

Cyclische Triphosphenium-Ionen: Selektiver intramolekularer Ligandenaustausch in einer nucleophilen Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor [1]

Cyclic Triphosphenium Ions:

Selective Intramolecular Exchange of Ligand in a Nucleophilic Substitution
at the Two-Coordinate Phosphorus [1]

Siegfried Lochschmidt und Alfred Schmidpeter*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **40b**, 765–773 (1985); eingegangen am 15. Januar 1985

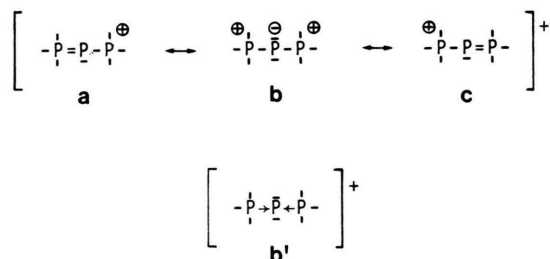
Ligand Exchange at Two-coordinate Phosphorus, Nucleophilic Substitution Mechanism,
T-Shaped Transition Structure, Activation Parameters, Triphosphine-dionium Cations

Phenyl substituted di-, tri- and tetraphosphines with the donor-functions in 1,2- or 1,3-position effectively replace Ph_3P from $\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}-\text{PPh}_3^+\text{AlCl}_4^-$ yielding cyclic five- and six-membered triphosphenium cations. In the 1:1-products of $\text{PhP}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2$ (**4**) and $\text{MeC}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3$ (**2**) the unused third phosphine function may interact as a nucleophile with the central phosphorus leading to a threefold T-shaped or pyramidal coordination thereof, respectively. From this attack, in the former case only, a rapid intramolecular exchange ($\Delta H^\ddagger = 9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -9.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) results, involving the two phosphine functions in the apical sites of the T-shaped transition geometry. This mechanism is suggested to describe the nucleophilic substitution at two-coordinate phosphorus in general.

The cyclic triphosphenium cations can be protonated (and in part alkylated) to yield cyclic triphosphine-dionium cations.

Triphosphenium-Ionen $\text{R}_3\text{PPPR}_3^+$ lassen sich formal herleiten von Triphosphanen, deren mittleres Phosphoratom einen Substituenten verloren hat und dafür eine negative Ladung trägt und deren endständige Phosphoratom jeweils einen zusätzlichen Substituenten und dementsprechend eine positive Ladung tragen. Im Sinne dieser Ladungsverteilung **b** können sie als Diphosphoniophosphide angesprochen werden. Berücksichtigt man dazu den möglichen Ladungsausgleich $\text{a} \leftrightarrow \text{c}$, so können sie auch als Phosphonio- λ^3, λ^5 -diphosphene gelten. Die beobachteten kurzen PP-Abstände [2–4] stützen eine solche Beschreibung. Die Triphosphenium-Ionen schließen damit an die wohluntersuchten homologen Ionen $\text{R}_3\text{PNPR}_3^+$ mit zentralem Stickstoff an. Im Vergleich zu diesen sind sie aber am Zentralatom viel stärker abgewinkelt [4].

Andererseits können Triphosphenium-Ionen auch als Derivate **b'** des hypothetischen Phosphor(I)-Kations P^+ angesehen werden. Durch Koordination zweier Phosphan-Liganden ergänzt es darin seine



Valenzelektronen zum Oktett. Diese Betrachtungsweise trägt den chemischen Zusammenhängen am besten Rechnung. Triphosphenium-Ionen sind nämlich durch Reduktion von Phosphor(III)-halogeniden in Gegenwart von Phosphanen zugänglich und können durch einen nachträglichen Phosphan-Austausch in anders substituierte Vertreter übergeführt werden [4]. Im folgenden berichten wir über die Darstellung cyclischer Triphosphenium-Ionen durch Verwendung geeigneter di-, tri- und tetrafunktionaler Phosphane zum Ligandenaustausch und von einem raschen intramolekularen Austausch der Phosphanliganden, der Licht auf den Mechanismus der nucleophilen Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor wirft.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

Tabelle. ^{31}P -NMR-Daten der cyclischen Triphosphenium- und Triphosphandionium-Ionen.

	Spin- system ^e	$\delta^{31}\text{P}$ A	B	C	D	J_{PP} und J_{PH} [Hz] AB	AC	AD	BC BX	BD	CD
1 [4]	A_2B	+29,6	-173,9			500,6					
2 ^a	A_2B	+64,4	-232,0			451,5					
3 ^a	A_2BX	+53,1	-157,1			238,7			217,5		
4 ^b -75 °C	ABCD	+65,1	-261,3	-16,1	+70,0	-456,1	9,6	11,5	22,1	-456,9	44,1
30 °C	^f	+65,1	-250,8	-16,1	+70,2	-456,1	9,6	13,3	29,2	-456,9	38,7
200 °C	^{f,g}	+65,1	-233,8	-16,1	+70,5	-456,1	9,6	16,2	40,5	-456,9	29,9
9 ^c	A_2BC	+19,5	-242,8	-30,2		444,2	3,7		~0		
10 ^d	$[\text{A}_2\text{B}]_2$	+17,6	-249,6			440,5					
11 ^d	$[\text{A}_2\text{BX}]_2$	+11,7	-177,0			231,9					
12 ^d	$[\text{A}_2\text{BX}_2]_2$	+ 8,7	- 79,8			282,4			11,5		

