# Untersuchungen an Systemen des Typs PCl<sub>3</sub>/MCl<sub>3</sub>/Aren (M = Al, Ga), I. Reaktionen mit Monohalogenbenzolen; Multikern-NMR-spektroskopische Charakterisierung von Aryldichlorhydrogenphosphoniumsalzen; Struktur des *para*-Fluorphenyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminats

Investigations on Systems of the Type  $PCl_3/MCl_3/Arene$  (M = Al, Ga), I.

Reactions with Monohalobenzenes; Multinuclear NMR Spectroscopic Characterization of Aryldichlorohydrogenphosphonium Salts; Crystal Structure of *para*-Fluorophenyldichlorophosphonium Tetrachloroaluminate

Walter Frank\*, Björn Gelhausen, Guido J. Reiß, Risto Salzer

Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. 53 b, 1149-1168 (1998); eingegangen am 27. Mai 1998

Arylhalophosphonium Ions, Tetrachloroaluminates, Tetrachlorogallates, Crystal Structure, *ab initio* Calculations

The reactions of the monohalobenzenes with  $AlCl_3$  (GaCl<sub>3</sub>) and  $PCl_3$  have been monitored by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. Primary product of the reaction with fluorobenzene and AlCl<sub>3</sub> is the thermolabile *para*-fluorophenyldichlorophosphonium tetrachloroaluminate, which was characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy as well as by a crystal structure analysis (space group  $P2_1/c$ , a = 7.0720(10), b = 12.659(3), c = 15.413(3) Å,  $\beta = 90.93(3)^\circ$ , Z = 4, T = -110 °C). For the phosphonium ion we found a very good agreement of the experimental structural parameters and those obtained by ab initio quantum chemical calculations at the B3LYP  $6-3\dot{1}++G(d,p)$  level of theory. Both, the experimentally determined and the calculated structure show a significant chinoid distortion of the para-disubstituted benzene ring. From the primary product the reaction proceeds to give exclusively para-fluorophenyl-(phenyl)dichlorophosphonium tetrachloroaluminate. With GaCl<sub>3</sub> and fluorobenzene analogous tetrachlorogallates were observed, however, some by-products were recognized: para-fluorophenylchlorofluorophosphonium and para-fluorophenyldifluorophosphonium tetrachlorogallate at the beginning of the reaction, bis(para-fluorophenyl)chlorophosphonium tetrachlorogallate at a later stage of the reaction. The reaction of chlorobenzene with PCl<sub>3</sub> and AlCl<sub>3</sub> yields analogous products as compared to the reaction with fluorobenzene. However, appreciable amounts of ortho- and some meta-chlorophenyldichlorophosphonium tetrachloroaluminate are by-products. If GaCl<sub>3</sub> is used instead of AICl<sub>3</sub>, numerous by-products and reaction intermediates are detectable. The major one is para-chlorophenyldihydrogenchlorophosphonium tetrachlorogallate. No principal differences were observed, when AlCl<sub>3</sub> and GaCl<sub>3</sub>, respectively, reacted with bromobenzene and PCl<sub>3</sub> giving phenylbromodichlorophosphonium and para-bromophenylbromodichlorophosphonium salts as well as some amounts of the ortho- and *meta*-bromophenyl derivatives. With iodobenzene the corresponding reactions exclusively give phenyldichloroiodophosphonium tetrachloroaluminate and -gallate, respectively.

#### 1. Einleitung

Die Reaktion von Benzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid wurde bereits in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts von Michaelis erstmals beschrieben [1] und wird oft als Michaelis-Variante der Friedel-Crafts-Reaktion bezeichnet. Bei der Umsetzung entsteht zunächst ein viskoses Öl, das keine Kristallisationsneigung zeigt und langsam unter Chlorwasserstoffabgabe und Bildung von Dichlorphenylphosphan sowie Chlordiphenylphosphan weiterreagiert.

In der Folgezeit hat es nicht an Versuchen gemangelt, die Bildung der Phosphane durch Zugabe weiterer Reagentien zu beschleunigen und die Ausbeute zu verbessern [2]; erst 1991 wurde jedoch ein Bericht über eine genauere Untersuchung des viskosen Öls vorgelegt [3], auf den wir erst aufmerksam wurden, nachdem wir bereits selbst mit entsprechenden Untersuchungen begonnen hatten. Hauptbestandteil

Κ

0932–0776/98/1000–1149 \$ 06.00 © 1998 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Frank.



des Öls ist nach Tarasova et al. [3] (<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie) und Shagvaleev et al. [4] (13C-NMR-Spektroskopie) Phenyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminat. Als Folgeprodukte bei erhöhter Reaktionstemperatur werden Diphenylchlorphosphonium-tetrachloroaluminat und die Phosphanylphosphoniumsalze [Cl(Ph)PP(Ph)Cl<sub>2</sub>][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] und [Ph<sub>2</sub>PP(Cl)Ph<sub>2</sub>][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] beschrieben [3]. Eine weitergehende Betrachtung des Reaktionsablaufes, die Charakterisierung weiterer Folgeprodukte und entsprechende Untersuchungen zu den Reaktionen mit Benzolderivaten stehen bislang noch aus. An dieser Stelle berichten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu den Reaktionen von PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> mit den Halogenbenzolen. Da keine Strukturinformationen zu Protonierungsprodukten von Organylchlorphosphanen bekannt sind, legen wir außerdem die Ergebnisse einer exemplarischen Strukturanalyse eines Arylhalogenhydrogenphosphoniumsalzes vor.

#### 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen der acht möglichen Eduktkombinationen aus PCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> und einem Halogenbenzol wurden in einer problemangepaßten Hochvakuumapparatur mit sorgfältig getrockneten und gereinigten Reaktionspartnern jeweils mehrfach durchgeführt, wobei die Elementhalogenide stets im Molverhältnis 1:1 vorlagen. Das Halogenbenzol kam im großen Überschuß, äquimolar oder mit Pentan verdünnt zum Einsatz. Im experimentellen Teil ist für jede Eduktkombination eine Durchführungsvariante genauer beschrieben. Die Reaktionspartner vereinigten wir bei tiefer Temperatur möglichst rasch, der Verlauf der Reaktion wurde dann zunächst <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch und im Falle der Reaktion mit Fluorbenzol und GaCl<sub>3</sub> zusätzlich auch <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Auf Basis der so gewonnenen Informationen zur zeitlichen Entwicklung der Produktkonzentrationen wurden dann die Zeitpunkte der Probennahme für weitergehende produktidentifizierende 1H-, 13C-, 13C{1H}-, 27Al- und 31P-NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen festgelegt. Wegen des hohen Informationsgehaltes haben wir uns vor allem um besonders gut aufgelöste <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bemüht. Die Notwendigkeit, Feuchtigkeit absolut auszuschließen, zeigte sich eindrucksvoll bei den Umsetzungen unter Pentanverdünnung. Unzureichend getrocknet wird dieses Lösungsmittel vor allem bei Reaktionen mit GaCl<sub>3</sub> in erheblichem Maße in das Geschehen einbezogen (siehe Abschnitt 3).

- 2.1. Umsetzung von Fluorbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid oder Galliumtrichlorid
- 2.1.1. Die Reaktion mit Aluminiumtrichlorid; Synthese und Charakterisierung von para-Fluorphenyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminat, [4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(H)Cl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]

Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid im Molverhältnis 1:1 setzen sich selbst mit un-



verdünntem Fluorbenzol nur sehr langsam um, wobei als Primärprodukt das *para*-Fluorphenyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminat (1) entsteht (a), das dann mit weiterem Fluorbenzol unter formaler HF-Abspaltung zum Endprodukt *para*-Fluorphenylphenyldichlorphosphoniumtetrachloroaluminat (2) weiterreagiert (b).

Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, enthält das Reaktionsgemisch nach 2 Wochen gemäß <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischem Befund 1 und 2 etwa im Verhältnis 6:1. Eindeutig identifiziert wird das Kation von 1 bereits anhand des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums, ergänzende Informationen liefern <sup>13</sup>C-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren; das Kation von 2 wird anhand des <sup>31</sup>P- und des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums charakterisiert.

Für 1 zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta_{\rm P} = 69.4$ , d. h.  $\delta_{\rm P}$  ist im Vergleich zu  $\delta_{\rm P}$  von [PhPHCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $\delta_{\rm P} = 68.3$  [3], 69.6 (eigene Messung)) nahezu unverändert. Anhand einer feinen Dublettaufspaltung des Signals kann der Betrag von <sup>5</sup>J<sub>PF</sub> zu 5 Hz abgeschätzt werden. Abb. 1 zeigt das ohne Breitbandentkopplung aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und dokumentiert die getroffenen Kopplungszuordnungen. Die Beträge von <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> und <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> entsprechen mit 711.0 Hz, 22.0 Hz und 5.0 Hz den Erwartungen (vgl. [PhPHCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 720 Hz [3]; 710 Hz, 23 Hz, 7 Hz (eigene Messung)). Die P-H-Bindung in **1** wird außerdem durch eine charakteristische IR-Bande bei 2416 cm<sup>-1</sup> bewiesen.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 1 findet man 4 Signale bei  $\delta_{\rm C}$  = 112.5, 119.0, 135.4 und 169.1. Das Signal bei höchstem Feld ist als Dublett von Dubletts mit  ${}^{1}J_{CP}$  = 104.0 Hz und  ${}^{4}J_{CF}$  = 2.0 Hz dem Pgebundenen ipso-C-Atom, das letztgenannte, ebenfalls ein Dublett von Dubletts, mit  ${}^{1}J_{CF} = 267.0$ Hz und  ${}^{4}J_{CP}$  = 4.0 Hz, dem F-gebundenen para-C-Atom des Fluorphenylrests zuzuordnen. Die Analyse der C,F- und C,P-Kopplungen über zwei bzw. drei Bindungen erlaubt auch die Zuordnung der beiden verbleibenden Signale, wobei deutlich wird, daß der Gang von  $\delta_c$  wie bei Fluorbenzol nicht der Abfolge der C-Atome im Arylring entspricht. Beide Signale weisen das erwartete dd-Aufspaltungsmuster auf. Das Signal bei  $\delta_{\rm C}$  = 135.4 (mit <sup>2</sup> $J_{\rm CP}$  = 19.0 Hz und <sup>3</sup> $J_{\rm CF}$  = 11.0 Hz) kann nur der *ortho* -Position zugeordnet werden, da in der Regel  ${}^{2}J_{CP}$  und  ${}^{3}J_{CP}$ bei P-gebundenen Phenylgruppen etwa gleich groß sind und  ${}^{2}J_{CF}$  und  ${}^{3}J_{CF}$  bei dieser Zuordnung ähnliche Werte annehmen wie bei Fluorbenzol. Daß bei dieser Wahl der Betrag von 3JCP geringfügig den von  ${}^{2}J_{CP}$  übersteigt, ist durchaus kein Ausnahmefall [5].

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** zeigt außer dem typischen Bild für den AA'BB'-Teil eines AA'BB'MX-Spinsystems im Bereich  $\delta_{\rm H} = 7.4 - 8.5$ lediglich das erwartete Dublett mit <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 712.0 Hz



Abb. 1. Ausschnitt aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bei der Umsetzung von Fluorbenzol mit PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> (Verbindung 1).

bei  $\delta_{\rm H} = 9.96$ . Der Wert belegt die starke Entschirmung des Protons und deutet auf eine hohe Acidität des Kations hin (vgl. z. B. [HPF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>:  $\delta_{\rm H} = 9.7$  [6]).

Das Signal von 2 wird im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei  $\delta_{\rm P}$  = 92.6 gefunden. Das Fehlen der für eine P-H-Bindung typischen Kopplung und der Vergleich von  $\delta_{\rm P}$  mit bekannten Werten für  $[{\rm Ph}_{4-n}{\rm PCl}_{n}]^{+}$ -Ionen [7]  $(\delta_{P}([Ph_2PCl_2][AlCl_4]) = 92$  [7a]) legen die Zuordnung dieses Signals zu einem Diaryldichlorphosphoniumsalz nahe. Eine Dublettaufspaltung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum, die lediglich mit einer P,F-Kopplung über 5 Bindungen in Zusammenhang gebracht werden kann, schließt die Zuordnung zu einem Diphenyl- bzw. einem Bis(para-fluorphenyl)dichlorphosphonium-Ion aus. Vereinbar ist sie mit einem Phenyl-para-fluorphenyl- oder mit einem para-Chlorphenyl-para-fluorphenyldichlorphosphonium-Ion. Da beim <sup>31</sup>P-NMR-Experiment (ohne Protonenentkopplung) lediglich ein schlecht aufgelöstes Multiplett detektiert werden konnte, erhielten wir den eindeutigen Konstitutionsbeweis für das Kation von 2 erst aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 8 Signalen im Bereich  $\delta_{\rm C}$  = 116 - 169. Anhand der C,P-, C,F- und C,H-Kopplungen ist eine eindeutige Zuordnung aller Signale zu einem Phenyl- und einem *para*-Fluorphenylrest möglich. Die Signale der ipso-C-Atome der Arylreste können zugeordnet werden, da im Falle des Signals bei  $\delta_{\rm C} = 116.3$ die C,F-Kopplung über 4 Bindungen nachgewiesen werden kann, während eine entsprechende Aufspaltung des Signals bei  $\delta_{\rm C} = 119.5$  fehlt. Weitere Signale für die Kohlenstoffatome des Phenylrings findet man bei  $\delta_{\rm C} = 131.0$  (ddd,  ${}^{1}J_{\rm CH} = 170.0$  Hz,  ${}^{2}J_{\rm CP} =$ 18.0 Hz,  ${}^{2}J_{\rm CH} = 8.0$  Hz),  $\delta_{\rm C} = 132.3$  (ddt,  ${}^{1}J_{\rm CH} =$ 168.0 Hz,  ${}^{3}J_{\rm CP} = 16.0$  Hz,  ${}^{2}J_{\rm CH} = 7.0$  Hz) sowie für das *para*-C-Atom bei  $\delta_{\rm C} = 138.9$  (dtd,  ${}^{1}J_{\rm CH} = 166.0$ Hz,  ${}^{2}J_{\rm CH} = 7.0$  Hz,  ${}^{4}J_{\rm CP} = 4.0$  Hz). Die Zuordnung der Kohlenstoffatome des *para*-Fluorphenylrestes ergibt sich in Analogie zu **1**.

