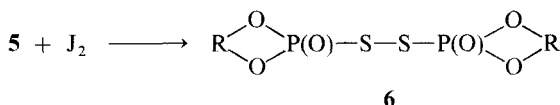
2 0,0'(2,2'-Biphenylylen)thiophosphorsäure 2

Bei der Hydrolyse des Thiophosphorsäurechlorids **2a** mit NaOH in wäßrigem Dioxan entsteht zunächst das Natriumsalz **2b**, aus dessen wäßriger Lösung mit konz. Salzsäure die freie Säure **2** als viskoses, in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Öl ausgefällt werden kann. Versuche, diese Säure kristallin zu erhalten, waren bisher erfolglos. Löst man **2** jedoch in Ether und engt sodann die Lösung i.Vak. ein, so erhält man farblose Kristalle, die sich aufgrund ihrer analytischen Zusammensetzung, ihres Säureäquivalentgewichts und ihres ¹H-NMR-Spektrums als 1:1-Addukt von **2** und Ether erweisen. Oberhalb von ca. 40°C verflüssigt sich das Addukt allmählich unter nur sehr langsamer Abgabe von Ether, wie DTG/MS-Untersuchungen zeigten. Erst bei ca. 200° war der Rückstand praktisch etherfrei, jedoch hatte bei dieser Temperatur bereits die thermische Zersetzung der Säure **2** begonnen.

Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak bzw. Triethylamin in eine benzolische Lösung von **2** erhält man das Salz **2c** bzw. **2d**.

Gibt man zur wässrigen Lösung von **2b** oder **2c** AgNO_3 , so erhält man das schwerlösliche

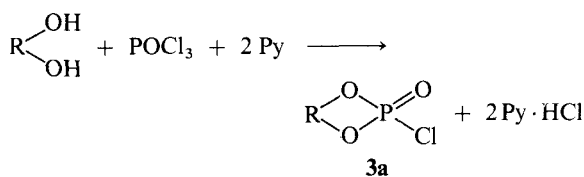
farblose Silbersalz $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{P}(\text{S})\text{OAg}$ (**5**), Schmp. ca. 309°C, das mit Jod nach



zum Bis[0,0'(2,2'-biphenylylen)phosphoryl]disulfan (**6**) umgesetzt werden kann, während **2b** mit CH_3J den 0,0'(2,2'-biphenylylen)thiophosphorsäure-S-methylester **2e** gibt. Dies entspricht der Erfahrung, daß bei der Alkylierung des ambidenten Strukturelements POS^- mit Methyljodid stets ausschließliche S-Alkylierung stattfindet.⁸

3 2,2'-Biphenylylenphosphorsäure 3

Zur Darstellung dieser Säure stellt man zunächst nach

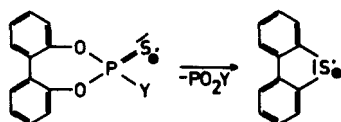


das 2,2'-Biphenylylenphosphorsäurechlorid **3a** her,⁹ das man mit NaOH in wäßrigem Dioxan zum Natriumsalz **3b** hydrolysiert. Durch Zugabe von konz. Salzsäure zur wäßrigen Lösung von **3b** wird die Säure **3** ausgefällt, die farblose Kristalle, Schmp. 262–263°C, bildet. Die spärliche Löslichkeit von **3**, selbst in Wasser und niederen Alkoholen, sowie der hohe Schmelzpunkt lassen auf das Vorliegen starker Wasserstoffbrücken in dieser Substanz schließen. Dementsprechend findet sich im IR-Spektrum von **3** bei 2400–2600 cm⁻¹ die für die assoziierte OH-Valenzschwingung typische breite Absorptionsbande, die natürlich in den Spektren von **3b** und **3c** fehlt. Letzteres erhält man durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine siedende Lösung von **3** in Chlorbenzol, während der 2,2'-Biphenylylenphosphorsäuremethylester **3d** aus dem Säurechlorid **3a** und Natriummethylat entsteht.

4 Zur Struktur der Verbindungen 1–3 und ihrer Derivate

Die für die vorhin beschriebenen Verbindungen postulierten Strukturen werden durch die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen erhärtet. Eine ausführliche Zusammenstellung und Diskussion der IR-, ¹H- bzw. ³¹P-NMR- und MS-Daten findet sich in l.c. 1. Einer der Befunde sei jedoch hier hervorgehoben:

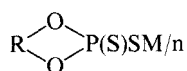
Die Massenspektren der Verbindungen mit dem Strukturelement P = S (X = S) zeigen insofern ein ungewöhnliches Fragmentierungsverhalten, als ihr Molekülion, wie die Messung metastabiler Übergänge zeigt, unter Abspaltung von PO₂Y und gleichzeitiger Bildung einer Thiophenstruktur gemäß



zerfällt. Für diese Fragmentierung wird in l.c. 1 ein mehrstufiger Prozess vorgeschlagen.