Zum Vergleich gemessene ^{31}P -NMR-Daten der zugrundeliegenden Di-, Tri- und Tetraphosphane: ^a 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, $\delta = -12,7$ ($-13,2$ [21]); ^b Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan, A_2D , $\delta_{\text{A}} = -11,0$; $\delta_{\text{D}} = +7,2$; $J_{\text{AD}} = 40,1$ Hz; ^c 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $\delta = -24,0$ ($-26,3$ [22]); ^d Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan, $\delta = -26,9$; ^e Spinsysteme der Phosphorkerne unter Einschluß der Protonen (X) am zentralen Phosphor (B); ^f Werte, die bei der Simulation die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Spektren ergeben; ^g Spinsystem ABCD, in dem alle A,C-betreffenden Werte gemittelt auftreten.

Ligandenaustausch mit

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

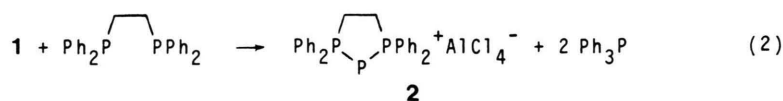
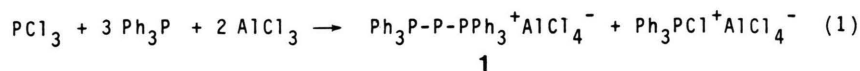
Das Hexaphenyl-triphosphenium-tetrachloroaluminat (**1**) ist nach Gleichung (1) gut darstellbar [3, 4]. Da sich außerdem das Triphenylphosphan darin durch viele andere Phosphane verdrängen läßt, dient es als Ausgangsmaterial für die Gewinnung weiterer Triphosphenium-chloroaluminatate [4]. Die Umsetzung mit den Diphosphanen $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$ ($n = 0, 1, 2$) verläuft jedoch nur im Fall $n = 2$ im gewünschten Sinn. Mit Tetraphenyldiphosphan ($n = 0$) und Bis(diphenylphosphino)methan ($n = 1$) entstehen statt dessen amorphe orangefarbene Fällungen von Phosphorsubchlorid [4]. Mit Bis(diphenylphosphino)ethan ($n = 2$) bildet sich dagegen nach (2) das Fünfring-Triphosphenium-Ion [5] als Tetrachloroaluminat **2**. Es wurde auch schon durch direkte Synthese erhalten und als Hexachlorostannat strukturell untersucht [2].

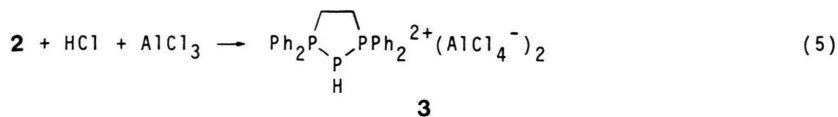
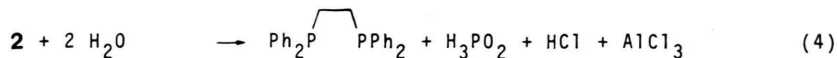
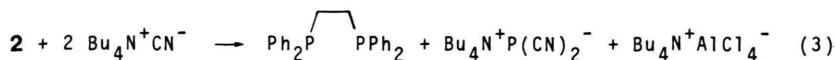
Während sich der Ligandenaustausch mit einfachen Phosphanen durch ein entsprechendes Verhältnis der Reaktanden in der Regel auf der ersten Stufe eines unsymmetrischen Triphosphenium-Ions halten

läßt [4], verläuft die Überführung **1** → **2** ohne erkennbare Zwischenstufe. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt den Ringschluß durch die charakteristische Hochfeldverschiebung des zentralen Phosphors an (Tabelle).

Im Vergleich zu **1** erweist sich **2** als erheblich stabiler. Während sich **1** nur gekühlt aufbewahren läßt und bei Raumtemperatur in wenigen Wochen völlig zu einer gelben amorphen Substanz zerfallen ist [4], ist **2** bei Raumtemperatur haltbar. In Lösung zerfällt **1** bei Raumtemperatur unter Freisetzen von Ph_3P , Bildung von Ph_3PCl^+ und Abscheiden eines orangefarbenen Niederschlags, eine Lösung von **2** übersteht dagegen unbeschadet ein Erwärmen auf 120 °C. Auch die übrigen untersuchten Fünf- und Sechsring-Triphosphenium-Kationen **4**, **9** und **10** (s. u.) sind stabiler als die acyclischen Vertreter.

Durch Cyanid läßt sich aus **2** das Bisphosphinoethan wieder verdrängen; nach (3) entsteht dabei das Dicyanphosphid-Ion [6]. Auch mit Wasser reagiert **2** langsam unter Freisetzen des Diphosphinoethans; entsprechend seiner Auslegung als Phosphor(I)-Komplex **b'** entsteht dabei hypophosphorige Säure.