#### 2.1.2. Die Reaktion mit Galliumtrichlorid

Wird anstelle des nur partiell löslichen AlCl<sub>3</sub> das im Reaktionsmedium vollständig lösliche GaCl<sub>3</sub> als Lewis-Säure eingesetzt, verläuft die Reaktion deutlich schneller, was insbesondere an der schnelleren Abnahme der PCl<sub>3</sub>-Konzentration erkennbar ist. Das Phosphorhalogenid reagiert unter diesen Bedingungen allerdings weniger selektiv als bei der Reaktion unter Verwendung von AlCl<sub>3</sub>. Zwar wird auch mit GaCl<sub>3</sub> überwiegend das zu 1 analoge para-Fluorphenyldichlorphosphonium-tetrachlorogallat (3) gebildet, aus dem dann das zu 2 analoge para-Fluorphenylphenyldichlorphosphonium-tetrachlorogallat (4) entsteht, besonders im frühen Reaktionsstadium sind jedoch zahlreiche Nebenprodukte detektierbar. Im folgenden werden drei charakteristische Stadien der Reaktion ausführlich beschrieben.

# Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 5 Tagen

Nach 5 Tagen bei R. T. enthält das Reaktionsgemisch insgesamt 8 Phosphorverbindungen (Tab. Ia). Neben **3**, **4** und verbliebenem PCl<sub>3</sub> sind dies allesamt P-F-Verbindungen. Das Auftreten der Fluorphosphoniumsalze **5** - **7** als Nebenprodukte führen wir auf partiellen GaCl<sub>3</sub>-katalysierten Cl-F-Austausch zwischen PCl<sub>3</sub> und Fluorbenzol zurück, da in diesem frühen Reaktionsstadium neben einer beträchtlichen Menge noch unumgesetzten Phosphortrichlorids auch PFCl<sub>2</sub> und PF<sub>2</sub>Cl gefunden werden, die im weiteren Verlauf der Reaktion als Edukte in Konkurrenz zu PCl<sub>3</sub> treten können. Da PFCl<sub>2</sub> in deutlich höherer Konzentration als PF<sub>2</sub>Cl vorliegt, verwundert es nicht, daß mehr Fluorphosphoniumsalz **5** als Difluorphosphoniumsalz **6** entsteht.

**3** wird anhand des <sup>31</sup>P-, **4** anhand des <sup>31</sup>P- und des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums in einem späteren Reakti-



Tab. I. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches während der Reaktion von Fluorbenzol mit PCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub>.

Verb.	Formel	An- teil <sup>a</sup>	NMR-spektrosk. Charakterisierung
a) nach	h 5 Tagen:		
3 4 5 6 7 PCl <sub>3</sub> PFCl <sub>2</sub> PF <sub>2</sub> Cl	$\begin{array}{l} [4\text{-}FC_{6}H_{4}P(H)Cl_{2}][GaCl_{4}]\\ [4\text{-}FC_{6}H_{4}(C_{6}H_{5})PCl_{2}][GaCl_{4}]\\ [4\text{-}FC_{6}H_{4}P(H)CIF][GaCl_{4}]\\ [4\text{-}FC_{6}H_{4}P(H)F_{2}][GaCl_{4}]\\ [PHF_{2}X][GaCl_{4}](X=?)\\ PCl_{3}\\ PFCl_{2}\\ PF_{2}Cl \end{array}$	100 4 1.8 0.4 0.2 50.6 < 0.1 < 0.1	<sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>31</sup> P <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P
b) nach	h 25 Tagen:		
4 5 6 8 9 10	$\begin{array}{l} [4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}_2][\text{GaCl}_4] \\ [4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{H})\text{C}\text{IF}][\text{GaCl}_4] \\ [4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{H})\text{F}_2][\text{GaCl}_4] \\ [(4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4)\text{2}\text{P}(\text{H})\text{C}1][\text{GaCl}_4] \\ [4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4\text{P}\text{C}1_3][\text{GaCl}_4] (?) \\ [4\text{-}\text{FC}_6\text{H}_4\text{P}\text{C}2\text{F}][\text{GaCl}_4] (?) \end{array}$	100 < 0.1 < 0.1 17.8 < 0.1 < 0.1	<sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>31</sup> P <sup>31</sup> P
c) nach	h 50 Tagen:		
4 8 9	$\begin{array}{l} [\text{4-FC}_{6}\text{H}_{4}\text{C}_{6}\text{H}_{5}\text{PCl}_{2}][\text{GaCl}_{4}] \\ [(\text{4-FC}_{6}\text{H}_{4})_{2}\text{P(H)Cl}][\text{GaCl}_{4}] \\ [\text{4-FC}_{6}\text{H}_{4}\text{PCl}_{3}][\text{GaCl}_{4}] (?) \end{array}$	100 6.7 < 0.1	<sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P

<sup>a</sup> Stoffmenge in Prozent bezogen auf das jeweilige Hauptprodukt (100).

onsstadium im Vergleich mit den NMR-Daten von 1 und 2 charakterisiert. Die gemischte Fluorphenyl/Phenyl-Substitution bei 4 wird wiederum durch einen Satz von Signalen mit Doppeldublett-Aufspaltungsmuster für die C-Atome des Fluorphenvlringes und einen Satz von Signalen mit Dublett-Aufspaltungsmuster für die C-Atome des Phenylringes belegt. Ergänzende Informationen liefern <sup>1</sup>Hund <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (NMR-Daten siehe Tab. II). Der Vergleich der NMR-Daten von 1 und 3 bzw. 2 und 4 verdeutlicht, daß der Wechsel des Anions nur geringfügige Änderungen von  $\delta_{\rm P}$  und  ${}^{1}J_{\rm PH}$  zur Folge hat. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum können 3 und 4 den Singuletts bei  $\delta_{\rm F} = -93.3$  und  $\delta_{\rm F} = -95.4$  zugeordnet werden, wobei die Intensität des erstgenannten im weiteren Verlauf der Reaktion deutlich abnimmt. während die des zweiten ständig zunimmt. Diese Erkenntnisse stehen mit den entsprechenden <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Einklang. Die Änderung der Signalintensitäten mit der Zeit erlaubt auch die sichere Zuordnung weiterer Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Tab. II).

Die Identifizierung der Arylfluorhydrogenphosphoniumsalze **5** und **6** kann eindeutig anhand des Aufspaltungsmusters ihrer Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erfolgen. Das Signal bei  $\delta_{\rm P} = 90.1$  ist als Dublett von Dubletts von Tripletts von Tripletts von Dubletts mit den Kopplungskonstanten <sup>1</sup> $J_{\rm PF} =$ 1154.8, <sup>1</sup> $J_{\rm PH} = 748.3$ , <sup>3</sup> $J_{\rm PH} = 13.4$ , <sup>4</sup> $J_{\rm PH} = 5.0$ , <sup>5</sup> $J_{\rm PF} =$ 3.0 eindeutig **5**, das Signal bei  $\delta_{\rm P} = 78.5$  als Triplett von Dubletts won Tripletts von Dubletts mit den Kopplungskonstanten <sup>1</sup> $J_{\rm PF} = 1173.1$ ,

Verbin- dung	$\delta_{\rm P}$	$^{1}J_{\mathrm{PF}}$	$^{\rm Kopp}_{J_{\rm PH}}$	$^{3}J_{\rm PH}$	$^{4}J_{\rm PH}$	$^{5}J_{\mathrm{PF}}$	$\delta_{\rm H}({\rm P}\text{-}H)$	$\delta_{\rm F}$	$^{2}J_{\mathrm{FH}}$
1	69.4		711.0	22.0	5.0	5.0	9.96	n. b. <sup>a</sup>	
2	92.6	_	<u>a</u>	t 18.0 m	t n. b.	a n. b.	d 	n. b.	_
3	68.5	_	710.7	18.7	3.5	1.7	9.78	-93.3	
4	92.1	_	d 	d 15.9 paui	t n. b.	d 3.0 d	d 	-95.4	_
5	90.1	1154.8	748.3	13.4	5.0	3.0	9.70	-97.3	62.6
6	78.5	d 1173.1 t	d 789.6 d	t 15.2 t	t 2.5 t	d 3.0 d	d 9.59 d	-90.0 (dd) -100.7 -87.7 (dd)	d 62.9 d
7	85.6	1167.2	957.1		_		n. b.	n. b.	n. b.
8	39.8		591.5	17.2	n. b.	3.1	9.30	-99.8	_
9	105.1	_	d	qui 7.5 m	t 3.6 t	d 1.5 d	_	n. b.	_
10	105.0	1140.0	_	n. b.	n. b.	3.0		n. b.	_
PFCl <sub>2</sub>	218.6	d, breit 1313.1 d	_	_	_	d 	_	-61.6	_
$PF_2Cl$	176.1	1370.6 t	_	_	_		_	-41.5	_

Tab. II. Ausgewählte NMR-Daten von Produkten der Umsetzung von Fluorbenzol mit PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> (weitere Angaben im experimentellen Teil).

<sup>a</sup> n. b. = nicht bestimmt.



 ${}^{1}J_{\rm PH} = 789.6, {}^{3}J_{\rm PH} = 15.2, {}^{4}J_{\rm PH} = 2.5, {}^{5}J_{\rm PF} = 3.0$ eindeutig **6** zuzuordnen. Die Signale der P-gebundenen Fluoratome sind als Dublett von Dubletts leicht im  ${}^{19}$ F-NMR-Spektrum aufzufinden. Die Beträge der Phosphor-Fluor-Kopplungen über eine Bindung ( ${}^{1}J_{\rm PF}$ ) von 1154.8 und 1173.1 Hz werden mit 1151.5 und 1170.2 Hz im entsprechenden  ${}^{19}$ F-NMR-Spektrum ( ${}^{1}J_{\rm FP}$ ) bestätigt. Sie liegen den Erwartungen entsprechend zwischen 1150 und 1200 Hz (z. Vgl.  ${}^{1}J_{\rm PF}([CH_3PF_2H][AsF_6]) = 1157$  Hz [8]).

Auch die Beträge der F,H-Kopplungen über zwei Bindungen ( ${}^{2}J_{FH}$  und  ${}^{2}J_{HF}$ ) entsprechen den Erwartungen. Dem prozentualen Anteil der Verbindungen im Reaktionsgemisch gemäß  ${}^{31}$ P-NMR-Spektrum entsprechen die Flächen der Signale bei  $\delta_{\rm F} = -97.3$ und -100.7, die deshalb den Fluoratomen der Fluorphenylgruppen von **5** und **6** zugeordnet werden.

In mehrfacher Hinsicht instruktiv ist der Vergleich der NMR-Daten von 3, 5 und 6. Mit steigender Zahl von Fluorsubstituenten am Phosphoratom, d. h. mit zunehmender Summe der Elektronegativitäten der Halogenatome am Phosphor nimmt  ${}^{1}J_{\rm PH}$  den Erwartungen entsprechend zu [9]. Ebenfalls den Erwartungen entspricht eine annähernd lineare Abhängigkeit der  $\delta_{\rm H}$ -Werte vom Substitutionsmuster [10 - 12]. Der  $\delta_{\rm H}$ -Wert für 6 (9.59) fügt sich zwischen  $\delta_{\rm H}$  = 9.68 für [PF<sub>3</sub>H]<sup>+</sup> und  $\delta_{\rm H}$ = 8.44 für  $[PF_2H_2]^+$  [10] (Reihe  $[PF_2HX]^+$ ) ein. Interessant ist auch der Vergleich von  $\delta_{\rm H}(6)$  mit  $\delta_{\mathrm{H}}([\mathrm{CH}_{3}\mathrm{PF}_{2}\mathrm{H}][\mathrm{AsF}_{6}]) = 8.6$  [8]. In der Differenz spiegelt sich letztlich die geringere Acidität des Methylphosphonium-Ions und indirekt die höhere Basizität des entsprechenden Methylphosphans im Vergleich mit den Arylderivaten wider. Eine bemerkenswert deutliche Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Phosphor zeigen die  $\delta_{\rm F}$ -Werte der Fluoratome in der para-Position des Phenylringes. Keinen der Variation von  $\delta_{\rm H}$ ,  ${}^{1}J_{\rm PH}$  und  $\delta_{\rm F}({\rm F-C_6H_4-})$ entsprechenden Gang weisen die  $\delta_{\rm P}$ -Werte auf, vielmehr wird bei  $\delta_{\rm P} = 90.1$  ein Maximum gefunden. Daß dies kein unüblicher Befund ist, zeigt der Vergleich mit  $\delta_{\rm P}$ -Werten der Reihen  $[{\rm PH}_{4-n}F_n]^+$  und  $[{\rm PHCl}_{3-n}F_n]^+$  bei denen  $\delta_{\rm P}$  ebenfalls ein Maximum bei mittlerem Fluorgehalt besitzt ( $\delta_{\rm P}([{\rm PH}_2F_2]^+) =$ 70.4 [10];  $\delta_{\rm P}([{\rm PHFCl}_2]^+) = 92.0$  [9]).