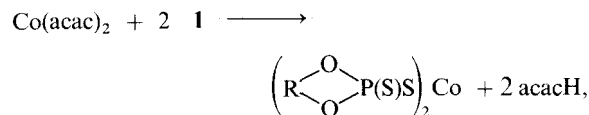
5 Metallkomplexe

a) 0,0'-(2,2'-biphenylylen)dithiophosphato-Komplexe



Ein planarer Ni(II)⁶ und oktaedrischer Cr(III)-¹⁰ Komplex dieses Typs wurde aus **1a** oder **1b** und

Metallhalogenid erhalten. Die Darstellung des entsprechenden Co(II)-Komplexes¹⁰ erfolgte durch eine "Umchelatisierung" nach



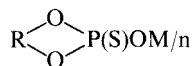
bei der eine Lösung des Acetylacetonats und **1** in CCl₄ kurz zum Sieden erwärmt wurde. Hierbei fiel alsbald der türkisfarbene Dithiophosphatokomplex aus. Dieses Verfahren der Umchelatisierung hatte sich in unserem Arbeitskreis bereits bei der Herstellung von koordinationspolymeren Metallkomplexen der bifunktionellen Phosphinsäuren RP(S)YH-R'-P(R)(S)YH (Y = S, O) bewährt.¹¹ Es verläuft dann praktisch quantitativ (fehlende Absorptionsbanden von acac im Produkt), wenn die Edukte löslich, der resultierende Komplex jedoch schwerlöslich sind. Es ist dann von Vorteil, wenn die Komplexbildung in wäßriger Lösung entweder ausbleibt, oder aus anderen Gründen in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden muß.

Das Elektronenspektrum des in Benzol gelösten Co(II)-Komplexes zeigt die für den tetraedrischen Chromophor CoS₄ typischen Bandenlagen bzw. -intensitäten.³ Sein magnetisches Moment, ermittelt an der Festsubstanz, liegt jedoch mit 5.07 ± 0.05 B.M. (295 K) (Mittelwert aus 7 Messungen an 3 verschiedenen Proben) unerwarteterweise in einem Bereich (4.8–5.1 B.M.), wie er für oktaedrische Co(II)-Komplexe charakteristisch ist. Darüberhinaus zeigt das in Remission aufgenommene Elektronenspektrum des festen Komplexes deutliche Unterschiede zum Lösungsspektrum. Möglicherweise, und dafür spricht auch die auffallend geringe Lösungsgeschwindigkeit der Substanz, sind im Festkörper die Komplexmoleküle assoziiert. Ähnlich wie bei Co(II)- und Ni(II)-acetylacetonaten könnte im vorliegenden Fall eine Aufweitung der Koordinationssphäre des Metallions unter Beteiligung der O-Atome der Liganden zum oktaedrischen Chromophor CoO₂S₄ erfolgt sein.

Es sei noch erwähnt, daß der Ni(II)- und der Co(II)-Komplex reversibel zahlreiche Lewis-Basen unter Adduktbildung anlagern.¹ Ersterer bildet ein Diaddukt mit THF sowie Addukte mit Pyridin, den Picolinen und Pyridincarbonsäureestern, die in Zusammensetzung und Eigenschaften denen des Bis(methyl-*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)-nickel(II)¹² entsprechen.

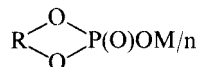
Auffällig ist die Tendenz des Co(II)-Komplexes, außer mit Pyridin auch relativ stabile Diaddukte mit H₂O bzw. Ethanol zu bilden.¹⁰ Bezüglich der Verwendung des Ni(II)-Komplexes als vorteilhaftes Adsorbens in der Gaschromatographie sei auf l.c. 1 und 6 verwiesen.

b) 0,0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphato - Komplexe

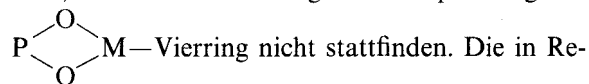


Es konnte ein oktaedrischer Cr(III)- sowie ein tetraedrischer Co(II)-Komplex obigen Typs hergestellt werden. Sie liegen in Chloroform osmometrischen Molmassenbestimmungen zufolge schwach assoziiert vor. Ihre magnetischen und elektronenspektroskopischen Daten entsprechen der postulierten Koordinationsgeometrie.

