

Chem. Ber. 115, 2981 – 2996 (1982)

Strukturchemische Untersuchungen an Verbindungen mit formalen $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{S}<$, $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ und $\text{>S}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ - Heteroalleneinheiten

Reinhard Reck, Laszlo Zsolnai, Gottfried Huttner, Siegfried Herzberger und Johannes C. Jochims*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 14. Januar 1982

Es werden Synthesen und Röntgenstrukturanalysen eines (Alkylidenamino)sulfoniumsalzes (**8**), eines (Alkylidenamino)phosphoniumsalzes (**9c**) und eines Sulfimidophosphoniumsalzes (**10**) beschrieben. Diese als Heteroallene $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{S}<$, $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ bzw. $\text{>S}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ formulierbaren Verbindungen sind im Kristall alle gewinkelte Pseudoallene. Verbindung **8** zeigt einen C–N–S-Bindungswinkel von 118°. Die positive Ladung ist am Schwefel lokalisiert. Nach ¹³C-DNMR-Messungen liegt **8** auch in Lösung gewinkelt vor. Der Bindungswinkel der C–N–P-Einheit in **9c** beträgt im Kristall 128°. Die positive Ladung ist zwischen P und N delokalisiert. Für die Aktivierungsenergie der geometrischen Isomerisierung um die C=N-Doppelbindung in **9a, e** werden in Lösung aus temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Spektren $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 32.5$ bzw. $30.6 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ gemessen. Der S–N–P-Bindungswinkel in **10** beträgt 124°. Die positive Ladung ist zwischen S und P delokalisiert.

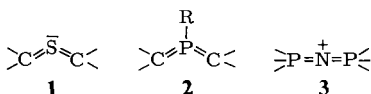
Structural Chemical Investigations on Compounds with Formal $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{S}<$, $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ and $\text{>S}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$ Heteroallene Units

X-ray structures and syntheses of an (alkylidenamino)sulfonium salt (**8**), of an (alkylidenamino)phosphonium salt (**9c**), and of a sulfimidophosphonium salt (**10**) are reported. These compounds which can formally be regarded as heteroallenes $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{S}<$, $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$, and $\text{>S}=\overset{+}{\text{N}}=\text{P}<$, resp., are bent pseudoallenes in the crystal. The C–N–S bond angle of **8** is 118°. The positive charge is located on sulfur. According to ¹³C DNMR measurements **8** is bent also in solution. The bond angle of the C–N–P unit in solid **9c** is 128°. The positive charge is delocalized between P and N. The activation energy of the geometrical isomerization around the C=N double bond in **9a, e** in solution has been measured by dynamic ¹³C NMR spectroscopy to be $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 32.5$ and $30.6 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$, respectively. The S–N–P bond angle in **10** is 124°. The positive charge is delocalized between S and P.

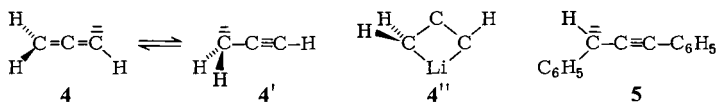
Als Kumulene bezeichnet man¹⁾ Verbindungen mit sp-hybridisiertem Kohlenstoff, von dem geminal Doppelbindungen zu weiteren Kohlenstoffatomen ausgehen. Bei Heterokumulenen sind ein oder mehrere dieser Kohlenstoffatome durch andersartige Atome ersetzt.

Wegen ihrer ganz anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften sollte man unserer Meinung nach Verbindungen der Art **1** und **2**, bei denen die kumulierten Doppelbindungen nicht

von einem sp-hybridisierten Zentrum ausgehen, nicht als Heterokumulene bezeichnen. Dagegen wären Verbindungen der Art **3** Heterokumulene, obwohl die vom sp-hybridisierten Zentralatom ausgehenden Doppelbindungen nicht an sp²-hybridisierten Zentren enden.

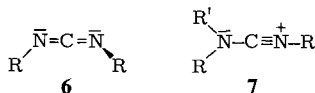


Es gibt eine Reihe von Verbindungen, für die sich verschiedene valenztautomere Konstitutionen formulieren lassen, von denen eine ein Kumulen darstellt. Beispielsweise läßt sich das Anion **4** nach klassischen Vorstellungen als kumulenartiges Allenyl-Anion **4** oder als dazu valenztautomeres, nicht kumulenartiges Propargyl-Anion **4'** schreiben.



Aus 1-Bromallen und Propargylbromid erhält man mit Magnesium in Ether die gleiche Grignard-Verbindung mit Kumulenstruktur **4**²⁾. Die Lithiumverbindung soll nach Rechnungen³⁾ die cyclische Struktur **4''** haben, die sich durch klassische Valenzstrichformeln nicht einfach darstellen läßt. ¹³C-NMR-Messungen sprechen jedoch eher für die Allenstruktur **4**⁴⁾. Planar, also ebenfalls nicht-klassisch, soll nach spektroskopischen Untersuchungen das Anion **5** gebaut sein⁵⁾.

Beispiele für verschiedene valenztautomere Konstitutionen im Grundzustand findet man besonders bei den Heterokumulenen. So sind Carbodiimide **6** z. B. allenartig gebaut⁶⁾. Deren Monoalkylierungsprodukte liegen jedoch als nicht allenartige, planare Cyanamidiumsalze **7** mit linearem N-C-N-R-Gerüst mit C_{2v}-Symmetrie vor⁷⁾.



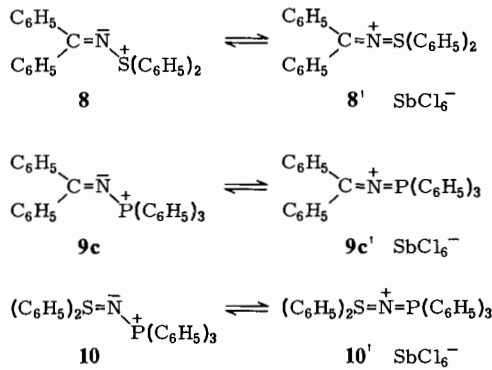
Ein Oberbegriff für Valenztautomere von Kumulenen fehlt bisher. Vielleicht könnte sich die Bezeichnung „Pseudokumulene“ einbürgern.

In dieser Arbeit werden Röntgenstrukturanalysen und DNMR-Messungen der Verbindungen **8**, **9** und **10** beschrieben. Hierbei sollte die Frage geklärt werden, ob diese Verbindungen als gewinkelte Pseudokumulene (**8**, **9c**, **10**) oder als Allene mit linearem Zentralgerüst (**8'**, **9c'**, **10'**) vorliegen.

1) (Alkyldenamino)sulfoniumsalze

Wir beschrieben vor kurzem Synthesen stabiler (Alkyldenamino)sulfoniumsalze R¹R²C=N-S⁺R³R⁴ X⁻⁸⁾. Nach ¹³C-NMR-Messungen sind die Verbindungen in Lösung pseudokumulenenartige Sulfoniumsalze mit gewinkeltem C=N-S-Gerüst. Die Barriere der thermischen geometrischen Isomerisierung um die C=N-Doppelbindung konnte wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen bei höheren Temperaturen nicht bestimmt werden. Sie ist jedoch höher als 80 kJmol⁻¹⁸⁾. Um mindestens diesen Betrag

muß also die Pseudokumulenumform **8** stabiler sein als die Allenform **8'**, wenn man annimmt, daß die geometrische Isomerisierung durch Inversion am Stickstoff erfolgt.