Während die Fluorphosphoniumsalze 5 und 6 anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten eindeutig belegt sind, ist das für 7 charakteristische Triplett von Dubletts bei  $\delta_{\rm P} = 85.6$  bislang nicht sicher einer bestimmten Spezies zuzuordnen. Es liegen sehr schmale Linien ohne Feinaufspaltung vor, so daß die Anwesenheit von organischen Resten am P-Atom auszuschließen ist. Da  ${}^{1}J_{PF}$  mit dem entsprechenden Wert für 6 annähernd übereinstimmt und  ${}^{1}J_{\rm PH}$  deutlich größer ist als bei dieser Verbindung, führten erste Zuordnungsversuche zu [PF<sub>2</sub>HCl]<sup>+</sup>. Unter dieser Annahme fügen sich zwar  ${}^{1}J_{\rm PF}$ ,  ${}^{1}J_{\rm PH}$  sowie  $\delta_{\rm P}$  gut in die Systematik der Difluorhydrogenphosphonium-Ionen ein [10], erhebliche Abweichungen von den verfügbaren Literaturdaten zu  $\delta_{\rm P}$ ,  ${}^{1}J_{\rm PF}$  und  ${}^{1}J_{\rm PH}$  [9] lassen eine solche Zuordnung jedoch eher zweifelhaft erscheinen. Der Charakter des vierten Substituenten am Phosphor bleibt deshalb vorläufig unklar. Ein GaCl<sub>3</sub>-Addukt von PF<sub>2</sub>H als Alternative zum Phosphoniumsalz schließen wir aufgrund der großen  ${}^{1}J_{PH}$ -Kopplung aus. Nicht ausschließen können wir, daß es sich um eines der denkbaren Hydrolyseprodukte  $[HPF_2OH]^+$  bzw.  $[(HPF_2)_2O]^{2+}$  oder ein anderes sauerstoffhaltiges Produkt handelt.

# Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 25 Tagen

Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen ist das Phosphortrichlorid vollständig aus der Reaktionslösung verschwunden, ohne daß die Reaktion deshalb zum Stillstand käme. Die Zusammensetzung des Gemisches nach 25 Tagen gibt Tabelle I b) an. **3** ist vollständig verbraucht, **5** und **6** sind



nur noch in Spuren vorhanden. In diesem Stadium zeigt sich der wesentliche Unterschied zur Reaktion mit AlCl<sub>3</sub>, da neben 4 auch eine größere Menge eines Produktes gefunden wird, für das es keine Entsprechung bei der Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> gibt. Es handelt sich hierbei um das Bis(para-fluorphenyl)chlorphosphonium-tetrachlorogallat (8). Seine Phosphorresonanz wird bei  $\delta_{\rm P} = 39.8$  beobachtet und ist nur geringfügig hochfeldverschoben im Vergleich zur Resonanz des Diphenylchlorphosphonium-tetrachlorogallats ( $\delta_{\rm P}$  = 40.4 (eigene Messung)). Eine entsprechende Übereinstimmung zeigt sich auch bei  ${}^{1}J_{PH}$  (591.5 Hz bzw. 586 Hz). Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum findet man ein Triplett mit einer für P-F-Kopplungen über 5 Bindungen charakteristischen Kopplungskonstanten von 3.1 Hz, was die Anwesenheit von zwei para-Fluorphenylgruppen eindeutig belegt.

Neben **4** und **8** liegen weitere Verbindungen nur in Spuren vor. Sie sind durch  $\delta_{\rm P} = 105.1$ , 105.0, 46.0, 43.2, 16.5, 1.6 und –2.8 charakterisiert. Ihre geringe Menge läßt jedoch keine weitere Identifizierung zu. Bei dem Dublett ( ${}^{1}J_{\rm PF} = 1140.0$  Hz) bei  $\delta_{\rm P} = 105.0$  und dem Singulett bei  $\delta_{\rm P} = 105.1$  fällt die Ähnlichkeit der Verschiebungswerte mit  $\delta_{\rm P} = 102$ für [PPhCl<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>] [7] auf, so daß eine Zuordnung zu [PCl<sub>3</sub>Ph]<sup>+</sup> bzw. [PFCl<sub>2</sub>Ph]<sup>+</sup> denkbar ist. Für eine sichere Aussage wären allerdings weitere Informationen unerläßlich.

# Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 50 Tagen

Ein überraschend einfaches Bild zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Gemisches nach 50 Tagen. Neben 4 und Spuren weiterer Verbindungen sind demzufolge nur noch etwas 9 und das Diaryldichlorphosphoniumsalz 8 vorhanden. Da die Konzentration des letzteren deutlich abgenommen hat, jedoch kein zusätzliches Signal die Bildung einer neuen Phosphorverbindung anzeigt, muß angenommen werden, daß auf unklarem Weg weiteres 4 aus 8 entsteht. 8 verschwindet schließlich vollkommen, d. h. es wird letztlich eine ähnliche Produktverteilung erreicht wie gegen Ende der langsameren Reaktion mit AlCl<sub>3</sub>. Auffällig ist, daß im hier beschriebenen Stadium nur noch ein Hydrogenphosphoniumsalz und überhaupt keine F-funktionalisierte Phosphorverbindung mehr beobachtet wird. Auskunft über den Verbleib des Fluors gibt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum, das mit breiten Signalen im Bereich  $\delta_{\rm F}$  = -106 bis -120 eine zunehmende Menge an Gallium-Fluor-Verbindungen anzeigt. Eine Reaktion unter Transfer von Fluor aus Fluorphenylgruppen zu Gallium wurde kürzlich beschrieben [13]. Für die hier untersuchte Reaktion deutet die Entwicklung des Spektrenbildes bei der <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchung darauf hin, daß in der Hauptsache zunächst ein Transfer des Fluors von Fluorbenzol zum Phosphoratom und schließlich vom Phosphor- zum Galliumatom vorliegt. Die Umwandlung des Hydrogenphosphoniumsalzes 8 in das Dichlordiarylphosphoniumsalz 4 setzt wie bereits die Umwandlung von 3 in 4 im früheren Reaktionsstadium formal die Freisetzung von Halogenwasserstoff voraus. Dessen Bildung wurde zwar nicht direkt nachgewiesen, ist aber wegen des Auftretens kleiner Gasbläschen wahrscheinlich und erklärt die Präsenz von Aren-Protonadditionskomplexen, die für die Farbe des Reaktionsgemisches verantwortlich sind [14].

# 2.1.3. Zur Struktur des *para*-Fluorphenyldichlorphosphonium-Ions

Wird das viskose Öl, das bei der Reaktion von PCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> und Fluorbenzol im frühen Reaktionsstadium vorliegt, auf -35°C gekühlt und durch gelegentliches Erwärmen auf Raumtemperatur die Keimbildung gefördert, kristallisieren nach einigen Wochen langsam Kristalle des Aryldichlorphosphoniumsalzes 1. Das Material zersetzt sich bei Raumtemperatur außerhalb des hochaciden Reaktionsmediums selbst unter Ausschluß von Feuchtigkeit verhältnismäßig rasch, bei Verwendung geeigneter Kristallpräparationsmethoden für thermolabile Kristalle [15] kann es dennoch einer Einkristallstrukturanalyse zugeführt werden. Bei der genannten Temperatur kristallisiert 1 monoklin (Raumgruppe  $P2_1/c$ ). Die Kristalldaten sind neben weiteren Angaben zur Kristallstrukturanalyse in Tabelle III aufgeführt.

Auffälligstes Merkmal des Festkörperverbandes von 1 ist die Stapelung der Fluorphenylsubstituenten zu Stäben parallel zur kristallographischen *a*-Achse (Abb. 2). Von der besten Ebene durch die Ring-Kohlenstoffatome einer Fluorphenylgruppe sind die C-Atome der beiden benachbarten jeweils 3.46 - 3.50 bzw. 3.52 - 3.55 Å entfernt, d. h. die Ebenen der aufeinander folgenden Sechsringe sind kaum merklich gegeneinan-



Abb. 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 1 (P-Atome mit Kreuz, Al-Atome mit Strich von rechts oben nach links unten, Cl-Atome mit Strich von links oben nach rechts unten, F-Atome mit zentralem Punkt). Den bestimmenden Beitrag für die Organisation des Festkörperverbandes liefern intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den gestapelten Fluorphenylgruppen der Phosphoniumionen.

der geneigt und es wird der für intermolekulare Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Systemen typische Ebenenabstand gefunden [16]. Abbildung 2 legt eine Beschreibung des Festkörperverbandes als verzerrt hexagonale Stabpackung mit [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen in den trigonalen Kanälen nahe. Die P-H-Bindung eines Kations ist nicht auf ein Cl-Atom eines Anions hin ausgerichtet, sondern weist zwischen zwei Cl-Atome zweier Anionen im Kristall. Die entsprechenden H...Cl-Abstände H1...Cl3<sup>I</sup> und H1...Cl6<sup>II</sup> sind mit 2.72 und 2.96 Å nur unwesentlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von H und Cl (2.90-3.10 Å [17]), die Abstände P...Cl3<sup>1</sup> und P...Cl6<sup>II</sup> mit 3.92 und 3.68 Å entsprechen etwa der Summe der van der Waals-Radien von P und Cl (3.55 - 3.75 Å [17]). Vor diesem Hintergrund scheint selbst die Annahme einer gegabelten, schwachen Wasserstoffbrückenbindung nicht gerechtfertigt. Da anderseits eine Reihe von Cl...Cl-Abständen (Cl1...Cl5<sup>III</sup> 3.52 Å, Cl1...Cl6<sup>IV</sup> 3.50 Å, Cl2...Cl3<sup>V</sup> 3.50 Å, Cl2...Cl5<sup>V</sup> 3.62 Å) im typischen Bereich für Cl...Cl-van der Waals-Kontakte liegt, verdeutlicht die Analyse der relevanten interionischen H...Cl-, P...Cl- und Cl...Cl-Abstände letztlich, daß Anionen und Kationen nicht etwa primär Tab. III. Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von 1.