c) 2,2'-Biphenylylenphosphato-Komplexe



Entsprechende Cr(III)- und Co(II)-Komplexe wurden, als in nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Substanzen durch Umchelatisierung der Metallacetylacetonate erhalten. Die Unlöslichkeit dieser Komplexe läßt auf das Vorliegen polymerer Strukturen schließen, in denen Metallionen über O-P-O-Ligandenbrücken miteinander verknüpft sind. Diese sind typisch für die zweizählige Ligandenfunktion >P(O)O^- .¹³ Eine Chelatbildung wie sie üblicherweise bei der Gruppierung P(S)S^- beobachtet wird, kann offenbar wegen der Spannung im



mission aufgenommenen Spektren beider Komplexe zeigen Bandenlagen, wie sie bei oktaedrischen Cr(III)¹⁴-bzw. tetraedrischen Co(II)-diorganophosphato-Komplexen¹⁵ gefunden wurden. Während das magnetische Moment der Co-Verbindung (4.56 B.M. bei 296.7 K) im Erwartungsbereich liegt, wurde der entsprechende Wert für den Cr(III)-Komplex zu 3.60 B.M. (296.7 K) gefunden. Er ist damit etwas niedriger als der spin-only-Wert für 3 ungepaarte Elektronen. Solche niedrigen Werte wurden jedoch oft bei oktaedrischen Phosphato- und Phosphinato-Komplexen des Cr(III) und anderer dreiwertiger Übergangsmetalle gefunden; zur Erklärung nimmt man einen "mag-

netischen Austausch" zwischen Metallionen über -O-P-O-Ligandenbrücken^{14a, 16} an.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Meßmethoden

Molmassen: Dampfdruckosmometer der Firma H. Knauer, Berlin. Suszeptibilitätsmessungen: Nach der Methode Gouy. Zur diamagnetischen Korrektur wurden die in l.c. 17 aufgeführten Pascal'schen Konstanten benutzt. Verwendet wurde ein Magnet B-E 10 der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, in Kombination mit einer elektronischen Mikrowaage 4107 der Firma Sartorius.

Massenspektren: Spektrometer 311 A der Firma Varian-MAT, Bremen. Die Substanzen gelangten über den Direkteinlaß in den Analysatorraum.

¹H-NMR-Spektren: 60 MHz-Spektrometer der Firma Hitachi Perkin-Elmer R-24 B, Tetramethylsilan als innerer Standard.

³¹P-NMR-Spektren: Spektrometer HX-90 R der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe (Fourier - Transform - Technik); Bezugssubstanz 85%ige H₃PO₄.

Elektronenspektren: Spektralphotometer DMR 21 der Firma Zeiss (Transmission) mit zugehörigem Aufsatz ZR 21 (Remission), BaSO₄ als Standard. Angegeben werden $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] und in Klammern ϵ [l · mol⁻¹ · cm⁻¹], sh = Schulter.

2 Darstellungsvorschriften

Zur Herstellung von 0,0'(2,2'-biphenylylen)dithiophosphorsäure **1** und ihres Ammoniumsalzes **1b** vgl. l.c. 6.

Natrium-0,0'(2,2' - biphenylylen)dithiophosphat **1a**¹⁰ Zu 2.8 g (9.9 mmol) **2a** in wasserfreiem Ethanol tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1.17 g (19.8 mmol) NaSH in 50 ml wasserfreiem Ethanol. Man erhitzt 2 h zum Sieden, filtriert und engt das Filtrat auf ca. 1/3 seines Volumens ein. Sodann gibt man 100 ml wasserfreien Ether hinzu, filtriert erneut, engt das Filtrat ein und versetzt mit Ligroin (60–90°C). Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle löst man in Aceton, das ca. 5 Vol. % Wasser enthält und fällt sie durch langsame Zugabe von Ether in Form des Tetrahydrats von **1a** wieder aus. Ausb. ca. 75%, farblose glänzende Kristalle, Schmp. 103–106°C; gut löslich in Wasser, Alkoholen und THF. NaC₁₂H₈O₂PS₂ · 4 H₂O (374.3). Ber: P, 8.27; S, 17.13. Gef: P, 8.29; S, 17.30.

Entwässerung: Nach 24 h bei 90°C und weiteren 24 h bei 140°C i.Vak. (1 Torr) über P₂O₁₀ war aus dem Tetrahydrat wasserfreies **1a** entstanden. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle. Gewichtsverlust. Ber: 19.25. Gef. 19.14. NaC₁₂H₈O₂PS₂ (302.3). Ber: P, 10.25; S, 21.21. Gef: P, 10.15; S, 21.05.