Tab. 1. Strukturparameter von **8** · CH₂Cl₂

Lageparameter ^{a)}				Anisotrope Temperaturfaktoren ^{b)}						
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb	0.80638 (9)	0.30592 (6)	0.34733 (8)	Sb	0.0411 (6)	0.0293 (6)	0.0377 (6)	0.0039 (5)	0.0276 (5)	0.0019 (6)
Cl1	0.9615 (4)	0.2237 (3)	0.4768 (4)	Cl1	0.058 (3)	0.057 (3)	0.059 (3)	0.024 (3)	0.037 (3)	0.026 (3)
Cl2	0.8182 (5)	0.2657 (3)	0.2109 (4)	Cl2	0.097 (4)	0.060 (3)	0.055 (3)	0.012 (3)	0.057 (3)	0.024 (3)
Cl3	0.7997 (5)	0.3474 (3)	0.4868 (4)	Cl3	0.074 (4)	0.084 (4)	0.051 (3)	0.001 (3)	0.049 (3)	0.010 (3)
Cl4	0.6491 (4)	0.3883 (3)	0.2173 (4)	Cl4	0.058 (3)	0.055 (3)	0.054 (3)	0.014 (3)	0.033 (3)	0.019 (3)
Cl5	0.6786 (4)	0.2030 (3)	0.2971 (5)	Cl5	0.071 (4)	0.051 (3)	0.101 (4)	0.001 (3)	0.051 (3)	-0.022 (3)
Cl6	0.9316 (4)	0.4112 (3)	0.3955 (4)	Cl6	0.062 (3)	0.051 (3)	0.089 (4)	0.005 (3)	0.051 (3)	-0.011 (3)
S	0.3297 (3)	0.1841 (2)	0.5951 (3)	S	0.052 (3)	0.027 (2)	0.046 (2)	0.003 (2)	0.035 (2)	0.004 (2)
N	0.259 (1)	0.1595 (7)	0.641 (1)	N	0.058 (9)	0.033 (7)	0.051 (8)	-0.011 (6)	0.043 (8)	-0.010 (7)
C1	0.243 (1)	0.1608 (7)	0.455 (1)	C1	0.06 (1)	0.02 (1)	0.03 (1)	-0.005 (9)	0.03 (1)	-0.01 (1)
C2	0.134 (1)	0.1902 (7)	0.375 (1)	C2	0.04 (1)	0.03 (1)	0.05 (1)	-0.01 (1)	0.03 (1)	0.00 (1)
C3	0.071 (1)	0.1701 (7)	0.264 (1)	C3	0.04 (1)	0.05 (1)	0.03 (1)	-0.01 (1)	0.02 (1)	-0.02 (1)
C4	0.118 (1)	0.1207 (7)	0.233 (1)	C4	0.10 (2)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.00 (1)	0.07 (1)	0.01 (1)
C5	0.228 (1)	0.0913 (7)	0.312 (1)	C5	0.07 (2)	0.04 (1)	0.05 (2)	0.01 (1)	0.04 (1)	0.02 (1)
C6	0.291 (1)	0.1114 (7)	0.423 (1)	C6	0.05 (1)	0.03 (1)	0.04 (1)	0.01 (1)	0.02 (1)	0.01 (1)
C7	0.3199 (9)	0.2870 (7)	0.592 (1)	C7	0.03 (1)	0.01 (1)	0.03 (1)	0.000 (8)	0.026 (9)	0.000 (9)
C8	0.3948 (9)	0.3268 (7)	0.585 (1)	C8	0.05 (1)	0.04 (2)	0.07 (1)	-0.01 (1)	0.05 (1)	-0.01 (1)
C9	0.3921 (9)	0.4085 (7)	0.580 (1)	C9	0.10 (2)	0.03 (2)	0.09 (2)	-0.01 (1)	0.08 (1)	-0.02 (1)
C10	0.3145 (9)	0.4503 (7)	0.581 (1)	C10	0.11 (1)	0.02 (1)	0.09 (1)	-0.01 (1)	0.09 (1)	-0.01 (1)
C11	0.2395 (9)	0.4105 (7)	0.587 (1)	C11	0.07 (1)	0.03 (1)	0.05 (1)	-0.00 (1)	0.04 (1)	0.02 (1)
C12	0.2422 (9)	0.3288 (7)	0.593 (1)	C12	0.07 (1)	0.04 (2)	0.06 (1)	0.00 (1)	0.05 (1)	-0.01 (1)
C13	0.240 (1)	0.0847 (9)	0.644 (1)	C13	0.035 (9)	0.04 (1)	0.023 (9)	-0.007 (8)	0.017 (8)	-0.003 (8)
C14	0.1910 (9)	0.0646 (4)	0.6958 (8)	C14	0.08 (1)	0.018 (9)	0.05 (1)	0.009 (7)	0.049 (9)	0.011 (8)
C15	0.1530 (9)	0.1227 (4)	0.7276 (9)	C15	0.071 (1)	0.03 (1)	0.07 (1)	0.011 (8)	0.06 (1)	0.011 (8)
C16	0.1042 (9)	0.1020 (4)	0.7747 (8)	C16	0.10 (1)	0.03 (1)	0.06 (1)	0.002 (8)	0.06 (1)	0.004 (9)
C17	0.0934 (9)	0.0232 (4)	0.7900 (9)	C17	0.08 (1)	0.05 (1)	0.08 (1)	0.02 (1)	0.07 (1)	0.02 (1)
C18	0.1313 (9)	-0.0349 (4)	0.7582 (8)	C18	0.08 (1)	0.04 (1)	0.10 (1)	0.01 (1)	0.07 (1)	0.00 (1)
C19	0.1801 (9)	-0.0142 (4)	0.7112 (8)	C19	0.09 (1)	0.02 (1)	0.09 (1)	-0.008 (9)	0.08 (1)	-0.007 (9)
C20	0.2728 (6)	0.0223 (6)	0.6038 (8)	C20	0.04 (1)	0.021 (9)	0.03 (1)	-0.003 (8)	0.026 (9)	0.006 (8)
C21	0.1878 (6)	-0.0162 (6)	0.5054 (8)	C21	0.06 (1)	0.03 (1)	0.04 (1)	0.002 (9)	0.04 (1)	0.001 (9)
C22	0.2170 (6)	-0.0714 (6)	0.4620 (8)	C22	0.09 (1)	0.02 (1)	0.06 (1)	0.00 (1)	0.05 (1)	0.002 (9)
C23	0.3311 (6)	-0.0880 (6)	0.5169 (8)	C23	0.06 (1)	0.04 (1)	0.04 (1)	-0.006 (9)	0.03 (1)	0.01 (1)
C24	0.4162 (6)	-0.0494 (6)	0.6152 (8)	C24	0.07 (1)	0.07 (1)	0.06 (1)	-0.01 (1)	0.06 (1)	0.00 (1)
C25	0.3870 (6)	0.0057 (6)	0.6587 (8)	C25	0.05 (1)	0.02 (1)	0.05 (1)	-0.012 (8)	0.031 (9)	-0.008 (8)
C	0.447 (2)	0.795 (1)	1.058 (2)	C	0.08 (1)	0.06 (1)	0.20 (2)	-0.01 (2)	0.09 (2)	-0.01 (1)
Cl7	0.5592 (5)	0.7361 (3)	1.1078 (5)	Cl7	0.085 (4)	0.071 (4)	0.098 (4)	0.000 (3)	0.057 (3)	-0.005 (3)
Cl8	0.4759 (6)	0.8945 (3)	1.0549 (6)	Cl8	0.147 (6)	0.076 (4)	0.155 (6)	-0.005 (4)	0.121 (5)	0.016 (4)