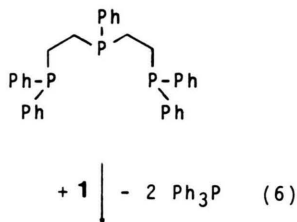




Es gelingt nicht, den zentralen Phosphor in **2** zu alkylieren [7], wohl aber zu protonieren. Bei der Umsetzung von **2** mit Methylenchlorid oder *t*-Butylchlorid und Aluminiumchlorid wirken diese als HCl-Lieferanten und es entsteht nach (5) das Triphospholandidonium-tetrachloroaluminat (**3**).

Ligandenaustausch mit Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan

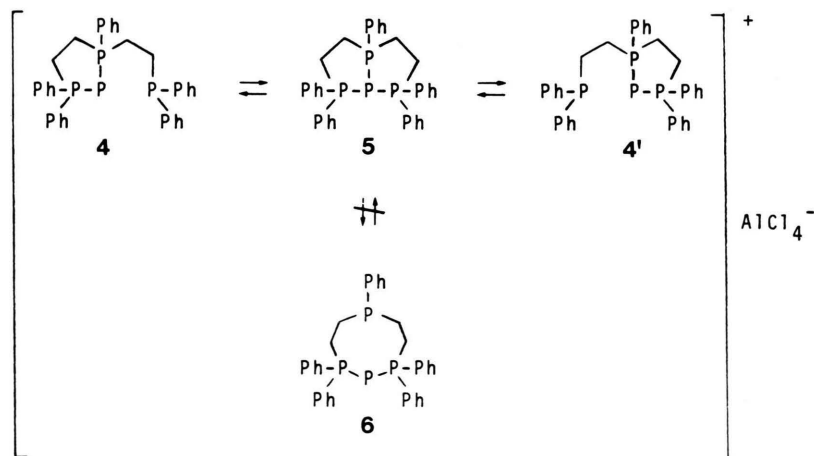
Auch bei der Umsetzung von **1** mit der äquimolaren Menge von Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan werden nach (6) die beiden Triphenylphosphan-Liganden vollständig verdrängt. Für das



entstehende Kation sind drei Strukturen möglich: Je nachdem, ob die beiden terminalen, eine terminale und die mittelständige oder alle drei Donorfunktionen des dreizähligen Liganden an das aus **1** übernommene P⁺ koordiniert sind, kann der Achtring **6** oder Fünfring **4** oder der Bicyclus **5** resultieren.

Das Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektrum des Produkts (Abb. 1a, Tabelle) zeigt ein ABCD-Spinsystem mit zwei Signalen (A, D) im Verschiebungsbereich eines koordinierten Phosphans, ein Signal (C) im Verschiebungsbereich eines unkoordinierten Phosphans und ein Signal (B) bei hohem Feld für den zweifachkoordinierten Phosphor eines cyclischen Triphosphenium-Ions (s.o.). Es belegt damit das Vorliegen der unsymmetrischen zweiten Alternative **4** mit einem Fünfring-Triphosphenium-Kation wie in **2** und einer freien Phosphanfunktion in der Seitenkette.

Bei Temperaturerhöhung vereinfacht sich das Spektrum jedoch im Sinne einer dynamischen Symmetrisierung des Kations (Abb. 1b–f). Am stärk-