0,0'(2,2' - biphenylylen)dithiophosphorsäure - S - methylester **1c** Eine Suspension von 25 g (0.084 mol) **1b** (6) in 150 ml wasser- und peroxidfreiem Dioxan wird mit 20 ml Methyljodid versetzt und unter Stickstoff 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen NH₄J wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl durch kräftiges Schütteln mit 25 ml heißem Methanol zur Kristallisation gebracht, abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 79%. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere 3.2 g des Esters erhalten werden. Gesam-

tausb. 92%, farblose Kristalle, Schmp. 62–63°C. Gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Methanol, Wasser und Ligroin. $C_{13}H_{11}O_2PS_2$ (294.3). Ber. P, 10.52; S, 21.79. Gef. P, 10.65; S, 21.55. Mol.-Masse 291 (Toluol, 45°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 111.9$ ppm. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 2.47$ ppm (d, CH_3 , $^3J_{PH} = 18.8$ Hz), 7.35 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 294$ (28%, M^+), 184 (100%).

Bis[0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphoryl]disulfan 4 Zu einer Lösung von 2.97 g (10 mmol) **1a** in 200 ml Wasser tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.27 g (5 mmol) Jod in 200 ml 5-proz. Kaliumjodidlösung. Anschließend wird noch 10 min. auf ca. 50°C erwärmt und der Niederschlag abfiltriert, mit 5-proz. Kaliumjodidlösung, dann mit Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet. Zur Reinigung löst man **4** in wenig Methylenchlorid und fällt mit Ether. Ausb. 90%, farblose Kristalle, Schmp. 177°C. Gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerlöslich in Ether und Ligroin. $C_{24}H_{16}O_4P_2S_2$ (558.6). Ber. P, 11.09; S, 22.96. Gef. P, 11.15; S, 22.88. Mol.-Masse 562 (Toluol, 45°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 100.6$ ppm. MS (70 eV): $m/e = 558$ (9%, M^+), 184 (100%).

0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphorsäurechlorid 2a Zu 39 g (0.23 mol) PCl_3 und 26 g (0.33 mol) Pyridin in 200 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitssausschluß eine Lösung von 30.0 g (0.16 mol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in 200 ml wasserfreiem Ether. Nach dem Abfiltrieren des Pyridin-hydrochlorids wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Ligroin (100–125°C) umkristallisiert. Ausb. 80%, Schmp. 108–109°C (Lit.⁷): 107°C. Farblose würfelförmige Kristalle, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Ligroin. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 73.9$ ppm.

Natrium-0.0'(2,2'-biphenylylen)thiophosphat 2b (Monohydrat) 19.8 g (0.07 mol) **2a** in 200 ml Dioxan werden mit einer Lösung von 5.60 g (0.14 mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser versetzt und unter Rühren 4 h auf ca. 50°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. löst man den Rückstand unter Erwärmen in 100 ml Essigester und filtriert das NaCl ab. Aus dem Filtrat wird **2b** als Monohydrat durch Zugabe von 900 ml wassergesättigtem Benzol gefällt, nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit Benzol gewaschen und bei 40°C getrocknet. Ausb. 97%, Schmp. 250–252°C (nach Abgabe des Kristallwassers im offenen Röhrchen). Farblose verfilzte Nadelchen, gut löslich in Wasser, Alkoholen und Essigester, wenig löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. $NaC_{12}H_8O_3PS \cdot H_2O$ (304.2). Ber. P, 10.18; S, 10.54. Gef. P, 10.16; S, 10.54. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 66.1$ ppm.

Entwässerung: Nach ca. 20-stündigem Erhitzen über P_4O_{10} auf 120°C in Ölpumpenvakuum war das Monohydrat in das wasserfreie Salz übergegangen. Gewichtsverlust: Ber. 5.94. Gef. 6.01. $NaC_{12}H_8O_3PS$ (286.2). Ber. P, 10.82; S, 11.20. Gef. P, 10.80; S, 11.14.

0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphorsäure 2 10 g **2b** werden in 100 ml Wasser gelöst und in einem Scheidetrichter mit 100 ml eiskalter konz. Salzsäure versetzt. Das sich abscheidende Öl wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Methylenchlorid abgetrennt. Nach kurzem Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. hinterbleibt **2** als viskoses hygroskopisches Öl, Ausb. ca. 90%. Gut löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in Ligroin. $C_{12}H_8O_3PS$ (264.2). Ber. P, 11.72; S, 12.13. Gef. P, 11.63; S,

12.08. Säureäquivalentgewicht 272. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 67.2$ ppm. 1H -NMR ($CDCl_3$, 0.5 m): $\delta_H = 8.6$ ppm (s, H^+), 7.4 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 264$ (41%, M^+), 184 (100%).