^{a)} Numerierung im Kation entsprechend Abb. 1, Sb, Cl1 ... Cl6: SbCl₆, C, Cl7, Cl8: CH₂Cl₂ Solvatmolekül. - ^{b)} Temperaturparameter U_{ij} in 10⁴ pm² beziehen sich auf den Ausdruck: $\bar{T} = \exp[-8\pi^2(h^2a^*2U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23} + \dots)]$.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 8

8 · CH₂Cl₂, [C₂₅H₂₀NS]⁺[SbCl₆]⁻ · CH₂Cl₂, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14⁹), *Z* = 4, *a* = 1531 (1), *b* = 1706 (1), *c* = 1578 (1) pm, β = 129.85 (5)°, *V* = 3164 · 10⁶ pm³, *d*_{ber.} = 1.65 gcm⁻³, μ_{Mo-Kα} = 16.3 cm⁻¹, *T* = 228 K, ω-scan, Δω = 1.1°, 2.0 < ω̇ < 29.3° min⁻¹, 2 < 2Θ < 40°, 2026 unabhängige signifikante (*I* ≥ 4σ) Reflexe, Übereinstimmungsfaktoren *R*₁ = 0.056, *R*₂ = 0.064. Die Strukturparameter und Auswahlen der Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Abb. 1 zeigt den Bau und ausgewählte Bindungslängen des Kations von **8**.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungswinkel und Torsionswinkel [°] in **8**

C13 - N - S	118 (2)	C13' - N - S - C7	+174
N - S - C1	108 (1)	C13 - N - S - C1	+ 67
N - S - C7	101 (1)	S - N - C13 - C14	+173
C1 - S - C7	102 (1)	S - N - C13 - C20	- 3
N - C13 - C14	116 (2)	C8 - C7 - S - N	+164
N - C13 - C20	123 (2)	C2 - C1 - S - N	+ 57
C14 - C13 - C20	121 (1)	C8 - C7 - S - C1	- 85
		C2 - C1 - S - C7	- 49
		N - C13 - C14 - C15	+ 8
		N - C13 - C20 - C21	-108
		C15 - C14 - C13 - C20	-176
		C21 - C20 - C13 - C14	+ 76

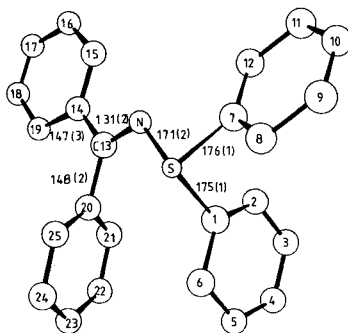


Abb. 1. Struktur des Kations von **8**

Das Salz **8** zeigt im Kristall diskrete Kat- und Anionen. Die C=N-S-Einheit ist gewinkelt (118°). Die C=N-Bindung hat mit 131 pm die Länge einer typischen Doppelbindung. Für Verbindungen der Art (C₆H₅)₂C=N-M, M = Si, Ge, Sn, B, wurden C=N-Bindungslängen von 127–133 pm gefunden^{10–12}. Die N-S-Bindung ist mit 171 pm länger als die entsprechende Bindung der Aminosulfoniumsalze **11**–**13** und des Sulfimids **14** und entspricht weitgehend einer S-N-Einfachbindung (174 pm¹³). Es besteht also kein Zweifel, daß Verbindung **8** im Festkörper wie in Lösung als gewinkeltes

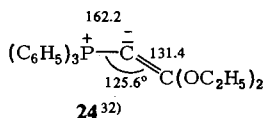
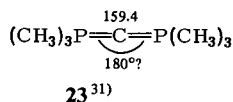
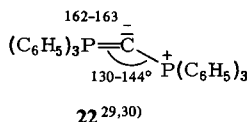
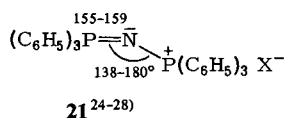
Tab. 3. Strukturparameter von $9c \cdot CH_2Cl_2$

Ladeparameter a)		U		Atom		x/a		y/b		z/c		U				
Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U		
Sb	0.85655(6)	0.84999(6)	0.70631(5)		C21	0.3745(6)	0.3705(5)	0.3927(5)		C27	0.8054(6)	0.7659(6)	0.1896(4)	0.051(3)		
Cl1	0.7811(3)	0.7331(2)	0.8070(2)		C22	0.6690(6)	0.3271(5)	0.3509(5)		C28	0.7553(6)	0.7624(6)	0.0851(4)	0.046(3)		
Cl2	1.0471(3)	0.7852(3)	0.7153(2)		C23	0.7136(6)	0.3631(5)	0.2708(5)		C29	0.6269(6)	0.6966(6)	0.0298(4)	0.040(3)		
Cl3	0.9355(3)	0.9634(2)	0.6039(2)		C24	0.6637(6)	0.4425(5)	0.2326(5)		C30	0.5486(6)	0.6342(6)	0.0789(4)	0.038(3)		
Cl4	0.9646(3)	1.0009(3)	0.8640(2)		C25	0.5692(6)	0.4860(5)	0.2744(5)		C31	0.5987(6)	0.6377(6)	0.1834(4)	0.030(2)		
Cl5	0.7465(3)	0.6967(3)	0.5484(2)		C26	0.7271(6)	0.7035(6)	0.2387(4)		CX(G = 0.6)	0.621(5)	0.983(5)	-0.022(4)	0.14(2)		
Cl6	0.6674(3)	0.9168(3)	0.6971(2)		C27	0.8054(6)	0.7659(6)	0.1896(4)		CY	0.687(5)	0.998(4)	0.002(4)	0.12(2)		
P	0.3340(2)	0.5755(7)	0.2371(2)		C28	0.7553(6)	0.7624(6)	0.0851(4)		Cl7	0.405(2)	0.881(1)	-0.055(1)	0.095(4)		
N	0.4000(7)	0.5755(7)	0.2431(6)		C29	0.6269(6)	0.6966(6)	0.0298(4)		Cl8	0.501(3)	0.883(3)	-0.069(2)	0.147(7)		
C1	0.4517(6)	0.8161(5)	0.2855(4)	0.025(2)	C30	0.5486(6)	0.6342(6)	0.0789(4)		Cl9	0.370(2)	0.929(2)	-0.032(2)	0.139(7)		
C2	0.5136(6)	0.8575(5)	0.3941(4)	0.035(2)	C31	0.5987(6)	0.6377(6)	0.1834(4)		Anisotrope Temperaturfaktoren b)						
C3	0.6223(6)	0.9543(5)	0.4340(4)	0.044(3)	CX(G = 0.6)	0.621(5)	0.983(5)	-0.022(4)		Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C4	0.6691(6)	1.0098(5)	0.3654(4)	0.044(3)	CY	0.687(5)	0.998(4)	0.002(4)		Sb	0.0252(4)	0.0364(4)	0.0280(4)	0.0109(3)	0.0111(3)	0.0150(3)
C5	0.6073(6)	0.9684(5)	0.2568(4)	0.044(3)	Cl7	0.405(2)	0.881(1)	-0.055(1)		Cl1	0.046(2)	0.059(2)	0.045(2)	0.028(1)	0.020(1)	0.015(1)
C6	0.4986(6)	0.8716(5)	0.2168(4)	0.034(2)	Cl8	0.501(3)	0.883(3)	-0.069(2)		Cl2	0.035(2)	0.076(2)	0.069(2)	0.036(2)	0.019(1)	0.035(2)
C7	0.1793(6)	0.5684(4)	0.3405(5)	0.030(2)	Cl9	0.370(2)	0.929(2)	-0.032(2)		Cl3	0.047(2)	0.061(2)	0.055(2)	0.035(2)	0.026(1)	0.024(1)
C8	0.0803(6)	0.5558(4)	0.3940(5)	0.042(3)						Cl4	0.064(2)	0.058(2)	0.043(2)	-0.003(2)	0.015(2)	0.002(2)
C9	0.0265(6)	0.6461(4)	0.4271(5)	0.041(3)						Cl5	0.038(2)	0.061(2)	0.037(2)	-0.002(1)	0.013(1)	0.011(1)
C10	0.0717(6)	0.7491(4)	0.4067(5)	0.037(2)						Cl6	0.046(2)	0.072(2)	0.060(2)	0.030(2)	0.030(2)	0.041(2)
C11	0.1707(6)	0.7617(4)	0.3532(5)	0.032(2)						P	0.020(1)	0.035(2)	0.028(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.014(1)
C12	0.2245(6)	0.6714(4)	0.3201(5)	0.025(2)						N	0.023(4)	0.039(5)	0.040(5)	0.013(4)	0.015(4)	0.017(4)
C13	0.1845(6)	0.7420(4)	0.0840(4)	0.039(3)												
C14	0.1000(6)	0.7213(4)	-0.0153(4)	0.047(3)												
C15	0.0656(6)	0.6138(4)	-0.0915(4)	0.048(3)												
C16	0.1157(6)	0.5270(4)	-0.0684(4)	0.040(3)												
C17	0.2002(2)	0.5478(4)	0.0309(4)	0.034(2)												
C18	0.2346(6)	0.6553(4)	0.1071(4)	0.029(2)												
C19	0.5176(9)	0.5690(8)	0.2345(7)	0.033(2)												
C20	0.5246(6)	0.4500(5)	0.3545(5)	0.037(2)												