Kristalldaten:Empirische Formel $C_6H_5AlCl_6FP$ $M_r$ 366.75KristallsystemmonoklinRaumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstanten $a = 7.0720(10)$ Å $b = 12.659(3)$ Å, $\beta = 90.93(3)^{\circ}$ $c = 15.413(3)$ Å $V, Z, D_x$ $1374.7(5)$ Å <sup>3</sup> , $4, 1.772$ Mg/m <sup>3</sup> KristallfarbefarblosHabituslangprismatischKristallabmessungen $0.14 \times 0.16 \times 0.42$ mm <sup>3</sup> Intensitätsdatensammlung:Meßtemperatur $-110$ °C $\lambda(MoK\alpha), \mu$ $0.71073$ Å, $1.406$ mm <sup>-1</sup> Abtastung $\omega$ -scanMeßbereich $\theta = 2.08 \cdot 23.02^{\circ}$ , $h; k; l$ $-5 \rightarrow 5; -2 \rightarrow 13; -16 \rightarrow 16$ Reflexe, gemessen2283Reflexe, unabhängig1546 [ $R_{int} = 0.036$ ]Reflexe, beobachtet1256 > $2\sigma(F_0^2)$ KorrekturenUntergrund, Intensitätsabnahme nach Standardreflexen, LpVerfeinerung:Verfeinerung:Verfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach $F^2$ , volle MatrixDaten / Parameter1546 / 141Güte der Anpassung $R$ -Werte $R = 0.053^{a}$ $[F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)]$ $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0213 P)^2$ $+ 11.0 P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_0^2)/3$ $\Delta a = (\Delta a)$ $\omega = 0.123^{a}$ $\omega = 0.123^{a}$		
Empirische Formel $M_r$ $C_6H_5AlCl_6FP$ $366.75$ Kristallsystem Raumgruppemonoklin $P2_1/c$ Gitterkonstanten $a = 7.0720(10)$ Å $b = 12.659(3)$ Å, $\beta = 90.93(3)^{\circ}$ $c = 15.413(3)$ Å $V, Z, D_x$ $1374.7(5)$ Å <sup>3</sup> , $4, 1.772$ Mg/m <sup>3</sup> Kristallfarbe Habituslangprismatisch kristallabmessungenHabituslangprismatisch $Kristallabmessungen$ Meßtemperatur $\lambda(MoK\alpha), \mu$ $-110$ °C $0.71073$ Å, $1.406$ mm <sup>-1</sup> Abtastung Meßbereich $\omega$ -scan $\theta = 2.08 - 23.02^{\circ},$ $h; k; l$ $-5 \rightarrow 5; -2 \rightarrow 13; -16 \rightarrow 16$ Reflexe, gemessen Reflexe, unabhängig Reflexe, beobachtet $1546$ [ $R_{int} = 0.036$ ] $1256 > 2\sigma(F_0^2)$ KorrekturenUntergrund, Intensitätsabnahme nach Standardreflexen, LpVerfeinerung:Verfeinerung:Verfahren Güte der Anpassung $[F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)]$ $wR2 = 0.123^a$ $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0213 P)^2$ $+ 11.0 P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ $A_0 = (A_0)$ $0.40 e^{-3} (-0.32 e^{A^{-3}})$	Kristalldaten:	
Intensitätsdatensammlung:Meßtemperatur $-110 ^{\circ}\mathrm{C}$ $\lambda(\mathrm{MoK}\alpha), \mu$ $0.71073 ^{\circ}\mathrm{A}, 1.406 \mathrm{mm}^{-1}$ Abtastung $\omega$ -scanMeßbereich $\theta = 2.08 - 23.02^{\circ},$ $h; k; l$ $-5 \rightarrow 5; -2 \rightarrow 13; -16 \rightarrow 16$ Reflexe, gemessen2283Reflexe, unabhängig1546 [ $R_{int} = 0.036$ ]Reflexe, beobachtet1256 > $2\sigma(\mathrm{F_o}^2)$ KorrekturenUntergrund, Intensitätsabnahme nach Standardreflexen, LpVerfeinerung:Verfeinerung:Verfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach $F^2$ , volle MatrixDaten / Parameter1546 / 141Güte der Anpassung $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.123^a$ $wr2 = 0.123^a$ Gewichtsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0213 \mathrm{P})^2 + 11.0 \mathrm{P}]$ mit $\mathrm{P} = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $\Delta a = (\Delta a)$ $0.40 \mathrm{e} \Delta^{-3}$ ( $=0.32 \mathrm{e} \Delta^{-3}$	Empirische Formel $M_r$ Kristallsystem Raumgruppe Gitterkonstanten $V, Z, D_x$ Kristallfarbe Habitus Kristallabmessungen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>6</sub> FP 366.75 monoklin $P2_1/c$ a = 7.0720(10)  Å $b = 12.659(3) \text{ Å}, \beta = 90.93(3)^{\circ}$ c = 15.413(3)  Å 1374.7(5) Å <sup>3</sup> , 4, 1.772 Mg/m <sup>3</sup> farblos langprismatisch 0.14×0.16×0.42 mm <sup>3</sup>
Meßtemperatur $\lambda(MoK\alpha), \mu$ $-110 \ ^{\circ}C$ $\lambda(MoK\alpha), \mu$ $0.71073 \ ^{\circ}A, 1.406 \ mm^{-1}$ Abtastung $\omega$ -scanMeßbereich $h; k; l$ $\theta = 2.08 - 23.02^{\circ},$ $k; k; l$ $-5 \rightarrow 5; -2 \rightarrow 13; -16 \rightarrow 16$ Reflexe, gemessen Reflexe, beobachtet $1256 > 2\sigma(F_0^2)$ KorrekturenUntergrund, Intensitätsabnahme nach Standardreflexen, LpVerfeinerung:VerfahrenVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach $F^2$ , volle MatrixDaten / Parameter ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ ) $S = 1.003^a$ $R^1 = 0.053^a$ $W2 = 0.123^a$ $(F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$ $wR2 = 0.123^a$ $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0213 \ P)^2 + 11.0 \ P] \ mit \ P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ $\Delta a = (\Delta a)$ $\Delta a \in (\Delta a)$	Intensitätsdatensammli	ung:
Verfeinerung:Verfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach $F^2$ , volle MatrixDaten / Parameter1546 / 141Güte der Anpassung $S = 1.003^a$ $R$ -Werte $R1 = 0.053^a$ $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.123^a$ Gewichtsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0213 \text{ P})^2 + 11.0 \text{ P}]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $\Delta a = 1/\Delta a$ $0.40 \text{ e} \Delta^{-3} / -0.32 \text{ e} \Delta^{-3}$	Meßtemperatur $\lambda$ (MoK $\alpha$ ), $\mu$ Abtastung Meßbereich h; k; l Reflexe, gemessen Reflexe, unabhängig Reflexe, beobachtet Korrekturen	-110 °C 0.71073 Å, 1.406 mm <sup>-1</sup> ω-scan θ = 2.08 - 23.02°, -5 → 5; -2 → 13; -16 → 16 2283 1546 [ $R_{int} = 0.036$ ] 1256 > 2σ( $F_0^2$ ) Untergrund, Intensitätsabnahme nach Standardreflexen, Lp
Verfahren Daten / Parameter Güte der Anpassung <i>R</i> -Werte $[F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)]$ Gewichtsschema $A_0 = \sqrt{\Delta_0}$ , weilt for the formula for	Verfeinerung:	
$\frac{(\Delta/\sigma)_{\text{max}}}{(\Delta/\sigma)_{\text{max}}} = 0.40 \text{ GeV} + 10.52 \text{ GeV}$	Verfahren Daten / Parameter Güte der Anpassung <i>R</i> -Werte $[F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)]$ Gewichtsschema $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ $(\Delta / \sigma)_{max}$	kleinste Fehlerquadratsumme nach $F^2$ , volle Matrix 1546 / 141 $S = 1.003^a$ $R1 = 0.053^a$ $wR2 = 0.123^a$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0213 \text{ P})^2$ $+ 11.0 \text{ P}]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $0.40 \text{ eA}^{-3} / -0.32 \text{ eA}^{-3}$ 0.001

 $S = [\Sigma (w(F_o - F_c))/(V_{hkl} - V_{Parameter})]^{-1}, K_1 = \Sigma [W_o]^{-1} - |F_c| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}.$ 

durch P-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, sondern eher durch ungerichtete Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Weitere Indizien für den ungerichteten Charakter der attraktiven Kräfte zwischen anionischen und kationischen Bausteinen liefern die geometrischen Parameter des Anions. Es weist mit Al-Cl3[-Cl4, -Cl5, -Cl6]-Abständen von 2.138(3) [2.133(4), 2.133(4), 2.145(3)] Å – schwingungskorrigiert [18] 2.152 [2.149, 2.147, 2.153] Å – ein sehr enges Al-Cl-Abstandsspektrum und mit Cl3-Al-Cl4[-Cl5, -Cl6]-, Cl4-Al-Cl5-[-Cl6]- bzw. Cl5-Al-Cl6-Winkeln von 109.65(15) [111.04(15), 108.02(13), 109.25(14), 109.34(15), 109.50(13)]° nur geringe Winkelvarianz auf. Die



Abb. 3. *Oben:* Struktur des *para*-Fluorphenyldichlorphosphonium-Ions im Kristall von **1**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Die Wasserstoffatome sind nicht gekennzeichnet, ihre Radien wurden willkürlich gewählt. *Unten:* geometrieoptimierte Struktur auf B3LYP 6-31++G(d,p)-Niveau. Die abgebildete Struktur mit C<sub>s</sub>-Symmetrie ent-

anisotropen Auslenkungsparameter repräsentieren in guter Näherung koordinierte Bewegungen *aller* seiner Atome (R = 0.054) [18], wobei der Anteil der translatorischen gegenüber dem der angularen 'rigid body'-Bewegung überwiegt.

spricht einem Minimum auf der Energiehyperfläche und repräsentiert das energetisch günstigste Konformer (Di-

ederwinkel H1-P-C1-C2 (exp.) =  $-73.4(1.3)^{\circ}$ ).

Die wesentlichen Strukturparameter des para-Fluorphenyldichlorphosphonium-Ions (Abb. 3) sind Tab. IV zu entnehmen. Der Vergleich der Phosphor-Element-Bindungslängen mit Literaturdaten zeigt, daß die gefundenen Bindungsverhältnisse am P-Atom grundsätzlich den Erwartungen entsprechen. Eine vertiefende Betrachtung liefert Aussagen zur relativen Stärke von P-Cl-, P-C- und P-H-Bindungen. Im Vergleich mit den homoleptischen Ionen  $[P(C_6H_5)_4]^+$  (P-C 1.798 Å aus 252 Strukturen [19]) und [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (1.943 Å, schwingungskorrigiert aus 3 Strukturen [20]) sind die entsprechenden Bindungen bei 1 signifikant kürzer bzw. ungefähr gleich lang. Indirekt ergibt sich aus diesen Befunden, daß die P-H-Bindung in 1 deutlich schwächer sein muß, als die P-H-Bindungen in [PH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (1.414(8) Å im Iodid [21], 1.414(10) Å im Bromid [22], jeweils aus Neutronenbeugungs-

	B3LYP 6-31++ $G(d,p)^{a,b}$	HF 6-31++ $G(d,p)^a$	Festkörperstruktur <sup>c</sup>
P-C(1)	1.7611	1.7575	1.755(8) [1.760]
P-H(1)	1.4009	1.3797	1.42(2) [1.43]
P-Cl(1)	2.0031	1.9735	1.946(3) [1.951]
P-Cl(2)	2.0031	1.9735	1.943(4) [1.952]
C(1)-C(2)	1.4124 [1.3397] <sup>d</sup>	1.3994	1.392(10) [1.396]
C(2)-C(3)	1.3895 [1.4625]	1.3795	1.378(11) [1.382]
C(3)-C(4)	1.3949 [1.3750]	1.3829	1.382(11) [1.389]
C(4)-F	1.3321	1.3074	1.333(8) [1.336]
C(4)-C(5)	1.3990 [1.3517]	1.3891	1.395(11) [1.398]
C(5)-C(6)	1.3863 [1.4894]	1.3741	1.377(11) [1.380]
C(6)-C(1)	1.4120 [1.3289]	1.4025	1.392(10) [1.400]
H(1)-P-C(1)	108.7994	109.2386	106(3)
Cl(1)-P-C(1)	113.6370	113.2821	110.8(3)
Cl(2)-P-C(1)	113.6370	113.2821	108.7(3)
Cl(1)-P- $Cl(2)$	107.4124	107.4959	110.29(16)
Cl(1)-P-H(1)	106.4406	106.5607	109.9(16)
Cl(2)-P-H(1)	106.4406	106.5607	110.9(16)

Tab. IV. Kristallstrukturanalytisch ermittelte und *ab initio*quantenchemisch berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im *para*-Fluorphenyldichlorphosphonium-Ion.

<sup>a</sup> Energien der geometrieoptimierten Strukturen [28]: HF -1588.949 hartrees, B3LYP: -1592.9158 hartrees; <sup>b</sup> siehe Lit. [26]; <sup>c</sup> [schwingungskorrigierte Werte]; <sup>d</sup> [Wiberg bond index aus NBO-Analyse, unskaliert].

experimenten). Eine direkte Bewertung der P-H-Bindungsstärke verbietet sich leider wegen der vergleichsweise großen Unsicherheit der von uns bestimmten P-H-Bindungslänge (Tab. IV).

Die experimentell bestimmten C-C-Bindungslängen in der Fluorphenylgruppe betragen 1.377 (10) - 1.395 (11) A. Auch wenn die Unterschiede bei Berücksichtigung des experimentellen Fehlers nicht als signifikant bezeichnet werden können, fällt auf, daß C2-C3 und C5-C6 kürzer sind als die restlichen Bindungen im sechsgliedrigen Ring. Berücksichtigt man außerdem die relative Kürze der P-C1und der C4-F-Bindung (z. Vgl. C-F in Fluorbenzol 1.355(2) [23]) ergibt sich ein geschlossenes Bild, das im Sinne eines nennenswerten "chinoiden Beitrags" [24] gedeutet werden kann. Vor dem Hintergrund der kontroversen Diskussion eines solchen Beitrages in der Literatur [24] und fehlenden strukturellen Vergleichsmaterials war es unerläßlich, den Befund anhand ab initio-quantenchemischer Rechnungen zu überprüfen. Beim Vergleich der unter Verwendung von Becke3LYP-Dichtefunktionalen und 6-31++G(d,p)-Basissatz berechneten Strukturparameter [25] mit den schwingungskorrigierten experimentellen Werten (Tab. IV) zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung bei allen Bindungslängen mit Ausnahme der P-Cl-Bindungen, die sicher zu lang berechnet werden. Neben der exzellenten Ubereinstimmung von P-C- und C-F-Bindungslängen fällt vor allem auf, daß C2-C3 und C5-C6 auch bei der berechneten Struktur ähnlich kurz sind wie bei der experimentell bestimmten. Die Annahme einer "chinoiden Verzerrung" des aromatischen Sechsringes bei gegebenem Substitutionsmuster wird damit auch von Seiten der Theorie (siehe auch Ergebnisse der NBO-Analyse – Tab. IV) gestützt. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die im Kristall von 1 gefundene Konformation des Kations und die berechnete Gasphasen-Minimumkonformation erheblich (Abb. 3).

