

## IONEN

### V\*. DAS TETRAPHENYLOBORAT-ION ALS KERNRESONANZ-VERSCHIEBUNGSREAGENS BEI ARSONIUM- UND STIBONIUM-KATIONEN

G. P. SCHIEMENZ

*Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland*

(Eingegangen den 14. September 1972)

#### SUMMARY

Arsonium and stibonium cations form contact ion pairs even with very large counterions in chlorohydrocarbons. In the tetraphenylborates of these cations, the aromatic ring current of the anion phenyl rings causes the NMR signals of protons in  $\alpha$ -position of As and Sb to move upfield 1 to 3 ppm. The ion pairs are short-lived so that the  $B(C_6H_5)_4^-$  ion has the characteristic properties of an NMR shift reagent.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Arsonium- und Stibonium-Kationen bilden Kontaktionenpaare auch mit sehr grossen Gegenionen in Chlorkohlenwasserstoffen. In den Tetraphenylboraten dieser Kationen verursacht der aromatische Ringstrom der Anionphenylringe eine Verschiebung der NMR-Signale von Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu As und Sb zu höherem Feld um 1 bis 3 ppm. Die Ionenpaare sind kurzlebig, so dass das  $B(C_6H_5)_4^-$ -Ion die charakteristischen Eigenschaften eines NMR-Verschiebungsreagens aufweist.

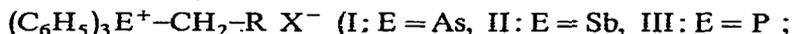
---

Die Lanthanid-Verschiebungsreagentien haben in der Kernresonanzspektroskopie grosse Bedeutung erlangt, sind jedoch für organische Kationen in der Regel nicht geeignet<sup>2</sup>. Wir hatten gefunden<sup>2,3</sup>, dass quartäre Phosphonium-Ionen in wenig polaren Solventien wie Chloroform und Methylenchlorid selbst mit grossen Anionen zu Kontaktionenpaaren (und höheren Aggregaten) assoziieren, in denen die Zentren der positiven und negativen Ladung möglichst eng benachbart sind. Nimmt man das Tetraphenylborat-Anion als Gegenion, so geraten Protonen des Kations—vornehmlich in der Nähe des Oniumzentrums—über einen Ringstrom des Gegenions, so dass ihre Signale eine drastische Hochfeldverschiebung erfahren<sup>2,3</sup>. Die Ionenpaare sind äusserst kurzlebig, so dass in Mischungen verschiedener Salze eines Kations stets völlige Ausmittelung erfolgt und dadurch innerhalb gewisser Grenzen die Signale ebenso wie bei den Lanthanid-Verschiebungsreagentien in jede beliebige Lage gebracht werden können<sup>2,3</sup>. Hierdurch und durch die Grösse der Effekte<sup>2,3</sup> bekommt

\* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

das  $B(C_6H_5)_4^-$  den Charakter eines NMR-Verschiebungsreagens\*, das die Lanthanid-Komplexe in nützlicher Weise ergänzt.

Um den Anwendungsbereich kennen zu lernen, haben wir nun auch Arsonium- und Stiboniumsalze in die Tetraphenylborate übergeführt und deren Eigenschaften studiert. Wir setzten Triphenylarsin mit reaktiven Alkylbromiden  $R-CH_2-Br$  zu den Alkyl-triphenyl-arsonium-bromiden I ( $X=Br$ ) um, aus deren wässriger Lösung Alkalisalze anderer Anionen die entsprechenden Salze fällten. Natrium-tetraphenylborat gab so die  $B(C_6H_5)_4^-$ -Salze. Zur Charakterisierung neuer Kationen wurden die Jodide mit der äquivalenten Menge Jod in die sehr gut kristallisierenden Trijodide I ( $X=J_3$ ) übergeführt und diese analysiert. Fluorsulfonsäuremethylester methylierte Triphenylstibin am Antimon; durch Fällung mit  $BF_4^-$ - und  $B(C_6H_5)_4^-$ -Ionen aus wässriger Lösung entstanden Methyl-triphenyl-stibonium-tetrafluoro- und -tetraphenylborat (II,  $X=BF_4$ ,  $B(C_6H_5)_4$ ).