a) Numerierung wie in Abb. 2. Sb, Cl1 ... Cl6: $SbCl_6^-$, CX, CY, Cl7 ... Cl9 entsprechen Teilen des fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Solventmoleküls. — b) Temperaturparameter entsprechend Anmerkung b), Tab. 1.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **9c**

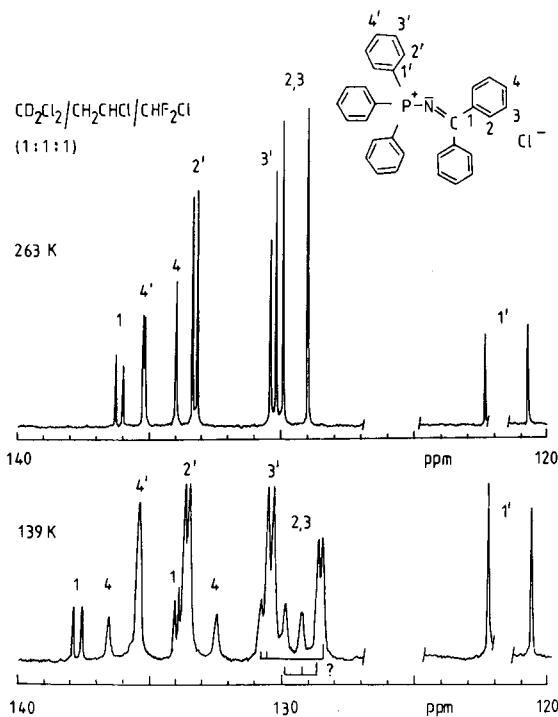
C19 - N - P	128.3(8)	C20 - C25 - C19 - N	- 26
N - C19 - C25	117.8(9)	C26 - C31 - C19 - N	+126
N - C19 - C31	124.0(9)	C20 - C25 - C19 - C31	+157
N - P - C12	103.3(4)	C26 - C31 - C19 - C25	- 56
N - P - C18	111.8(3)	P - N - C19 - C25	+161
N - P - C1	112.8(4)	P - N - C19 - C31	- 21
C12 - P - C18	106.4(3)	C19 - N - P - C1	- 31
C12 - P - C1	110.0(3)	C19 - N - P - C12	-150
C1 - P - C18	112.1(3)	C19 - N - P - C18	+ 96
		N - P - C1 - C2	- 68
		N - P - C18 - C13	-172
		N - P - C12 - C7	- 22
		C1 - P - C18 - C13	- 44
		C18 - P - C1 - C2	+165
		C1 - P - C12 - C7	-143
		C12 - P - C1 - C2	+ 47
		C12 - P - C18 - C13	+ 76
		C18 - P - C12 - C7	+ 96



¹³C-DNMR-Messungen

Bisher konnte nicht geklärt werden, ob Verbindungen der Art **21**–**24** im isolierten Zustand, d. h. in Lösung oder in der Gasphase, als Allene oder Pseudoallene vorliegen. Für das Kation **21** findet man im Kristall P–N–P-Bindungswinkel zwischen 138 und 180°^{24–28)}. Der Energieunterschied zwischen linearer und gewinkelter Struktur muß also klein sein³⁴⁾, und es ist durchaus möglich, daß Verbindungen **21** in Lösung linear sind. Auch die Carbodiphosphorane **22** und **23** haben im isolierten Zustand wahrscheinlich lineare P=C=P-Einheiten³¹⁾ mit sehr flachen Potentialen für die Abknickung³⁴⁾. Im Kristall findet man gewinkelte Strukturen^{29–31)}. Das Vinylidenphosphoran **24** zeigt im Kristall einen Bindungswinkel von 125.6°³³⁾. In Lösung sind beide Ethylgruppen im NMR-Spektrum jedoch bis –100°C äquivalent³²⁾. Daraus wurde geschlossen, daß das Molekül in Lösung entweder eine lineare P=C=C-Einheit hat oder einen gewinkelten Bau mit sehr niedriger Barriere der geometrischen Isomerisierung um die C=C-Doppelbindung.

Bemerkenswerterweise zeigen die Verbindungen **9a** und **e** temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 3).