Die auf B3LYP 6-31++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur diente als Ausgangsbasis für die *ab initio*theoretische Berechnung von NMR-Verschiebungen mittels der im GAUSSIAN94-Programmpaket [25] implementierten GIAO-Methode. Nach Kalibrierung auf  $\delta_{\rm P} = 0.0$  für Phosphorsäure erhält man  $\delta_{\rm P} = 83.0$ . Dieser Wert weist ebenso wie  $\delta_{\rm H}$ (ber.) = 8.48 eine deutliche Abweichung vom gemessenen Wert auf ( $\delta_{\rm P}$ (exp.) = 69.5,  $\delta_{\rm H}$ (exp.) = 9.78).  $\Delta \delta_{\rm P}$  und  $\Delta \delta_{\rm H}$  spiegeln in etwa die derzeitige Leistungsfähigkeit der allgemein zugänglichen Rechenverfahren in diesem Bereich wieder [27].

Die auf B3LYP 6-31++G(d,p)-Niveau für die im unteren Teil von Abb. 3 gezeigte Struktur berechneten IR-Frequenzen lassen sich sehr gut mit den experimentellen Werten korrelieren, wenn der empirische Korrekturfaktor 0.9613 [28] verwendet wird.

# 2.2. Umsetzung von Chlorbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid oder Galliumtrichlorid

Chlorbenzol setzt sich zwar noch sehr langsam, aber schon erheblich schneller als Fluorbenzol mit

	-	
	~	u.
	~	1

Wellenzahl (exp.) <sup>a</sup>	Wellenzahl (berechnet) <sup>b</sup>	Schwingungs- rasse	Zuordnung
2100	3107.4	A'	$\nu(C_2-H)$
3100	3105.58	A	$\nu$ (C <sub>3</sub> -H)
	3080.58	A	$\nu(C_5-H)$
	3074.72	A	$\nu(C_6-H)$
2416	2439.68	A	$\nu$ (P-H)
1580	1568.46	A'	$\nu_{\rm s}({\rm C-C-Ring})$ in-plane
	1547.6	A'	$\delta_{as}$ (C-C-Ring) in-plane
1444	1469.83	A'	$\delta_{s}(C-C-Ring)$ in-plane
1404	1391.87	A'	$\delta_{as}(C-C-Ring)$ in-plane
1308	1300.25	A'	$\delta_{as}(C-C-Ring)$ in-plane
n. b.	1279.39	A'	$\rho$ (HCCH) in-plane
1258	1250.75	A'	$\nu$ (C-F)
1169	1148.75	A'	$\delta_{s}(HCCH)$ in-plane
1098	1098.38	A'	$\delta_{as}(HCCH)$ in-plane
n. b.	1069.16	A'	$\nu$ (C-P)
949	982.64	A'	$\delta_{s}(C-H)$ in-plane
n. b.	942.75	A''	$\delta_{as}(C-H)$ out-of-plane
n. b.	919.1	A''	$\nu_{\rm as}$ (C-H-Ring) in-plane
n. b.	900.26	A'	$\delta(P-H)$
832	872.57	A''	$\delta(P-H)$
n. b.	818.07	A''	$\nu_{as}$ (C-H-Ring) in-plane
n. b.	809.32	A'	$\nu_{s}(\text{Ring})$ in-plane
	794.13	A''	$\nu_{s}$ (C-H-Ring) in-plane
637 br.	650.42	A"	$\delta_{s}(\text{Ring})$ out-of-plane
	640.03	A'	$\nu$ (C-P)
	609.18	A'	$\nu_{\rm s}({\rm Ring})$ in-plane
539 br.	575.72	A"	$\nu_{\rm s}(\rm PCl_2)$
	517.76	A'	$\nu_{\rm es}(\rm PCl_2)$
n. b. (verdeckt	490.94	A"	$\gamma(\text{Ring})$
durch $\nu_3(AlCl_4^-))$			
425	421.05	A'	$\delta_{s}(PCl_{2}H)$
n. b.	395.48	A''	$\nu_{\rm as}({\rm Ring})$ in-plane

Tab. V. Zum Vergleich von experimentellem und berechnetem IR-Spektrum (C<sub>s</sub>-Symmetrie des Ions).

<sup>a</sup> n. b. = nicht beobachtet;

<sup>b</sup> Frequenzrechnung zur optimierten Struktur auf B3LYP6-31++G(d,p)-Niveau, Skalierungsfaktor 0.9613 [28].

PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> um. Auch mit der Chlorverbindung entsteht zunächst ein *para*-Halogenphenyldichlorphosphoniumsalz (11), in geringer Menge außerdem das entsprechende *ortho*-Chlorphenylderivat 12 (Gl. (a)). Noch bevor die eingesetzten Elementhalogenide vollständig verbraucht sind, setzt die Bildung von *para*-Chlorphenylphenyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminat (13) ein, dessen Anteil im weiteren Verlauf der Reaktion auf Kosten des Primärproduktes 11 immer mehr zunimmt (Gl. (b)).

Wird z. B. mit einem deutlichen Überschuß an Chlorbenzol gearbeitet, enthält das ölige, grünliche Reaktionsgemisch gemessen an den Integralen der Signalflächen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nach zweiwöchiger Reaktionszeit **11**, **12** und **13** im Verhältnis 13 : 1 : 2, nach 6 Wochen kann nur noch **13** nachgewiesen werden. Die Kationen von **11** und **12** werden durch ihre <sup>31</sup>P-NMR-Signale mit dtt- bzw. ddm-Aufspaltungsmuster sowie durch den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befund, das Kation von **13** wird durch die <sup>31</sup>P-NMR-chemische Verschiebung und Signalsätze für Phenyl- und *para*-Chlorphenylgruppe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eindeutig belegt (vgl. 2.1.1.). Obwohl dies im Falle der hier beschriebenen Reaktion nicht detektiert werden konnte, ist auch die Bildung eines Stellungsisomeren von **13** aus **12** wahrscheinlich. Ein nach zweiwöchiger Reaktionszeit aufgenommenes <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum zeigt das typische scharfe Signal des [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions bei  $\delta_{A1}$  = 103.0 [29].

Bei Verwendung von GaCl<sub>3</sub> anstelle von AlCl<sub>3</sub> zeigt sich zwar ein deutlich erweitertes Spektrum von Reaktionsprodukten, wesentliche Merkmale des Reaktionsablaufes sind jedoch sehr ähnlich. So entsteht aus dem zunächst dominierenden, zu **11** analogen *para*-Chlorphenyldichlorphos-



phonium-tetrachlorogallat (14) im weiteren Verlauf der Reaktion das zu 13 analoge Diarylderivat 15. In etwas höherer Konzentration als das entsprechende Aluminat bei der Umsetzung mit AlCl<sub>2</sub> tritt das ortho-Chlorphenyldichlorphosphonium-tetrachlorogallat (16) auf. Daneben sind nach <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle allerdings von Beginn an weitere Phosphorverbindungen präsent. Zweifelsfrei identifiziert werden das meta-Chlorphenyldichlorphosphonium-tetrachlorogallat (17), das in ähnlicher Konzentration gefunden wird wie das ortho-Derivat 16, und als weitere Phosphoniumsalze die Gallate mit  $[PH_4]^+$  (18),  $[H_2P(4-ClC_6H_4)Cl]^+$  (19) und erwartungsgemäß in deutlich geringerer Menge auch das Stellungsisomere  $[H_2P(2-ClC_6H_4)Cl]^+$ (20).

Auf die Existenz einer weiteren Phosphorverbindung (**21**) weist ein austauschverbreitertes Dublett ( ${}^{1}J_{\text{PH}} = 868.6 \text{ Hz}$ ) bei  $\delta_{\text{P}} = 41.5 \text{ im } {}^{31}\text{P-NMR-}$ Spektrum hin. Dieser  $\delta_{\text{P}}$ -Wert liegt zwar im typischen Bereich für Diarylchlorphosphonium-Ionen, der Betrag der Kopplungskonstanten der P-H-Kopplung über eine Bindung wäre jedoch für diese Substanzklasse viel zu groß und schließt eine entsprechende Zuordnung aus. Tabelle VI gibt eine zusammenfassende Übersicht über die NMR-Daten aller detektierten Reaktionsprodukte.

### 2.3. Umsetzung von Brombenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid oder Galliumtrichlorid

Bei den Reaktionen mit AlCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> treten analoge Reaktionsprodukte auf, die jedoch in unterschiedlichen Mengenverhältnissen im jeweils entstehenden rötlichen bzw. gelblichen Öl vorliegen. Wie schon bei den Umsetzungen mit Fluorund Chlorbenzol wurde auch bei Brombenzol bei ähnlichen Konzentrationsverhältnissen und Reaktionstemperaturen das PCl<sub>3</sub> in Gegenwart von GaCl<sub>3</sub> deutlich schneller verbraucht als in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>.

Um z. B. eine vollständige Umsetzung von PCl<sub>3</sub> in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> in einem Zeitraum von 3 Wochen bei Raumtemperatur zu gewährleisten, muß mit einem großen Überschuß Brombenzol gearbeitet werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt unter diesen Bedingungen nach zweiwöchiger Reaktionszeit lediglich zwei direkt benachbarte Produktsignale bei  $\delta_{\rm P} = 79.1$  bzw. 77.8. Beiden fehlt die bei Spektren von P-H-funktionalisierten Spezies erwartete große Dublettaufspaltung. Der Vergleich mit tabellierten <sup>31</sup>P-NMR-chemischen Verschiebungen [30, 31] legt die Zuordnung der Signale zu den Arylbromdichlorphosphonium-Ionen der Salze **22** und **23** nahe. Das Signal

W. Frank et al. · Untersuchungen an Systemen des Typs PCl<sub>3</sub>/MCl<sub>3</sub>/Aren (M = Al, Ga), I

Verbindung	Formel	$\delta_{P}{}^{a}$	$\delta_{\rm H}({\rm P}\text{-}H)$	$^{1}J_{\mathrm{PH}}$
11	[4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PHCl <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	69.6 d	9.82	710.0
12	$[2-ClC_6H_4PHCl_2][AlCl_4]$	63.7 d	9.62	720.0
13	$[4-ClC_6H_4(C_6H_5)PCl_2][AlCl_4]$	93.0 s	_	_
14	[4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PHCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	69.5 d	9.89	707.1
15	$[4-ClC_6H_4(C_6H_5)PCl_2][GaCl_4]$	92.9 s		_
16	$[2-ClC_6H_4PHCl_2][GaCl_4]$	63.9 d	9.80	726.5
17	[3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PHCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	69.2 d	9.91	709.0
18	$[PH_4][GaCl_4]$	-91.9 qui	6.70	540.7
19	$[H_2P(4-ClC_6H_4)Cl][GaCl_4]$	14.7 t	8.74	603.8
20	$[H_2P(2-ClC_6H_4)Cl][GaCl_4]$	10.2 t	n. b. <sup>b</sup>	614.2
21	?	41.5 d	9.42	868.6

Verbindung	Formel	$\delta_P{}^a$	$\delta_{\rm H}({\rm P}\text{-}H)$	$^{1}J_{\mathrm{PH}}$
22	$[C_6H_5PBrCl_2][AlCl_4]$	79.1 s	_	_
23	$[4-BrC_6H_4PBrCl_2][AlCl_4]$	77.8 s	_	_
24	$[4-BrC_6H_4PHCl_2][AlCl_4]$	69.7 d	n. b. <sup>b</sup>	713.0
25	$[2-BrC_6H_4PHCl_2][AlCl_4]$	66.2 d	n. b.	n. b.
26	$[4-BrC_6H_4(C_6H_5)PCl_2][AlCl_4]$	92.9 s	_	
27	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PBrCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	79.0 s	_	
28	$[4-BrC_6H_4PBrCl_2][GaCl_4]$	77.8 s	_	
29	[3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PBrCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	77.7 s	_	
30	$[2-BrC_6H_4PBrCl_2][GaCl_4]$	76.7 s		
31	[PBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	6.7 s	_	
32	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	69.8 d	9.92	702.2
33	[4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PHCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	70.0 d	9.96	710.2
34	[3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PHCl <sub>2</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	69.5 d	9.98	711.7
35	$[2-BrC_6H_4PHCl_2][GaCl_4]$	68.8 d	9.91	716.0
36	$[(4-BrC_6H_4)_2PCl_2][GaCl_4]$	93.7 s		_
37	$[4-BrC_{6}H_{4}(C_{6}H_{5})PCl_{2}][GaCl_{4}]$	93.4 s	_	
38	[BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCl <sub>3</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]	101.5 s	_	_

Tab. VI. Ausgewählte NMR-Daten von Produkten der Umsetzung von Chlorbenzol mit PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> (weitere Angaben im experimentellen Teil).

<sup>a</sup> Aufspaltungsmuster, bedingt durch die P,H-Kopplung über eine Bindung (Erklärung der Abkürzungen im experimentellen Teil); <sup>b</sup> n. b. = nicht bestimmt.