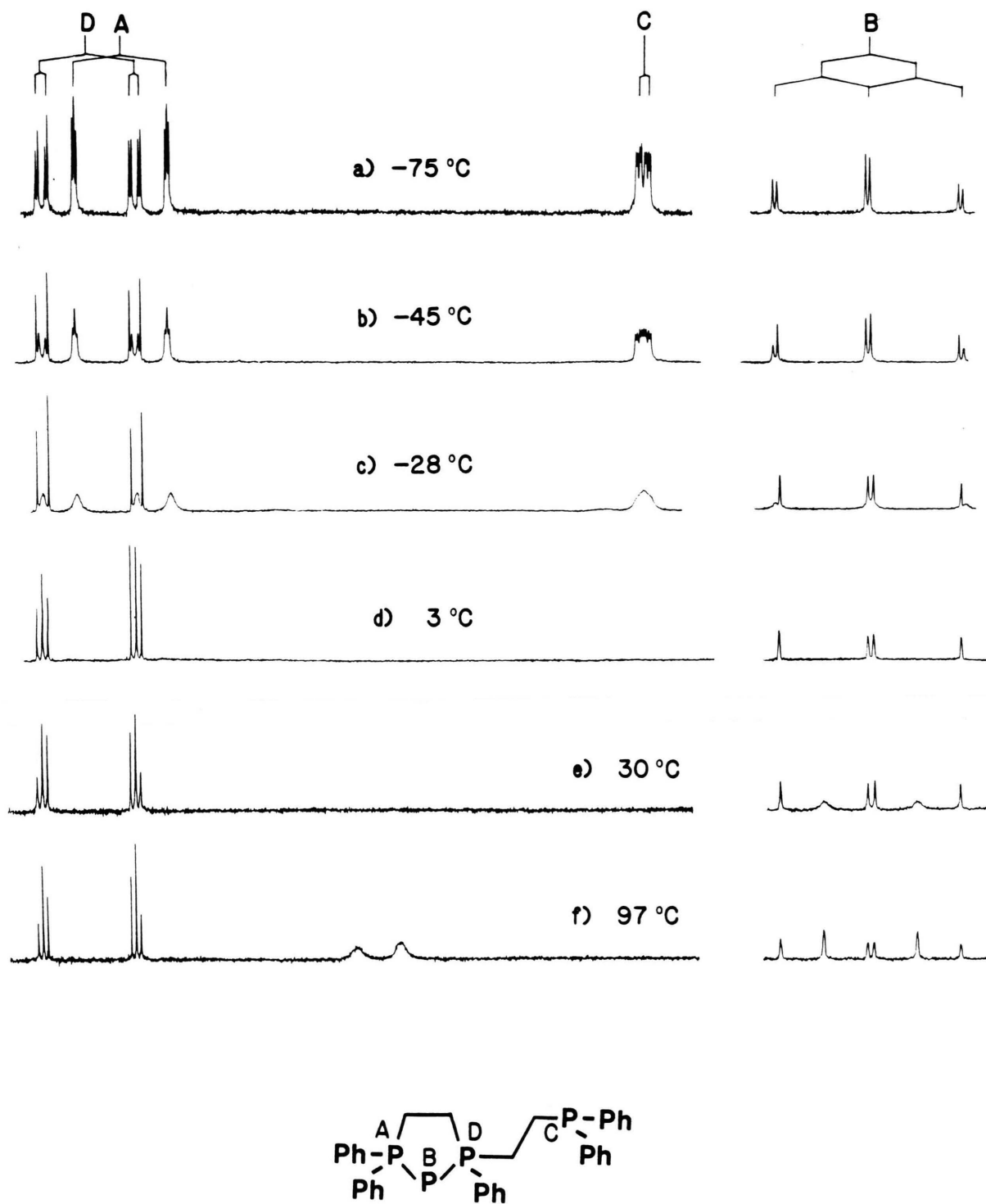
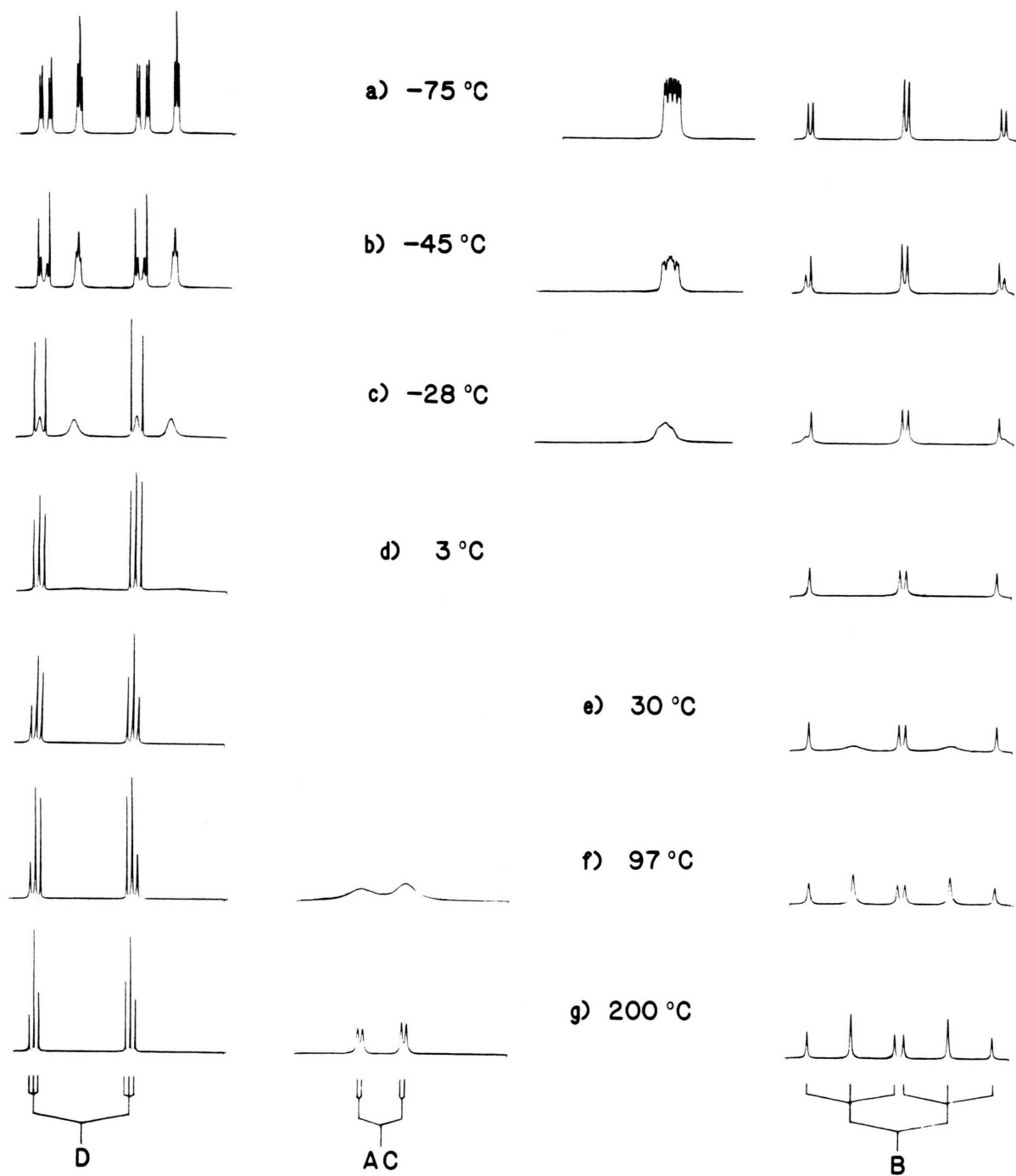
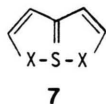
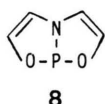