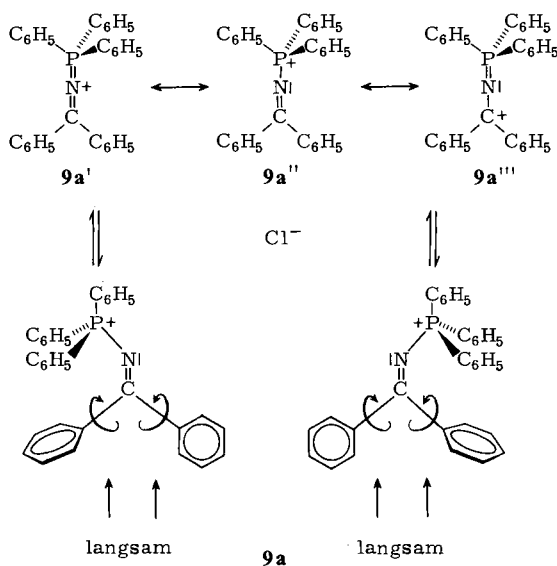

 Abb. 3. 250-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **9a** bei 263 und 139 K

Bei 213 K findet man für die *C*-Phenylgruppen des Chlorids **9a** nur vier Signale (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{CHCl}/\text{CHF}_2\text{Cl}$ 1:1:1) [$\delta = 136.3$ (*ipso*-C, d, $^3J_{13\text{C}-31\text{P}} = 15.8$ Hz), 134.4 (*p*-C), 130.4, 129.3]. Für die *P*-Phenylgruppen beobachtet man ebenfalls vier Signale, die infolge Kopplung zum Phosphor alle in Dubletts aufgespalten sind³⁵⁾ [$\delta = 121.8$ (d, $^1J = 101.4$ Hz), 133.6 (d, $^2J = 10.8$ Hz), 130.5 (d, $^3J = 13.8$ Hz), 135.5 (d, $^4J = 2.0$ Hz)].

Bei 139 K erscheinen die Signale für die *P*-Phenylkerne unverändert, die Signale der *ipso*- und der *p*-C-Atome der *C*-Phenylkerne jedoch verdoppelt (*ipso*-C $\delta = 137.8$ (d, $^3J = 21.7$ Hz), 134.0 (d, $^3J = 9.8$ Hz), *p*-C 136.6, 132.5). Die Kopplungen der *ipso*-C-Atome zum Phosphor sind unterschiedlich. Die *C*-Phenylkerne sind bei hinreichend tiefen Temperaturen also inäquivalent, wie man es für ein Pseudokumulen **9a**, nicht aber für ein Kumulen **9a'** erwartet. Die P–N–C-Einheit ist also auch in Lösung geknickt.

Das Aufspaltungsmuster der *o*- und *m*-C-Atome der *C*-Phenylkerne ist kompliziert (Abb. 3). Man erkennt fünf Signale, von denen zwei doppelt so intensiv sind wie die drei anderen. Ein weiteres Signal der relativen Intensität 1 muß unter der Resonanz für die *m*-C-Atome der *P*-Phenylkerne verborgen sein [*C*-Phenyl $\delta = 130.8$ (1C), 130.5 (?) (1C), 129.9 (1C), 129.3 (1C), 128.7 (2C), 128.5 (2C)]. Dieses Aufspaltungsmuster ist mit der Annahme verträglich, daß die Rotation mindestens einer der *C*-Phenylgruppen um die C–Phenylachse bei 139 K langsam ist. Der beobachtete dynamische Prozeß könnte z. B. aussehen, wie in Schema 1 dargestellt.

Schema 1



In der gewinkelten Iminform ist die Rotation der *cis*-ständigen *C*-Phenylgruppe infolge sterischer Wechselwirkung mit dem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest und der *trans*-ständigen *C*-Phenylgruppe infolge konjugativer Wechselwirkung mit der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung verlangsamt.

Aus den Koaleszenzen der Signalaare der *ipso*- und *p*-*C*-Atome ($\Delta\nu = 238$ und 259 Hz, $T_c = 173$ und 175 Hz) der *C*-Phenylkerne berechnet man eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{T_c} = 32.5 \pm 1$ kJmol $^{-1}$ für den dynamischen Prozeß. Nach unserer Deutung ist das die Barriere der geometrischen Isomerisierung um die $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die Kumulenstruktur $9a' \leftrightarrow 9a'' \leftrightarrow 9a'''$ wäre also um etwa 33 kJmol $^{-1}$ instabiler als die gewinkelte Pseudokumulenform $9a$. Das Hexachloroantimonat $9c$ ist für Tieftemperaturmessungen zu schwerlöslich. Ähnliche Temperaturabhängigkeiten wie $9a$ zeigen jedoch die ^{13}C -NMR-Spektren des Hexachloroantimonats $9e$. Aus der Koaleszenz der Signale der *p*-*C*-Atome der *C*-Phenylkerne von $9e$ ($\Delta\nu = 234$ Hz, $T_c = 163$ K) berechnet man $\Delta G^\ddagger_{163} = 30.6 \pm 1$ kJmol $^{-1}$. Der elektronenziehende Effekt der *P*-Alkylgruppen stabilisiert den allenartigen Übergangszustand $9e''$ etwas im Vergleich zu $9a''$. Das Anion beeinflusst die Topomerisierung nicht.

Eine niedrigere Topomerisierungsbarriere muß das Fluorenderivat $9g$ haben. Bis 148 K beobachtet man nur Signalverbreiterungen, jedoch keine Verdopplungen. Wegen der erhöhten Stabilität von 9-Fluorenyl-Kationen gewinnt eine $9a'''$ entsprechende Grenzform $9g'''$ an Bedeutung. Der Übergangszustand der Topomerisierung von $9g$ ist also stabiler als der von $9a$, d. h. die Aktivierungsenergie der Topomerisierung von $9g$ ist niedriger als die von $9a$.

3) Sulfimidophosphoniumsalze

Verbindungen mit formalem $\text{S}=\text{N}^+=\text{P}$ -Fragment sind seit langem bekannt³⁶⁾, Röntgenstrukturanalysen scheinen bisher jedoch noch nicht durchgeführt worden zu sein.

Das gut kristallisierende Hexachloroantimonat **10** erhält man durch Umsetzen des Chlorids³⁷⁾ mit Antimonpentachlorid.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von **10**

10 · CH₂Cl₂, [C₃₀H₂₅NPS]⁺[SbCl₆]⁻ · CH₂Cl₂, monoklin, Raumgruppe *P2*₁/*c* (Nr. 14⁹⁾), *Z* = 4, *a* = 1396 (1), *b* = 1392 (1), *c* = 2033 (2) pm, β = 108.03(7)°, *V* = 3755 · 10⁶ pm³, *d*_{ber.} = 1.56 g cm⁻³, μ_{Mo-Kα} = 14.3 cm⁻¹, *T* = 225 K, ω-scan, Δω = 1.0°, 3 ≤ ω ≤ 29.3° min⁻¹, 2° < 2θ < 38°, 2320 unabhängige signifikante (*I* ≥ 4σ) Reflexe, Übereinstimmungsfaktor *R*₁ = 0.065, *R*₂ = 0.074. Die Strukturparameter und Auswahlen der Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tab. 5 und 6 aufgeführt. Abb. 4 zeigt den Bau und gewisse Bindungslängen des Kations **10**.