Tab. VII. Ausgewählte NMR-Daten von Produkten der Umsetzung von Brombenzol mit PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> (weitere Angaben im experimentellen Teil).

<sup>a</sup> Aufspaltungsmuster, bedingt durch die P,H-Kopplung über eine Bindung (Erklärung der Abkürzungen im experimentellen Teil); <sup>b</sup> n. b. = nicht bestimmt.

bei tieferem Feld weist das typische ttd-Feinaufspaltungsmuster für eine P-gebundene Phenylgruppe auf, das aus P,H-Kopplungen über drei, vier und fünf Bindungen resultiert. Im Gegensatz dazu liegt bei dem Signal bei höherem Feld nur ein tt-Aufspaltungsmuster vor, das einen *para*-Halogenphenylrest am Phosphor charakterisiert. Die beim <sup>13</sup>C-NMR-Experiment gefundenen  $\delta_C$ -Werte belegen eindeutig, daß es sich um einen *para*-Bromphenylrest handelt. Da AlCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> Halogenaustauschprozesse fördern [29], wäre auch ein *para*-Chlorphenylrest denkbar gewesen.

Das <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt lediglich ein – wahrscheinlich austauschverbreitertes – Signal bei  $\delta_{Al} = 100.0$  (z. Vgl. [AlCl<sub>3</sub>Br]<sup>-</sup> [29]:  $\delta_{Al} = 99.0$ ).

Der weitere Reaktionsverlauf bis zum endgültigen Verbrauch des PCl<sub>3</sub> ist dann durch die Bildung der Produkte **24 - 26** (obiges Schema; NMR-Daten siehe Tabelle VII) gekennzeichnet, wobei bislang keine Aussagen darüber möglich sind, welche Reaktionen letztlich im einzelnen zu ihrer Bildung führen.

Unter vergleichbaren Bedingungen wie für die Umsetzung mit AlCl<sub>3</sub> beschrieben, erhält man bei Verwendung von GaCl<sub>3</sub> bereits nach 3 Tagen eine breite Produktpalette. Einen besseren Überblick über den Reaktionsverlauf erhielten wir bei Verwendung der Edukte im Molverhältnis 1:1:1 in Pentan als inertem Lösungsmittel. Primärprodukte der Reaktion sind ebenfalls Arylbromdichlorphosphoniumsalze, wobei mit einer gewissen Abhängigkeit des konkreten Mengenverhältnisses von der Reaktionstemperatur stets das Phenylderivat 27 in deutlichem Überschuß auftritt und neben dem para-Bromphenylderivat 28 auch das meta- 29 und das ortho-Derivat 30 in detektierbaren Mengen gebildet werden. Ein weiteres Produkt des frühen Reaktionsstadiums, dessen Konzentration im Reaktionsgemisch im weiteren Verlauf der Reaktion dann





konstant bleibt, ist [PBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][GaCl<sub>4</sub>] (**31**). Es hat keine Entsprechung bei der analogen Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> und wir bringen deshalb seine Bildung direkt mit der erhöhten Reaktivität und Verfügbarkeit des vollständig gelösten Galliumhalogenids in Zusammenhang.

Bei fortlaufender Reaktion treten wie bei Verwendung von AlCl<sub>3</sub> Salze mit Hydrogendichlorphosphonium-Ionen (**32** - **35**) auf, allerdings werden alle Stellungsisomeren des Bromphenyldichlorphosphonium-Ions und als Hauptvertreter dieser Verbindungsklasse das Phenyldichlorphosphonium-Ion **32** beobachtet. Später können auch die Diaryldichlorphosphonium-Ionen **36** und **37** ( $\delta_P =$ 93.7 und 93.4; z. Vgl. [Ph<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]:  $\delta_P =$  92.6 [7]) und ein Aryltrichlorphosphonium-Salz (**38**) ( $\delta_P =$ 101.5; z. Vgl. [PhPCl<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>]:  $\delta_P =$  101.0 [7]) detektiert werden.

## 2.4. Umsetzung von Iodbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid oder Galliumtrichlorid

Im Vergleich zu den anderen Halogenbenzolen reagiert Iodbenzol bemerkenswert schnell mit PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub>. Um bei Verwendung von GaCl<sub>3</sub> eine



vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, muß das Iodbenzol mit Pentan verdünnt in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden. Gibt man die Elementhalogenide im Molverhältnis 1:1 zu unverdünntem Iodbenzol, werden sie bereits im Laufe weniger Stunden vollkommen verbraucht. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der entstehenden Öle ist bei den Umsetzungen mit beiden Metallhalogeniden jeweils nur ein Signal bei  $\delta_{\rm P} = 7.3$  bzw. 12.3 zu sehen. Sein ttd-Aufspaltungsmuster entspricht genau dem für das Kation des Phenylbromdichlorphosphoniumsalzes (22) beobachteten, d. h. es liegt ein Phenyltrihalogen-phosphonium-Ion vor. Der Vergleich mit tabellierten  $\delta_{\rm P}$ -Werten [30, 31] legt die Zuordnung zum Dichloriodphenylphosphonium-Ion nahe.

W. Frank *et al.*  $\cdot$  Untersuchungen an Systemen des Typs PCl<sub>3</sub>/MCl<sub>3</sub>/Aren (M = Al, Ga), I

Ver	b. Formel	$\delta_P{}^a$	$\delta_{\rm H}({\rm P-}H)$	${}^{3}J_{\rm PH}$	${}^4J_{\rm PH}$ ${}^3J_{\rm HH}$
41	$[(H_3C)_2(C_2H_5)CPCl_3][GaCl_4]$	139.4 <sup>a</sup>	_	37.3 19.	2 n.b. <sup>b</sup> 7.1
		139.5°		37.3 19.	1 n.b. 7.1
42	$[(H_3C)_2(C_2H_5)CPHCl_2][GaCl_4]$	98.9	8.91	31.3 20.0	6 10.7 7.2
43	$[(H_3C)_2(C_2H_5)C(4-ClC_6H_4)PCl_2][GaCl_4]$	92.1		30.4 18.	1 11.3 n.b.
44	$[(H_3C)_2(C_2H_5)C(C_6H_5)PCl_2][GaCl_4]$	127.4 <sup>a</sup>		27.8 13.	77.1 7.0
		126.3°		28.6 14.	1 n.b. 6.6
45	$[(H_3C)_2(C_2H_5)C(4-BrC_6H_4)PCl_2][GaCl_4]$	93.5		n.b. n.b.	n.b. n.b.
46	$[(H_3C)_2(C_2H_5)C(2-BrC_6H_4)PCl_2][GaCl_4]$	93.0		n.b. n.b.	n.b. n.b.
47	Cl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PO [32]	36.5		n.b. —	n.b. n.b.

Wird das Produkt über einen längeren Zeitraum im Iodbenzol belassen, findet auch Cl-I-Austausch am Anion statt, der <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopisch für die Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> belegt werden konnte.

# 3. Isopentyltrichlor-, Isopentyldichlorhydrogenund Isopentylaryldichlorphosphoniumsalze als Produkte der Umsetzung von PCl<sub>3</sub> mit GaCl<sub>3</sub> und Halogenbenzolen in Pentan

Bei Verwendung von Pentan als quasi-inertem Lösungsmittel für GaCl<sub>3</sub> bei der Umsetzung mit Halogenbenzolen erwies es sich als unerläßlich, absolut wasserfrei zu arbeiten. Schon geringe Feuchtigkeitsspuren bewirken, daß das Pentan in das Reaktionsgeschehen einbezogen und als *iso*-Pentylrest in einer Reihe von Phosphoniumsalzen wiedergefunden wird. Tabelle VIII gibt eine Übersicht über die im Rahmen von <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-COSY-Experimenten NMR-spektroskopisch identifizierten Verbindungen. Bemerkenswert ist, daß ausschließlich der 2-Methyl-but-2-yl-Rest auftritt.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle beschriebenen Arbeiten wurden im Hochvakuum bzw. unter Argon in einer modifizierten Stockschen Apparatur [33] durchgeführt. Das Inertgas leiteten wir zur Desoxigenierung und Trocknung über geheizten BTS-Katalysator [34], Phosphorpentoxid und ausgeheiztes Molekularsieb. Pentan wurde nach Standardmethoden absolutiert [35]. Die Halogenbenzole refluxierten wir einige Tage über  $P_4O_{10}$  und destillierten sie zur kurzzeitigen Lagerung in Steckfallen mit ausgeheiztem Molekularsieb. AlCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> wurden durch mehrfache Sublimation gereinigt und stets direkt eingesetzt. Für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>27</sup>Al-, und <sup>31</sup>P-NMR -Spektren stand ein Bruker AMX 400-Spektrometer mit inversem Heterokopf zur Verfügung, die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden an einem Bruker WP 200-Gerät gemessen (<sup>1</sup>H: 400.13, <sup>13</sup>C: 100.13, Tab. VIII. Ausgewählte NMR-Daten von Produkten der Umsetzung von Chlor- bzw. Brombenzol mit PCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> in Pentan bei unzureichendem Feuchtigkeitsausschluß (weitere Angaben im experimentellen Teil).

<sup>a</sup> Reaktion mit Chlorbenzol;

<sup>b</sup> n. b. = nicht bestimmt;

<sup>c</sup> Reaktion mit Brombenzol.



Abb. 5. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit PCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> in Pentan bei unzureichendem Feuchtigkeitsausschluß.

<sup>19</sup>F: 188.19, <sup>27</sup>Al: 104.26, <sup>31</sup>P: 161.98 MHz; CD<sub>3</sub>CN extern ( $\delta_{\rm H}$  = 1.95,  $\delta_{\rm C1}$  = 118.1,  $\delta_{\rm C2}$  = 1.3), KAsF<sub>6</sub> ( $\delta_{\rm F}$  = -69.5), [Al(D<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> extern, PCl<sub>3</sub> intern ( $\delta_{\rm P}$  = 220.0)).

Durch Verwendung eines leicht reduzierten 90°-Impulses für die Aufnahme von <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren konnte innerhalb akzeptabler Meßzeit eine Registrierung auch geringer Substanzmengen gewährleistet werden. Zur Erreichung einer besseren Spektrenqualität wurde ein 30°-Impuls verwendet. Die Aufnahme hinreichend aufgelöster Spektren für die Produktidentifizierung setzt die Verwendung einer sehr hohen digitalen Auflösung und Stabilisierung der Meßtemperatur bei *ca.* 10 °C voraus. Niedrigere Meßtemperaturen brachten aufgrund der zunehmenden Viskosität des Materials keine weitere Verbesserung. So konnten in <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren Kopplungen < 1 Hz, in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren Kopplungen von 2 Hz ausreichend aufgelöst werden.

Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt ohne Berücksichtigung des jeweiligen Vorzeichens. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, sep = Septett, m = Multiplett, p = pseudo.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 16 PC FT-IR-Spektrometer zwischen 4000 und 400 cm<sup>-1</sup> registriert.

#### a) Reaktion von Fluorbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid

3.0 g (22.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> werden in einem Gemisch aus 15 ml (159.2 mmol) Fluorbenzol und 10 ml Pentan suspendiert. Sofort anschließend werden 1.9 ml (3.6 g, 21.9 mmol) PCl<sub>3</sub> zugesetzt. Die Reaktion verläuft unter kaum merklichem Verbrauch des weitgehend ungelösten AlCl<sub>3</sub> und langsamer Bildung einer öligen flüssigen Phase, die sich schnell absetzt, sobald man das Reaktionsgemisch zur Ruhe kommen läßt. Nach 2 Wochen hat sich fast alles AlCl<sub>3</sub> aufgelöst und es kann keine weitere Zunahme der grünlichen unteren Phase mehr festgestellt werden. Sie enthält die Produkte, etwas Fluorbenzol und wenig Pentan, die obere Phase Pentan und Fluorbenzol.

**1:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.96 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 712.0 Hz, 1H, P-H), 8.50-7.39 (m, 4H, C-H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 169.1 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 267.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, C-4), 135.4 (m, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 19.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 11.0 Hz, C-2,6), 119.0 (m, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 23.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 20.0 Hz, C-3,5), 112.5 (dtd, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 104.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 2.0 Hz, C-1); IR (Film):  $\nu$  = 2416 cm<sup>-1</sup> (P-H).

**2:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.16 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 19.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.0 Hz, 2H), 8.04 - 8.06 (m, 7H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 168.4 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 266.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, C-4'), 138.9 (dtd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, C-4'), 135.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 169.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 11.0 Hz, C-2',6'), 132.3 (ddt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 168.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 168.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7.0 Hz, C-2,6), 131.0 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 170.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 18.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 8.0 Hz, C-3,5), 119.5 (m, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 103.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 9.0 Hz, C-1), 119.2 (dm, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 20.0 Hz, C-3',5'), 116.3 (dtd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 112.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.0 Hz, C-1').