Abb. 1. Beobachtete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4** (a, b, c in CH_2Cl_2 , d, e, f in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).

Abb. 2 Berechnete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4** (DNMR 5 [9]).

sten sind davon die Signale A und C der terminalen Phosphanfunktionen des Triphosphans betroffen; sie verbreitern sich, sind ab $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht mehr zu beobachten und tauchen bei weiterer Temperaturerhöhung (Abb. 1f) als gemeinsames Signal mit gemittelter Verschiebung und Kopplung zu P_B wieder auf. Das Signal D der mittleren Phosphanfunktion des Triphosphans und das Hochfeldsignal B behalten ihre Lage und auch ihre Aufspaltung aufgrund der Kopplung J_{BD} bei; an die Stelle der Dublettaufspaltung durch die Kopplungen J_{AD} und J_{CD} bzw. J_{AB} und J_{BC} treten Tripletaufspaltungen mit gemittelten Kopplungskonstanten. Sowohl aufgrund ihrer eigenen Signale, wie auch aufgrund ihrer Kopplung zu den Phosphoratomen B und D erscheinen somit die Phosphoratom A und C im Zeitmittel als äquivalent; sie tauschen offenbar in einem mobilen Gleichgewicht $4 \rightleftharpoons 4'$ ihre Rolle. Für die Beteiligung des Achtrings **6** gibt es keine Anzeichen.

Als Mechanismus für den Austausch bietet sich eine intramolekulare ein- oder zweistufige nucleophile Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor B an. Dabei bleibt dieser gleich einem Punchingball an P_D gebunden und schwingt zwischen P_A und P_C hin und her. Die bicyclische Form **5** bildet den Übergangszustand bzw. die Zwischenstufe der Substitution. Wir nehmen an, daß das Substitutionszentrum in **5** T-förmig (ψ -trigonal-bipyramidal) umgeben ist, wobei der ein- und austretende Substituent axiale Positionen einnehmen, während die äquatoriale (anellierende) Bindung unberührt bleibt. Da der PPP-Winkel in **4** wie der in **2** [2] bei 89° liegen sollte und die ideale T-Koordination einen 90° -Winkel verlangt, ist der Übergang $4 \rightarrow 5$ ohne nennenswerte Reorganisation des Fünfrings möglich. Eine mit **5** vergleichbare Situation kennt man für den Schwefel in den eingehend untersuchten Trithiapentalenen **7**, $X = S$, und verwandten Systemen **7** und seit kurzem auch für den Phosphor an einem Beispiel **8** [8].

**7****8**

Im Gegensatz zu $4 \rightleftharpoons 5$ bildet in **8** die Bindungssituation 10-P-3 [8] den Grundzustand; das Absinken der Meßtemperatur auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert kein Anzeichen für die Beteiligung einer unsymmetrischen Form mit 8-P-2.

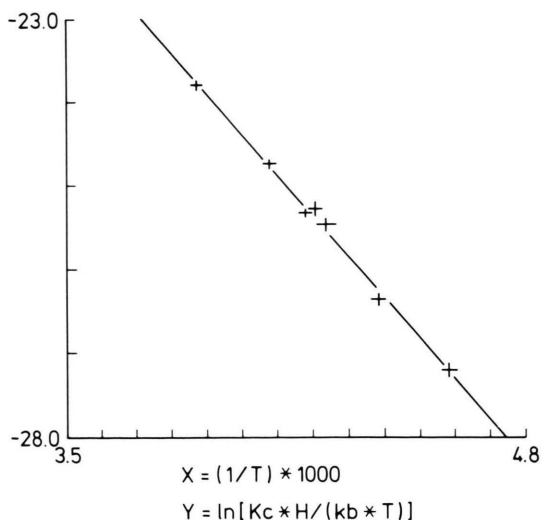


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k ($4 \rightleftharpoons 4'$): Graphische Darstellung der Berechnung von $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ mit dem Programm ACTPAR [22].

