

# Darstellung, Struktur und Eigenschaften von harnstoffverbrückten cyclischen Phosphoniumsalzen mit Phosphor-Phosphor-, Phosphor-Arsen-, Phosphor-Antimon- und Phosphor-Zinn-Bindung<sup>[1]</sup>

Roland Vogt, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen 11. August 1992

**Key Words:** Phosphonium compounds / Phosphorus-phosphorus bonds / Phosphorus-arsenic bonds / Phosphorus-tin bonds

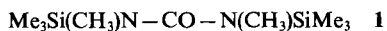
## Preparation, Structure, and Properties of Urea-Bridged Cyclic Phosphonium Salts with Phosphorus-Phosphorus, Phosphorus-Arsenic, Phosphorus-Antimony, and Phosphorus-Tin Bonds\*

*N*-[*tert*-Butyl(phenyl)phosphanyl]-*N,N'*-dimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)urea (**2**) reacts with organodichlorophosphanes with cleavage of the Si-N bond to form the cyclic phosphanylphosphonium chlorides **3a-i** containing the grouping  $[\lambda^3\text{P}-\lambda^4\text{P}^+]\text{Cl}^-$ . Evidence was obtained for the existence of an equilibrium in solution between the ionic phosphonium structure **3** and a covalent form. The position of the equilibrium is determined by the nature of the group R at  $\lambda^3\text{P}$ . Reaction of the phosphonium salts **3a-i** with Na[BPh<sub>4</sub>] furnished the phosphonium tetraphenylborates **4a-i** containing the grouping  $[\lambda^3\text{P}-\lambda^4\text{P}^+][\text{BPh}_4]^-$ . In the reaction of **2** with organo-

dichloroarsanes the arsanyl-phosphonium chlorides **5a** and **5b** with the grouping  $[\lambda^3\text{As}-\lambda^4\text{P}^+]$  were formed. By treatment of **5a** and **5b** with Na[BPh<sub>4</sub>] the corresponding tetraphenylborates **6a** and **6b** were produced. Further cyclic phosphonium salts containing a heteroatom-phosphorus bond with the complex chloro anions  $[\text{AsCl}_4]^-$ ,  $[\text{SbCl}_4]^-$ , and  $[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$  were formed in the reaction of **2** with the chlorides AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> and Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. - The structures of **4h** and **6a** were confirmed by low-temperature X-ray crystal structure determination; the P-P bond length of **4h** is 222.3(2) pm, the P-As bond length of **6a** 234.6, 234.1(2) pm in two independent cations.

### 1. Cyclische Phosphoniumsalze $[\lambda^3\text{P}-\lambda^4\text{P}^+]\text{X}^-$ mit Phosphor-Phosphor-Bindung; **3**: $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ , **4**: $\text{X}^- = [\text{BPh}_4]^-$

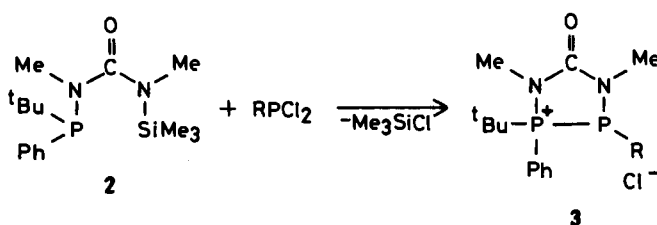
Die Umsetzung von Organyldichlorphosphanen  $\text{RPCl}_2$  (R = Alkyl, Aryl) mit *N*-[*tert*-Butyl(phenyl)phosphanyl]-*N,N'*-dimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)harnstoff<sup>[2]</sup> (**2**) liefert die Phosphonium-chloride **3a-i** mit der Gruppierung  $[\lambda^3\text{P}-\lambda^4\text{P}^+]\text{Cl}^-$ . Der Rest R der Dichlorphosphane wurde in seinen sterischen und elektronischen Eigenschaften variiert, wobei für R elektronenziehende (-I-Effekt: R = CHCl<sub>2</sub>) und elektronenschiebende (+I-Effekt: R = *t*Bu, Et, Me, *i*Pr, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) Alkylsubstituenten sowie Arylsubstituenten (+M-Effekt: R = 9-Anthracenyl, Phenyl, 2,5-Xylyl) eingesetzt wurden. Das Harnstoff-Derivat **2**<sup>[2]</sup> wurde aus **1** erhalten.



Die meisten Organyldichlorphosphane konnten bei Raumtemperatur mit **2** rasch zu den Phosphonium-chloriden **3a-i** umgesetzt werden (Gl. 1). Nur bei sterisch sehr anspruchsvollen Resten (R = *t*Bu, 9-Anthracenyl) erforderte die Umsetzung eine längere Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur.

In allen Fällen wurde aus **2** Chlortrimethylsilan abgespalten und eine P-N-Bindung geknüpft. Das zunächst entstehende offenkettige Intermediat konnte in keinem Fall isoliert werden. Es erfolgte ein sofortiger nucleophiler An-

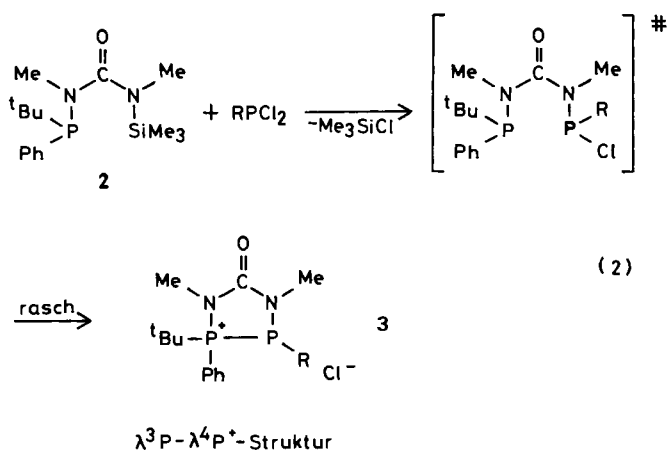
griff der elektronenreichen *t*Bu(Ph)P-Gruppierung auf das chloresubstituierte Phosphoratom unter Eliminierung eines Chlorid-Ions (Gl. 2). Als Endprodukt der Umsetzung wurden die cyclischen harnstoffverbrückten Phosphoniumsalze **3a-i** mit einer P-P-Bindung gebildet.



	R		R
<b>3a</b>	Me	<b>3f</b>	Xyl
<b>b</b>	Et	<b>g</b>	9-Ant
<b>c</b>	<i>i</i> Pr	<b>h</b>	CHCl <sub>2</sub>
<b>d</b>	<i>t</i> Bu	<b>i</b>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>e</b>	Ph		

(1)

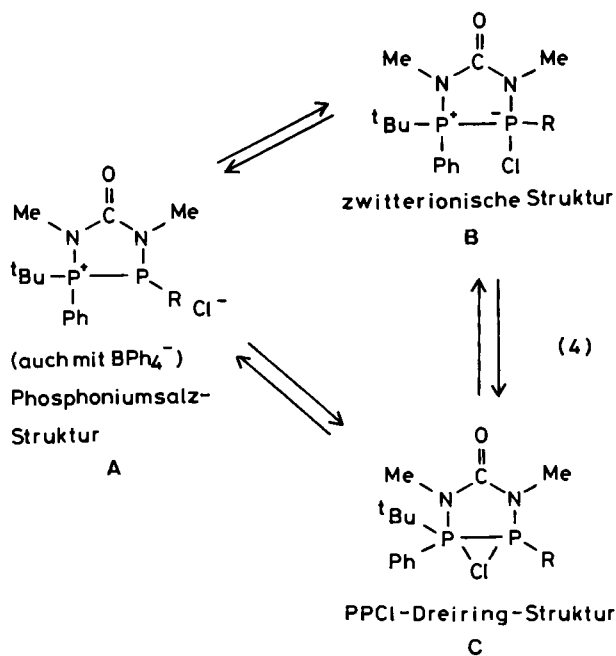
Die Tendenz zur Bildung des heterocyclischen Fünfringes ist so groß, daß eine Variation der Versuchsbedingungen am Resultat nichts ändert. In der Literatur wurde die Bildung analoger Phosphoniumsalze mit P-P-Bindung (Gl. 3) durch Umsetzung tertiärer Phosphane (Nucleophil) mit Halogenphosphanen (Elektrophil) mehrfach beschrieben<sup>[3-7]</sup>.



Für die Phosphonium-chloride **3a–i** existiert in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Phosphoniumsalz-Struktur ( $\lambda^4\text{P}^+ - \lambda^3\text{P} \text{Cl}^-$ ) **A** und einer mehr kovalent aufgebauten zwitterionischen Struktur ( $\lambda^4\text{P}^+ - \lambda^4\text{P}^- - \text{Cl}$ ) **B**. Das Chlorid-Ion verfügt über koordinierende Eigenschaften und kann die Koordinationszahl des  $\lambda^3$ -Phosphoratoms (Phosphan-Phosphor) von 3 auf 4 erhöhen. Diese als PCl-Kontakt bezeichnete Wechselwirkung erzeugt eine negative Ladung am  $\lambda^3$ -Phosphoratom, wobei dieses in ein Phosphoranid-Ion mit einem  $\lambda^4\text{P}$ -Atom übergeht. Eine Wechselwirkung des negativ polarisierten Phosphoranid-Phosphoratoms ( $\lambda^4\text{P}^-$ ) mit dem  $\lambda^4\text{P}^+$ -Phosphoratom (Phosphonium-Phosphor) kann dabei zu einer Verstärkung der P–P-Bindung durch einen partiellen Doppelbindungsanteil führen.



Eine weitere denkbare Möglichkeit für die Koordination des Chlorid-Ions an das Phosphonium-Ion besteht in einer Wechselwirkung mit beiden Phosphoratomen, wobei es zur Ausbildung eines kovalenten PPhCl-Dreiringes (**C**) kommen



kann (Gl. 4). Diese Möglichkeit darf nicht unberücksichtigt bleiben, da das  $\lambda^4\text{P}^+$ -Phosphoratom eine größere Elektrophilie als das  $\lambda^3$ -Phosphoratom aufweist.

