

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); $2:1$: $\delta=1.32$ (s), 60 MHz, 28°C , Toluol)^[6]. Dieser Befund könnte mit dem Vorliegen verschiedener Addukte und einem schnellen Austausch der 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.

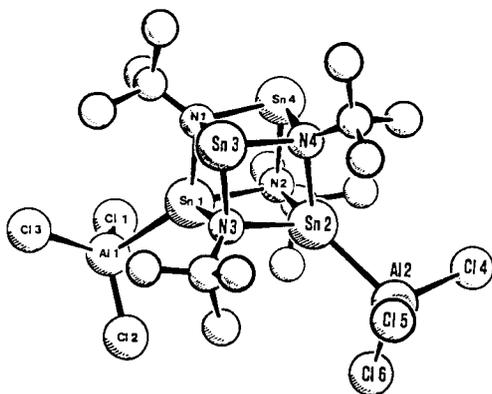


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die unbeschrifteten Atome sind Kohlenstoffatome, die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet. Das Sn_4N_4 -Gerüst bleibt bei der Adduktbildung erhalten, die Punktsymmetrie von **2** ist nahe an C_{2v} ($\text{mm}2$). Zellabmessungen: $a=1032.5(5)$, $b=2311.2(9)$, $c=1981.4(8)$ pm, $\beta=124.3(1)^\circ$. Raumgruppe: $\text{P}2_1/c$; $Z=4$. 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 Sn^{II} in Lewis-Säure-Base-Addukten als Donatoren fungieren können. Die Sn-Al-Bindungslänge entspricht genau der nach Atomradien erwarteten^[7]; die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Cl-Al-Cl-Winkel von 113.9° (Mittel) in dem für AlCl_3 -Addukte typischen Bereich liegen^[8]. Beim Vergleich mit der Struktur des unkoordinierten $(\text{Sn}t\text{Bu})_4$ ^[9] fallen folgende Unterschiede auf: a) Der Abstand zwischen den vierfach koordinierten Zinnatomen in **2** ist verringert ($\text{Sn}1 \cdots \text{Sn}2 = 323.6(2)$ pm, in $(\text{Sn}t\text{Bu})_4$: 333 pm^[9]), 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° in **2** gegenüber 80° in $(\text{Sn}t\text{Bu})_4$) 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 $(t\text{BuNEl})_4$ ($\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}$) um Käfigmoleküle mit gerichteten Bindungen handelt^[9]. Ungeklärt bleibt nur, warum die Addukte mit zwei 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 $(t\text{BuNGe})_4$ ^[5] oder $(t\text{BuNSn})_4$ ^[5] in 30 mL Toluol

gegeben, wobei unter striktem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß. Beim Erhitzen zum Sieden löst sich alles 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]

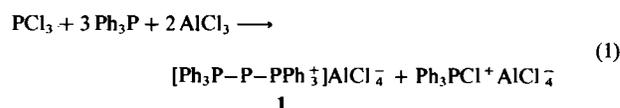
- [1] J. D. Donaldson, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1967) 251.
 [2] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104** (1982) 1.
 [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 651.
 [4] J. J. Zuckerman, *4. Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Montreal 1983, Abstract A-1*.
 [5] M. Veith, 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^[1] [Gl. (1)].



1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphenium-tetrachloroaluminat **1**^[2] (Tabelle 1) kristallisiert mit einem halben Molekül CH_2Cl_2 . Laut Röntgen-Strukturanalyse^[3] gibt es zwei unabhängige, jedoch nicht signifikant verschiedene Kationen im Kristall (Abb. 1). Der mittlere PP-Abstand liegt

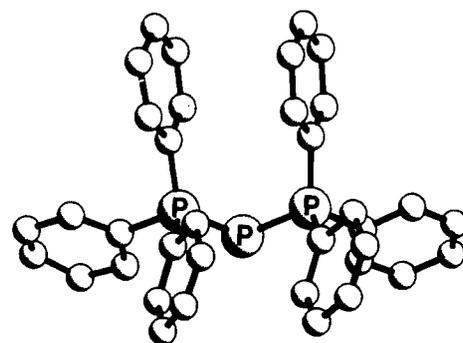


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Kationen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. PP-Abstände: 213.7(6), 212.8(6) im abgebildeten und 214.1(6), 212.4(6) pm im nicht abgebildeten Kation; PPP-Winkel: 102.2(2) und 103.0(3)°.

*] 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^[4]; für das homologe Ion $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ findet man PNP-Winkel zwischen 135 und 180°.

Tabelle 1. ³¹P-NMR-Daten der Triphosphenium-Ionen der Salze **1**, **3** (A₂X), **4** (ABX) und des Triphosphandiium-Ions von **2** (A₂X); O(CH₂)_nN—= Morpholino.