Anders als die entsprechenden Phosphonium-tetraphenylborate III ( $X=B(C_6H_5)_4$ ) waren die Salze I, II ( $X=B(C_6H_5)_4$ ) auch in Chloroform so gut löslich, dass wir osmometrisch die Molmassen bestimmen konnten\*\*. Die Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Tetraphenylborate ebenso wie die Salze anorganischer Anionen in Aceton erheblich dissoziieren, in Chloroform dagegen durchweg über das Ionenpaar hinaus assoziieren, jedoch wird der Wert des Dimeren nie erreicht.

Um die Ergebnisse mit denen bei den Phosphoniumsalzen<sup>2</sup> vergleichen zu können, massen wir die NMR-Spektren in Methylenchlorid. Wie bei den Phosphoniumsalzen<sup>2</sup> nimmt die Grösse der Verschiebung mit wachsender Entfernung vom Assoziationszentrum rasch ab (vgl. Tab. 3). Die Arsoniumsalze schliessen sich den isosteren Phosphoniumsalzen sowohl in den Signallagen als auch in der Grösse der Verschiebungseffekte bemerkenswert eng an. Beim Stibonium-Kation IIa ist die Hochfeldverschiebung merklich kleiner als bei I, IIIa. Hierfür können drei Gründe diskutiert werden: (a) Wegen des grösseren Radius von E kann sich das Gegenion der Methylgruppe nicht mehr ganz so gut nähern; der Abstand des Ringstroms ist grösser und sein Einfluss entsprechend kleiner. (b) Ebenfalls wegen des grösseren Radius von E sind die Protonen vom Zentrum der positiven Ladung etwas weiter entfernt, und die Abstandsfunktion wirkt sich bereits aus. (c) Bei den Phosphoniumsalzen hatten wir gefunden, dass in der Regel der  $B(C_6H_5)_4^-$ -Effekt umso grösser ist, je kleiner die Elektronendichte bei den  $\alpha$ -Protonen ist; z.B. zeigten *p*-Nitrobenzyl-Salze stets grössere Effekte als Benzylsalze<sup>2</sup>. Die gegenüber As und P geringere Elektronegativität von Sb<sup>6</sup> könnte sich also in einem kleineren Anioneneffekt ausdrücken. Das vorliegende Material erlaubt zwischen diesen Möglichkeiten nicht endgültig zu entscheiden, jedoch ist auch As grösser als P, ohne dass die Arsoniumsalze einen gleichartigen Effekt zeigen. Andererseits unterscheiden sich As und P in den Elektronegativi-

\* Keine NMR-Verschiebungsreagentien im eigentlichen Sinne sind die Porphin<sup>4</sup> und Phthalocyanin-Komplexe<sup>5</sup>, weil hier—aus Grignard-Verbindungen<sup>4</sup> nicht anders als z.B. bei der Carboxylierung, aus Aminen<sup>5</sup> und Alkoholen<sup>4</sup> ebenso wie z.B. bei der Acylierung—neue, stöchiometrische, nach der NMR-Zeitskala langlebige Verbindungen hergestellt werden, die als eigene Spezies naturgemäss andere NMR-Spektren haben als die Edukte.

\*\* In Methylenchlorid können wir aus apparativen Gründen keine Molmassen messen.