Ether-Addukt von 2 Aus einer Lösung von **2** in Ether kristallisiert das Monoaddukt beim Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. aus. Ausb. ca. 80%. Farblose, schwach hygroskopische Kristalle, die unter teilweiser Abgabe des Ethers zwischen 60 und 80°C allmählich flüssig werden. Gut löslich in den meisten Lösungsmitteln, mäßig löslich in Ether. $C_{16}H_{10}O_4PS$ (338.3). Ber. P, 9.15; S, 9.48. Gef. P, 9.16; S, 9.55. Säureäquivalentgewicht 340. 1H -NMR ($CDCl_3$, 0.5 m): $\delta_H = 1.20$ ppm (t, CH_3), 3.60 ppm (q, CH_2O) 7.35 ppm (mc, $H_{arom.}$), 10.25 ppm (s, H^+).

Ammonium-0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphat 2c Man erhält **2c** durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas in eine benzolische Lösung der Säure **2** in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle, Schmp. 224–225°C (Zers.). Gut löslich in Wasser und Alkoholen, schwerlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. $C_{12}H_{12}NO_3PS$ (281.2). Ber. P, 11.01; S, 11.40. Gef. P, 11.05; S, 22.39. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 66.0$ ppm. MS (70 eV): $m/e = 264$ (49%, $M^+ \cdot NH_3$), 184 (100%).

Triethylammonium - 0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphat 2d Darstellung analog durch Zugabe von Triethylamin zu **2**. Zur Reinigung kann **2d** aus Ethanol umkristallisiert werden. Farblose Nadeln, Schmp. 197–198°C. Mäßig löslich in Wasser, Alkoholen, Methylenchlorid und Essigester, schwerlöslich in Benzol, Ether und Ligroin. $C_{18}H_{24}NO_3PS$ (365.4). Ber. P, 8.48; S, 8.77. Gef. P, 8.44; S, 8.80. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 67.4$ ppm. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 1.15$ ppm (t, CH_3), 2.86 ppm (q, CH_2N), 7.20 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 264$ (37%, $M^+ \cdot NEt_3$), 184 (100%).

0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphorsäure - S - methylester 2e Eine Lösung von 3.0 g (0.011 mol) **2c** in 50 ml wasser- und peroxidfreiem Dioxan wird mit 3 ml Methyljodid versetzt und unter Stickstoff 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des NH_4J wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und der Ester mit Ether ausgefällt. Nach Stehen über Nacht wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 93%, Schmp. 151–152°C. Farblose glänzende Blättchen, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerlöslich in Ether und Ligroin. $C_{13}H_{11}O_3PS$ (278.2). Ber. P, 11.13; S, 11.52. Gef. P, 11.17; S, 11.65. Mol.-Masse 281 (Toluol, 45°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 37.7$ ppm. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 2.44$ ppm (d, CH_3 , $^3J_{PH} = 16.6$ Hz), 7.40 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 278$ (75%, M^+), 232 (100%).

Silber - 0.0'(2,2' - biphenylylen)thiophosphat 5 Lösungen von 3.04 g (0.01 mol) **2b** und 1.70 g (0.01 mol) $AgNO_3$ in jeweils 100 ml Wasser werden bei möglichst gedämpftem Licht vereinigt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i.Vak. unter Lichtausschluß getrocknet. Ausb. 98%, Schmp. 309°C. Farbloses Pulver, das sich im Licht allmählich grau färbt. Nicht merklich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. $AgC_{12}H_8O_3PS$ (371.1). Ber. Ag, 29.07; P, 8.35; S, 8.64. Gef. Ag, 28.99; P, 8.29; S, 8.60.

Bis[0.0'(2,2' - biphenylylen)phosphoryl]disulfan 6 Zu einer Suspension von 3.71 g (10 mmol) **5** in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.27 g

(5 mmol) Jod in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Das Silberjodid wird abfiltriert, das Filtrat auf ca. 50 ml eingeeengt und langsam mit Ligroin versetzt. Die hierbei ausfallenden Kristalle löst man in sehr wenig Methylenchlorid und fällt sie erneut durch Zugabe von Ether aus. Ausb. 89%, Schmp. 172–173°C. Farblose Kristalle, leicht löslich in Benzol und Methylenchlorid, wenig löslich in Ether und Ligroin. $C_{24}H_{16}O_6P_2S_2$ (526.4). Ber. P, 11.77; S, 12.18. Gef. P, 11.58; S, 12.05. Mol.-Masse 527 (Toluol, 45°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 29.3$ ppm. FD-MS (6 kV): $m/e = 526$ (88%, M^+), 494 (100%).