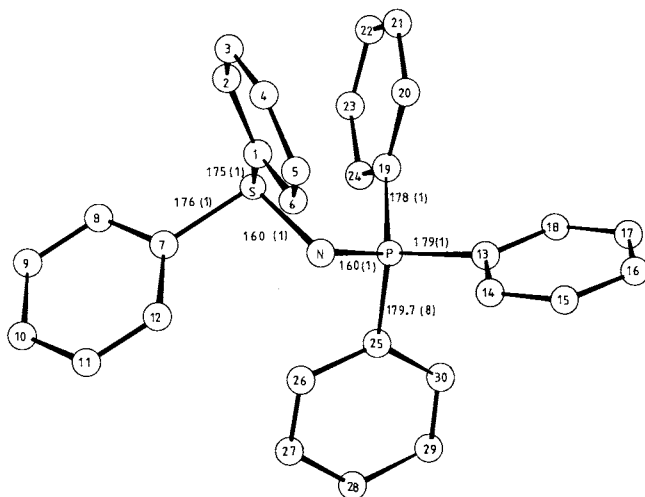
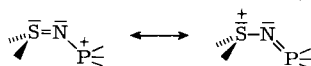


Abb. 4. Struktur des Kations von **10**

Das Hexachloroantimonat **10** bildet im Kristall diskrete Kat- und Anionen und enthält eingeschlossenes Lösungsmittel. Die S–N–P-Einheit zeigt einen Bindungswinkel von 123.6°. Die Verbindung ist also erwartungsgemäß ein Pseudokumulen. Die S–N-Bindung ist mit 160 pm kürzer als die entsprechende Bindung in **8** (171 pm). Informativ ist auch der Vergleich mit den S–N-Bindungslängen in **11**–**14**. Auch die P–N-Bindung ist in **10** kürzer (160 pm) als in **9c** (164 pm), aber länger als in **21** (lineares P=N=P-Gerüst, 155 pm). Diese Daten sprechen für einen wesentlichen Doppelbindungscharakter der S–N- und einen gewissen Doppelbindungscharakter der P–N-Bindung in **10**, d. h. die positive Ladung ist zwischen S und P delokalisiert, wobei die Phosphoniumgrenzform größere Bedeutung hat.



Tab. 5. Strukturparameter von $10 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Lageparameter a)		Atom												
Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
Sb	0.21474(8)	0.49399(8)	0.41699(5)	0.041(4)	C19	0.2195(9)	0.576(1)	-0.0147(6)	0.039(5)					
C11	0.2032(3)	0.3231(3)	0.4164(2)	0.034(4)	C20	0.1207(9)	0.543(1)	-0.0415(6)	0.071(6)					
C12	0.3672(3)	0.4885(4)	0.5089(2)	0.050(5)	C21	0.0789(9)	0.528(1)	-0.1125(6)	0.098(8)					
C13	0.1212(3)	0.5003(4)	0.4953(2)	0.050(5)	C22	0.1360(9)	0.545(1)	-0.1567(6)	0.086(7)					
C14	0.2196(4)	0.6643(3)	0.4153(3)	0.068(6)	C23	0.2348(9)	0.578(1)	-0.1299(6)	0.069(6)					
C15	0.3092(3)	0.4868(4)	0.3382(2)	0.068(6)	C24	0.2766(9)	0.594(1)	-0.0389(6)	0.047(5)					
C16	0.0636(3)	0.4970(4)	0.3218(2)	0.077(3)	C25	0.3939(5)	0.6467(5)	0.0960(2)	0.032(4)					
S	0.2741(4)	0.3829(3)	0.0770(3)	0.0765(2)	C26	0.4814(5)	0.5913(5)	0.1154(2)	0.055(6)					
F	0.2749(3)	0.5857(3)	0.0765(2)	0.0765(2)	C27	0.5755(5)	0.6357(5)	0.1319(2)	0.065(6)					
N	0.2936(9)	0.484(1)	0.1159(6)	0.091(4)	C28	0.5820(5)	0.7355(5)	0.1288(2)	0.054(5)					
C1	0.1983(9)	0.3210(8)	0.1175(5)	0.034(4)	C29	0.4944(5)	0.7909(5)	0.1094(2)	0.060(6)					
C2	0.1396(9)	0.2454(8)	0.0814(5)	0.050(5)	C30	0.4004(5)	0.7465(5)	0.0929(2)	0.040(5)					
C3	0.0775(9)	0.1942(8)	0.1110(5)	0.067(6)	C	0.6748(5)	0.5677(5)	0.3250(2)	0.088(7)					
C4	0.0741(9)	0.2187(8)	0.1768(5)	0.068(6)	Cl7	0.5487(5)	0.5272(5)	0.2995(2)	0.114(2)					
C5	0.1328(9)	0.2943(8)	0.2129(5)	0.074(7)	Cl8(G = 0.6)	0.7505(5)	0.4704(5)	0.3103(2)	0.074(3)					
C6	0.1949(9)	0.3455(8)	0.1833(5)	0.059(6)	Cl8X (0.4)	0.7569(5)	0.5247(5)	0.2920(2)	0.21(1)					
C7	0.3904(8)	0.3237(9)	0.1112(4)	0.035(5)	Anisotrope Temperaturfaktoren b)									
C8	0.4271(8)	0.2723(9)	0.0652(4)	0.053(5)	Atom U11	U22	U33	U23	U13	U12				
C9	0.5209(8)	0.2233(9)	0.0887(4)	0.064(6)	Sb	0.0296(7)	0.0355(7)	0.0306(7)	0.0002(7)	0.0155(5)				
C10	0.5778(8)	0.2336(9)	0.1584(4)	0.061(6)	C11	0.045(3)	0.039(3)	0.008(2)	0.030(3)	0.007(3)				
C11	0.5411(8)	0.2850(9)	0.2044(4)	0.063(6)	C12	0.042(3)	0.080(4)	0.050(3)	0.002(3)	0.003(3)				
C12	0.4474(8)	0.3300(9)	0.1808(4)	0.057(6)	C13	0.064(3)	0.037(3)	0.062(3)	0.048(3)	0.008(3)				
C13	0.1920(8)	0.6552(7)	0.1093(5)	0.035(4)	C14	0.051(3)	0.040(3)	0.055(3)	0.029(3)	-0.003(3)				
C14	0.1941(8)	0.6382(7)	0.1774(5)	0.046(5)	C15	0.060(3)	0.054(3)	-0.004(3)	0.037(2)	0.005(3)				
C15	0.1354(8)	0.6941(7)	0.2071(5)	0.060(6)	C16	0.047(3)	0.048(3)	-0.055(3)	-0.001(2)	0.004(3)				
C16	0.0746(8)	0.7670(7)	0.1687(5)	0.059(6)	S	0.038(3)	0.045(3)	0.037(3)	-0.002(3)	-0.004(3)				
C17	0.0726(8)	0.7839(7)	0.1006(5)	0.061(6)	P	0.031(3)	0.040(3)	0.037(3)	0.008(3)	0.000(3)				
C18	0.1313(8)	0.7281(7)	0.0710(5)	0.057(6)										

a) Numerierung im Kation entspricht Abb. 4. Sb, C11 ... C16: SbCl_6^- ; C, C17, C18, C18X: Atome des fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Solventmoleküls.

b) Temperaturparameter entsprechend Anmerkung b), Tab. 1.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **10**

P - N - S	123.6 (8)	P - N - S - C1	-129
C13 - P - N	108.3 (7)	P - N - S - C7	+126
C19 - P - N	113.9 (7)	S - N - P - C13	+125
C25 - P - N	108.0 (5)	S - N - P - C19	+ 5
C13 - P - C19	107.9 (6)	S - N - P - C25	-117
C13 - P - C25	108.8 (5)	N - P - C13 - C14	+ 29
C19 - P - C25	109.8 (5)	N - P - C19 - C20	+ 68
N - S - C1	103.8 (7)	N - P - C25 - C26	+ 24
N - S - C7	102.9 (6)	N - S - C1 - C2	+158
C1 - S - C7	101.6 (6)	N - S - C7 - C8	-138
		C1 - S - C7 - C8	+115
		C7 - S - C1 - C2	- 95
		C13 - P - C19 - C20	- 53
		C19 - P - C13 - C14	+152
		C13 - P - C25 - C26	+141
		C25 - P - C13 - C14	- 89
		C19 - P - C25 - C26	-101
		C25 - P - C19 - C20	-171

Wegen der pyramidalen Anordnung der Substituenten am Schwefel können DNMR-Messungen im Falle **10** keine Aussage über die Struktur der Verbindung in Lösung geben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Chlorids **10** ist erwartungsgemäß bei -100°C temperaturunabhängig und zeigt äquivalente S-Phenylgruppen.

