

Die Struktur von **12** geht aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren sowie aus der Cyclisierung **12** → **11** hervor. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1) sind die Ringprotonen paarweise äquivalent. Die Schlüsselprotonen 1-H/8-H erscheinen als Dublett bei  $\delta = 6.82$ . Die Zuordnung der restlichen Neunring-Protonen (2-H/7-H: 6.08; 3-H/6-H: 6.13; 4-H/5-H: 5.96 ppm) folgt aus Entkopplungsexperimenten. Die Schwerpunkte des AA'XX'-Systems der Fünfring-Protonen bei  $\delta = 6.57$  und 6.43 liegen sehr ähnlich wie diejenigen von Pentafulvalen **4** ( $n = 2$ )<sup>[3]</sup>. – Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten die Signale der paarweise äquivalenten Neunring-C-Atome ( $C^1/C^8$ :  $\delta = 128.0$ ;  $C^2/C^7$ : 133.0;  $C^3/C^6$ : 129.5;  $C^4/C^5$ : 128.5) wie bei unpolaren Nonafulvenen<sup>[9]</sup> im engen Intervall von  $\delta = 128$ –133 auf. Ebenso liegen die Signale der Fünfring-C-Atome ( $C^9/C^{12}$ :  $\delta = 121.2$ ;  $C^{10}/C^{11}$ : 132.2) sehr ähnlich wie die <sup>13</sup>C-Resonanzen von Pentafulvalen **4** ( $n = 2$ ) sowie von Pentafulvenen<sup>[3]</sup>.

In Einklang mit dem olefinischen Charakter der Cyclo-nonatetraen-Einheit von **12** verläuft die disrotatorische Cyclisierung **12** → **11** sehr rasch verglichen mit der Cyclisierung des durch Elektronendonator-Gruppen stabilisierten 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulvens<sup>[10]</sup>. Die Struktur von **11** ist spektroskopisch (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, UV, MS) gesichert.

Eingegangen am 9. August,  
in veränderter Fassung am 11. September 1984 [Z 961]

- [1] Fulvalene sind cyclisch gekreuzt-konjugierte Verbindungen, bei denen zwei vollkonjugierte Ringe mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen durch eine Doppelbindung verknüpft sind. Penta-, Hepta- und Nonafulvalene bestehen aus je zwei Fünf-, Sieben- und Neunringen, Nonapentafulvalen **12** aus einem Neun- und einem Fünfring.
- [2] W. von E. Doering: *Kekulé Symposium*, Butterworth, London 1959; E. Matzner, Ph. D. Thesis, Yale University 1958, R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5131.
- [3] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* 37 (1983) 160.
- [4] K. Hafner, G. F. Thiele, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1445.
- [5] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5194; G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2480.
- [6] K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3507.
- [7] K. V. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1550.
- [8] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* 29 (1975) 212.
- [9] G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3191; R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Chimia* 33 (1979) 54; G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander, *ibid.* 37 (1983) 124.
- [10] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 593.

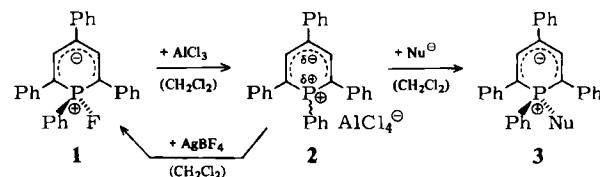
## 1,2,4,6-Tetraphenylphosphinium-tetrachloroaluminat, das erste, den Pyridiumsalzen analoge Phosphininiumsalz\*\*

Von Trupti N. Dave, Hans Kaletsch und Karl Dimroth\*  
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Pyridin und seine Derivate leicht zu Pyridiumsalzen protoniert oder alkyliert werden, gelang die Herstellung von Phosphininiumsalzen aus Phosphininen auf analogem Wege nicht. Als Ursache hierfür wird die entgegengesetzte Elektronenverteilung in den beiden Ringsystemen angenommen. Das elektropositivere Phosphoratom setzt die Nucleophilie des Phosphinins herab<sup>[1a]</sup>, und der größere Winkel C(Ring)–P–C(Ring) erhöht den s-Charakter