2.2' - Biphenylylenphosphorsäurechlorid 3a Zu einer Lösung von 35 g (0.23 mol) $POCl_3$ und 26 g (0.33 mol) Pyridin in 200 ml wasserfreiem Ether tropft man eine Lösung von 30 g (0.16 mol) 2.2' - Dihydroxybiphenyl in 200 ml wasserfreiem Ether. Nach Anfiltrieren des Pyridin-hydrochlorids wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Ligroin (100–125°C) umkristallisiert. Ausb. 90%, Schmp. 114–115°C. Farblose hydrolyseempfindliche Nadeln, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Ligroin. $C_{12}H_8ClO_3P$ (266.6). Ber. Cl, 13.30; P, 11.62. Gef. Cl, 13.25; P, 11.66. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 9.53$ ppm. MS (70 eV): $m/e = 266$ (100%, M^+).

Natrium - 2.2' - biphenylylenphosphat 3b 26.7 g (0.1 mol) **3a** in Dioxan werden mit 8.0 g (0.2 mol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser versetzt und 30 min. unter Rühren auf ca. 50°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. löst man den Rückstand in 150 ml heißem Dioxan und filtriert das NaCl ab. Zum Filtrat gibt man 2.5 ml (0.14 mol) Wasser und fällt **3a** in Form seines Monohydrates durch Zugabe von Ether aus. Ausb. 98%. Zur Reinigung kann **3a** in wenig Ethanol gelöst und mit Ether gefällt werden. Farblose glänzende Blättchen, welche sich, ohne zu schmelzen, ab etwa 400°C zersetzen. Gut löslich in Wasser, Alkoholen und Dioxan, schwerlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. $NaC_{12}H_8O_4P \cdot H_2O$ (288.1). Ber. P, 10.75; Gef. P, 10.71. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 5.79$ ppm.

Entwässerung: Nach 5-stündigem Erhitzen auf 120°C über P_4O_{10} bei 1 Torr war das Monohydrat in das wasserfreie Salz übergegangen. Gewichtsverlust: Ber. 6.25; Gef. 6.35. $NaC_{12}H_8O_4P$ (270.1). Ber. P, 11.47; Gef. P, 11.40.

2.2' - Biphenylylenphosphorsäure 3 Man versetzt eine Lösung von 10 g **3a** in 200 ml Wasser unter Rühren portionweise mit 200 ml konz. Salzsäure. Die ausgefallene Säure **3** wird abfiltriert, mit konz. Salzsäure gewaschen und i.Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 80%, Schmp. 262–263°C (Zers.). Farblose Kristalle, mäßig löslich in Wasser, Alkoholen, Dimethylformamid und heißem Nitrobenzol, schwerlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. $C_{12}H_8O_4P$ (248.1). Ber. P, 12.48. Gef. P, 12.41. Säureäquivalentgewicht 247. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 5.71$ ppm. 1H -NMR (DMF- d_7 , 0.5 m): $\delta_H = 15.1$ ppm (s, H^+), 7.5 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 248$ (100, M^+).

Ammonium - 2.2' - biphenylylenphosphat 3c In eine Suspension von 3 g **3** in 300 ml siedendem Chlorbenzol leitet man während 10 min. getrocknetes Ammoniakgas ein. Das nach zwischenzeitlicher Auflösung von **3** ausfallende Salz **3c** wird abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Ausb. quantitativ. Farblose Kristalle, die sich ohne zu schmelzen ab ca. 200°C zersetzen. Gut löslich in Wasser und Alkoholen, wenig löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. $C_{12}H_{12}NO_4P$ (265.2). Ber. P, 11.68; Gef. P, 11.64; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta_P = 5.76$ ppm. MS (70 eV): $m/e = 248$ (100%, $M^+ - NH_3$).