L	$\delta(^{31}\text{P})$		P_L	$J[\text{Hz}]$	
	P^X	PPh_3		$P^X\text{PPh}_3$	$P^X P_L$
1	Ph ₃ P	-174	30	502	
2		-119	23	288	
3a	MePh ₂ P	-180	30	24	482
3b	Me ₂ PhP	-173	31	16	481
3c	Bu ₃ P	-199	32	32	503
3d	Et ₂ NPh ₂ P	-167	30	64	510
3e	(Et ₂ N) ₂ PhP	-170	30	77	524
3f	PhNHPh ₂ P	-178	29	49	479
3g	(Me ₂ N) ₃ P	-180	29	84	523
3h	[(CH ₂) ₅ N] ₃ P	-173	29	77	542
3i	[O(CH ₂) ₄ N] ₃ P	-181	28	76	526
3k	(EtO) ₃ P	-196	32	80	437
4a	MePh ₂ P	-176		23	464
4b	Me ₂ PhP	-159		12	451
4c	Bu ₃ P	-229		33	473
4d	Et ₂ NPh ₂ P	-164		79	508
4e	(Et ₂ N) ₂ PhP	-163		64	510
4f	PhNHPh ₂ P	-182		47	498
4g	(Me ₂ N) ₃ P	-194		85	518
4h	[(CH ₂) ₅ N] ₃ P	-193		79	560
4i	[O(CH ₂) ₄ N] ₃ P	-207		78	566
4k	(EtO) ₃ P	-218		82	508

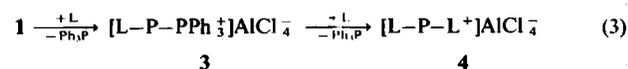
Beim Wiederauflösen in CH₂Cl₂ zerfällt **1** unter Freisetzen von Ph₃P und Bildung von weiterem Ph₃PCl⁺AlCl₄⁻. Der sich abscheidende amorphe orangegelbe Niederschlag ist ein Phosphorsubchlorid, in dem Chlor zum Teil durch Triphenylphosphonio-Reste ersetzt ist; das dabei verdrängte Cl reagiert mit AlCl₃ zu AlCl₄⁻. In der Zerfallsreaktion setzt sich also die in Gleichung (1) begonnene Redoxreaktion zwischen PCl₃ und Ph₃P fort. Auslösend sind dabei die Chlorid-Ionen; sie entstehen aus AlCl₄⁻, das mit zunehmender Verdünnung stärker dissoziiert. Der Zerfall kann daher durch Zugabe von AlCl₃ (etwa 0.3 mol/mol **1** bei einer 0.5 M 1-Lösung) unterdrückt werden.

In Gegenwart von 1.5 mol AlCl₃/mol **1** reagiert **1** nach Gleichung (2) mit HCl oder *tert*-Butylchlorid zum Hexaphenyl-triphosphandiium-Salz **2** (Tabelle 1). Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** ist gekennzeichnet durch eine hohe PH-Kopplungskonstante ($J_{\text{PH}} = 235 \text{ Hz}$), 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^[5].

Im Einklang mit der Betrachtung von **1** als Phosphan-komplex (siehe oben) läßt sich PPh₃ 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⁺ eine nur wenig höhere Basizität als Triphenylphosphan aufweisen: MePh₂P, $K = 93$; Et₂NPh₂P, $K = 59$; PhNHPh₂P, $K = 1.8$.



Die PP-Kopplungskonstanten der unsymmetrischen Ionen in **3** entsprechen zwar im Mittel gut dem J_{PP} -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) Ph₃P in 500 mL CH₂Cl₂ bei 0°C werden 22.0 g (163 mmol) AlCl₃ gegeben und sofort 6.0 mL (68 mmol) PCl₃ 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 CH₂Cl₂ werden durch eine Fritte abfiltriert, mit CHCl₃ gewaschen und im Vakuum getrocknet, $F_p = 78^\circ\text{C}$, 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.
- $\text{Pna}2_1$, $a = 3369.0(7)$, $b = 930.9(1)$, $c = 2420.4(2)$ pm, $Z = 8$, $\rho_s = 1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; direkte Methoden (MULTAN, P. Main), $R = 0.091$, $R_w = 0.080$ für 3222 unabhängige Reflexe ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $2\theta < 115^\circ$, $F_0^2 > 2.5\sigma(F_0^2)$), 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 $[(\text{OPh}_2\text{P})_2\text{P}]^-$ (95°), das sich von dem Ion in **1** formal durch einen doppelten Ph/O⁻-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 [Et₂N–C≡W(CO)₂(μ–PPh₂)₂Mo(CO)₄][⊖], des ersten anionischen Carbinmetall-Komplexes; Addition von CO₂ 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.