#### b) Reaktion von Fluorbenzol mit Phosphortrichlorid und Galliumtrichlorid

 $0.42 \text{ ml} (0.66 \text{ g}, 4.83 \text{ mmol}) \text{PCl}_3$  werden zu einer frisch hergestellten Lösung von  $0.84 \text{ g} (4.77 \text{ mmol}) \text{GaCl}_3$ in 15 ml (159.2 mmol) Fluorbenzol gegeben. Nach kontrollierter Erwärmung auf R. T. im Laufe von 2.5 d wird die Reaktionslösung anschließend bei dieser Temperatur belassen. Im Laufe von 5 d nimmt die Lösung eine hellbraune Farbe an, die sich in der Folge nur noch unwesentlich vertieft. Erst nach vorsichtigem Einengen des Gemisches scheidet sich ein bräunliches Öl ab, das im wesentlichen aus **4** und Fluorbenzol im ungefähren Verhältnis 1:10 besteht. **3:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.78 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 710.7 Hz, 1H, P-H); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -3.3 (s, F-C).

**4:** <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 169.0 (dtt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 265.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 10.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CH</sub> = 5.6 Hz, C-4'), 139.0 (dtd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 165.9 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 6.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, C-4), 135.6 (dddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 168.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 11.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.5 Hz, C-2',6'), 132.0 (dtt, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 175.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 18.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.6 Hz, C-3,5), 131.1 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 170.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 19.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.6 Hz, C-2,6), 119.5 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 103.4 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.8 Hz, C-1), 119.0 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 171.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.4 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 23.2 Hz, C-3',5'), 116.0 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 109.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.2 Hz, C-1'); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -95.4 (s, C-F).

**5:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.70 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 1154.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 62.6 Hz, 1H, P-H); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -90.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 1154.8, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 62.6, P-F), -97.3 (s, C-F).

**6:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.59 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 789.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 62.9 Hz, 1H, P-H); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -87.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 1173.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 62.9 Hz, P-F), -100.7 (s, C-F).

**8:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.30 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 591.5 Hz, 1H, P-H); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -99.8 (s, C-F).

**PFCl<sub>2</sub>:** <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -61.6$  (d, <sup>1</sup> $J_{FP} = 1313.1$  Hz).

**PF<sub>2</sub>Cl:** <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -41.5$  (d, <sup>1</sup> $J_{FP} = 1370.6$  Hz).

Nicht identifizierte Produkte: <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 46.0 (d), 43.2 (d), 16.5 (d), 1.6 (td), -2.8 (d).

#### c) Reaktion von Chlorbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid

2.2 ml (3.48 g, 25.3 mmol) PCl<sub>3</sub> und 3.33 g (25.0 mmol) AlCl<sub>3</sub> werden zu einem Gemisch aus 10 ml (98.6 mmol) Chlorbenzol und 15 ml Pentan gegeben. Die Reaktion der Suspension verläuft analog zu a), jedoch hat die ölige Produktphase nach zwei Wochen braune Farbe und enthält eine größere Menge unumgesetzten Halogenbenzols.

**11:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 69.6$  (dtt, <sup>1</sup> $J_{PH} = 710.0$  Hz, <sup>3</sup> $J_{PH} = 19.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_{PH} = 6.0$  Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.82$  (d, <sup>1</sup> $J_{PH} = 713.0$  Hz, 1H), 7.92 (dd, <sup>3</sup> $J_{PH} = 20.0$  Hz, <sup>3</sup> $J_{HH} = 9.0$  Hz, 2H), 7.52 (dd, <sup>4</sup> $J_{PH} = 6.0$  Hz, <sup>3</sup> $J_{HH} = 9.0$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 147.0$  (d, <sup>4</sup> $J_{PC} = 4.0$  Hz, C-4), 132.9 (d, <sup>3</sup> $J_{PC} = 19.0$  Hz, C-3,5), 131.2 (d, <sup>2</sup> $J_{PC} = 19.0$  Hz, C-2,6), 114.2 (d, <sup>1</sup> $J_{PC} = 101.0$  Hz, C-1); IR (Film): $\nu = 2409$  cm<sup>-1</sup> (P-H), 634 cm<sup>-1</sup> (P-Cl), 556 cm<sup>-1</sup> (P-Cl).

**12:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 63.7 (ddm, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 720.0 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.62 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> = 729.0 Hz, 1H).

**13:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 93.0 (m); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 138.7 (d, <sup>4</sup> $J_{PC}$  = 3.0 Hz, C-4'), 133.0 (d, <sup>2</sup> $J_{PC}$  = 17.0 Hz, C-2',6'), 131.8 (d, <sup>2</sup> $J_{PC}$  = 18.0 Hz, C-2,6), 131.0 (d, <sup>3</sup> $J_{PC}$  = 18.0 Hz, C-3',5'), 130.8 (d, <sup>3</sup> $J_{PC}$  = 18.0 Hz, C-3,5), 118.0 (d, <sup>1</sup> $J_{PC}$  = 107 Hz, C-1).

<sup>27</sup>Al-NMR:  $\delta = 103.0$ .

#### d) Reaktion von Chlorbenzol mit Phosphortrichlorid und Galliumtrichlorid

1.04 g (5.9 mmol) GaCl<sub>3</sub> werden in einem Gemisch von 0.60 ml (0.67 g, 5.9 mmol) Chlorbenzol und 15 ml Pentan gelöst. Zu dem auf 0 °C gekühlten Gemisch werden 0.52 ml (0.82 g, 5.9 mmol) PCl<sub>3</sub> gegeben. Die Temperatur wird dann im Laufe von 2 d langsam auf R. T. gebracht. Nach *ca*. 6 h (Erwärmung auf *ca*. 6 °C) hat das Gemisch eine beige Farbe angenommen und erste Anzeichen der Bildung einer schwereren orangebraunen öligen Phase können festgestellt werden. Nach *ca*. 36 h (Erwärmung auf *ca*. 18 °C) scheint die Bildung der nun braunen öligen Phase weitgehend abgeschlossen zu sein. Das Öl enthält neben Phosphoniumsalzen Chlorbenzol und wenig gelöstes Pentan, die im Vakuum weitgehend, aber nicht vollständig entfernt werden können.

14: <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 69.5$  (dtt, <sup>1</sup> $J_{PH} = 707.1$  Hz, <sup>3</sup> $J_{PH} = 19.6$  Hz, <sup>4</sup> $J_{PH} = 5.4$  Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.89$  (d, <sup>1</sup> $J_{HP} = 707.1$  Hz,1H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 147.4$  (tdt, <sup>2</sup> $J_{CH} = 9.5$  Hz, <sup>4</sup> $J_{CP} = 4.1$  Hz, <sup>3</sup> $J_{CH} = 2.9$  Hz, C-4), 133.4 Hz (ddd, <sup>1</sup> $J_{CH} = 161.9$  Hz, <sup>3</sup> $J_{CP} = 19.2$  Hz, <sup>2</sup> $J_{CH} = 6.6$  Hz, C-3,5), 131.7 (ddd, <sup>1</sup> $J_{CH} = 172.5$  Hz, <sup>2</sup> $J_{CP} = 19.2$  Hz, <sup>2</sup> $J_{CH} = 5.1$  Hz, C-2,6), 114.4 (dtt, <sup>1</sup> $J_{CP} = 101.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_{CH} = 19.4$  Hz, <sup>3</sup> $J_{CH} = 10.1$  Hz, C-1).

**15:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 92.9 (m).

**16:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 63.9 (ddtd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 726.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 20.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 4.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 2.9 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.80 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 726.5 Hz, 1H).

**17:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 69.2 (dtdd, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 709.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 19.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 6.5 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>PH</sub> = 1.4 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.91 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> = 709.0 Hz, 1H).

**18:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -91.9$  (qui, <sup>1</sup> $J_{PH} = 540.7$  Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 6.70$  (d, <sup>1</sup> $J_{HP} = 540.7$  Hz, 4H).

**19:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 14.7 (ttt, <sup>1</sup> $J_{PH}$  = 603.8 Hz, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 17.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{PH}$  = 3.8 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.74 (d, <sup>1</sup> $J_{HP}$  = 603.8 Hz, 2H).

**20:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 10.2$  (tdtd, <sup>1</sup> $J_{PH} = 614.2$  Hz, <sup>3</sup> $J_{PH} = 18.5$  Hz, <sup>4</sup> $J_{PH} = 5.2$  Hz, <sup>5</sup> $J_{PH} = 1.5$  Hz).

**21:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 41.5 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 868.6 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.42 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> = 868.6 Hz, 1H).

**41:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 139.4 (sep-t, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 37.3, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 19.2 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.29 (t, 3H, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.1 Hz, 3H),  $\delta$  = 2.15 (m, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.1 Hz, 2H), 1.77 (d, <sup>3</sup> $J_{HP}$  = 37.1 Hz, 7H).

**42:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 98.9 (sep-t, <sup>1</sup> $J_{PH}$  = 629.0 Hz, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 31.3 Hz, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 20.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{PH}$  = 10.7 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.91 (d, <sup>1</sup> $J_{HP}$  = 629.0 Hz, 1H), 2.04 (m, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.2 Hz, 2H), 1.71 (d, <sup>3</sup> $J_{HP}$  = 31.3 Hz, 7H), 1.27 (t, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.2 Hz, 3H).

**43:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 92.1 (sep-t, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 30.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 18.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 11.3 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.15 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 30.4 Hz).

**44:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 127.4 (sep-t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 27.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 13.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 7.1 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H), 1.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 28.7 Hz, 7H), 1.90 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 2H).

#### e) Reaktion von Brombenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid

2.2 ml (3.48 g, 25.3 mmol) PCl<sub>3</sub> und 3.40 g (25.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> werden zu 12 ml (114.6 mmol) Brombenzol und 15 ml Pentan gegeben. Die Reaktion verläuft analog zu a) und c), jedoch wird das suspendierte AlCl<sub>3</sub> wesentlich schneller verbraucht. Die ölige Produktphase weist nach zweiwöchiger Reaktion bei R. T. eine rote Farbe auf.

**22:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 79.1 (ttd, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 22.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 9.0 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>PH</sub> = 4.0 Hz).

**23:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 77.8 (tt, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 21.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{PH}$  = 8.0 Hz).

**24:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 69.7$  (dtt, <sup>1</sup> $J_{PH} = 713.0$  Hz, <sup>3</sup> $J_{PH} = 20.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_{PH} = 6.0$  Hz).

**25:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 66.2 (d). **26:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 92.9. <sup>27</sup>AI-NMR:  $\delta_{AI}$  = 100.0.

#### f) Reaktion von Brombenzol mit Phosphortrichlorid und Galliumtrichlorid

1.20 g GaCl<sub>3</sub> werden in 0.71 ml (1.07 g, 6.8 mmol) Brombenzol und 15 ml Pentan gelöst. Sofort nach dem Lösen wird auf *ca*. 0 °C abgekühlt. Anschließend setzt man 0.60 ml (0.95g, 6.9 mmol) PCl<sub>3</sub> zu. Die Temperatur der kaum sichtbar gelblichen Lösung wird im Laufe von 2 d kontrolliert auf R. T. gebracht, wobei sich eine zuerst nach *ca*. 6 h (ca. 12 °C) bemerkbare ölig orange Phase kontinuierlich vermehrt.

**27:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 79.0 (ttd, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 22.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 9.0 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>PH</sub> = 4.3 Hz); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 139.0 (dttd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 166.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CH</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, C-4), 129.8 (ddt, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 164.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 24.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 4.9 Hz, C-3,5), 129.4 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 162.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 24.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.9 Hz, C-2,6), 123.9 (dttd, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 104.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CH</sub> = 2.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CH</sub> = 1.2 Hz, C-1).

**28:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 77.8 (tt, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 18.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 10.1 Hz); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 135.8 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, C-4), 133.3 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 174.7 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 20.9 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 3.9 Hz, C-2,6), 130.7 (C-3,5), 122.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 108.8 Hz, C-1).

**29:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 77.7 (tdd, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 22.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{PH}$  = 9.8 Hz, <sup>5</sup> $J_{PH}$  = 2.3 Hz).

**30:**  ${}^{31}$ P-NMR:  $\delta$  = 76.7 (dtd,  ${}^{3}J_{PH}$  = 21.8 Hz,  ${}^{4}J_{PH}$  = 9.8 Hz,  ${}^{5}J_{PH}$  = 2.7 Hz).

**31:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 6.7 (s).

**32:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 69.8 (dttd, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 702.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 20.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 6.6 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>PH</sub> = 2.6 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.92 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> = 702.2 Hz, 1H).

**33:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 70.0 (dtt, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 710.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.9 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.96 (<sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 710.2 Hz, 1H).

**34:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 69.5 (dtdd, <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 711.7 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.98 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> = 711.7 Hz, 1H).

**35:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 68.8 (ddtd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 716.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 19.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 7.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 2.1 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.91 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 716.0 Hz, 1H).

**36:** <sup>31</sup><sub>2</sub>P-NMR:  $\delta$  = 93.7 (qui, <sup>5</sup> $J_{PH}$  = 22.8 Hz).

**37:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 93.4 (m).

**38:** <sup>31</sup><sub>P</sub>-NMR:  $\delta$  = 101.5 (tt, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 21.3 Hz).

**41:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 139.5 (sep-t, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 37.3 Hz, <sup>3</sup> $J_{PH}$  = 19.1 Hz).