TABELLE 1. MOLMASSEN DER SALZE I, II IN ACETON

| Kation          | Anion   | Konz.<br>(Mol/l) | Molgewicht |      | Dissoziation<br>(%) |
|-----------------|---|------------------|------------|------|---------------------|
|                 |   |                  | ber.       | gef. |                     |
| Ic <sup>a</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | 0.0171           | 425        | 326  | 31                  |
| Ic              | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                | 0.0171           | 450        | 333  | 35                  |
| Ic              | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>                                | 0.0171           | 508        | 333  | 53                  |
| Ic              | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0171           | 682        | 503  | 36                  |
| Id              | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0172           | 698        | 458  | 53                  |
| Ie              | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0171           | 712        | 462  | 54                  |
| Ila             | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0171           | 687        | 431  | 59                  |

<sup>a</sup> Bromid nicht hinreichend löslich

TABELLE 2. MOLMASSEN DER SALZE I, II IN CHLOROFORM

| Kation | Anion   | Konz.<br>(Mol/l)    | Molgewicht |                  | Zuwachs gegenüber<br>dem Formelgewicht (%) |
|--------|---|---------------------|------------|------------------|--|
|        |   |                     | ber.       | gef.             |  |
| Ia     | Br <sup>-</sup>   | 0.0348              | 401        | 543              | 35   |
| Ia     | J <sup>-</sup>  | 0.0348              | 448        | 636              | 42   |
| Ia     | J <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                 | 0.0348              | 702        | 1200             | 71   |
| Ia     | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0391              | 640        | 1226             | 92   |
| Ic     | Br <sup>-</sup>   | 0.0322              | 443        | 521              | 18   |
| Ic     | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | 0.0322              | 425        | 514              | 21   |
| Ic     | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                | 0.0322              | 450        | 602              | 34   |
| Ic     | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0322 <sup>a</sup> | 682        | 798 <sup>a</sup> | 17 <sup>a</sup>                            |
| Id     | Br <sup>-</sup>   | 0.0322              | 459        | 542              | 18   |
| Id     | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0322              | 698        | 855              | 23   |
| Ie     | Br <sup>-</sup>   | 0.0391              | 473        | 569              | 20   |
| Ie     | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0389              | 712        | 793              | 11   |
| Ila    | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.0322              | 687        | 996              | 45   |

<sup>a</sup> Unsicher wegen partieller Kristallisation während der Messung.

täten nur minimal<sup>6</sup>, was sich auch in den praktisch gleichen Signallagen analoger Salze I und III ausdrücken dürfte. Demnach scheint es sich eher um einen elektrostatischen als um einen geometrischen Effekt zu handeln.

Halogenid/Tetraphenylborat-Mischlösungen zeigten wie bei den Phosphoniumsalzen<sup>2</sup> stets völlige Ausmittelung mit einheitlichen, nicht verbreiterten Signalen in einer Zwischenlage. Bei den Systemen Id, c Br<sup>-</sup>/B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> wandert mit steigender B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Konzentration das stärker anionenempfindliche E-CH<sub>2</sub>-Signal über das in den Bromiden bei höherem Feld liegende O-CH<sub>3</sub>- bzw. O-CH<sub>2</sub>-Signal hinweg. Mithin liegen hier weitere Beispiele der Isochronie heterotoper Kerne<sup>1</sup> vor.

Nach allem ist das B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion auch bei Arsonium- und Stibonium-Salzen als Kernresonanz-Verschiebungsreagens brauchbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