Herrn Prof. Dr. F. Seel, Universität Saarbrücken, danken wir für wesentliche Anregungen zu dieser Arbeit. Frau R. Naserke danken wir für die Mikroanalysen. Finanziell wurde die Arbeit von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalysen *): Die Zellkonstanten wurden auf einem rechnergesteuerten Syntex-P3-Diffraktometer bestimmt. Mit dem gleichen Gerät wurden die Beugungsdaten gesammelt: Graphitmonochromator, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069$ pm. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Shel-XTL³⁸). Wasserstoffatome wurden auf den berechneten geometrisch idealen Positionen festgehalten. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Atomfaktoren neutraler Atome. Bei der Verfeinerung wurden die Phenylgruppen als starre reguläre Sechsecke mit einer Kantenlänge von 139.5 pm angenommen.

NMR-Spektren: ^1H : Jeol-JNM-100-Spektrometer, WM-250-Spektrometer der Firma Bruker, ^{13}C : Bruker WM-250-Spektrometer, stets Tetramethylsilan interner Standard. Die Temperaturen wurden mit einem geeichten Thermoelement auf $\pm 2^\circ$ gemessen. IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299, KBr-Preßlinge. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von $50 - 70^\circ\text{C}$. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50141, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)triphenylphosphonium-chlorid (**9b**): Eine Lösung von 3.91 g (20 mmol) **20b**⁸) und 5.25 g (20 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml absol. Dichlormethan wird 15 min bei 10 °C gerührt (exotherme Reaktion!) und anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht. Man verdampft das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 10 ml absol. Dichlormethan auf und versetzt mit 20 ml absol. Ether. Bei -20 °C kristallisieren 5.77 g und aus der eingeeengten Mutterlauge weitere 1.56 g (insgesamt 80%) farblose Prismen vom Schmp. ab 230 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]Aceton/CH₂Cl₂): CH₃ δ = 1.52. - ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 28.7, C 47.1 (d, ³J = 18.7 Hz), C=N 211.6 (d, ²J = 13.8 Hz). - IR: C=N 1610 cm⁻¹.

[C₂₉H₂₉NP]Cl (458.0) Ber. C 76.05 H 6.38 N 3.06 Gef. C 75.99 H 6.39 N 3.12

[(Diphenylmetylen)amino]triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**9c**): Aus 4.31 g (20 mmol) **20a**⁹) und 5.25 g (20 mmol) Triphenylphosphan bereitet man in 50 ml absol. Dichlormethan das Chlorid analog **9b**. Nach dem Kochen wird auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 5.98 g (20 mmol) Antimonpentachlorid in 15 ml absol. Dichlormethan versetzt. Man rührt 8 h bei -78 °C, erwärmt im Verlauf von weiteren 8 h auf 10 °C, filtriert und wäscht den Rückstand mit Ether. Ausb. 12.56 g (77%) farbloses Pulver vom Schmp. 221 - 223 °C. Aus den eingeeengten Mutterlauge kristallisieren bei -20 °C weitere 2.05 g (13%). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 263 K): C=N δ = 191.8 (d, ²J = 7.9 Hz), *P*-Phenyl-C 121.5 (d, ¹J = 101.4 Hz), 133.3 (d, ²J = 10.8 Hz), 130.3 (d, ³J = 12.8 Hz), 135.2 (d, ⁴J = 3.0 Hz), *C*-Phenyl-C 136.2 (d, ³J = 16.7 Hz), 134.0, 129.9, 129.0.

[C₃₁H₂₅NP]SbCl₆ · 1/2 CH₂Cl₂ (819.5) Ber. C 46.17 H 3.20 N 1.71
Gef. C 46.23 H 3.11 N 1.75

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**9d**): Analog **9b** aus 1.96 g (10 mmol) **20b** und 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan in 30 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 30 min bei 22 °C, dann 15 min bei 35 °C, kühlt auf -78 °C und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid in 20 ml absol. Dichlormethan, rührt 8 h bei -78 °C, läßt innerhalb weiterer 8 h auf +10 °C erwärmen und engt i. Vak. auf 10 ml ein. Innerhalb weniger min kristallisieren 4.76 g (63%) farblose Prismen, die nach Waschen mit Ether den Schmp. 219 - 221 °C zeigen. Aus den eingeeengten Mutterlauge kristallisieren weitere 1.30 g (17%). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 263 K): CH₃ δ = 1.48, *C*-Phenyl: *o*-H 6.68 (d, *J* ≈ 8.1 Hz), *m*-H 7.00 (t, *J* ≈ 7.9 Hz), *p*-H 7.16 (t, *J* ≈ 7.6 Hz). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 263 K): CH₃ δ = 28.4, C 47.2 (d, ³J = 18.7 Hz), C=N 211.3 (d, ²J = 13.8 Hz).

[C₂₉H₂₉NP]SbCl₆ (757.0) Ber. C 46.01 H 3.86 N 1.85 Gef. C 45.70 H 3.88 N 1.81

Tributyl[(diphenylmetylen)amino]phosphonium-hexachloroantimonat (**9e**): Analog **9c** aus 4.31 g (20 mmol) **20a** und 4.04 g (20 mmol) Tributylphosphan in 30 ml absol. Dichlormethan. Es wird 30 min unter Rückfluß gekocht, die rote Lösung auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 5.98 g (20 mmol) Antimonpentachlorid in 15 ml absol. Dichlormethan versetzt. Man rührt 8 h bei -78 °C, erwärmt innerhalb weiterer 8 h auf +10 °C, filtriert, dampft das Filtrat auf 10 ml ein und versetzt mit 20 ml absol. Ether. Bei -20 °C kristallisieren 9.46 g (66%) gelbliche Prismen vom Schmp. 123 - 125 °C. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 263 K): CH₃ δ = 0.93 (t, *J* = 7.0 Hz), CH₂ 1.45 (m), 1.94 (m). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 193 K): CH₃ δ = 13.8, CH₂ 23.1 - 24.4 (6 Signale), C=N 189.2 (d, *J* = 9.9 Hz), Phenyl: *ipso*-C 137.0 (d, ³J = 16.7 Hz), *p*-C 134.0, *o*,*m*-C 129.4.

[C₂₅H₃₇NP]SbCl₆ (717.0) Ber. C 41.88 H 5.20 N 1.95 Gef. C 41.66 H 5.17 N 1.92

Tributyl(2,2-dimethyl-1-phenylpropylidenamino)phosphonium-hexachloroantimonat (**9f**): Analog **9c** aus 3.91 g (20 mmol) **20b** und 4.04 g (20 mmol) Tributylphosphan in 30 ml absol. Dichlormethan. Man kocht 30 min unter Rückfluß, kühlt auf -78 °C und tropft eine Lösung von

5.98 g (20 mmol) Antimonpentachlorid in 15 ml absol. Dichlormethan hinzu, rührt 8 h bei -78°C , erwärmt innerhalb weiterer 8 h auf $+10^{\circ}\text{C}$ und engt i. Vak. auf 10 ml ein. Nach Zugabe von 10 ml absol. Ether kristallisieren bei -20°C 11.02 g (79%) farblose Prismen vom Schmp. $141-143^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 0.87$ (t, $J \approx 7$ Hz), 1.28, CH_2 1.48 (m), 2.08 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 193 K): CH_3 $\delta = 13.8, 27.8$, CH_2 22.1–24.3 (6 Signale), C 46.0 (d, $J = 17.7$ Hz), C=N 207.2, Phenyl-C 137.2 (d, $^3J = 11.8$ Hz), 130.6, 129.2, 125.3.