Die Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abb. 2a) bestätigt die Richtigkeit der Spektrenanalyse. Aus der Simulation von sieben weiteren Spektren im Temperaturbereich -55 bis $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Beispiele: Abb. 2b, c) mittels des Rechenprogramms DNMR5 [9] wurden die jeweils zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs $4 \rightleftharpoons 4'$ und aus ihrer Temperaturabhängigkeit (Abb. 3) die Aktivierungspartner ermittelt:

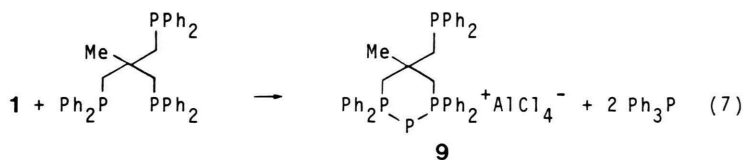
$$\Delta H^{\ddagger} = 9,6 \text{ (Standardabweichung } 0,3) \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -9,9 \text{ (Standardabweichung } 1,3) \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Mit den daraus für höhere Temperaturen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich auch die Spektren im Temperaturbereich 0 bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ befriedigend simulieren (Abb. 2d, e, f) und bis zum experimentell nicht mehr erreichbaren Hochtemperaturgrenzfall bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ extrapolieren (Abb. 2g, Tabelle). Die negative Aktivierungsentropie bestätigt, daß die Substitution assoziativ verläuft.

Ligandenaustausch mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan

Zum Vergleich mit den Ergebnissen des voranstehenden Abschnitts wurde auch dieses dreizählige Phosphan [10] mit der äquimolaren Menge **1** umge-



setzt. Wieder verdrängen zwei der drei (hier äquivalenten) Phosphanfunktionen in glatter und vollständiger Reaktion jeweils ein Triphenylphosphan, so daß nach (7) das Sechsring-Triphosphenium-Salz **9** mit einer freien Phosphanseitenkette entsteht (Tabelle).

Anders als in **4** kann das Seitenketten-Phosphan hier jedoch keine *trans*-Stellung zu einem koordinierten Phosphan im Ring einnehmen. Intramolekular kann also keine T-förmige Koordination des zentralen Phosphors als Übergangszustand zustandekommen (sondern nur eine pyramidale).

Tatsächlich läßt sich dementsprechend für **9** auch bei 120 °C noch keine Verbreiterung der ^{31}P -NMR-Signale erkennen. Auch bei dieser Temperatur ist der identische Austausch, der die drei Phosphanfunktionen äquivalent erscheinen ließe, also noch langsam. Die Situation ist insoweit nicht verschieden vom intermolekularen Fall: Eine gemeinsame Lösung von **1** und Ph_3P zeigt nur getrennte Signale für das koordinierte und freie Phosphan. Die Temperaturempfindlichkeit von **1** (s. o.) verbietet es hier allerdings, den identischen Austausch durch Temperaturerhöhung zu beschleunigen. Andererseits ist die Geschwindigkeit der intermolekularen Substitution doch zu hoch, um beim nichtidentischen Austausch die Gleichgewichtseinstellung NMR-spektroskopisch verfolgen zu können. So ist die Reaktion zwischen **1** und etwa Ph_2MeP [4] in der zwischen Zugabe und Messung verstreichenden Zeit (etwa 5 min) bereits abgeschlossen.

Die gehen sicherlich darauf zurück, daß hier die für die Substitution nötige T-förmige Übergangsgeometrie intramolekular und zwanglos zustande kommt. Der Vergleich mit **7** darf dafür als Bestätigung gelten. Wir nehmen an, daß die nucleophile Substitution am zweifach koordinierten (stets gewinkelten) Phosphor allgemein nach diesem Muster verläuft: Das Nucleophil greift den Phosphor in Richtung auf den zu verdrängenden Substituenten an, so daß beide im Übergang die Apizes einer T-förmigen, ψ -trigonal-bipyramidalen Anordnung einnehmen. Ein solcher Mechanismus schließt sich eng an den der nucleophilen Substitution am pyramidalen [11] und am tetraedrischen [12] Phosphor an.

Beispiele für die nucleophile Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor liefern neben den eigenen Untersuchungen zum Ligandenaustausch an Triphosphenium-Ionen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+$ [3, 4], am Dicyanphosphid-Ion $\text{P}(\text{CN})_2^-$ [3, 13] und an ähnlichen Systemen die präparativ wichtigen Cl-Substitutionen in P-Chlorphosphaalkenen [14, 15] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Substitutionen in Aminoiminophosphanen [16]. Ein weiteres Beispiel bietet der Phosphanaustausch im λ^3, λ^5 -Diphosphen (Phosphan-Phosphiniden-Komplex) $\text{Me}_3\text{P}=\text{PCF}_3$ [17], für den bereits ein T-förmiger Übergangszustand angenommen wurde, allerdings mit einer *cis*-Anordnung von ein- und austretendem Phosphan. Diese vereinbart sich nicht mit unseren Ergebnissen an **4**.