TABELLE 3

KERNRESONANZDATEN DER SALZE I-III IN METHYLENCHLORID<sup>a</sup>

| Kation            | Anion  | <i>E-CH<sub>2</sub></i> |                   | Weitere Signale          |                   |   |                   |
|-------------------|--|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|---|-------------------|
|                   |  | (ppm)                   | (Hz) <sup>b</sup> | (ppm)                    | (Hz) <sup>b</sup> | (ppm)                                   | (Hz) <sup>b</sup> |
| Ia <sup>c</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 3.160 <sup>e</sup>      | + 73.5            |                          |                   |   |                   |
| Ia <sup>c</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1.935                   | + 51.0            |                          |                   |   |                   |
| Ia <sup>c</sup>   | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 2.785                   |                   |                          |                   |   |                   |
| Ib <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 5.375                   |                   |                          |                   |   |                   |
| Ib <sup>d</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.975                   | + 84.0            |                          |                   |   |                   |
| Ib <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1              | 4.790                   |                   |                          |                   |   |                   |
| Ic <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 6.055                   | +184.5            | COCH <sub>3</sub> :2.525 | +33.8             |   |                   |
| Ic <sup>d</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 2.980                   |                   | COCH <sub>3</sub> :1.965 |                   |   |                   |
| Ic <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1              | 4.855 <sup>f</sup>      |                   | COCH <sub>3</sub> :2.295 |                   |   |                   |
| Id <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 5.485                   | +123.0            | OCH <sub>3</sub> :3.645  | + 5.0             |   |                   |
| Id <sup>d</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.435                   |                   | OCH <sub>3</sub> :3.565  |                   |   |                   |
| Id <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1              | 4.625                   |                   | OCH <sub>3</sub> :3.610  |                   |   |                   |
| Ie <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 5.400                   | +117.5            | OCH <sub>2</sub> :4.090  | + 3.5             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.080 | +1.8              |
| Ie <sup>d</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.440                   |                   | OCH <sub>2</sub> :4.035  |                   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.050 |                   |
| Ie <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1              | 4.510                   |                   | OCH <sub>2</sub> :4.065  |                   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.065 |                   |
| If <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup>  | 6.520                   | +132.8            |                          |                   |   |                   |
| If <sup>d</sup>   | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 4.310                   |                   |                          |                   |   |                   |
| If <sup>d</sup>   | Br <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1              | 5.715                   |                   |                          |                   |   |                   |
| IIa <sup>c</sup>  | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 2.500                   | + 43.0            |                          |                   |   |                   |
| IIa <sup>c</sup>  | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1.785                   |                   |                          |                   |   |                   |
| IIa <sup>c</sup>  | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> /<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ca. 1/1 | 2.115                   |                   |                          |                   |   |                   |
| IIIa <sup>c</sup> | Br <sup>-</sup>  | 3.190 <sup>g</sup>      | + 76.5            |                          |                   |   |                   |
| IIIa <sup>c</sup> | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1.915                   |                   |                          |                   |   |                   |
| IIIb <sup>c</sup> | Br <sup>-</sup>  | 5.315 <sup>h</sup>      | + 84.5            |                          |                   |   |                   |
| IIIb <sup>c</sup> | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.910                   |                   |                          |                   |   |                   |
| IIIc <sup>d</sup> | Br <sup>-</sup>  | 6.000                   | +172.0            | COCH <sub>3</sub> :2.515 | +35.3             |   |                   |
| IIIc <sup>d</sup> | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.135                   |                   | COCH <sub>3</sub> :1.930 |                   |   |                   |
| IIId <sup>d</sup> | Br <sup>-</sup>  | 5.525                   | +118.5            | OCH <sub>3</sub> :3.630  | + 3.5             |   |                   |
| IIId <sup>d</sup> | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.550 <sup>i</sup>      |                   | OCH <sub>3</sub> :3.570  |                   |   |                   |
| IIIe <sup>d</sup> | Br <sup>-</sup>  | 5.375                   | +113.5            | OCH <sub>2</sub> :4.080  | + 4.0             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.065 | +2.3              |
| IIIe <sup>d</sup> | B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 3.485                   |                   | OCH <sub>2</sub> :4.015  |                   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.025 |                   |

<sup>a</sup> ca.  $\frac{1}{15}$  Mol/1000 g Solvens, wenn nicht anders angegeben. <sup>b</sup> Positives Vorzeichen: Hochfeldverschiebung vom anorganischen zum B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion. <sup>c</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>d</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>e</sup> 0.1 Mol/1000 g Solvens. <sup>f</sup> 0.15 Mol/1000 g Solvens. <sup>g</sup> 0.09 Mol/1000 g Solvens. <sup>h</sup> Das linke Signal des Dubletts war von der Solvensabsorption verdeckt. Die Signalmittre wurde aus der Lage des rechten Signals mit Hilfe der bei anderen IIIa-Salzen bestimmten Kopplungskonstante  $J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$  errechnet. <sup>i</sup> 0.035 Mol/1000 g Solvens.