$[\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{NP}]\text{SbCl}_6$ (697.0) Ber. C 39.63 H 5.93 N 2.01 Gef. C 39.63 H 5.95 N 2.01

(9-Fluorenylidenamino)triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (9g): Eine Lösung von 1.07 g (5.0 mmol) *N*-Chlor-9-fluorenonimin³⁹⁾ und 1.31 g (5.0 mmol) Triphenylphosphan in 35 ml absol. Dichlormethan wird 40 min unter Rückfluß gekocht. Dann kühlt man auf -78°C , tropft unter Rühren eine Lösung von 1.50 g (5.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu, rührt 12 h bei -78°C , läßt innerhalb von 2 h auf $+10^{\circ}\text{C}$ erwärmen, filtriert und engt das Filtrat i. Vak. auf 10 ml ein. Nach Zugabe von 12 ml absol. Ether kristallisieren bei -20°C 3.10 g (80%) orangefarbene Nadeln, die nach Umkristallisieren aus 10 ml Dichlormethan/15 ml Ether den Schmp. $203-205^{\circ}\text{C}$ zeigen. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): C=N $\delta = 185.3$ (d, $^2J = 8.9$ Hz), *P*-Phenyl-C 122.3 (d, $^1J = 102.4$ Hz), 130.9 (d, $^3J = 12.8$ Hz), 133.2 (d, $^2J = 11.8$ Hz), 135.9 (d, $^4J = 3.0$ Hz), Fluoren-C 121.9, 127.4, 129.8, 135.1 (d, $^3J = 14.8$ Hz), 137.5, 145.7. – IR (KBr): C=N 1640 cm^{-1} .

$[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NP}]\text{SbCl}_6$ (775.0) Ber. C 48.04 H 2.99 N 1.81 Gef. C 48.10 H 2.97 N 1.81

(Diphenylsulfimido)triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (10): Zu 1.50 g (3.0 mmol) (Diphenylsulfimido)triphenylphosphonium-chlorid³⁷⁾ in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren bei -20°C eine Lösung von 0.90 g (3.0 mmol) Antimonpentachlorid in 5 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min, gibt 25 ml absol. Pentan hinzu und filtriert. Der Rückstand wird aus 10 ml Dichlormethan/10 ml Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.52 g (64%) weißliche Kuben vom Schmp. $172-174^{\circ}\text{C}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 206 K): *P*-Phenyl $\delta = 124.5$ (d, $^1J = 101.4$ Hz), 129.9 (d, $^3J = 12.8$ Hz), 132.7 (d, $^2J = 9.8$ Hz), 134.6 (d, $^4J = 2.0$ Hz), *S*-Phenyl 126.4, 130.7, 133.3, 137.1 (d, $^3J = 8.9$ Hz).

$[\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NPS}]\text{SbCl}_6$ (797.0) Ber. C 45.21 H 3.16 N 1.76 Gef. C 44.89 H 3.19 N 1.74

¹⁾ R. Kuhn und K. Wallenfels, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 783 (1938).

²⁾ J. Klein, Propargylic Metalation, in The Chemistry of the Carbon Triple Bond, Teil 1, S. 361, Herausgeber S. Patai, John Wiley, New York 1978.

³⁾ E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar und P. von Ragué Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2848 (1979).

⁴⁾ J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).

⁵⁾ R. J. Bushby, A. S. Patterson, G. J. Ferber, A.-J. Duke und G. H. Whitham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1978**, 807.

⁶⁾ F. A. L. Anet, J. C. Jochims und C. H. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2557 (1970).

⁷⁾ J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3655 (1981).

⁸⁾ R. Reck und J. C. Jochims, Chem. Ber. **115**, 1494 (1982).

⁹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1969.

¹⁰⁾ G. J. Bullen und K. Wade, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1122.

¹¹⁾ N. W. Alcock und M. Pierce-Butler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2469.

¹²⁾ G. J. Bullen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 858.

¹³⁾ Y. Nishikawa, Y. Matsuura, M. Kakudo, T. Akasaka, N. Furukawa und S. Oae, Chem. Lett. **1978**, 447.

¹⁴⁾ A. M. Griffin und G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 893 (1975).

¹⁵⁾ R. E. Cook, M. D. Glick, J. J. Rigau und C. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 924 (1971).

¹⁶⁾ A. F. Cameron, F. D. Duncanson und D. G. Morris, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 1998 (1976).

- 17) E. F. Perozzi und I. C. Paul, The Structural Chemistry of Sulphonium Salts in The Chemistry of the Sulphonium Group, Teil 1, S. 15, Herausgeber S. Patai, John Wiley, New York 1981.
- 18) A. Schmidpeter und W. Zeiß, Chem. Ber. **104**, 1199 (1971).
- 19) V. P. Kukhar, V. Ya. Semenii und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 98 (1972).
- 20) L. A. Lazukina, V. S. Krishtal, A. D. Sinitsa und V. P. Kukhar, Zh. Obshch. Khim. **50**, 2188 (1980).
- 21) I. N. Zhmurova, A. P. Martynyuk und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1223 (1969).
- 22) J. Bödeker, B. Richter und P. Köckritz, Z. Chem. **20**, 417 (1980).
- 23) L. I. Samarai, N. V. Melnichenko, V. I. Gorbatenko und O. Ya. Vasilenko, Zh. Obshch. Khim. **44**, 2583 (1974).
- 24) R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7601 (1974).
- 25) L. Longoni, M. Manassero und M. Sansoni, J. Organomet. Chem. **174**, C41 (1979).
- 26) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 366.
- 27) L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, F. G. A. Stone und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1134.
- 28) F. A. Cotton, D. J. Darensbourg und B. W. S. Kolthammer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 398 (1981).
- 29) A. T. Vincent und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617.
- 30) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska und J. C. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8001 (1978).
- 31) E. K. V. Ebsworth, T. E. Fraser und D. W. H. Rankin, Chem. Ber. **110**, 3508 (1974).
- 32) H. Burzlaff, U. Voll und H.-J. Bestmann, Chem. Ber. **107**, 1949 (1974).
- 33) L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 34) T. A. Albright, P. Hofmann und A. R. Rossi, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 343 (1980).
- 35) K. A. Ostoja Starzewski und H. Tom Dieck, Inorg. Chem. **18**, 3307 (1979).
- 36) R. Appel und H. Hauss, Z. Anorg. Allg. Chem. **311**, 290 (1961).
- 37) T. Yoshimura, N. Furukawa, T. Akasaka und S. Oae, Tetrahedron **33**, 1061 (1977).
- 38) Shel-XTL, Programmsystem von Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1979.
- 39) L. Pinck und G. A. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. **69**, 470 (1947).

[9/82]