**44:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 126.3 (sep-t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 28.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.1 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.85 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H), 1.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 28.7 Hz, 7H), 1.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H).

**45:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 93.5 (m). **46:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 93.0 (m). **47:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 36.5 (m).

#### g) Reaktion von Iodbenzol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid

 $1.8 \text{ g} (13.5 \text{ mmol}) \text{ AlCl}_3 \text{ und } 1.1 \text{ ml} (1.74 \text{ g}, 12.7 \text{ mmol})$ PCl<sub>3</sub> werden zu 15 ml (134.6 mmol) Iodbenzol und 15 ml Pentan gegeben. Im Verlauf von 2 h scheidet sich bei R. T. ein tiefrotes Öl ab, dessen Menge im weiteren Verlauf nicht mehr merklich zunimmt und dessen Farbe sich in der Folge nicht mehr verändert.

**39:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 7.3 (ttd, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 21.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 8.8 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>PH</sub> = 4.2 Hz); IR (Film): 1091 cm<sup>-1</sup> (P-C<sub>Aryl</sub>), 624 cm<sup>-1</sup> (P-Cl).

#### h) Reaktion von Iodbenzol mit Phosphortrichlorid und Galliumtrichlorid

Eine Lösung von 0.85 g (4.8 mmol) GaCl<sub>3</sub> in 0.54 ml (0.99 g, 4.8 mmol) Iodbenzol und 15 ml Pentan wird auf 0 °C abgekühlt. Anschließend setzt man 0.42 ml (0.66 g, 4.83 mmol) PCl<sub>3</sub> zu. Es bildet sich eine klare bräunliche Lösung. Bereits nach *ca.* 3 h (*ca.* 2 °C) hat sich eine erhebliche Menge eines dunkelroten Öls abgesetzt. Dessen Menge nimmt während der nächsten 4 h weiter deutlich zu (Erwärmung auf *ca.* 9 °C), anschließend wird nur noch eine geringe Zunahme registriert.

**40:** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 12.3 (ttd, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 21.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 10.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 3.6 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H), 7.21 (dt, <sup>5</sup>J<sub>HP</sub> = 3.6 Hz, 1H), 7.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 21.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 139.0 (dttd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.9 Hz, C-4), 130.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 167.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz,

Tab. IX. Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von  $\mathbf{1}$ .

	x	у	z	$U_{eq}^{a} (U_{iso}^{b})$
Cl1	0.7779(4)	0.58922(16)	0.50747(13)	0.0659(7)
Cl2	0.6497(4)	0.70827(19)	0.67529(13)	0.0788(8)
C13	0.7772(4)	0.19379(18)	0.72629(13)	0.0768(8)
Cl4	0.9932(4)	0.4381(2)	0.69859(14)	0.0809(9)
C15	0.5010(4)	0.42392(18)	0.69275(13)	0.0676(7)
Cl6	0.7358(4)	0.31446(16)	0.52376(12)	0.0627(7)
Р	0.8205(4)	0.71161(17)	0.58305(13)	0.0573(7)
Al	0.7507(4)	0.34295(19)	0.66134(13)	0.0493(7)
F	0.7324(8)	1.1091(3)	0.3943(3)	0.0773(17)
C1	0.7821(14)	0.8292(6)	0.5238(5)	0.056(2)
C2	0.7686(12)	0.9237(6)	0.5691(5)	0.054(2)
C3	0.7460(13)	1.0190(6)	0.5262(5)	0.056(2)
C4	0.7511(13)	1.0174(6)	0.4368(5)	0.055(2)
C5	0.7660(15)	0.9248(7)	0.3889(5)	0.076(3)
C6	0.7839(13)	0.8307(6)	0.4335(5)	0.059(3)
H1	1.013(3)	0.714(5)	0.618(2)	0.06(2)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ii</sub>-Tensors; <sup>b</sup> für H1.

C-2,6), 130.4 (ddt,  ${}^{1}J_{CH} = 169.8$  Hz,  ${}^{3}J_{CP} = 28.1$  Hz,  ${}^{2}J_{CH} = 5.4$  Hz, C-3,5), 117.5 (dttd,  ${}^{1}J_{CP} = 93.0$  Hz,  ${}^{2}J_{CH} = 11.8$  Hz,  ${}^{3}J_{CH} = 2.0$  Hz,  ${}^{4}J_{CH} = 1.3$  Hz, C-1).

### Kristallstrukturanalyse des para-Fluorphenyldichlorhydrogenphosphonium-tetrachloroaluminats (1)

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein stäbchenförmiger Kristall ausgewählt, der keine erkennbaren Verwachsungen aufwies. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit verankerten wir ihn für die Untersuchung in einer dünnwandigen Glaskapillare, die mit trockenem Stickstoff gefüllt war. Um die oberflächliche Zersetzung zu minimieren, erfolgten alle notwendigen Arbeitsschritte bis zur Montage im Kaltgasstrom der LT2-Kühlanlage eines Siemens P4-Diffraktometers unter stetiger Kühlung des Materials [15]. Die Gitterkonstanten wurden bei -110 °C anhand von 20 Reflexen im Bereich 19.6° < 2 $\theta$  < 23.0° verfeinert. Verwendet wurde, wie bei der anschließenden Intensitätsdatensammlung bei gleicher Temperatur, graphitmonochromatisierte MoK<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Weitere Angaben zur Messung und zur Behandlung der Intensitätsdaten sind Tab. III zu entnehmen, in der auch die Kristalldaten und Informationen zur Strukturverfeinerung aufgeführt sind. Die primäre Strukturlösung in der durch die systematischen Auslöschungen eindeutig bestimmten Raumgruppe P21/c gelang mit direkten Methoden [36]. Anhand mehrerer  $\Delta F$ -Synthesen konnte anschließend das vollständige "isotrope" Strukturmodell entwickelt werden [37]. Bei der Endverfeinerung [38] wurden die Wasserstoffatome des Fluorarylrestes in idealisierten Positionen gehalten. Die Veränderung ihrer Ortskoordinaten war im weiteren Verlauf an die der zugehörigen C-Atome nach dem sogenannten Reitermodell gekoppelt. Die P-H-Bindungslänge wurde bei 1.41 Å im Rahmen einer Standardabweichung von 0.02 Å gehalten. Für die H-Atome des Arylrestes legten wir  $U_{iso}(H) =$  $1.2 \cdot U_{eq}(C)$  fest. Atomformfaktoren für neutrale Atome, Dispersionskorrekturen und Absorptionskoeffizienten wurden den International Tables for Crystallography (1992, Vol. C, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2) entnommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391066 angefordert werden.

#### Ab initio-theoretische Untersuchungen

Die *ab initio*-Rechnungen wurden auf einem SGI-Origin2000-Computer im Regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Kaiserslautern mit dem Programmpaket Gaussian 94 Revision E.2 [25] durchgeführt.

#### Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Rheinland-Pfalz im Rahmen des Graduiertenkollegs "Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen" mit Sach-, Personal- und Reisemitteln unterstützt. W. F. und B. G. danken Herrn Prof. P. v. R. Schleyer, Herrn PD Dr. T. Clark und ihren Mitarbeitern für die zeitweilige freundliche Aufnahme in Erlangen und die Einführung in die Computerchemie. Dem Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern danken wir für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit, Herrn Dr. R. Corr für seine bereitwillige Hilfe bei zahlreichen EDV-technischen Problemen.

- A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12, 1009 (1879).
- [2] a) G. M. Kosolapoff, W. F. Huber, J. Am. Chem. Soc. 69, 2020 (1947);
  - b) A. Michaelis, H. von Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885);
  - c) A. Broglie, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 628 (1887);
    d) T. Weil, Helv. Chim. Acta 37, 654 (1954);
  - a) E. Babinson, H. S. Bat 2 211 704; C. A. 25
  - e) E. Robinson, U. S. Pat 2.211.704; C. A. **35**, 468 (1941);
  - f) W. T. Dye Jr., J. Am. Chem. Soc. 70, 2595 (1948);
  - g) B. Buchner, L. B. Lockhart (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **73**, 755 (1951);
  - h) A. W. Frank, J. Org. Chem. 24, 966 (1959);
  - i) F. M. Karrasova, G. M. Kamai, R. B. Sultanova, USSR P. 185908 (1966); Byul. Izobret. **18**, 39 (1966);
  - j) I. P. Komkov, K. V. Karavonov, S. Z. Ivin., Zhur. Obsh. Khim. 28, 2963 (1958);
  - k) L. Horner, P. Beck, V. G. Toscano, Chem. Ber. 94, 2122 (1961);
  - E. L. Gefter, USSR P. 107277, Byol. Izobret. 6, 1957 (1957);
  - m) E. L. Gefter, Zhur. Obshch. Khim. 28, 1398 (1958);
  - n) R. K. Dybovskii, V. A. Rogozkin, Zh. Prikl. Khim. **40**, 228 (1967).
- [3] R. I. Tarasova, T. V. Zykova, F. Sh. Shagvaleev, T. S. Sitdikova, V. V. Moskva, Zh. Obshch. Khim. 61, 2529 (1991).

- [4] F. S. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. S. Sitdikova, V. V. Moskva, Zh. Obshch. Khim. 59, 1199 (1989).
- [5] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 1. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
- [6] G. Marcel, Annu. Rep. NMR-Spectrosc. 5B, (1973).
- [7] a) D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang, J. Am. Chem. Soc. 90, 1968 (1968);
  - b) K. B. Dillon, R. I. Lynch, R. N. Reeve, T. C. Waddington, J. Chem. Soc. Dalton Trans. Part II, 1243 (1976);
  - c) A. Schmidpeter, H. Brecht, Angew. Chem. **79**, 535 (1967);
  - d) W. Buder, A. Schmidt, Spectrochim. Acta, Part A **30**, 1311 (1974).
- [8] R. Minkwitz, A. Kornath, D. Lennhoff, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. 620, 509 (1994).
- [9] L. J. Vande Griend, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc. 97, 5958 (1975).
- [10] R. Minkwitz, A. Liedtke, Z. Naturforsch. 44b, 679 (1989).
- [11] K. O. Christe, Inorg. Chem. 14, 2821 (1975).
- [12] R. Minkwitz, R. Na
  ß, Z. Naturforsch. 37b, 1558 (1982).
- [13] W. Uhl, R. Graupner, J. Hahn, T. Spies, W. Frank, Eur. J. Inorg. Chem. 355 (1998).
- [14] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, Angew. Chem. 76, 965 (1964).
- [15] M. Veith, W. Frank, Chem. Rev. 88, 81 (1988).

- [16] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. A. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 118, 11217 (1996).
- [17] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).
- [18] V. Schomaker, K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. B24, 63 (1968).
- [19] H. J. Banbury, T. A. Harmor, Acta Crystallogr. C44, 1683 (1988).
- [20] a) T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, Inorg. Chem. 7, 2159 (1968); b) B. Krebs, B. Buss, W. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 1 (1973); c) J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, Inorg. Chim. Acta 114, 35 (1986).
- [21] A. Sequeira, W. C. Hamilton, J. Chem. Phys. 47, 1818 (1967).
- [22] L. W. Schroeder, J. J. Rush, J. Chem. Phys. 54, 1968 (1971).
- [23] G. Portalone, G. Schultz, A. Domenicano, J. Hagittai, J. Mol. Struct. 118, 53 (1984).
- [24] R. D. Topsom, Prog. Phys. Org. Chem. 16, 85 (98) (1987).
- [25] Gaussian 94, Revision E. 2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA (1995).
- [26] T. Ziegler, Chem. Rev. 91, 651 (1991).
- [27] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 104, 5497 (1996).
- [28] a) J. B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2. Ed., GAUS-SIAN Inc. Pittsburgh PA (1996); b) Zero Point Energy wurde mit dem Faktor 0.9135 (HF) bzw. 0.9084 (B3LYP) korrigiert.

[29] a) J. W. Akitt, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **21**, 1 (1989);

b) R. G. Kidd, D. R. Truax, J. Am. Chem. Soc. 90, 6867 (1968);

c) D. E. H. Jones, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 567 (1972):

d) J. Wilinski, R. J. Kurland, J. Am. Chem. Soc. 100, 2233 (1978);

e) M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger, S. Chapelle, Inorg. Chem. 21, 1040 (1982).

- [30] J. C. Tebby, Handbook of P-31 Nuclear Magnetic Resonance Data, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston (1991).
- S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-[31] Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, 6. Auflage, Thieme Verlag, New York (1993).
- [32] a) L. Maier, Helv. Chim. Acta 56, 492 (1973); b) R. C. Grabiak, J. A. Miles, G. M. Schwenzer, Phosphorus Sulfur 9, 197 (1980).
- [33] a) A. Stock, O. Priess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 3112 (1914); b) A. Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 143 (1916); c) D. F. Shriver, M. A. Drezdon, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, 2. Ed., J. Wiley & Sons, New York (1986). [34] **®BASF**
- [35] Organikum, 16. Auflauge, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990).
- [36] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1985).
- [37] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Ver. 4.22, Siemens X-Ray Analytical Instruments Inc., Madison (Wisconsin) (1991).
- [38] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).