des einsamen Elektronenpaares, so daß eine Bindung an ein Elektrophil wegen der mit einer Geometrieveränderung des Ringsystems verbundenen Rehybridisierung zusätzliche Energie erfordert<sup>[1b]</sup>. Phosphininium-Ionen mit drei organischen Gruppen am Phosphor wurden zwar bei einigen Umsetzungen von Phosphininen als Zwischenstufen postuliert<sup>[2]</sup>, doch konnte bisher kein Salz eines solchen Kations hergestellt werden. Die bisher bekannten Salze mit Phosphor-Kationen der Koordinationszahl 3 enthalten mindestens einen Substituenten mit einem einsamen Elektronenpaar, z. B. eine Dialkylamino-<sup>[3]</sup> oder eine Pentamethyl-2,4-cyclopentadienylgruppe<sup>[4]</sup>. In beiden Fällen wird angenommen, daß die n-Elektronen des Nachbaratoms oder die  $\pi$ -Elektronen, wie beim Cyclopentadienylrest, durch Auffüllung der Elektronenlücke am Phosphor-Kation zu dessen Stabilisierung beitragen.

Wir beschreiben hier die erste Synthese eines beständigen, kristallisierten Phosphininiumsalzes mit drei an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffresten, des 1,2,4,6-Tetraphenylphosphinium-tetrachloroaluminats **2**. Ausgangsmaterial ist 1-Fluor-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphinin **1**. Es wird in Analogie zu<sup>[5]</sup> aus 2,4,6-Triphenylphosphinin mit Phenylazidium-tetrafluoroborat erhalten ( $F_p = 155$ –156°C, 51% Ausb.). Mit 1.5 mol frisch sublimiertem Aluminiumchlorid pro mol **1** in Dichlormethan bei –78°C unter Argon scheiden sich beim Rühren und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur die gelben Kristalle von **2** ab. Die Elementaranalyse ist korrekt. **2** kristallisiert demnach mit 0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum verschwindet während der Reaktion die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung von **1** (1116 Hz) vollständig. Die <sup>31</sup>P-Resonanz im <sup>1</sup>H-entkoppelten Spektrum von **1** bei  $\delta = 27$  geht in ein einziges scharfes Signal bei  $\delta = 103$  über. Die NMR-Signale der Ringprotonen (1:  $\delta = 7.9$ , 2 H, dd,  $^4J_{\text{HF}} = 6$  Hz,  $^3J_{\text{H}P} = 38$  Hz) liegen bei **2** bei  $\delta = 8.28$  (2 H, d,  $^3J_{\text{HP}} = 33.9$  Hz). Ein <sup>13</sup>C-NMR-Tieftemperaturspektrum von **2** ließ sich wegen seiner geringen Löslichkeit und großen Empfindlichkeit gegen  $\text{CCl}_2\text{D}_2$  nicht aufnehmen, doch ist das durch Halogen austausch gebildete  $\text{AlCl}_4^-$  durch sein intensives <sup>27</sup>Al-NMR-Signal bei  $\delta = 103$  gut zu erkennen<sup>[6]</sup>. Erwartungsgemäß enthält das MS/FD-Spektrum keinen Peak des nicht flüchtigen Kations **2** bei  $m/z$  401. Man findet aber das Radikalkation von 2,4,6-Triphenylphosphinin ( $m/z$  324 (48%)) sowie die Radikalkationen der OH- und Cl-Additionsprodukte ( $m/z$  418 (42%) bzw. 436 (100%)), die bei der Aufnahme des Spektrums entstanden sind.

**2** reagiert augenblicklich und quantitativ mit Nucleophilen wie Methanol, Ethanol, Phenyllithium oder Chlorid-Ionen zu den bekannten  $\lambda^5$ -Phosphinin-Derivaten **3** ( $\text{Nu} = \text{OMe}$ ,  $\text{OEt}$ ,  $\text{Ph}^{[7]}$ ,  $\text{Cl}$ ), von denen das letzte schon bei schwachem Erwärmen (gaschromatographisch nachgewiesen) Chlorbenzol unter Bildung von 2,4,6-Triphenylphosphinin abspaltet. **2** bildet mit Wasser 1-Hydroxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphinin, das sich in bekannter Weise in 1-Oxo-1,2,4,6-tetraphenyl-1,2-dihydrophosphinin umlagernt. Zugabe von  $\text{AgBF}_4$  zu **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt quantitativ **1**. Dies beweist die starke Elektrophilie des Phosphors in **2**,

[\*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. T. N. Dave, H. Kaletsch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
T.N.D. dankt dem DAAD für ein Stipendium.

die wesentlich größer als die des Bors in  $\text{BF}_3$  sein muß (siehe auch<sup>[5]</sup>).

