

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen enthalten überraschenderweise (siehe Molekülstruktur in Abb. 1!) nur ein Singulett, dessen chemische Verschiebung vom Verhältnis der Reaktionspartner abhängt (bei  $x=2$ : 1:  $\delta=1.30$  (s); 2:  $\delta=1.32$  (s), 60 MHz, 28 °C, Toluol)<sup>[6]</sup>. Dieser Befund könnte mit dem Vorliegen verschiedener Addukte und einem schnellen Austausch der  $\text{AlCl}_3$ -Gruppen in Lösung gedeutet werden. Eine Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen von 2 bestätigte die Adduktstruktur. 1 und 2 sind relativ instabil; sie zerfallen in Lösung langsam und unter vermindertem Druck (im Massenspektrometer) schnell in die Ausgangskomponenten.

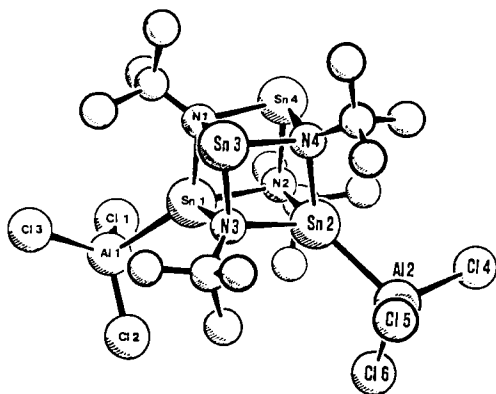


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Die unbeschrifteten Atome sind Kohlenstoffatome, die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet. Das  $\text{Sn}_4\text{N}_4$ -Gerüst bleibt bei der Adduktbildung erhalten, die Punktsymmetrie von 2 ist nahe an  $C_{2v}$  (mm2). Zellabmessungen:  $a=1032.5(5)$ ,  $b=2311.2(9)$ ,  $c=1981.4(8)$  pm,  $\beta=124.3(1)^\circ$ . Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $Z=4$ . Vierkreisdiffraktometer,  $R=0.074$  bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 14.07:1. Einige ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen: Sn-Al 278(1), Al-Cl 212.4(8), Sn-N 219(2), N-C 150(1) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51183, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Strukturanalyse von 2 (Abb. 1) beweist erstmals, daß niederwertige Elemente wie  $\text{Sn}^{\text{II}}$  in Lewis-Säure-Base-Addukten als Donatoren fungieren können. Die Sn-Al-Bindungslänge entspricht genau der nach Atomradien erwarteten<sup>[7]</sup>; die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Cl-Al-Cl-Winkel von  $113.9^\circ$  (Mittel) in dem für  $\text{AlCl}_3$ -Addukte typischen Bereich liegen<sup>[8]</sup>. Beim Vergleich mit der Struktur des unkoordinierten  $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$ <sup>[9]</sup> fallen folgende Unterschiede auf: a) Der Abstand zwischen den vierfach koordinierten Zinnatomen in 2 ist verringert ( $\text{Sn1} \cdots \text{Sn2}=323.6(2)$  pm, in  $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$ : 333 pm<sup>[9]</sup>), während die Abstände zu allen übrigen Atomen innerhalb der Standardabweichungen gleich bleiben. b) Als direkte Folge dieser Annäherung werden die Winkel N-Sn-N im Vierring N2-Sn1-N3-Sn2 ( $84^\circ$  in 2 gegenüber  $80^\circ$  in  $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$ ) aufgeweitet und die Sn-N-Sn-Winkel gestaucht. Eine sehr vordergründige Interpretation dieses Effektes könnte zu dem Schluß verleiten, daß durch Abzug der Elektronendichte der einsamen Elektronenpaare der Abstand zwischen den entsprechenden Zinnatomen kleiner wird. Die Addukte 1 und 2 untermauern eher die These, daß es sich bei  $(\text{tBuNEl})_4$  ( $\text{El}=\text{Ge}, \text{Sn}$ ) um Käfigmoleküle mit gerichteten Bindungen handelt<sup>[9]</sup>. Ungeklärt bleibt nur, warum die Addukte mit zwei  $\text{AlCl}_3$ -Einheiten kristallisieren und nicht auch solche mit einem anderen Al:Sn-Verhältnis.