TABELLE 4

## DATEN DER SALZE I, II

| Kation          | Bromid       |  | Jodid                |                          | Tetraäthylenborat |                      | Tetrafluorborat      |                          | Trijodid  |  |                        |
|-----------------|--------------|--|----------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-----------|--|------------------------|
|                 | Ausb. (%)    | Schmp. <sup>a</sup> (°C)               | Schmp. Lit. (°C)     | Schmp. <sup>a</sup> (°C) | Ausb. (%)         | Schmp. (°C)          | Ausb. (%)            | Schmp. <sup>a</sup> (°C) | Ausb. (%) | Schmp. <sup>k</sup> (°C)   | Bruttoformel (Molgew.) |
| Ia              | <sup>b</sup> | (1) 74-76,<br>(2) 200-202 <sup>c</sup> | 194-195 <sup>b</sup> | 170-175 <sup>d</sup>     | 91 <sup>e</sup>   | 186-188 <sup>f</sup> | 132-134              | 96                       | 108-109   | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> AsJ <sub>3</sub><br>(702,0)                | 54,20<br>(54,23)       |
| Ib              | 18           | 176-184                                | —                    | 168-170                  | 80                | 212-220 <sup>a</sup> | —                    | 97                       | 134-135   | C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> AsJ <sub>3</sub><br>(778,1)                | 48,84<br>(48,93)       |
| Ic <sup>g</sup> | 65           | 170-171                                | 165 <sup>7</sup>     | 143-146 <sup>h</sup>     | 88                | 182-184 <sup>i</sup> | 128-140              | 92                       | 141-143   | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> AsJ <sub>3</sub> O<br>(744,0)              | 51,80<br>(51,17)       |
| Id              | <sup>b</sup> | 166-171                                | 166-170 <sup>g</sup> | —                        | 98                | 170-176 <sup>a</sup> | —                    | —                        | —         | —  | —                      |
| Ie              | 66           | 149-155                                | —                    | 143-147                  | 96                | 178-180 <sup>a</sup> | —                    | 97                       | 120-122   | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> AsJ <sub>3</sub> O <sub>2</sub><br>(774,1) | 49,64<br>(49,19)       |
| If              | 94           | 180-189                                | 178 <sup>7</sup>     | —                        | 86                | 167-173 <sup>a</sup> | —                    | —                        | —         | —  | —                      |
| Ila             | —            | —                                      | —                    | —                        | <sup>b</sup>      | 144-167 <sup>a</sup> | 103-129 <sup>j</sup> | —                        | —         | —  | —                      |

<sup>a</sup> Ohne Umkristallisation. <sup>b</sup> Nicht bestimmt. <sup>c</sup> Doppelschmelzpunkt. <sup>d</sup> Lit.: 176<sup>7</sup>, 174-175<sup>8</sup>. <sup>e</sup> Aus dem Jodid. <sup>f</sup> Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>OH. <sup>g</sup> Nitrat: Schmp. 152-156<sup>g</sup>, Hexafluorophosphat: Schmp. 149-154<sup>g</sup>. <sup>h</sup> Lit.: 161<sup>7</sup>. <sup>i</sup> Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH. <sup>j</sup> Lit.: 133-134<sup>8</sup>. <sup>k</sup> Umkrist. aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Molmassen wurden im Vapor Pressure Osmometer 301A der Firma Mechrolab Inc., Mountain View, Calif., die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif. gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen. Reproduzierbarkeit und Strichdicke erlauben es, bei  $\delta$ -Werten die dritte Dezimale auf 5, bei Angaben in Hz die erste Dezimale auf 3 Einheiten gerundet anzugeben; geringe Diskrepanzen zwischen den Angaben in ppm und in Hz beruhen auf der Abrundung. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch der Firma Reichert, Wien, bestimmt und die Elementaranalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, ausgeführt.