1-Chlor-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphinin (1, Cl statt F) ist unbeständig. Aus 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenylphosphinin in Dichlormethan entstehen mit Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid schwerlösliche 1-Chlor-2,4,6-triphenylphosphiniumsalze vom Typ 2 ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +96.9$  bzw.  $+96.2$ ), die jedoch nicht völlig rein gewonnen werden konnten.

Formel 2, die keinen oder nur einen geringen Zufluß von Elektronen aus dem  $6\pi$ -System der fünf C-Atome zum P $^{\circ}$ -Zentrum andeutet, ist mit dessen ungewöhnlicher Elektrophilie selbst gegenüber  $\text{BF}_3^{\circ}$  in Einklang. Abschließendes über den Grundzustand kann jedoch erst nach vollständiger Auswertung der Röntgen-Strukturanalyse von 2<sup>[6]</sup> und nach Messung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ähnlicher Phosphiniumsalze gesagt werden.

Eingegangen am 6. August,  
in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 949]

- [1] a) K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)* 38 (1973) 1; b) A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125.  
 [2] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 87; G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215; G. Märkl, K. Hock, D. Matthes, *Chem. Ber.* 116 (1983) 445.  
 [3] R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 331; M.-R. Marre, M. Sandoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 566; E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht, W. W. Schoeller, *ibid.* 1983, 1171; R. Appel, R. Schmitz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3521.  
 [4] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2075.  
 [5] O. Schaffer, K. Dimroth, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3271.  
 [6] R. G. Kidd, D. R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6867.  
 [7] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1231.  
 [8] R. Allmann, noch unveröffentlicht. Nach bisherigen Ergebnissen ist der Phospherring eben mit einer C $_2$ -Achse durch C-4 und PPh.

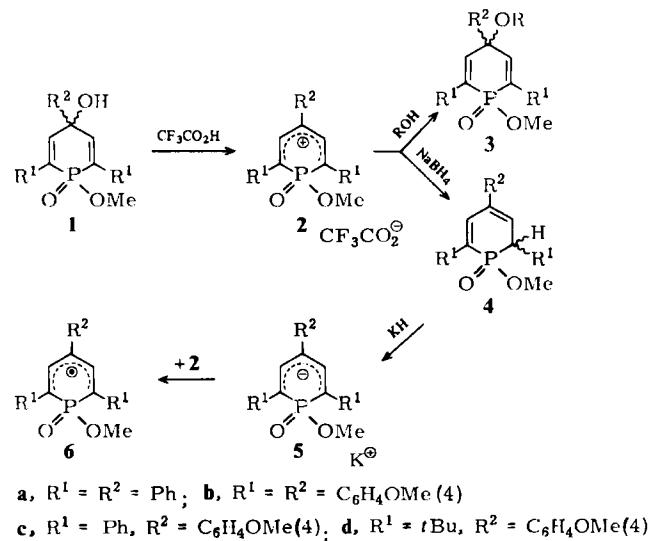
## Delokalisierte Carbokationen, Carbanionen und Radikale von 2,4,6-substituierten 1-Methoxy-1-oxo- $\lambda^5$ -phosphininen\*\*

Von Karl Dimroth\*, Hans Kaletsch und Trupti N. Dave

Triphenylphosphoniumsalze, Phosphon- und Phosphinsäureester sowie Phosphanoxide mit einer  $\alpha$ -CH-Gruppe werden leicht zu stabilen Carbanionen deprotoniert. Ihre Reaktionen mit Elektrophilen aller Art gehören zu den wichtigsten der präparativen organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Nach Creary et al.<sup>[2]</sup> setzen sich Phosphonsäureester, die eine Mesyloxygruppe an einem sekundären oder tertiären  $\alpha$ -C-Atom enthalten, mit Nucleophilen um. Hierbei müssen destabilisierte Carbokationen<sup>[3]</sup> als Zwischenstufen angenommen werden.