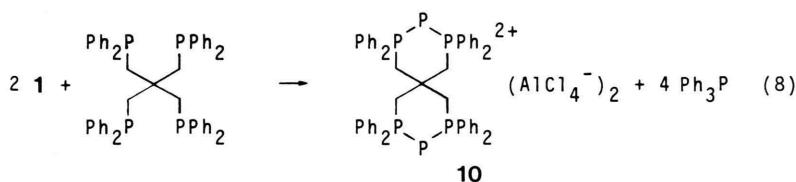
Zum Mechanismus der nucleophilen Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor

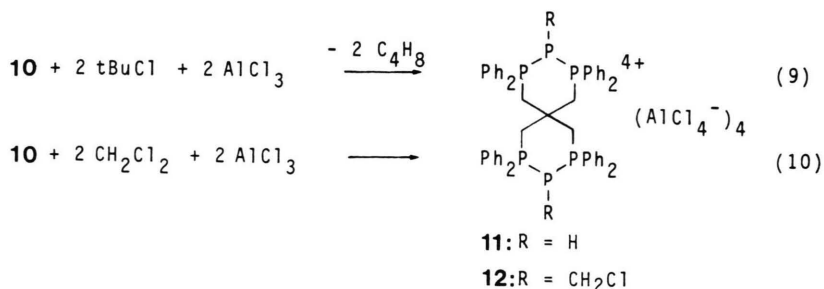
Die augenfällige Begünstigung des Ligandenaustauschs in **4** und deren niedrige Aktivierungsenthal-

Ligandenaustausch mit

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan

Die Umsetzung dieses vierzähligen Phosphans [18] mit zwei Äquivalenten **1** liefert nach (8) das spirocyclische Bis(triphosphenium)-Salz **10** (Tabelle).





Es erweist sich ebenfalls als thermisch stabil und wird von *t*BuCl/AlCl₃ wie **2** protoniert (9), von CH₂Cl₂/AlCl₃ im Unterschied zu **2** jedoch chlormethyliert [19, 20] (10). Dabei entstehen die Tetrachloroaluminate der Tetrakationen **11** bzw. **12** (Tabelle).

Experimenteller Teil

1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-dihydro-1*H*-1,2,3λ⁵-triphospholium-tetrachloroaluminat (**2**)

Zu 2,06 g (5,17 mmol) Bis(diphenylphosphino)ethan in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 3,97 g (5,17 mmol) **1** bei Raumtemperatur zugegeben und 15 min gerührt. Triphenylphosphan wurde dreimal mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Durch langsames Einengen und Aufbewahren bei 0 °C ließ sich weder aus CH₂Cl₂ noch aus CHCl₃ eine Kristallisation erreichen.

Eine Lösung von 1,03 mmol **2** in 2 ml CH₂Cl₂ wurde mit 0,56 g (2,10 mmol) Bu₄N⁺CN[−] 10 s geschüttelt; ³¹P-NMR: δ = −12,9, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, und −193,3, P(CN)₂[−].

Die Emulsion aus 1,55 mmol **2** in 2 ml CH₂Cl₂ und 1,5 ml Wasser wurde 5 h gerührt und die Phasen nach ihrer Trennung spektroskopiert; ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = −12,6, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan im Molverhältnis 1:2,2 neben unverändertem **2**; ³¹P-NMR (H₂O): δ = 3,0, t, J_{PH} = 554 Hz, H₃PO₂.

1,1,3,3-Tetraphenyl-1,2,3-triphospholandidonium-bis(tetrachloroaluminat) (**3**)

Zur Lösung von 0,54 g (0,90 mmol) **2** in 2 ml Methylenchlorid wurden 0,16 ml (1,5 mmol) *tert*-Butylchlorid und 0,20 g (1,5 mmol) Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur zugegeben. Im Kühlschrank schieden sich aus der roten Lösung farblose Kristalle ab; Schmp. 115 °C.

C₂₆H₂₅P₃[Al₂Cl₈] (768,0)
Ber. C 40,66 H 3,28,
Gef. C 40,58 H 2,60.

1-(2-Diphenylphosphinoethyl)-1,3,3-triphenyl-2,4-dihydro-1*H*-1,2,3λ⁵-triphospholium-tetrachloroaluminat (**4**)

0,48 g (0,90 mmol) Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan in 2 ml CH₂Cl₂ und 0,69 g (0,90 mmol) **1** wurden 15 min bei Raumtemperatur gerührt und das freigesetzte Ph₃P durch Ausschütteln mit 10 ml Cyclohexan und zweimal mit einem Gemisch aus 10 ml Cyclohexan und 2 ml Methylenchlorid entfernt. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids blieb **4** als hellgelbes Pulver zurück. Versuche, es aus CH₂Cl₂ umzukristallisieren, blieben ohne Erfolg.

Das erhaltene **4** wurde in 2,5 ml CH₂Cl₂ und 0,5 ml C₆D₆ gelöst und davon bei −75, −55, −45, −37,5, −35,5, −34, −28, −14,8, 3,3 und 20,5 °C ³¹P-NMR-Spektren (Varian FT-80, 85-proz. H₃PO₄ als externer Standard) aufgenommen. Die Temperatur wurde vor und nach der Aufnahme gemessen. Für Spektren bei höheren Temperaturen (30, 54, 96,5 °C) wurde das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand in 2,5 ml Chlorbenzol und 0,5 ml C₆D₆ aufgenommen; die Verschiebungen und Kopplungen änderten sich durch den Lösungsmittelwechsel nicht signifikant.