**Arsoniumbromide.** Eine Lösung von 2.41 g (7.88 mMol) Triphenylarsin und 3.5 g (21.0 mMol) Bromessigsäure-äthylester in Benzol wurde mehrere Tage auf dem Dampfbad erwärmt; dabei fielen 2.47 g (66%) Ie (X=Br) aus. Analog wurden die Bromide von Ib-d hergestellt (vgl. Tab. 4). Mit Methylbromid und -jodid reagierte Triphenylarsin in Benzol bereits in der Kälte; If (X=Br) entstand aus Triphenylarsin und Phenacylbromid ohne Solvens bei ca. 80° innerhalb einiger Stunden<sup>7</sup>.

**Arsoniumjodide.** Aus einer wässr. Lösung von 200 mg (0.42 mMol) Ie (X=Br) fielen auf Zusatz überschüssiger wässr. Kaliumjodid-Lösung 184 mg (83%) Ie (X=J) aus. Auf die gleiche Weise wurden die Jodide der Kationen Ib, c und analog die übrigen Salze anorganischer Anionen (ausser  $J_3^-$ ) hergestellt (vgl. Tab. 4). Die meisten Salze fielen zunächst ölig aus und wurden erst beim Stehen kristallin; wegen der mässigen Kristallisationsneigung wurden sie nicht umkristallisiert.

**Arsoniumtetraphenylborate.** Beim Vereinigen einer wässr.-methanolischen Lösung von 104.5 mg (0.22 mMol) Ie (X=Br) mit einer wässr. Lösung von 76 mg (0.22 mMol) Natriumtetraphenylborat fielen 151 mg (96%) Ie (X=B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) aus. Analog wurden die übrigen Tetraphenylborate hergestellt (vgl. Tab. 4).

**Arsoniumtrijodide.** Die Chloroform-Lösungen von 78.5 mg (0.15 mMol) Ie (X=J) und von 39.5 mg (0.15 mMol) Jod wurden vereinigt. Nach Eindunsten verblieben 113 mg (97%) Ie (X=J<sub>3</sub>), die zur Analyse aus Äthanol umkristallisiert wurden. Die anderen Trijodide wurden ebenso hergestellt (vgl. Tab. 4).

**Stiboniumsalze.** Aus einer Benzol-Lösung von Triphenylstibin fiel nach Zusatz von Fluorsulfonsäure-methylester ein farbloses Öl aus. Dieses wurde in etwas Methanol gelöst und die Mischung bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die mit einem Tropfen Methanol wieder geklärte Lösung wurde je zur Hälfte mit Natriumtetrafluorborat in Wasser und mit Natriumtetraphenylborat in Methanol/Wasser versetzt. In beiden Fällen fielen Öle aus, die beim Stehen kristallisierten (vgl. Tab. 4).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 G. P. Schiemenz und H. Rast, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1697.
- 2 G. P. Schiemenz, *J. Magnetic Resonance*, 6 (1972) 291.
- 3 G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 929, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 855, *Chem.-Ing.-Tech.*, 44 (1972) 442.
- 4 J. E. Maskasky und M. E. Kenney, *J. Amer. chem. Soc.*, 93 (1971) 2060.
- 5 J. E. Maskasky, J. R. Mooney und M. E. Kenney, *J. Amer. chem. Soc.*, 94 (1972) 2132.
- 6 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1948, S. 64.
- 7 A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, 321 (1902) 141.
- 8 M. C. Henry und G. Wittig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 563.
- 9 J. B. Hendrickson, R. E. Spenger und J. J. Sims, *Tetrahedron*, 19 (1963) 707.