Für die Lage des Gleichgewichtes (d.h. ob die Chloride in der ionischen Phosphoniumsalz-Struktur **A** oder in der kovalenten Form **B** bzw. **C** vorliegen) sind die elektronischen und sterischen Eigenschaften des an den  $\lambda^3$ -Phosphor gebundenen Restes R von entscheidender Bedeutung. Die Struktur der Chloride wirkt sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und auf das Löslichkeitsverhalten aus.

In der Reihe der Phosphonium-Chloride **3a–i** sind die am  $\lambda^3\text{P}$ -Atom arylsubstituierten Salze **3e–g** in Dichlormethan gut löslich. Insbesondere die am  $\lambda^3\text{P}$ -Atom alkylsubstituierten Salze **3a–d** zeigen eine deutliche Abstufung in ihrer Löslichkeit. Die Löslichkeit nimmt dabei mit der Raumerfüllung des Alkylrestes in der Reihe  $\text{R} = \text{Me} < \text{Et} < i\text{Pr} < t\text{Bu}$  deutlich zu.

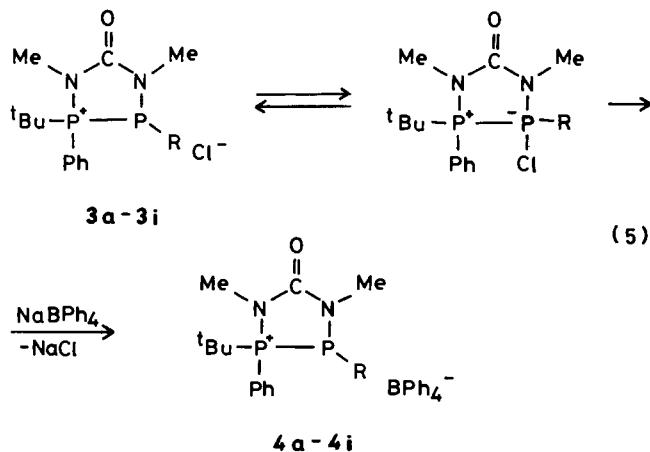
Bei den meisten Verbindungen wird eine ausgeprägte Oxidations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit beobachtet. Die Beständigkeit gegenüber Luft einwirkung wird dabei durch den an das  $\lambda^3\text{P}$ -Atom gebundenen Organylrest R bestimmt. Die arylsubstituierten Verbindungen **3e–g** sowie die durch die elektronenziehende  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe substituierte Verbindung **3h** sind weniger empfindlich als die mit elektronenschiebenden Alkylgruppen substituierten Verbindungen **3a–d**. In der Reihe **3a–d** verringert sich die Luftempfindlichkeit mit der zunehmenden Raumerfüllung des Alkylsubstituenten am  $\lambda^3$ -Phosphoratom.

Die Phosphonium-Chloride zeigen allgemein ein schlechtes Kristallisationsverhalten, fast alle Salze konnten nur als amorphe Pulver isoliert werden. Im Gegensatz dazu ließ sich **3h** leicht kristallisieren.

Die schlechten Kristallisationseigenschaften und die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Phosphonium-chloride **3a–i** werden auf das ungünstige Größenverhältnis zwischen einem großen Kation und einem kleinen Anion zurückgeführt. Im festen Zustand enthalten einige der Phosphonium-Chloride (**3c**, **3d**) Lösungsmiteinschlüsse (Dichlormethan). Diese wurden bei der Berechnung der Elementaranalysen berücksichtigt. Die absorbierten Lösungsmittelmoleküle konnten durch Trocknung im Hochvakuum nicht entfernt werden.

Zur Stabilisierung und Verbesserung der Kristallisationseigenschaften wurden die Phosphonium-chloride  $[\lambda^3\text{P} - \lambda^4\text{P}^+] \text{Cl}^-$  **3a–i** mit Natriumtetraphenylborat zu den Phosphonium-tetraphenylboraten  $[\lambda^3\text{P} - \lambda^4\text{P}^+] [\text{BPh}_4]^-$  **4a–i** umgesetzt, wobei Natriumchlorid ausfiel. Ein Reagenz wie Natriumtetraphenylborat, das lediglich ein Anion gegen ein anderes austauscht, kann vermutlich nur mit der ionischen Form **A** und nicht mit der kovalenten Form **B** bzw. **C** reagieren. Die Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat kann somit zum Nachweis der ionischen Form **A** im Gleichgewicht dienen. Durch den Verbrauch der Chlorid-Ionen wird das Gleichgewicht ganz auf die Seite der Phosphoniumsalz-Struktur **A** verschoben. Für die gebildeten Phosphonium-tetraphenylborate sind kovalente Anteile ausgeschlossen, da das Tetraphenylborat-Ion im Gegensatz zum Chlorid-Ion nicht zur Koordination befähigt ist.

Die Phosphonium-tetraphenylborate **4a–i** zeigen erwartungsgemäß eine deutlich verringerte Oxidations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Das raumerfüllende Tetraphenylborat-Anion wirkt abschirmend und verbessert das vorher weniger günstige Größenverhältnis von Kation zu Anion, wodurch die Kristallisationseigenschaften günstig beeinflusst werden. Der Austausch der kleinen Chlorid- gegen die größeren Tetraphenylborat-Ionen wurde in der Vergangenheit erfolgreich angewendet, um schlecht kristallisierbare Halogenide mit raumerfüllenden Kationen zu stabilisieren<sup>[8]</sup> (Gl. 5).



In den Kristallen der Phosphonium-tetraphenylborate **4a–i** wurden in keinem Fall Lösungsmiteileinschlüsse festgestellt.

#### Diskussion der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Phosphoniumchloride **3a–i** und der Phosphonium-tetraphenylborate **4a–i**

Bei der Umsetzung von **2** mit Organyldihalogenphosphanen wird die Bildung der P–P-gebundenen Phosphoniumsalze **3a–i** in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erkennbar. Der Übergang des <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atoms in **2** zum <sup>λ</sup><sup>4</sup>P<sup>+</sup>-Atom in **3a–i** bewirkt eine Verschiebung der Phosphorresonanz zu höherem Feld in den für Phosphoniumsalze typischen Bereich<sup>[9]</sup> (Tab. 1). Durch die Kopplung mit dem zweiten

Phosphoratom (<sup>λ</sup><sup>3</sup>P) erscheint ein Dublett von Dubletts mit einer großen <sup>1</sup>J(PP)-Kopplung.

In **3** wird die Größe des <sup>1</sup>J(PP)-Wertes vorwiegend durch die elektronischen Eigenschaften des an das <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atom gebundenen Restes R bestimmt. Bei den mit elektronenschiebenden Alkylresten substituierten Verbindungen liegt <sup>1</sup>J(PP) nahe bei 300 Hz. Ist das <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atom dagegen durch einen Arylrest substituiert, so ist <sup>1</sup>J(PP) (bei **3e–g**) um 20–40 Hz kleiner. Die <sup>1</sup>J(PP)-Werte ähneln denen von vergleichbaren Bindungsstrukturen<sup>[6,10–12]</sup> und können somit als für das Strukturelement [<sup>λ</sup><sup>3</sup>P–<sup>λ</sup><sup>4</sup>P<sup>+</sup>] X<sup>–</sup> charakteristisch bezeichnet werden<sup>[9,13]</sup>. Die  $\delta_P$ -Werte für das <sup>λ</sup><sup>4</sup>P<sup>+</sup>-Atom in **3a–i** und **4a–i** liegen in einem engen Bereich um  $\delta = 60$ . Die  $\delta_P$ -Werte des <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atoms in **3a–i** werden durch den daran gebundenen Organylrest R bestimmt, wobei der sterische Faktor eine entscheidende Rolle spielt. Bei den kleinen, aber in ihrer Elektronegativität stark unterschiedlichen Methyl- (**3a**) und Dichlormethyl-Substituenten (**3h**) erscheinen die  $\delta_P$ -Werte der <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atome innerhalb dieser Verbindungsklasse am stärksten hochfeldverschoben. Mit der Vergrößerung des Alkylrestes um jeweils ein Kohlenstoffatom in **3a–d** erfolgt eine starke Zunahme der Verschiebung der Phosphorresonanz zu tieferem Feld.

In den Tetraphenylboraten **4a–i** ist die Resonanz des <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atoms durch den Austausch des Chlorid-Ions in **3** gegen das nichtkoordinierende Tetraphenylborat-Anion mehr oder weniger stark zu tieferem Feld verschoben. Gleichzeitig verringert sich in den meisten Fällen die Größe von <sup>1</sup>J(PP). Die Änderung von  $\delta(\lambda^3P)$  und von <sup>1</sup>J(PP) wird durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des an das <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atom gebundenen Restes R bestimmt. Für den Fall der am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom unverzweigten Alkylreste (**4a, b, h** und **i**) ist die Verschiebung gegenüber den Werten der Edukte groß. <sup>1</sup>J(PP) verkleinert sich um 45–65 Hz. Bei den Verbindungen mit am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verzweigten, raumerfüllenden Alkylresten (**4c, d**) und den  $\alpha$ -verzweigten Arylresten (**4e, f, g**) ist die Verschiebung der <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Resonanz zu tieferem Feld sehr klein. Die durch den Austausch des Anions bedingte Änderung von <sup>1</sup>J(PP) ist in diesen Fällen ebenfalls gering. Ein Grenzfall ist **4c**, dessen <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Resonanz nur geringfügig verschoben wird, während <sup>1</sup>J(PP) gegenüber **3c** um 42 Hz verringert ist.

Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten für **3a–i** und **4a–i** (Tab. 1) können wie folgt erklärt werden: Bei den Phosphoniumchloriden **3**, die am <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atom durch  $\alpha$ -unverzweigte Alkylreste substituiert sind, tritt die Bedeutung der formalen Phosphoniumsalz-Struktur **A** mit isoliertem Kation und Anion in den Hintergrund. Es kommt in Lösung zu einem Gleichgewichtszustand, wobei die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation zu einer Koordination des Chlorid-Ions an das Phosphonium-Ion unter Ausbildung einer zwitterionischen Struktur **B** bzw. zu einem PPhCl-Dreiring<sup>[12]</sup> **C** führen. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen den drei möglichen Strukturen **A–C** wird durch den Substituenten R am <sup>λ</sup><sup>3</sup>P-Atom bestimmt. Das Gleichgewicht liegt in **3** nur dann ganz auf der Seite der Phosphoniumsalz-Struktur **A**, wenn die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten des Phosphonium-Ions durch den Austausch des Chlorid-

Tab. 1. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten für **3a–i** und **4a–i**

	$\delta(\lambda^4P^+)$		$\delta(\lambda^3P)$		<sup>1</sup> J(PP)	
	<b>3</b> Cl <sup>–</sup>	<b>4</b> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>–</sup>	<b>3</b> Cl <sup>–</sup>	<b>4</b> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>–</sup>	<b>3</b> Cl <sup>–</sup>	<b>4</b> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>–</sup>
<b>a</b>	61.03	60.10 <sup>[a]</sup>	–11.98	6.36 <sup>[a]</sup>	310	255
<b>b</b>	61.47	60.29 <sup>[b]</sup>	–5.25	12.18 <sup>[b]</sup>	303	258
<b>c</b>	59.63	58.67	11.97	12.35	304	262
<b>d</b>	55.40	54.98 <sup>[a]</sup>	36.24	36.67 <sup>[a]</sup>	302	301
<b>e</b>	59.77	58.86	1.72	2.91	278	258
<b>f</b>	58.77	58.54 <sup>[a]</sup>	0.64	1.10 <sup>[a]</sup>	264	264
<b>g</b>	62.29	63.86 <sup>[b]</sup>	9.91	11.78 <sup>[b]</sup>	280	277
<b>h</b>	52.87	57.27 <sup>[b]</sup>	–11.42	–4.92 <sup>[b]</sup>	304	252
<b>i</b>	65.55	62.28	8.13	17.45	333	268

Die Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen, außer: <sup>[a]</sup> In CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN. – <sup>[b]</sup> In CD<sub>3</sub>CN.

Ions gegen das Tetraphenylborat-Ion nur geringfügig beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu liegen **4a**–**i** ausschließlich in der Phosphoniumsalz-Struktur **A** vor. Bei **3d** und **3f** ist **A** die bevorzugte Form. Als Grenzfälle können **3c** und **3e** angesehen werden. Die Größe von  $^1J(\text{PP})$  wird hier durch den Austausch des Anions beeinflusst, während die Lage der  $\lambda^3\text{P}$ -Resonanz fast unverändert bleibt. In den anderen Fällen, wo die Lage der  $\lambda^3\text{P}$ -Resonanz und die Größe von  $^1J(\text{PP})$  stark verändert werden, liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite bei den Strukturen **B** bzw. **C**. Insbesondere die zwitterionische Form **B** wird als wahrscheinlicher angesehen, da der Austausch des Chlorid-Ions bei der Dreiring-Struktur **C** die Umgebung des  $\lambda^4\text{P}^+$ -Atom (Phosphonium-Phosphor) und damit dessen chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum stärker beeinflussen würde. Dies wird experimentell nicht beobachtet. Ebenso kann die relative Schwerlöslichkeit von **3a** und **3b** bei Annahme der zwitterionischen Struktur **B** einfacher erklärt werden.

#### Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **4h**

Die Strukturanalyse von **4h** (Abb. 1, Tab. 2) bestätigt die *cis*-Stellung der  $\text{CHCl}_2$ - und Phenylgruppen am planaren (mittlere Abweichung 5 pm) Fünfring. Die P–P-Bindungslänge beträgt 222.3(2) pm; etwas kürzere Werte wurden in anderen  $\lambda^3\text{P}$ – $\lambda^4\text{P}^+$ -Systemen<sup>[14]</sup> beobachtet, z. B. 219.2 pm in einer weiteren Dimethylharnstoff-verbrückten Verbindung<sup>[12]</sup> sowie 219.3, 219.7 pm in zwei unabhängigen Molekülen eines Bis(dimethylharnstoff)-verbrückten Derivats<sup>[15]</sup>; diese Strukturen wiesen allerdings kurze Kontakte zwischen Phosphoratomen und Chlorid-Ionen auf. Die sonstigen Bindungen zum  $\lambda^4$ -Phosphor P(1) sind einige pm länger als zum  $\lambda^3$ -Phosphor P(2); dies scheint ein typisches Merkmal dieser Systeme zu sein und kann auf die positive Ladung und den größeren s-Anteil der Hybridisierung an P(1) zurückgeführt werden. Die endocyclischen Winkel 94.7(1)° an P(1) sowie 88.6(1)° an P(2) stehen mit Aufweitungen der anderen Winkel am Phosphor in Zusammenhang.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Kation von **4h**

P(1)–P(2)	222.3 (2)	P(1)–N(1)	165.8 (3)
P(1)–C(5)	178.8 (4)	P(1)–C(11)	182.8 (4)
P(2)–N(2)	170.4 (3)	P(2)–C(4)	186.3 (3)
N(1)–C(1)	140.7 (5)	N(1)–C(3)	147.5 (4)
N(2)–C(1)	138.4 (5)	N(2)–C(2)	149.4 (5)
O–C(1)	120.7 (5)		
P(2)–P(1)–N(1)	94.7(1)	P(2)–P(1)–C(5)	118.3(1)
N(1)–P(1)–C(5)	107.2(2)	P(2)–P(1)–C(11)	105.7(1)
N(1)–P(1)–C(11)	112.9(2)	C(5)–P(1)–C(11)	116.1(2)
P(1)–P(2)–N(2)	88.6(1)	P(1)–P(2)–C(4)	97.8(1)
N(2)–P(2)–C(4)	104.4(2)	P(1)–N(1)–C(1)	118.8(2)
P(1)–N(1)–C(3)	123.3(3)	C(1)–N(1)–C(3)	117.3(3)
P(2)–N(2)–C(1)	123.4(3)	P(2)–N(2)–C(2)	119.2(2)
C(1)–N(2)–C(2)	116.6(3)	N(1)–C(1)–N(2)	113.2(3)
N(1)–C(1)–O	122.3(3)	N(2)–C(1)–O	124.5(4)

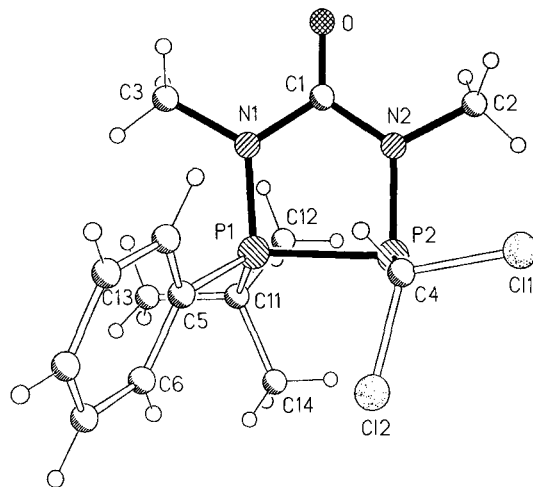
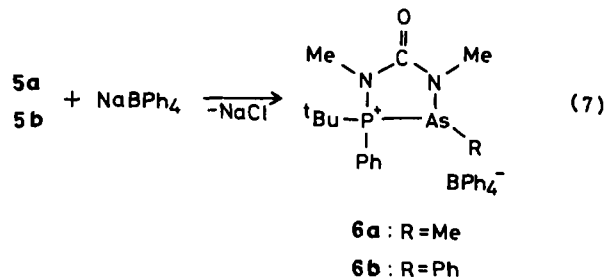
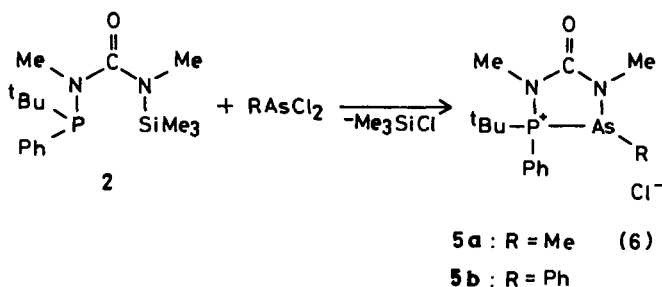


Abb. 1. Das Kation von **4h** im Kristall. Die Radien sind willkürlich

#### Cyclische Phosphoniumsalze mit Phosphor-Element-Bindung: $[\lambda^3\text{As}–\lambda^4\text{P}^+] \text{Cl}^-$ **5**, $[\lambda^3\text{As}–\lambda^4\text{P}^+] [\text{BPh}_4]^-$ **6**, und $[\text{E}–\lambda^4\text{P}^+] \text{X}^-$ **7** (E = As, Sb, Sn; $\text{X}^-$ = komplexes Anion)

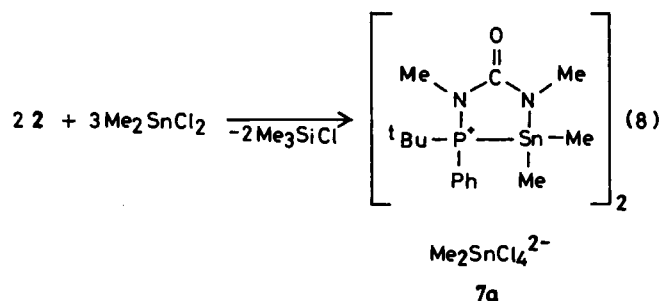
Die Umsetzung von **2** mit Dichlormethylarsan bzw. Dichlorphenylarsan verlief in analoger Weise wie die Umsetzung von **2** mit Organyldichlorphosphanen (Gl. 6). Als stabile Endprodukte wurden die cyclischen Arsanylphosphonium-chloride  $[\lambda^3\text{As}–\lambda^4\text{P}^+] \text{Cl}^-$  **5** erhalten.