#### Arbeitsvorschrift

Auf 0.152 g (1.14 mmol) mehrfach sublimiertes Aluminiumtrichlorid wird eine Lösung von 0.58 mmol  $(\text{tBuNGe})_4$ <sup>[5]</sup> oder  $(\text{tBuNSn})_4$ <sup>[5]</sup> in 30 mL Toluol

gegeben, wobei unter striktem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß. Beim Erhitzen zum Sieden löst sich alles  $\text{AlCl}_3$ . Nach einigen Stunden wachsen aus der eingeeengten Lösung raufenförmige Kristalle, von denen korrekte Elementaranalysen erhalten wurden. Ausbeuten: 1: 0.36 g (75.6%), 2: 0.38 g (65%).

Eingegangen am 13. November 1984 [Z 1067]

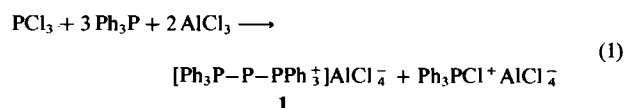
- [1] J. D. Donaldson, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1967) 251.
- [2] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
- [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.
- [4] J. J. Zuckerman, 4. Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Montreal 1983, Abstract A-1.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1375.
- [6] W. Frank, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1985.
- [7] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 220-222.
- [8] A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1821.
- [9] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* B38 (1983) 1054.

### Symmetrische und unsymmetrische Triphosphenium-Ionen\*\*

Von Alfred Schmidpeter\*, Siegfried Lochschmidt und William S. Sheldrick

Die isoelektronischen Moleküle und Ionen  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{E}^{(n-4)+}$  können als Triphenylphosphankomplexe der Nichtmetalle E, Hauptgruppe n, aufgefaßt werden und sind für  $\text{E}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$  bekannt. Mit  $\text{E}=\text{P}$  ist nun auch ein solches Ion mit einem Element der dritten Periode zugänglich.

Weder Triphenylphosphan noch Aluminiumchlorid wirken allein auf Phosphortrichlorid ein; gemeinsam führen sie jedoch zu seiner reduktiven Zerlegung unter Bildung eines Chlorphosphonium- und eines Triphosphenium-Ions<sup>[1]</sup> [Gl. (1)].



1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphenium-tetrachloroaluminat 1<sup>[2]</sup> (Tabelle 1) kristallisiert mit einem halben Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Laut Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> gibt es zwei unabhängige, jedoch nicht signifikant verschiedene Kationen im Kristall (Abb. 1). Der mittlere PP-Abstand liegt

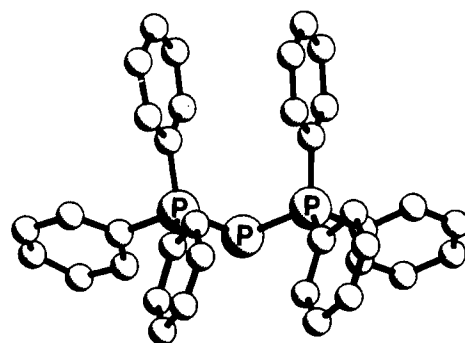


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Kationen von  $1 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Kristall. PP-Abstände: 213.7(6), 212.8(6) im abgebildeten und 214.1(6), 212.4(6) pm im nicht abgebildeten Kation; PPP-Winkel: 102.2(2) und 103.0(3)°.

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. S. Lochschmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Prof. Dr. W. S. Sheldrick  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

zwischen dem einer PP-Einfach- und -Doppelbindung (220–225 bzw. 200–205 pm), der PPP-Winkel ist klein<sup>[4]</sup>; für das homologe Ion (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N<sup>+</sup> findet man PNP-Winkel zwischen 135 und 180°.