Für die Berechnung der Spektren mit DNMR5 [9] wurde eine lineare Regression der Verschiebungen und Kopplungen, soweit sie sich aus den Spektren bei niedriger Temperatur (bis −45 °C, teilweise bis −34 °C und höher) entnehmen ließen, verwendet. Die Linienbreite wurde jeweils durch visuellen Vergleich dem experimentellen Spektrum angeglichen. Für alle angegebenen Temperaturen wurde die Geschwindigkeitskonstante *k*(**4** ⇌ **4'**) anhand der optimalen Übereinstimmung von simuliertem und beobachtetem Spektrum bestimmt. Die dafür anzusetzende Fehlerbreite ergab sich aus der Variation von

k, insoweit sie die Übereinstimmung nicht erkennbar verschlechterte. Bei der Berechnung der Aktivierungsparameter (Abb. 3) wurden der Fehler der Temperatur wie auch der Geschwindigkeitskonstante berücksichtigt, sowie die einzelnen Meßpunkte nach ihren Fehlern gewichtet [23, 24].

5-Diphenylphosphinomethyl-5-methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-2,3-didehydro-1,2,3λ⁵-triphosphanium-tetrachloroaluminat (9)

0,67 g (1,07 mmol) 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan in 2,5 ml CH₂Cl₂ und 0,82 g (1,07 mmol) **1** wurden 10 min bei Raumtemperatur gerührt und wie bei **4** weiter behandelt.

1,1,3,3,1',1',3',3'-Octaphenyl-5,5'-spirobi[2,3-didehydro-1,2,3λ⁵-triphosphanium]-bis(tetrachloroaluminat) (10)

0,54 g (0,67 mmol) Tetrakis(2-diphenylphosphinomethyl)methan und 1,03 g (1,34 mmol) **1** wurden wie vorstehend umgesetzt.

Herrn Professor Jochen Ellermann, Erlangen, danken wir für die Proben von Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan, Herrn Michael Meisterernst für seine entscheidende Hilfe bei der Spektrensimulation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] 68. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. – 67. Mitteilung: A. Schmidpeter, G. Burget und W. S. Sheldrick, Chem. Ber., im Druck.
- [2] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **94**, 72 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 63 (1982).
- [3] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget und W. S. Sheldrick, Phosphorus and Sulfur **18**, 23 (1983).
- [4] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **97**, 214 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 226 (1985).
- [5] Auch die Stabilität der (zu den Triphosphenium-Ionen isoelektronischen) cyclischen Carbodiphosphorane (CH₂)_n(Ph₂P)₂C (*n* = 2, 3, 4) hängt von der Ringgröße ab. Hier ist allerdings auch noch der Fünfring (*n* = 2) instabil: H. Schmidbaur, T. Costa und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. **114**, 1428 (1981); G. A. Bowmaker, R. Herr und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **116**, 3567 (1983).
- [6] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. **89**, 903 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 704 (1977); A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [7] Triphospholandionium-tetrachloroaluminat (**3**, ClCH₂, *t*Bu, Ph statt H) sind jedoch durch direkte Synthese zugänglich: A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff und W. S. Sheldrick, Chem. Ber., im Druck.
- [8] S. A. Culley und A. J. Arduengo III, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1164 (1984).
- [9] D. S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. **32**, 145 (1978); Quantum Chemistry Program Exchange **11**, 365 (1978).
- [10] W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- [11] J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, Harper and Row, Publishers, London 1976.
- [12] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 7 (1982).
- [13] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, Chem. Ber. **117**, 1695 (1984).
- [14] R. Appel und U. Kündgen, Angew. Chem. **94**, 227 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 219 (1982).
- [15] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter und H.-M. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 7015 (1984).
- [16] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko und L. N. Markovski, Phosphorus and Sulfur **19**, 189 (1984).
- [17] A. H. Cowley und M. C. Cushner, Inorg. Chem. **19**, 515 (1980).
- [18] J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **99**, 653 (1966).
- [19] Chlormethylierungen mit CH₂Cl₂ werden nur selten, z. B. mit Me₃P beobachtet: H. H. Karsch, Phosphorus and Sulfur **12**, 217 (1982).
- [20] Der offensichtliche Unterschied in der Nucleophilie der Fünf- und Sechsring-Triphosphenium-Ionen **2** und **10** findet seine Parallele bei den cyclischen Phosphanen, für die man auch eine Abnahme der Nucleophilie mit kleiner werdendem Ring beobachtet: G. Asknes und R. Eriksen, Acta Chem. Scand. **A 30**, 2463 (1966). S. O. Grim, R. P. Malenda und R. L. Keiter, Chem. Ind. (London) **1970**, 1378.
- [21] J. Ellermann, H. A. Lindner und M. Moll, Chem. Ber. **112**, 3441 (1979).
- [22] W. E. Deming, Statistical Adjustment of Data, Kapitel 9.18, S. 178, Beispiel 4, J. Wiley & Sons, New York 1943.
- [23] G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- [24] G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).