Die am  $\lambda^3\text{As}$ -Atom methylsubstituierte Verbindung **5a** zeigt in ihrem Löslichkeitsverhalten eine große Ähnlichkeit zur analogen Diphosphorverbindung **3a**. Die sehr geringe Löslichkeit von **5a** in den üblichen Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) schloß die Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung aus; **5a** wurde elementaranalytisch charakterisiert. Das am  $\lambda^3\text{As}$ -Atom phenylsubstituierte **5b** wies eine deutlich größere Löslichkeit in Dichlormethan auf.

Durch Umsetzung von **5a** und **5b** mit Natriumtetraphenylborat wurden die Arsanylphosphonium-tetraphenylbo-

rate  $[\lambda^3\text{As}-\lambda^4\text{P}^+][\text{BPh}_4]^-$  **6** erhalten (Gl. 7). Die Schwerlöslichkeit von **5a**, welche der bereits bei den Phosphoniumsalzen mit P–P-Bindung diskutierten zwitterionischen Struktur **B** zugeschrieben wurde, bedingte eine heterogene Reaktionsführung. Durch die Verschiebung des Gleichgewichts zur Phosphoniumsalz-Struktur **A** mit dem Fortschreiten der Bildung des leichter löslichen **6a** löste sich die anfangs vorliegende Suspension auf. **6a** und **6b** konnten leicht umkristallisiert werden. Von **6a** wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Bei der Umsetzung von **2** mit Dichlordimethylstannan wurde unter Knüpfung einer Phosphor-Zinn-Bindung das cyclische Phosphoniumsalz  $[\lambda^4\text{Sn}-\lambda^4\text{P}^+]_2[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$  **7a** gebildet (Gl. 8).



Die stöchiometrische Zusammensetzung von **7a** entsprach nicht dem erwarteten Verhältnis von einem Phosphonium-Ion pro Chlorid-Ion. Für **7a** wurde durch eine Elementaranalyse ein Verhältnis von zwei Phosphonium-Ionen zu einem zweifach negativ geladenen Tetrachlorodimethylstannat-Ion ermittelt. Die Neigung des Dichlordimethylstannans zur Bildung komplexer Anionen erforderte einen Überschuss desselben, um die bei der Phosphoniumsalz-Bildung freigesetzten Chlorid-Ionen vollständig zu binden.

#### Diskussion der $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten für die Salze **5b**, **6a**, **6b** und **7a**

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **5b**, **6a**, **6b** und **7a** wird ein Singulett beobachtet, das gegenüber dem des Eduktes **2** zu höherem Feld in den für Phosphoniumsalze typischen Bereich verschoben ist. Die Knüpfung der Phosphor-Element-Bindung ist damit nicht nachweisbar, da die für Phosphor-Phosphor-Bindungen typischen Dubletts von Dubletts nicht auftreten können. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit des höheren Homologen Arsen zu Phosphor entspricht die Lage der  $\lambda^4\text{P}^+$ -Resonanz in den Phosphoniumsalzen mit Phosphor-Arsen-Bindung ( $\delta_{\text{P}} = 59.22$ , **6a**;  $56.84$ , **5b**;  $59.70$ , **6b**) der der Phosphoniumsalze **3a–i** und **4a–i** mit Phosphor-Phosphor-Bindung ( $\delta_{\text{P}}$  ca.  $60$ ). Die Bildung einer Phosphor-Zinn-Bindung bewirkt in **7a** eine im Vergleich zum Edukt **2** wesentlich stärkere Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz zu höherem Feld. Für **7a** wird ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = 37.35$  beobachtet.

#### Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Die Strukturanalyse von **6a** bestätigt den erwarteten Fünfring mit P–As-Bindung (Abb. 2, Tab. 3). Die Methyl-

gruppe am Arsen und die Phenylgruppe am Phosphor stehen *cis* zueinander. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Formeleinheiten ohne bedeutsame Unterschiede (mittlere Abweichung  $2$  pm bei einer Least-Squares-Anpassung der Ringe sowie unmittelbarer Substituenten beider Kationen). Die Ringe sind planar (mittlere Abweichung  $5$  pm).

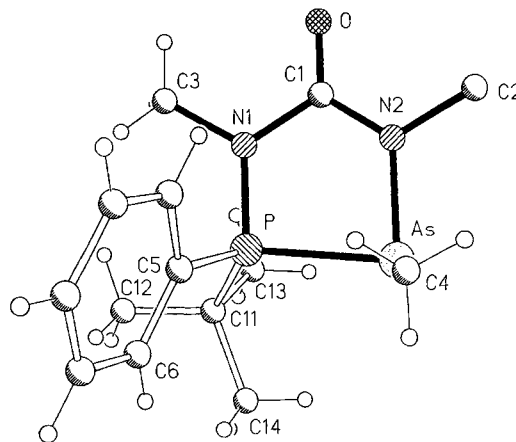


Abb. 2. Eines der beiden unabhängigen Kationen von **6a** im Kristall. Die Radien sind willkürlich. (Die H-Atome an C2 konnten nicht eindeutig gefunden werden)

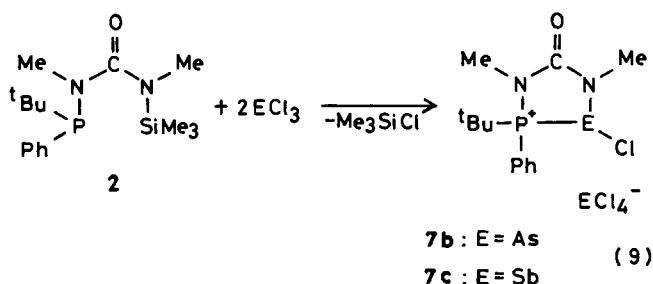
Die P–As-Bindungslänge beträgt  $234.6(2)$ ,  $234.1(2)$  pm, ungefähr entsprechend der Summe der kovalenten Radien ( $231$  pm<sup>[16]</sup>), die jedoch von der chemischen Umgebung weitgehend abhängig sein müssten; unseres Wissens ist nur noch ein Beispiel eines Systems mit P–As-Einfachbindungen bekannt, nämlich  $(\text{tBuP})_3\text{As}-\text{As}(\text{PrBu})_3$ , bestehend aus  $\text{P}_3\text{As}$ -Vierringen mit P–As  $235.0(3)$ ,  $236.1(2)$  pm<sup>[17]</sup>. Die As–N-Bindungslänge in **6a** entspricht mit  $187.7(5)$ ,  $187.5(5)$  pm den Erwartungen für eine Einfachbindung. Wie in **4h** sind die Bindungen am  $\lambda^4$ -Phosphor kurz [z. B. P–N1  $166.1(5)$ ,  $166.0(5)$  pm] und die endocyclischen Winkel am Phosphor (und Arsen) eng [N–P–As  $96.3(2)$ ,  $95.7(2)^\circ$ , P–As–N  $83.9(2)$ ,  $83.9(2)^\circ$ ].

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  im Kation von **6a**

	Mol. 1	Mol. 2			
As–P	234.6 (2)	234.1 (2)	As–N(2)	187.7 (5)	187.5 (5)
As–C(4)	197.5 (7)	196.0 (7)	P–N(1)	166.1 (5)	166.0 (5)
P–C(5)	179.6 (5)	179.5 (5)	P–C(11)	184.8 (7)	183.3 (7)
O–C(1)	120.2 (8)	122.3 (7)	N(1)–C(1)	143.6 (9)	140.2 (9)
N(1)–C(3)	148.0 (8)	147.3 (8)	N(2)–C(1)	135.9 (9)	136.3 (8)
N(2)–C(2)	148.5 (10)	147.5 (10)			
	Mol. 1	Mol. 2			
P–As–N(2)	83.9(2)	83.9(2)	P–As–C(4)	96.6(3)	96.4(3)
N(2)–As–C(4)	98.8(3)	98.4(3)	As–P–N(1)	96.3(2)	95.7(2)
As–P–C(5)	115.9(2)	115.1(2)	N(1)–P–C(5)	107.5(2)	108.2(2)
As–P–C(11)	111.2(2)	110.7(2)	N(1)–P–C(11)	111.2(3)	111.8(3)
C(5)–P–C(11)	113.4(3)	114.0(3)	P–N(1)–C(1)	120.7(4)	121.5(4)
P–N(1)–C(3)	121.7(5)	120.4(5)	C(1)–N(1)–C(3)	117.5(5)	118.0(5)
As–N(2)–C(1)	124.2(5)	123.4(5)	As–N(2)–C(2)	118.2(4)	117.5(4)
C(1)–N(2)–C(2)	117.4(5)	118.8(5)	O–C(1)–N(1)	120.4(6)	121.4(6)
O–C(1)–N(2)	125.6(7)	124.1(6)	N(1)–C(1)–N(2)	114.0(5)	114.5(5)

### 3. Cyclische Phosphoniumsalze mit Phosphor-Element-Bindung: $[\lambda^3\text{E}-\lambda^4\text{P}^+] \text{X}^-$ (7b: E = As, $\text{X}^- = [\text{AsCl}_4]^-$ ; 7c: E = Sb, $\text{X}^- = [\text{SbCl}_4]^-$ )

Die Trichloride  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  setzen sich wie die Organyldichlorelement-Verbindungen mit **2** zu den Phosphoniumsalzen mit dem Strukturelement  $[\lambda^3\text{E}-\lambda^4\text{P}^+] \text{X}^-$  **7b** bzw. **7c** unter Bildung einer Phosphor-Element-Bindung um (Gl. 9).