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Triphosphenium-Ionen der Salze 1, 3 (A<sub>2</sub>X), 4 (ABX) und des Triphosphandiium-Ions von 2 (A<sub>2</sub>X); O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N– = Morfolino.

| L  | P <sup>x</sup>                                      | δ( <sup>31</sup> P)<br>PPh <sub>3</sub> | P <sub>L</sub> | P <sup>x</sup> PPh <sub>3</sub> | J [Hz]<br>P <sup>x</sup> P <sub>L</sub> | P <sub>L</sub> PPh <sub>3</sub> |
|----|---|---|----------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| 1  | Ph <sub>3</sub> P                                   | –174                                    | 30             |                                 | 502                                     |                                 |
| 2  |   | –119                                    | 23             |                                 | 288                                     |                                 |
| 3a | MePh <sub>2</sub> P                                 | –180                                    | 30             | 24                              | 482                                     | 480 25                          |
| 3b | Me <sub>2</sub> PhP                                 | –173                                    | 31             | 16                              | 481                                     | 463 26                          |
| 3c | Bu <sub>3</sub> P                                   | –199                                    | 32             | 32                              | 503                                     | 458 41                          |
| 3d | Et <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> P                  | –167                                    | 30             | 64                              | 510                                     | 501 30                          |
| 3e | (Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PhP                | –170                                    | 30             | 77                              | 524                                     | 479 27                          |
| 3f | PhNHPh <sub>2</sub> P                               | –178                                    | 29             | 49                              | 479                                     | 524 27                          |
| 3g | (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P                  | –180                                    | 29             | 84                              | 523                                     | 493 30                          |
| 3h | [(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> N] <sub>3</sub> P  | –173                                    | 29             | 77                              | 542                                     | 497 32                          |
| 3i | [O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> P | –181                                    | 28             | 76                              | 526                                     | 528 32                          |
| 3k | (EtO) <sub>3</sub> P                                | –196                                    | 32             | 80                              | 437                                     | 562 15                          |
| 4a | MePh <sub>2</sub> P                                 | –176                                    |                | 23                              |   | 464                             |
| 4b | Me <sub>2</sub> PhP                                 | –159                                    |                | 12                              |   | 451                             |
| 4c | Bu <sub>3</sub> P                                   | –229                                    |                | 33                              |   | 473                             |
| 4d | Et <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> P                  | –164                                    |                | 79                              |   | 508                             |
| 4e | (Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PhP                | –163                                    |                | 64                              |   | 510                             |
| 4f | PhNHPh <sub>2</sub> P                               | –182                                    |                | 47                              |   | 498                             |
| 4g | (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P                  | –194                                    |                | 85                              |   | 518                             |
| 4h | [(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> N] <sub>3</sub> P  | –193                                    |                | 79                              |   | 560                             |
| 4i | [O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> P | –207                                    |                | 78                              |   | 566                             |
| 4k | (EtO) <sub>3</sub> P                                | –218                                    |                | 82                              |   | 508                             |

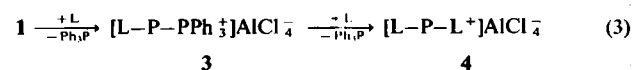
Beim Wiederauflösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zerfällt 1 unter Freisetzen von Ph<sub>3</sub>P und Bildung von weiterem Ph<sub>3</sub>PCl<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>–</sup>. Der sich abscheidende amorphe orangefarbene Niederschlag ist ein Phosphorsubchlorid, in dem Chlor zum Teil durch Triphenylphosphonio-Reste ersetzt ist; das dabei verdrängte Cl reagiert mit AlCl<sub>3</sub> zu AlCl<sub>4</sub><sup>–</sup>. In der Zerfallsreaktion setzt sich also die in Gleichung (1) begonnene Redoxreaktion zwischen PCl<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>P fort. Auslösend sind dabei die Chlorid-Ionen; sie entstehen aus AlCl<sub>4</sub><sup>–</sup>, das mit zunehmender Verdünnung stärker dissoziiert. Der Zerfall kann daher durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> (etwa 0.3 mol/mol 1 bei einer 0.5 M 1-Lösung) unterdrückt werden.

In Gegenwart von 1.5 mol AlCl<sub>3</sub>/mol 1 reagiert 1 nach Gleichung (2) mit HCl oder *tert*-Butylchlorid zum Hexaphenyl-triphosphandiium-Salz 2 (Tabelle 1). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 2 ist gekennzeichnet durch eine hohe PH-Kopplungskonstante (*J*<sub>PH</sub> = 235 Hz), wie sie sonst für Diacyl- oder Bis(perfluorphenyl)phosphane beobachtet wird.