2.2' - Biphenylylenphosphorsäure - methylester 3d Zu 2.67 g (0.01 mmol) **3a** in 100 ml wasserfreiem Methanol tropft man eine Lösung von 0.54 g (0.01 mol) Natriummethylat in 50 ml wasserfreiem Methanol und rührt das Gemisch sodann noch 30 min. Nach dem Abfiltrieren des NaCl wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in wenig heißem Benzol gelöst und der Ester mit Ligroin gefällt. Ausb. 94%, Schmp. 104–106°C. Farblose Kristalle, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Ligroin. $C_{13}H_{11}O_4P$ (262.2). Ber. P, 11.81; Gef. P, 11.73. Mol.-Masse 268 (Toluol, 45°C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta_P = 2.63$ ppm. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 3.90$ ppm (d, CH_3 , $^3J_{PH} = 11.7$ Hz), 7.30 ppm (mc, $H_{arom.}$). MS (70 eV): $m/e = 262$ (100%, M^+).

Metallkomplexe

Bis[0.0'(2.2' - biphenylylen)dithiophosphato]nickel(II) vgl. l.c. 6
Bis[0.0'(2.2' - biphenylylen)dithiophosphato]kobalt(II)¹⁰ Lösungen von 3.64 g (13 mmol) **1** in 50 ml CCl_4 und 1.67 g (6.5 mmol) Bis(acetylacetonato)kobalt(II) in 100 ml CCl_4 werden zusammengegeben und kurz zum Sieden erwärmt. Hierbei fällt alsbald der Komplex aus, der zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt wird. Ausb. 85%, türkisfarbene glänzende Kristalle, Schmp. ca. 350°C (Zers.). Spärlich löslich in Benzol und Chloroform. $CoC_{24}H_{16}O_4P_2S_4$ (617.5). Ber. Co, 9.54; P, 10.03; S, 20.77. Gef. Co, 9.53; P, 10.06; S, 20.72. Mol.-Masse 609 ($CHCl_3$, 37°C) d-d-Übergänge: 8200 (67), 15100 (289).

Tris[0.0'(2.2' - biphenylylen)dithiophosphato]chrom(III)¹⁰ 3.35 g (11.3 mmol) **1b** und 1.00 g (3.8 mmol) $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ werden in möglichst wenig heißem THF gelöst und die Lösung sodann während 10 min. zum Sieden erwärmt. Nach Zugabe von 300 ml Benzol wird nochmals kurz erwärmt, filtriert und das Filtrat auf ca. 50 ml eingeeengt. Durch tropfenweise Zugabe von 250 ml Ligroin (100–125°C) zu der siedenden Lösung fällt man den Komplex aus, der zur Reinigung in heißem Benzol gelöst und durch Ligroin-Ether (1:1) wieder ausgefällt wird. Ausb. 80%, bläuviolette Kristalle, Schmp. ca. 365°C (Zers.), mäßig löslich in Benzol, Chloroform oder THF. $CrC_{36}H_{24}O_6P_3S_6$ (889.9). Ber. Cr, 5.84; P, 10.14; S, 21.62. Gef. Cr, 5.83; P, 10.31; S, 21.57. Mol.-Masse 886 ($CHCl_3$, 37°C); μ_{eff} 3.86 B.M. (295.2 K) d-d-Übergänge: 14350 (390), 18800 (315).

Tris[0.0'(2.2' - biphenylylen)thiophosphato]chrom(III) 0.80 g (3 mmol) $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ werden in 150 ml heißem wasserfreiem Aceton gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 2.74 g (9 mmol) **2b** in 100 ml wasserfreiem Aceton gegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 1 h zum Sieden, entfernt das Lösungsmittel i.Vak., löst den Rückstand in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid, filtriert und fällt den Komplex durch Zugabe von 600 ml Ligroin aus. Ausb. 75%, Reinigung durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfällung mit Ligroin. Blaßgrünes, sich stark elektrostatisch aufladendes Pulver, Zersetzung oberhalb 350°C. Mäßig löslich in Methylenchlorid und Chloroform. $CrC_{36}H_{24}O_9P_3S_3$ (841.7). Ber. Cr, 6.18; P, 11.04; S, 11.43. Gef. Cr, 6.17; P, 11.01; S, 11.35. Mol.-Masse ($CHCl_3$, 37°C):

1324 ($1.18 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Lösungsmittel). 1360 ($4.10 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Lösungsmittel). μ_{eff} 3.72 B.M. (295.5 K), d-d-Übergänge: 14500 (34) sh, 15300 (44) sh, 15900 (47), 22400 (46).