Tab. 4. Kristallographische Daten für Verbindungen **4h** und **6a** bei  $-95^\circ\text{C}$

Verbindung	<b>4h</b>	<b>6a</b>
Formel	$\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{AsBN}_2\text{OP}$
$M_r$	685.4	660.4
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.4 x 0.3 x 0.25	0.6 x 0.3 x 0.25
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1$
Gitterkonstanten:		
$a$ (pm)	1454.2(4)	969.9(3)
$b$ (pm)	996.4(3)	3116.3(9)
$c$ (pm)	2430.8(8)	1117.2(3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	93.69(3)	99.38(2)
$V$ ( $\text{nm}^3$ )	3.515	3.331
$Z$	4	4
$D_x$ ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	1.295	1.317
$F(000)$	1440	1384
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.31	1.09
$2\theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )	50	50
Zahl der Reflexe:		
gemessen	7768	7970
unabhängig	6142	5978
$R_{\text{int}}$	0.019	0.020
signifikant	3621 ( $> 3 \sigma(F)$ )	5406 ( $> 2 \sigma(F)$ )
$R$	0.046	0.043
$wR$	0.043	0.046
$g$	0.0004	0.0003
Zahl der Parameter	421	688
$S$	1.0	1.6
Max. $\Delta/\sigma$	0.001	0.002
Max. $\Delta\rho$ ( $\text{e pm}^{-3} \times 10^6$ )	0.26	0.51

Die Knüpfung der Phosphor-Element-Bindung konnte in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren durch die für das  $\lambda^4\text{P}^+$ -Atom typische Hochfeldverschiebung<sup>[9]</sup> der Phosphorresonanz nachgewiesen werden. Für **7b** wurde ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = 61.69$ , für **7c** wurden zwei Singuletts bei  $\delta_{\text{P}} = 66.22$  und  $54.46$  beobachtet, welche möglicherweise auf zwei Konformationsisomere oder Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation zurückzuführen sind. Die bei der Phosphoniumsalz-Bildung freigesetzten Chlorid-Ionen reagierten mit weiterem Arsen- bzw. Antimontrichlorid zu den komplexen Ionen  $[\text{AsCl}_4]^-$  bzw.  $[\text{SbCl}_4]^-$ . Die Eigenschaften von  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  als Lewis-Säuren und die damit verbundene Neigung zur Komplexbildung mit Halogenid-Ionen wurden in der Literatur beschrieben<sup>[17-19]</sup>.

Wir danken der *BASF AG*, der *Bayer AG*, und der *Hoechst AG* für die Bereitstellung von Chemikalien und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Verbindung **4h**

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2635.6(6)	773(1)	5806.5(4)	253(3)
P(2)	1178.8(7)	1437(1)	5825.8(4)	287(3)
Cl(1)	13.5(7)	3089(1)	5076.1(4)	450(4)
Cl(2)	948.5(7)	712(1)	4674.4(4)	376(3)
N(1)	3072(2)	2150(3)	6104(1)	276(10)
N(2)	1551(2)	2767(3)	6221(1)	301(11)
O	2751(2)	3973(3)	6633(1)	391(10)
C(1)	2472(3)	3054(4)	6345(2)	309(14)
C(2)	871(3)	3539(5)	6531(2)	474(16)
C(3)	4070(2)	2389(5)	6202(2)	381(15)
C(4)	1041(2)	2128(4)	5113(1)	281(13)
C(5)	3120(2)	621(4)	5152(1)	245(12)
C(6)	3224(2)	-627(4)	4896(1)	303(13)
C(7)	3553(2)	-678(4)	4373(2)	347(14)
C(8)	3770(3)	498(5)	4108(2)	376(15)
C(9)	3678(3)	1731(4)	4359(2)	359(14)
C(10)	3351(2)	1802(4)	4880(1)	275(13)
C(11)	2743(3)	-698(4)	6255(2)	369(14)
C(12)	2493(3)	-203(5)	6831(2)	595(19)
C(13)	3726(3)	-1270(5)	6288(2)	543(17)
C(14)	2031(3)	-1758(4)	6052(2)	466(16)
B	7476(3)	4695(4)	6416(2)	237(14)
C(20)	8441(2)	5452(4)	6617(1)	236(12)
C(21)	8985(2)	4994(4)	7076(1)	263(12)
C(22)	9755(3)	5666(4)	7298(2)	347(14)
C(23)	10039(3)	6842(4)	7058(2)	362(14)
C(24)	9532(3)	7333(4)	6601(2)	362(14)
C(25)	8750(3)	6650(4)	6391(1)	294(13)
C(30)	7587(2)	3105(4)	6592(1)	242(12)
C(31)	7142(3)	2470(4)	7015(1)	299(13)
C(32)	7336(3)	1148(4)	7184(2)	361(14)
C(33)	7995(3)	418(4)	6941(2)	368(15)
C(34)	8458(3)	1009(4)	6519(2)	342(14)
C(35)	8247(3)	2306(4)	6353(1)	301(13)
C(40)	6636(2)	5450(4)	6721(1)	240(12)
C(41)	6738(3)	6719(4)	6960(1)	277(13)
C(42)	6034(3)	7375(4)	7215(1)	350(14)
C(43)	5185(3)	6776(4)	7243(2)	368(15)
C(44)	5044(3)	5524(4)	7009(2)	356(14)
C(45)	5752(2)	4881(4)	6755(1)	290(13)
C(50)	7274(2)	4730(3)	5736(1)	239(12)
C(51)	7976(3)	4797(4)	5371(1)	277(13)
C(52)	7814(3)	4704(4)	4804(2)	320(13)
C(53)	6932(3)	4532(4)	4569(1)	328(14)
C(54)	6214(3)	4447(4)	4917(2)	325(13)
C(55)	6383(2)	4548(4)	5483(1)	286(13)

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet<sup>[20,21]</sup>. — NMR: AC 200 der Firma Bruker; <sup>1</sup>H: 200.1 MHz, <sup>31</sup>P: 81.0 MHz sowie AM 400 der Firma Bruker; <sup>1</sup>H: 400.1 MHz. Referenzsubstanzen: TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, intern) und 85proz. Phosphorsäure (<sup>31</sup>P, extern). — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

**Röntgenstrukturanalysen:** Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom (−95°C) des Diffraktometers (Siemens Typ P3) gebracht. Daten wurden mit monochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung gemessen. Gitterkonstanten wurden anhand von Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im 2θ-Bereich 20–23° verfeinert. Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Verbindung **4h** wurde anisotrop verfeinert, wobei die Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell berücksichtigt wurden. Bei Verbindung **6a** wurden idealisierte Phenylringe angenommen

(die Kombination aus nicht-zentrosymmetrischer Raumgruppe und schwach streuendem Kristall lieferte zu wenige beobachtete Reflexe für eine volle anisotrope Verfeinerung); eine η-Verfeinerung ergab einen η-Wert −0.04(5), was auf eine enantiomere Verzwilligung hindeutet. Gewichtsschemen waren der Form  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ . Das Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS wurde verwendet. Weitere Details sind den Tabellen 4–6 zu entnehmen. Weitere Einzelheiten wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Depositionnummer CSD-56714 angefordert werden.

1. **Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Organyldichlorphosphanen mit N-[tert-Butyl(phenyl)phosphanyl]-N,N'-dimethyl-N'-(trimethylsilyl)harnstoff (2): Darstellung der Phosphonium-chloride 3a–i:** In einem Schlenkrohr wurde **2**<sup>[2]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dann wurde eine Lösung des Organyldichlorphosphans in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. langsam zugetropft. Je nach Löslichkeit des Reaktionsproduktes wurde teilweise ein Niederschlag gebildet. An-