Mit anderen Alkylchloriden RCl setzt sich 1 unter den gleichen Bedingungen zu den 2-Alkyl-hexaphenyl-triphosphandiium-Salzen 2, R statt H, um<sup>[5]</sup>.

Im Einklang mit der Betrachtung von 1 als Phosphan-komplex (siehe oben) läßt sich PPh<sub>3</sub> in 1 nach Gleichung (3) stufenweise durch stärker basische Phosphane L (Tabelle 1) verdrängen.



Die Salze der unsymmetrischen Triphosphenium-Ionen 3 bilden sich auch nach Gleichung (4) aus den Salzen der symmetrischen Ionen 1 und 4. Die Gleichgewichte (4) lie-

gen meistens deutlich auf der Seite von 3 (*K* > 100). Ausnahmen bilden solche Phosphane, die gegenüber P<sup>+</sup> eine nur wenig höhere Basizität als Triphenylphosphan aufweisen: MePh<sub>2</sub>P, *K* = 93; Et<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>P, *K* = 59; PhNHPh<sub>2</sub>P, *K* = 1.8.



Die PP-Kopplungskonstanten der unsymmetrischen Ionen in 3 entsprechen zwar im Mittel gut dem *J*<sub>PP</sub>-Durchschnitt von 1 und 4 (mit gleichen Phosphanliganden), können aber (wie bei 3k) einzeln stark abweichen (Tabelle 1).

Eingegangen am 16. November,  
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1984 [Z 1074]

- Über ein spezielles cyclisches Triphosphenium-Ion und die Reaktion eines Hexaaminotriphosphenium-Ions mit einem elektronenreichen Olefin haben wir bereits berichtet: a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63; bzw. b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- Zu 53.0 g (204 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 500 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C werden 22.0 g (163 mmol) AlCl<sub>3</sub> gegeben und sofort 6.0 mL (68 mmol) PCl<sub>3</sub> innerhalb 5 min unter Rühren getropft. Die Lösung wird bei 3°C aufbewahrt und innerhalb von etwa 2 Wochen allmählich auf die Hälfte eingengt. Die dabei entstandenen hellgelben würfelförmigen Kristalle von 1·1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden durch eine Fritte abfiltriert, mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen und im Vakuum getrocknet, *Fp* = 78°C, Ausbeute 36.1 g (69%); korrekte C,H-Analysenwerte. Bei 0°C lassen sich die Kristalle über viele Monate aufbewahren, bei Raumtemperatur zerfallen sie schon in 1–2 Wochen zu einer gelben amorphen Substanz.
- Pna2<sub>1</sub>, *a* = 3369.0(7), *b* = 930.9(1), *c* = 2420.4(2) pm, *Z* = 8, *ρ*<sub>x</sub> = 1.34 g·cm<sup>–3</sup>; direkte Methoden (MULTAN, P. Main), *R* = 0.091, *R*<sub>w</sub> = 0.080 für 3222 unabhängige Reflexe (CuKα, 2θ < 115°, *F*<sub>0</sub><sup>2</sup> > 2.5σ(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>), empirische Absorptionskorrektur). Aus Kapazitätsgründen konnten nur die Cl-, P- und Al-Atome anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der H-Atome von zehn Benzolringen wurde geometrisch berechnet, die der übrigen zwei blieben unberücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51241, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Der PPP-Winkel ist allerdings größer als im Ion [(OPh<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>P]<sup>+</sup> (95°), das sich von dem Ion in 1 formal durch einen doppelten Ph/O<sup>–</sup>-Austausch herleitet; A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weher, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816.
- A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.

### Darstellung von [Et<sub>2</sub>N–C≡W(CO)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>]<sup>–</sup>, des ersten anionischen Carbinmetall-Komplexes; Addition von CO<sub>2</sub> an die W≡C-Bindung\*\*

Von Ernst Otto Fischer, Alexander C. Filippou,  
Helmut G. Alt und Ulf Thewalt  
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale und kationische Carbin(carbonyl)metall-Komplexe haben wir bei der Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden bei tiefer Temperatur erhal-

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. A. C. Filippou  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. U. Thewalt  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Übergangsmetallcarbin-Komplexe, 78. Mitteilung. – 77. Mitteilung: E. O. Fischer, J. Schneider, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 820.