Bis[0.0'(2.2 - biphenylylen)thiophosphato]kobalt(II) Lösungen von 3.38 g (10 mmol) des Ether-Adduktes der Säure **2** und 1.29 g (5 mmol) Co(II)-acetylacetonat in jeweils 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden vereinigt und 10 min. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 600 ml Ligroin wird der Komplex abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und bei 160°C getrocknet. Ausb. 92%. Zur Reinigung wird er in wenig Methylenchlorid gelöst und mit Tetrachlorkohlenstoff/Ligroin (1:4) wieder gefällt. Schmp. ca. 325°C, blaues, sich stark elektrostatisch aufladendes Pulver. Mäßig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $\text{CoC}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (585.4). Ber. Co, 10.07; P, 10.58; S, 10.96. Gef. Co, 10.03; P, 10.53; S, 10.89. Mol.-Masse (CHCl_3 , 37°C): 659 ($1.37 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Lösungsmittel), 816 ($4.61 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Lösungsmittel), 833 ($7.17 \cdot 10^{-2}$ mol/kg Lösungsmittel), μ_{eff} 4.60 B.M. (295.5 K); d-d-Übergänge: 6500 (34), 7500 (30) sh, 15900 (165) sh, 16700 (176).

Tris(2.2' - biphenylylenphosphato)chrom(III) Eine Lösung von 1.05 g (3 mmol) Cr(III)-acetylacetonat in 50 ml wasserfreiem Nitrobenzol wird zu einer siedenden Lösung von 2.33 g (9 mmol) **3** in 200 ml wasserfreiem Nitrobenzol gegeben und 2 h zum Rückfluß erhitzt. Hierbei fällt der Komplex aus. Er wird mit Methylenchlorid gewaschen und bei 200°C getrocknet. Ausb. 95%, blaßgrünes Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht merklich löslich ist und sich, ohne zu schmelzen, ab ca. 350°C zersetzt. $\text{CrC}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{P}_3$ (793.5). Ber. Cr, 6.55; P, 11.71. Gef. Cr, 6.60; P, 11.68. μ_{eff} 3.60 B.M. (296.7 K), d-d-Übergänge: 14600 sh, 15500, 22100.

Bis(2.2' - biphenylylenphosphato)kobalt(II) Darstellung analog aus 1.28 g (5 mmol) Co(II)-acetylacetonat in 100 ml wasserfreiem Nitrobenzol und 2.48 g (10 mmol) **3** in 200 ml Nitrobenzol. Ausb. 90%, dunkelblaues Pulver, Zersetzung ab ca. 450°C. Nicht merklich löslich. $\text{CoC}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{P}_2$ (553.2). Ber. Co, 10.65; P, 11.20. Gef. Co, 10.64; P, 11.16. μ_{eff} 4.56 B.M. (296.7 K), d-d-Übergänge: 6500, 7400, 16100, 17300, 18300.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Teil der Diss. H. F. Mahler, Univ. Düsseldorf, 1978.
2. W. Kuchen, A. Judat, *Chem. Ber.*, **100**, 991 (1967).
3. J. R. Wasson, G. M. Woltermann, and H. J. Stoklosa, *Top. Curr. Chem.*, **35**, 65 (1973).
4. J. Delventhal, H. Keck, and W. Kuchen, *J. Chromatogr.*, **95**, 238 (1974).
5. R. Schwarz und W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **279**, 84 (1955).
6. W. Kuchen und H. F. Mahler, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 1049 (1978).
7. L. Anschütz und W. Marquardt, *Chem. Ber.*, **89**, 1119 (1956).
8. K. Sasse, *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl-Müller) 4. Auflage Bd. XII/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.
9. Diese Reaktion wurde unabhängig von uns durch M. S. Bhatia und Pawanjit, *Ind. J. Chem.*, **15B**, 1151 (1977), ausgeführt.
10. Diplomarbeit H. F. Mahler, Univ. Düsseldorf, 1975.
11. Diss. B. Höhn, Univ. Düsseldorf, 1975.
12. W. Kuchen und R. Philipp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **443**, 241 (1978).
13. J. Danielsen, S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1971 (1963); C. E. Wilkes, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **4**, 99 (1965); F. Giordana, L. Randaccio, und A. Ripamonti, *J.C.S. Chem. Commun.*, **19**, 1239 (1967); D. Moras, A. Mitschler, und R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1720 (1969).
14. a) C. M. Mikulski, N. M. Karayannis, M. J. Strocko, L. L. Pytlewski, und M. M. Labes, *Inorg. Chem.*, **9**, 2053 (1970).
b) C. M. Mikulski, N. M. Karayannis, und L. L. Pytlewski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 971 (1974).
15. D. P. Schmidt und J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, **9**, 1176 (1970); N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, M. J. Strocko, L. L. Pytlewski, und M. M. Labes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 267 (1971).
16. N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, und L. L. Pytlewski, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, **5**, 69 (1971); vgl. dort zitierte Literatur.
17. J. Lewis und R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Publ. Inc., New York, 1960.