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Verbindung **6a**

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
As	3047.9(6)	5000	2130.8(6)	272(2)	C(21)	8028	5312	5146	214(20)
P	3390(2)	5163.2(7)	150(2)	233(5)	C(32)	8138(4)	4923(1)	7824(3)	271(20)
O	-131(5)	5676(2)	306(4)	364(17)	C(33)	8447	4760	8999	341(24)
N(1)	1912(5)	5435(2)	-239(5)	264(17)	C(34)	8478	4317	9187	351(24)
N(2)	1284(5)	5248(2)	1632(5)	279(18)	C(35)	8202	4038	8200	310(22)
C(1)	919(6)	5469(2)	579(6)	275(22)	C(36)	7894	4202	7025	236(19)
C(2)	264(7)	5240(3)	2489(7)	406(26)	C(31)	7862	4644	6837	239(20)
C(3)	1524(8)	5626(2)	-1461(6)	355(24)	C(42)	9160(4)	4284(1)	4645(3)	269(21)
C(4)	2537(9)	4392(2)	1824(7)	430(27)	C(43)	9623	4029	3764	361(24)
C(6)	4552(3)	4518(1)	-1132(4)	319(23)	C(44)	8808	3987	2620	383(26)
C(7)	4447	4163	-1900	413(26)	C(45)	7530	4200	2357	352(24)
C(8)	3134	4004	-2403	370(24)	C(46)	7067	4455	3238	276(21)
C(9)	1928	4201	-2139	314(21)	C(41)	7882	4497	4382	231(20)
C(10)	2034	4557	-1371	285(21)	C(52)	4957(4)	5212(1)	5638(4)	277(21)
C(5)	3346	4716	-868	209(19)	C(53)	3517	5214	5629	390(25)
C(11)	4929(7)	5514(2)	158(6)	284(21)	C(54)	2731	4846	5286	456(28)
C(12)	5231(7)	5591(2)	-1109(6)	355(24)	C(55)	3385	4476	4953	445(27)
C(13)	4594(8)	5942(2)	760(7)	431(28)	C(56)	4825	4474	4963	329(22)
C(14)	6182(7)	5298(3)	952(7)	398(26)	C(51)	5611	4842	5304	232(19)
As'	1081.4(6)	2262.1(3)	4322.0(5)	249(2)	B(2)	5303(7)	2428(2)	7491(7)	228(22)
P'	1436(2)	2130.4(7)	2332(2)	223(5)	C(62)	7102(4)	2914(1)	6581(3)	294(21)
O'	-2135(5)	1631(1)	2381(4)	307(15)	C(63)	7538	3172	5694	344(24)
N(1')	-52(5)	1867(2)	1912(5)	245(17)	C(64)	6617	3267	4633	455(28)
N(2')	-690(5)	2027(2)	3780(5)	276(18)	C(65)	5260	3104	4458	523(30)
C(1')	-1040(7)	1825(2)	2691(6)	230(20)	C(66)	4824	2846	5345	441(26)
C(2')	-1695(7)	2023(3)	4639(7)	377(25)	C(61)	5745	2751	6407	260(21)
C(3')	-413(8)	1697(2)	671(6)	355(24)	C(72)	5936(4)	3071(1)	9019(3)	299(22)
C(4')	595(9)	2870(2)	4085(7)	413(27)	C(73)	6248	3251	10174	383(25)
C(6')	2625(3)	2808(1)	1176(4)	347(23)	C(74)	6483	2986	11194	411(26)
C(7')	2518	3186	494	436(27)	C(75)	6406	2542	11059	328(23)
C(8')	1205	3352	28	372(24)	C(76)	6093	2361	9903	312(22)
C(9')	0	3142	243	340(23)	C(71)	5858	2626	8883	241(20)
C(10')	107	2765	926	285(21)	C(82)	2734(4)	2767(1)	7246(4)	346(23)
C(5')	1419	2598	1392	245(20)	C(83)	1313	2754	7319	395(25)
C(11')	2960(7)	1783(2)	2322(6)	283(21)	C(84)	701	2370	7606	435(28)
C(12')	3259(7)	1720(2)	1020(6)	319(23)	C(85)	1511	2000	7821	332(23)
C(13')	4228(7)	1982(3)	3120(6)	386(25)	C(86)	2932	2013	7748	303(23)
C(14')	2627(8)	1354(2)	2882(7)	407(26)	C(81)	3544	2396	7461	253(20)
B(1)	7355(7)	4827(2)	5412(7)	213(22)	C(92)	5258(3)	1682(1)	6333(3)	257(20)
C(22)	7289(3)	5579(1)	4265(3)	241(20)	C(93)	5862	1299	6026	292(22)
C(23)	7886	5962	3952	292(21)	C(94)	7188	1182	6615	307(22)
C(24)	9222	6078	4521	300(22)	C(95)	7911	1446	7511	293(22)
C(25)	9962	5811	5403	302(22)	C(96)	7308	1829	7817	247(21)
C(26)	9365	5428	5715	248(20)	C(91)	5982	1947	7228	213(19)

schließend wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder suspendiert. Das Phosphonium-chlorid **3** wurde durch Zugabe eines Lösungsmittels gefällt, abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet (Tab. 7).

Tab. 7. Experimentelle Angaben zur Darstellung von **3a**–**i**. Xyl = 2,5-Xylyl [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Ant = 9-Anthracenyl (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>)

Produkt Nr.	Ansatz: g (mmol) Lösungsmittel	Reaktionszeit bei (Temperatur) R. <sup>[a]</sup> gelöst in: ml Fällung mit: ml Gewaschen mit: ml	Ausb. g (%) Schmp. [°C]
<b>3a</b>	<b>2</b> : 3.24 (10.0) in 15 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> MePCL <sub>2</sub> : 2.6 (22.2) in 5 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 min (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 <sup>[b]</sup> — Et <sub>2</sub> O: 3 × je 10	1.75 (52) 165 (Zers.)
<b>3b</b>	<b>2</b> : 3.60 (11.1) in 15 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> EtPCL <sub>2</sub> : 1.46 (11.1) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 Et <sub>2</sub> O: 50 Et <sub>2</sub> O: 3 × je 10	3.34 (87) 169 (Zers.)
<b>3c</b>	<b>2</b> : 3.24 (10.0) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> iPrPCL <sub>2</sub> : 1.44 (10.0) in 15 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 min (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 Et <sub>2</sub> O: 45 Et <sub>2</sub> O: 3 × je 10	3.02 (84) 168 (Zers.)
<b>3d</b>	<b>2</b> : 3.5 (10.8) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> tBuPCL <sub>2</sub> : 1.72 (10.8) in 20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 h (60°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 Et <sub>2</sub> O: 45 Et <sub>2</sub> O: 5 × je 10	1.45 (36) 141
<b>3e</b>	<b>2</b> : 3.85 (11.88) in 5 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> PhPCL <sub>2</sub> : 2.11 (11.88) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 min (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 6 Et <sub>2</sub> O: 50 Et <sub>2</sub> O: 3 × je 10	3.82 (82) 135 (Zers.)
<b>3f</b>	<b>2</b> : 4.5 (13.89) in 15 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> XylPCL <sub>2</sub> : 2.88 (13.89) in 5 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 Et <sub>2</sub> O: 40 Et <sub>2</sub> O: 3 × je 10	4.96 (84) 153
<b>3g</b>	<b>2</b> : 3.0 (9.26) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> AntPCL <sub>2</sub> : 2 (7.17) in 20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h (50°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 6 Et <sub>2</sub> O: 35 Et <sub>2</sub> O: 7 × je 10 <sup>[c]</sup>	1.63 (46) 162 (Zers.)
<b>3h</b>	<b>2</b> : 3.58 (11.05) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> : 3 (16.22) in 10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 5 Et <sub>2</sub> O: 50 Et <sub>2</sub> O: 5 × je 10	3.46 (78) 150
<b>3i</b>	<b>2</b> : 4.14 (12.78) in 15 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> : 3 (15.96) in 5 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h (25°C) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 10 Et <sub>2</sub> O: 50 Et <sub>2</sub> O: 5 × je 10	3.93 (76) 130 (Zers.)

[<sup>a</sup>] R. = Rückstand. — [<sup>b</sup>] Produkt schwerlöslich. Herstellung einer Suspension. — [<sup>c</sup>] Waschen bis zur Farblosigkeit des Filtrates.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Natrium-tetraphenylborat mit den Phosphonium-chloriden 3a–i: Darstellung der Phosphonium-tetraphenylborate 4a–i:* In einem Zentrifugenkolben wurde eine Lösung des Phosphonium-chlorids **3** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von Natrium-tetraphenylborat in einem Gemisch aus 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 ml Acetonitril innerhalb 10 min zugetropft. Die Lösung trübte sich durch ausfallendes Natriumchlorid. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abkondensiert, der feste Rückstand in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung zentrifugiert. Nach Abtrennung des Natriumchlorids wurde auf 10 ml eingengt und das Phosphonium-tetraphenylborat **4** durch langsame Zugabe von 50 ml Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wurde abgefrittet, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet (Tab. 8).

3. *<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten und Elementaranalysen für die Phosphonium-chloride 3 und die Phosphonium-tetraphenylborate 4*

*Phosphonium-chlorid 3a:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.1 MHz): δ = 7.93–8.03 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.61–7.79 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.35–7.45 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.07 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 5.79 Hz, λ<sup>4</sup>PNCH<sub>3</sub>], 2.98 [dd, <sup>3</sup>J(HP) = 8.50, <sup>4</sup>J(HP) = 1.78 Hz, λ<sup>3</sup>PNCH<sub>3</sub>], 1.68 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 18.20 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.27 [d, <sup>2</sup>J(HP) = 14.32 Hz, PCH<sub>3</sub>]. — Das Rohprodukt **3a** konnte nicht umkristallisiert werden, in Lösung erfolgte Zersetzung. Die Elementaranalyse wurde für das Rohprodukt durchgeführt.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>OP<sub>2</sub> (332.7) Ber. C 50.54 H 6.97  
Gef. C 47.47 H 6.74

Tab. 8. Experimentelle Angaben zur Darstellung von **4a**–**i**

Produkt Nr.	Ansatz: g (mmol)	Ausb. g (%) Schmp. [°C]
<b>4a</b>	<b>3a</b> : 1.32 (3.96) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 1.35 (3.96)	1.86 (76) 185 (Zers.)
<b>4b</b>	<b>3b</b> : 2.84 (8.21) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 2.81 (8.21)	4.66 (90) 199
<b>4c</b>	<b>3c</b> : 1.87 (5.19) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 1.78 (5.19)	1.50 (45) 160 (Zers.)
<b>4d</b>	<b>3d</b> : 1.27 (3.40) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 1.16 (3.40)	1.68 (75) 200 (Zers.)
<b>4e</b>	<b>3e</b> : 3.07 (7.77) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 2.66 (7.77)	2.97 (56) 182 (Zers.)
<b>4f</b>	<b>3f</b> : 2.57 (6.08) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 2.08 (6.08)	3.49 (81) 208 (Zers.)
<b>4g</b>	<b>3g</b> : 1.50 (3.03) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 1.04 (3.03)	1.17 (50) 199 (Zers.)
<b>4h</b>	<b>3h</b> : 3.52 (8.78) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 3.0 (8.77)	3.43 (57) 166 (Zers.)
<b>4i</b>	<b>3i</b> : 2.53 (6.26) Na[BPh <sub>4</sub> ]: 2.14 (6.26)	3.65 (85) 80 (Zers.)

*Phosphonium-tetraphenylborat 4a:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN, 200.1 MHz): δ = 6.84–7.88 [m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup>], 3.13 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 6.60 Hz, λ<sup>4</sup>PNCH<sub>3</sub>], 3.06 [dd, <sup>3</sup>J(HP) = 10.5, <sup>4</sup>J(HP) = 1.4 Hz, λ<sup>3</sup>PNCH<sub>3</sub>], 1.49 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 19.5 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.04 [dd, <sup>2</sup>J(HP) = 17.2, <sup>3</sup>J(HP) = 8.7 Hz, PCH<sub>3</sub>]. — Das Rohprodukt **4a** wurde nicht umkristallisiert, da in Lösung langsame Zersetzung erfolgte. Die Elementaranalyse wurde für das Rohprodukt durchgeführt.