Vor mehreren Jahren erhielten wir sowohl aus dem reinen *E*- als auch dem reinen *Z*-Isomer des cyclischen Phosphinsäureesters 1a bei der Umsetzung mit Trifluoressigsäure das Salz 2a mit tiefblauem, beständigem, delokalisiertem Carbokation<sup>[4]</sup>. Es addiert Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol an C-4 zum *E/Z*-Gemisch 3a ( $R = \text{H, Me, Et}$ ); Hydrid-Ionen werden an C-2 zum *E/Z*-Gemisch 4a addiert.

Die  $5\pi$ -Delokalisierung in Konkurrenz zur Destabilisierung durch die Phosphinsäureestergruppe macht die Beständigkeit der Carbokationen in 2 verständlich. 2b ist be-



kannt<sup>[4]</sup>. Die Arbeiten<sup>[2,3]</sup> haben uns veranlaßt, noch aus 1c und 1d<sup>[5]</sup> mit Trifluoressigsäure oder mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan die Salze 2c und 2d mit tiefblauem bzw. tiefrotem Kation herzustellen<sup>[6]</sup>. Sie addieren ebenfalls Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol zum *E/Z*-Gemisch von 3c bzw. 3d ( $R = \text{H, Me, Et}$ ); Hydrid-Ionen werden an C-2 zu 4c bzw. 4d addiert. Aus diesen erhält man mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) die Salze 5c und 5d mit stabilen delokalisierten Anionen. Beim Zusammengießen äquimolarer Mengen 2c und 2d in Dichlormethan mit 5c bzw. 5d in THF bei Raumtemperatur entstehen die unter Luftausschluß tagelang beständigen Radikale 6c bzw. 6d, deren Phosphorkopp lungskonstanten  $\alpha_p = 2.3$  mT sehr gut mit denen der bekannten Radikale 6a ( $\alpha_p = 2.31$  mT) und 6,  $R^1 = t\text{Bu}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_3(t\text{Bu})_2(3,5)$  ( $\alpha_p = 2.35$  mT) übereinstimmen<sup>[7]</sup>. Tabelle 1 enthält die relevanten  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der wichtigsten hier beschriebenen Verbindungen,

Tabelle 1. Wichtigste NMR-Daten von 1c, d, 2c, d und 5c, d. J in Hz. Standard:  $^1\text{H}$ -NMR: TMS;  $^{13}\text{C}$ -NMR: TMS,  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Verb.	$^1\text{H}$ (Ring) $\delta$ ( $^3\text{J}(\text{PH})$ )	$^{13}\text{C}$ -2/6 $\delta$ ( $^1\text{J}(\text{PC})$ )	$^{13}\text{C}$ -3/5 $\delta$ ( $^2\text{J}(\text{PC})$ )	$^{13}\text{C}$ -4 $\delta$ ( $^3\text{J}(\text{PC})$ )	$^{31}\text{P}$ $\delta$
1c	6.65 [a] (34.7)	128.1 [d] (120.6)	149.1 (8.1) (160.3)	70.42 (17.7)	17.8 [a]
2c	8.48 [a] (39.1)	—	—	—	20 [a]
5c	7.55 [c] (31)	100.6 [c] (133.8)	136.75 (9.55) (146.3)	110.9	45.7 [c]
1d	6.33 [a] (35.4)	138.5 [b] (114.5)	147.8 (8.8) (158.2)	71.3 (21.3)	22.9 [a]
2d	8.2 [a] (40.8)	158.3 [a] (111)	137.6 (6.6) (162.5)	154.6 (26.5)	15.6 [a]
5d	7.24 [c] (33.8)	105.1 [c] (130.9)	135.0 (10.3) (142.2)	105.3 (15.5)	53.3 [c]

[a] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [b] In  $\text{CD}_3\text{OD}$ . [c] In  $[\text{D}_6]$  Tetrahydrofuran. [d] In  $[\text{D}_6]$  Dimethylsulfoxid.

doch ist die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wegen der vielen Phenyl-C-Atome bei 2c nicht ganz sicher. Sehr einfach ist das Salz 2c zugänglich, wenn man 1,1-Dimethoxy-

[\*] Prof. Dr. K. Dimroth, H. Kaletsch, Dr. T. N. Dave

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
T.N.D. dankt dem DAAD für ein Stipendium.