C<sub>38</sub>H<sub>43</sub>BN<sub>2</sub>OP<sub>2</sub> (616.5) Ber. C 74.03 H 7.03 N 4.54  
Gef. C 71.90 H 6.96 N 4.84

*Phosphonium-chlorid 3b:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.1 MHz): δ = 7.85–7.95 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50–7.65 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.98 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 5.99 Hz, λ<sup>4</sup>PNCH<sub>3</sub>], 2.95 [dd, <sup>3</sup>J(HP) = 8.18, <sup>4</sup>J(HP) = 1.83 Hz, λ<sup>3</sup>PNCH<sub>3</sub>], 1.95–2.25 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 18.21 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.94–1.19 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>OP<sub>2</sub> (346.8)  
Ber. C 51.96 H 7.27 Cl 10.22 N 8.08  
Gef. C 49.03 H 7.41 Cl 11.07 N 8.08

*Phosphonium-tetraphenylborat 4b:* <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 200.1 MHz): δ = 7.85–7.97 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.71–7.82 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.21–7.31 [m, [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup>], 6.95–7.02 [m, [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup>], 6.79–6.87 [m, [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup>], 3.14 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 6.71 Hz, λ<sup>4</sup>PNCH<sub>3</sub>], 3.10 [dd, <sup>3</sup>J(HP) = 10.03, <sup>4</sup>J(HP) = 1.51 Hz, λ<sup>3</sup>PNCH<sub>3</sub>], 1.79 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).



1.53 [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.47$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.81 [dt,  $^1J(\text{HH}) = 7.61$ ,  $^3J(\text{HP}) = 19.58$ ,  $^4J(\text{HP}) = 0.85$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ].

$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (630.5) Ber. C 74.29 H 7.19 N 4.44  
Gef. C 73.10 H 7.28 N 4.47

**Phosphonium-chlorid 3c:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.97-8.08$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.58-7.85$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.06$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.14$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $2.95$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 8.74$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.70$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $2.10-2.30$  [m,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ],  $1.48$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 18.74$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.96$  [ddd,  $^1J(\text{HH}) = 6.25$ ,  $^3J(\text{HP}) = 26.02$ ,  $^4J(\text{HP}) = 2.17$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $0.80$  [dd,  $^1J(\text{HH}) = 7.05$ ,  $^3J(\text{HP}) = 9.40$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]. – Das Produkt enthielt pro Formel-einheit  $0.75$  mol gebundenes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{OP}_2 \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (424.5)  
Ber. C 47.39 H 6.77 N 6.60  
Gef. C 47.47 H 7.79 N 6.83

**Phosphonium-tetraphenylborat 4c:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.61-7.69$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.29-7.50$  [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.82-7.02$  [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $3.11$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 9.56$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.39$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $2.85$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.81$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.74$  [m,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ],  $1.26$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.67$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.04$  [ddd,  $^1J(\text{HH}) = 6.99$ ,  $^3J(\text{HP}) = 15.60$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.86$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $0.30$  [dd,  $^1J(\text{HH}) = 7.00$ ,  $^3J(\text{HP}) = 22.82$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

$\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (644.6) Ber. C 74.54 H 7.35 N 4.35  
Gef. C 73.65 H 7.71 N 4.02

**Phosphonium-chlorid 3d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.96-8.06$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.85-7.90$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.31$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.50$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $3.16$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 8.88$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.38$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $1.54$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.29$  Hz,  $\lambda^4\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.89$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 15.39$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.51$  Hz,  $\lambda^3\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. – Das kristalline Produkt enthielt pro Formeleinheit  $0.75$  mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{OP}_2 \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (438.5)  
Ber. C 48.62 H 7.01 Cl 20.21 N 6.39  
Gef. C 48.54 H 7.64 Cl 18.35 N 6.61

**Phosphonium-tetraphenylborat 4d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.77-7.80$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.59-7.65$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.33-7.44$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.98-7.05$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.83-6.90$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $3.19$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 8.95$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.39$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.09$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.57$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.35$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.20$  Hz,  $\lambda^4\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.89$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 15.51$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.53$  Hz,  $\lambda^3\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (658.6) Ber. C 74.77 H 7.50 N 4.25  
Gef. C 74.67 H 7.90 N 4.28

**Phosphonium-chlorid 3e:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.00-7.50$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.07$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.27$ ,  $^4J(\text{HP}) = 0.96$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.05$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.07$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.59$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.34$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{OP}_2$  (394.8) Ber. C 57.80 H 6.38 N 7.10  
Gef. C 56.92 H 6.81 N 7.47

**Phosphonium-tetraphenylborat 4e:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 6.70-7.70$  [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $3.16$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.59$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.34$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $2.91$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.51$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.32$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.81$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (678.6) Ber. C 76.11 H 6.68 N 4.13  
Gef. C 76.70 H 6.87 N 4.20

**Phosphonium-chlorid 3f:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.55-7.59$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $7.30-7.42$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $7.00$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $6.57-6.66$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $3.25$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.56$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.41$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.11$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.63$  Hz,

$\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $2.27$  [s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $1.91$  [d,  $^4J(\text{HP}) = 2.62$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $1.76$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.77$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{OP}_2$  (422.9) Ber. C 59.65 H 6.91 N 6.62  
Gef. C 56.69 H 7.42 N 6.78

**Phosphonium-tetraphenylborat 4f:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 6.62-7.56$  [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $3.19$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.66$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.31$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $2.96$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.73$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $2.30$  [s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $1.86$  [d,  $^4J(\text{HP}) = 2.37$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ],  $1.52$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.61$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (706.6) Ber. C 76.49 H 6.99 N 3.96  
Gef. C 74.70 H 6.93 N 3.87

**Phosphonium-chlorid 3g:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 8.65-8.73$  (m, Aryl-H),  $8.32$  (d,  $J = 3.77$  Hz, Aryl-H),  $7.13-7.92$  (m, Aryl-H),  $6.67-6.77$  (m, Aryl-H),  $6.41-6.52$  (m, Aryl-H),  $3.51$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.81$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.47$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.24$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.20$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.69$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.66$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{OP}_2$  (494.9) Ber. C 65.52 H 5.91 N 5.66  
Gef. C 63.28 H 5.90 N 5.24

**Phosphonium-tetraphenylborat 4g:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 8.68-8.75$  (m, Aryl-H),  $8.41-8.43$  (m, Aryl-H),  $7.83-8.00$  (m, Aryl-H),  $7.45-7.70$  (m, Aryl-H),  $7.21-7.32$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.95-7.02$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.47-6.72$  (m, Aryl-H),  $3.43$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.87$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.52$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.14$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.30$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.59$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.58$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{OP}_2$  (778.7) Ber. C 78.66 H 6.34 N 3.60  
Gef. C 78.05 H 6.81 N 3.49

**Phosphonium-chlorid 3h:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 8.03-8.15$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.56-7.78$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.49$  [dd,  $^2J(\text{HP}) = 7.59$ ,  $^3J(\text{HP}) = 3.07$  Hz,  $\text{CHCl}_2$ ],  $3.16$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 8.10$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.71$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.07$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 5.85$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.64$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 18.54$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OP}_2$  (401.6) Ber. C 41.87 H 5.27 P 15.42  
Gef. C 41.76 H 5.33 P 15.44

**Phosphonium-tetraphenylborat 4h:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.92-8.04$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.73-7.83$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.23-7.33$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $7.00$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $6.81-6.88$  [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $5.75$  [dd,  $^2J(\text{HP}) = 5.87$ ,  $^3J(\text{HP}) = 1.54$  Hz,  $\text{CHCl}_2$ ],  $3.28$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 9.49$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.16$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $3.16$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.85$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.58$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 20.07$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{OP}_2$  (685.4) Ber. C 66.59 H 6.03 N 4.09  
Gef. C 66.99 H 6.29 N 3.97

**Phosphonium-chlorid 3i:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.94-8.05$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.57-7.73$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.03$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 5.81$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $2.98$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 6.22$ ,  $^4J(\text{HP}) = 2.09$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $1.62$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 17.72$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.90-1.27$  [m,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.13$  [d,  $^4J(\text{HP}) = 0.70$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{OP}_2\text{Si}$  (404.9) Ber. C 50.43 H 7.72 N 6.92  
Gef. C 50.22 H 8.33 N 6.93

**Phosphonium-tetraphenylborat 4i:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 6.81-7.70$  [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ],  $3.04$  [dd,  $^3J(\text{HP}) = 10.68$ ,  $^4J(\text{HP}) = 1.47$  Hz,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ],  $2.82$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.66$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ],  $1.21$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.39$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.97$  [dd,  $^2J(\text{HP}) = 18.58$ ,  $^3J(\text{HP}) = 13.84$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $0.03$  [d,  $^4J(\text{HP}) = 0.79$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{BN}_2\text{OP}_2\text{Si}$  (688.7) Ber. C 71.50 H 7.46 N 4.07  
Gef. C 71.66 H 8.11 N 3.96

4. Cyclische Phosphoniumsalze mit Phosphor-Element-Bindung:  $[\lambda^3\text{As}-\lambda^4\text{P}^+][\text{Cl}]^-$  **5a** und **5b**,  $[\lambda^3\text{As}-\lambda^4\text{P}^+][\text{BPh}_4]^-$  **6a** und **6b**,  $[\lambda^4\text{Sn}-\lambda^4\text{P}^+]_2$   $[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$  **7a** und  $[\lambda^3\text{E}-\lambda^4\text{P}^+][\text{X}]^-$  (**7b**: E = As,  $[\text{X}]^- = [\text{AsCl}_4]^-$ ; **7c**: E = Sb,  $[\text{X}]^- = [\text{SbCl}_4]^-$ )

**Phosphonium-chlorid 5a**: In 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 5.17 g (15.96 mmol) **2** gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 3.95 g (24.69 mmol)  $\text{MeAsCl}_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. getropft. Bereits nach kurzer Zeit (ca. 5 min) bildete sich ein Niederschlag, nach beendetem Zutropfen (ca. 30 min) war fast alles **5a** ausgefallen. Die flüchtigen Anteile wurden i. Vak. abkondensiert, der feste Rückstand wurde in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und abfiltriert. Es wurde fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.40 g (73%), Schmp. 215 °C (Zers.). NMR-Spektren konnten wegen der zu geringen Löslichkeit von **5a** in den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{AsClN}_2\text{OP}$  (376.7) Ber. C 44.64 H 6.15 N 7.44  
Gef. C 44.31 H 6.23 N 7.23

**Phosphonium-tetraphenylborat 6a**: In einem 100-ml-Kolben wurden 4.04 g (10.75 mmol) des extrem schwerlöslichen Salzes **5a** in 50 ml Acetonitril suspendiert. Dann wurde eine Lösung von 3.68 g (10.76 mmol)  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  in 30 ml Acetonitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die Menge an festen Bestandteilen abnahm. Anschließend ließ man den Feststoff absetzen, die überstehende Lösung wurde dekantiert. Der Rückstand wurde dreimal mit je 40 ml Acetonitril extrahiert, die erhaltenen klaren Lösungen wurden dekantiert und vereinigt. Die erhaltene Gesamtlösung wurde i. Vak. zur Trockene eingengt, im Kolben verblieb ein farblosler Feststoff. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril suspendiert und dann abfiltriert. Es wurde dreimal mit je 10 ml Acetonitril gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.61 g (79%), Schmp. 191 °C (Zers.). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 59.22$  [s,  $\lambda^4\text{P}^+$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.68$ –7.91 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.24–7.33 [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ], 6.96–7.04 [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ], 6.81–6.89 [m,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ], 3.05 [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.47$  Hz,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ], 3.00 [d,  $^4J(\text{HP}) = 1.39$  Hz,  $\text{AsNCH}_3$ ], 1.55 [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.42$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.24 [d,  $^3J(\text{HP}) = 14.73$  Hz,  $\text{AsCH}_3$ ].

$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{AsBN}_2\text{OP}$  (660.5) Ber. C 69.10 H 6.56 N 4.24  
Gef. C 69.29 H 6.70 N 4.15

**Phosphonium-chlorid 5b**: In einem Schlenkrohr wurden 2.25 g (6.95 mmol) **2** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 1.65 g (7.4 mmol)  $\text{PhAsCl}_2$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich, nach 1 h wurden flüchtige Anteile i. Vak. abkondensiert. Der feste Rückstand wurde in 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether wurde **5b** ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.17 g (71%), Schmp. 173 °C (Zers.). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 56.84$  (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.62$ –7.69 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.08–7.43 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.97 [d,  $^4J(\text{HP}) = 2.01$  Hz,  $\text{AsNCH}_3$ ], 2.90 [d,  $^3J(\text{HP}) = 5.81$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ ], 1.65 [d,  $^3J(\text{HP}) = 18.02$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{AsClN}_2\text{OP}$  (438.8) Ber. C 52.01 H 5.74 N 6.38  
Gef. C 51.77 H 5.97 N 6.31

**Phosphonium-tetraphenylborat 6b**: Durchführung siehe unter 2. Ansatz: 1.43 g (3.26 mmol) **5b**, 1.11 g (3.26 mmol)  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ . Ausb. 1.52 g (65%), Schmp. 194 °C. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 59.70$  (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 6.75$ –7.34 [m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ], 3.19 [d,  $^4J(\text{HP}) =$

1.20 Hz,  $\text{AsNCH}_3$ ], 3.07 [d,  $^3J(\text{HP}) = 6.40$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ ], 1.61 [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.95$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{AsBN}_2\text{OP}$  (722.6) Ber. C 71.48 H 6.28 N 3.88  
Gef. C 70.20 H 6.12 N 3.42

**Bis(phosphonium)-tetrachlorodimethylstannat 7a**: In einem Schlenkrohr wurden 3.94 g (12.16 mmol) **2** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dazu wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.88 (17.64 mmol)  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. getropft. Anschließend wurde 2 h gerührt, dann das Lösungsmittel abkondensiert und der feste Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Lösung wurde mit 40 ml Petrolether (30–40 °C) versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, viermal mit je 10 ml Petrolether (30–40 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.90 g (59%), Schmp. 137 °C. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 37.35$  (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.49$ –7.72 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.99 [d,  $^3J(\text{HP}) = 4.52$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ ], 2.71 [d,  $^4J(\text{HP}) = 2.12$  Hz,  $\text{SnNCH}_3$ ], 1.54 [d,  $^3J(\text{HP}) = 16.93$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.22 [s,  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_4]^{2-}$ , Zinn-Satelliten:  $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}) = 72.18$  Hz/75.55 Hz], 0.88 [s (breit),  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ , Zinn-Satelliten:  $^2J(^1\text{H}^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}) = 72.50$  Hz].

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}_3$  (1090.7) Ber. C 35.24 H 5.36 N 5.14  
Gef. C 35.05 H 5.43 N 5.00

**Phosphonium-tetrachloroarsenat 7b**: In einem Schlenkrohr wurden 3.4 g (10.49 mmol) **2** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dazu wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 6.48 g (35.7 mmol)  $\text{AsCl}_3$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich, bereits nach wenigen min fiel ein farblosler Niederschlag aus. Bis zum Ende des Zutropfens fiel soviel Feststoff aus, daß die Reaktionsmischung eine breiartige Konsistenz annahm. Flüchtige Anteile wurden i. Vak. abkondensiert und der feste Rückstand in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Der Feststoff wurde abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Phosphoniumsalz **7b** war in allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Ausb. 3.13 g (52%), Schmp. 125 °C. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 61.69$  (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.59$ –7.86 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.22 [d,  $^3J(\text{HP}) = 5.76$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ ], 3.09 [d,  $^4J(\text{HP}) = 1.43$  Hz,  $\text{AsNCH}_3$ ], 1.69 [d,  $^3J(\text{HP}) = 19.55$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OP}$  (578.4)  
Ber. C 26.99 H 3.49 Cl 30.65 N 4.84  
Gef. C 26.01 H 3.48 Cl 34.07 N 4.56

**Phosphonium-tetrachloroantimonat 7c**: Zu einer Lösung von 5.26 g (16.24 mmol) **2** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde innerhalb 1 h bei Raumtemp. eine Lösung von 8.5 g (37.28 mmol)  $\text{SbCl}_3$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Bereits nach kurzer Zeit fiel ein farblosler Feststoff aus, der sich bei weiterem Zutropfen der  $\text{SbCl}_3$ -Lösung wieder auflöste. Nach beendetem Zutropfen lag eine klare Reaktionslösung vor. Anschließend wurden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt, der feste Rückstand erwies sich als schwerlöslich in Acetonitril. Der Feststoff wurde in 80 ml Acetonitril suspendiert und die Suspension mit weiterem  $\text{SbCl}_3$  (ca. 7.5 g) versetzt. Die erhaltene klare Lösung wurde auf ein Viertel des Volumens eingengt und **7c** durch Zugabe von 50 ml Diethylether unter Rühren gefällt. Es wurde abfiltriert, viermal mit je 15 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.35 g (67%), Schmp. 95 °C (Zers.). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 66.22$  (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ , Isomer 1), 54.46 (s,  $\lambda^4\text{P}^+$ , Isomer 2). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200.1 MHz):  $\delta = 7.57$ –7.79 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.12 [d,  $^4J(\text{HP}) = 1.09$  Hz,  $\text{SbNCH}_3$ , Isomer 1], 3.03 (s,  $\text{SbNCH}_3$ , Isomer 2), 3.00 [d,  $^3J(\text{HP}) = 4.34$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ , Isomer 1], 2.86 [d,  $^3J(\text{HP}) = 4.57$  Hz,  $\text{PNCH}_3$ , Isomer 2], 1.51 [d,  $^3J(\text{HP}) = 17.18$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OPSb}_2$  (672.1) Ber. C 23.23 H 3.00 N 4.17  
Gef. C 23.17 H 3.26 N 3.84

- <sup>[1]</sup> Herrn Professor *Dietrich Mootz* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- <sup>[2]</sup> R. Vogt, P. G. Jones, A. Kolbe, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2705–2714.
- <sup>[3]</sup> S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1006–1010.
- <sup>[4]</sup> F. Ramirez, E. A. Tsois, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7553–7558.
- <sup>[5]</sup> W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *330*, 141–150.
- <sup>[6]</sup> N. Weferling, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1981**.
- <sup>[7]</sup> N. Weferling, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1465–1471.
- <sup>[8]</sup> P. Vierling, J. G. Riess, *Organometallics* **1986**, *5*, 2543–2550.
- <sup>[9]</sup> D. G. Gorenstein in *Progress in NMR-Spectroscopy* (Eds.: J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Pergamon Press, New York, **1983**, Bd. 16, S. 1ff.
- <sup>[10]</sup> G. Bettermann, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1986**.
- <sup>[11]</sup> N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 167–181.
- <sup>[12]</sup> L. Ernst, P. G. Jones, P. Look-Herber, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 35–43.
- <sup>[13]</sup> V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Grayson, E. J. Griffith), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, **1967**, Bd. 5, S. 231ff.
- <sup>[14]</sup> D. Schomburg, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig, **1985**.
- <sup>[15]</sup> G. Bettermann, R. Schmutzler, D. Schomburg, *International Conference on Phosphorus Chemistry*, Nizza, Sept. **1983**, Abstr. III/57.
- <sup>[16]</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 81.–90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1976**, S. 128f.
- <sup>[17]</sup> M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 299–305.
- <sup>[18]</sup> G. Y. Ahlijah, M. Goldstein, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 326–329.
- <sup>[19]</sup> J. E. D. Davies, D. A. Long, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1761–1765.
- <sup>[20]</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, Nachdruck der 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**, S. 783 ff.
- <sup>[21]</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, **1966**.

[317/92]