

Chem. Ber. 118, 227–239 (1985)

Phosphansubstituierte Chelatliganden, X¹⁾**Bindungs- und Stereoisomerie tertiärer
1-(Phosphino)thioformamide.****Kristallstruktur von *S*-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-*N*-methylthioformimidat, Ph₂P(S)C(NMe)SMe**

Udo Kunze*, Andreas Bruns, Wolfgang Hiller und Jury Mohyla

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

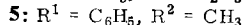
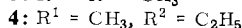
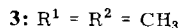
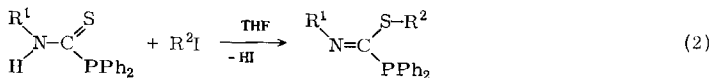
Eingegangen am 27. Dezember 1983

Die tertiären 1-(Phosphino)thioformamide, Ph₂PC(S)NR¹R² (**1**: R¹ = R² = Me; **2**: R¹ = Me, R² = Ph), werden durch Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Thiocarbamoylchloriden mit Alkaliphosphiden dargestellt. Die bindungsisomeren 1-(Phosphino)thioformimide, Ph₂PC-(NR¹)SR² (**3**: R¹ = R² = Me; **4**: R¹ = Me, R² = Et; **5**: R¹ = Ph, R² = Me), erhält man durch Alkylierung sekundärer Thioamide. Schwefelung von **1–5** in siedendem Benzol ergibt die entsprechenden P=S-Derivate **6–10**. Die *cis*- und *trans*-ständigen *N*-Alkylgruppen lassen sich NMR-spektroskopisch nach der chemischen Verschiebung und Phosphorkopplung zuordnen; die Lage des *cis*-P Alkylsignals wird stark vom Bindungszustand des Phosphors beeinflusst. Die Verbindungen **2–5** nehmen einheitlich die *Z*-Konfiguration ein. Die Phosphansulfide **7–10** liegen in Lösung als *E/Z*-Isomerengemisch vor, wobei in der Regel die *Z*-Konfiguration bevorzugt wird. Die freien Aktivierungsenthalpien Δ*G*^{*} der *E/Z*-Isomerisierung betragen 70–90 kJ · mol⁻¹; die niedrigste Rotationsbarriere wird beim Phosphansulfid **6** (*T*_c ≈ 20°C) beobachtet. Ph₂P(S)C-(NMe)SMe (**8**) kristallisiert monoklin (*P*2₁/*n*, *Z* = 4). Das Molekül nimmt die *Z*_{sp}-Konfiguration mit synclinal zur C1–S2-Bindung angeordneter P=S1-Gruppe ein.

Phosphane-substituted Chelate Ligands, X¹⁾**Linkage- and Stereoisomerism of Tertiary 1-(Phosphino)thioformamides.****Crystal Structure of *S*-Methyl 1-(Diphenylthiophosphoryl)-*N*-methylthioformimidate, Ph₂P(S)C(NMe)SMe**

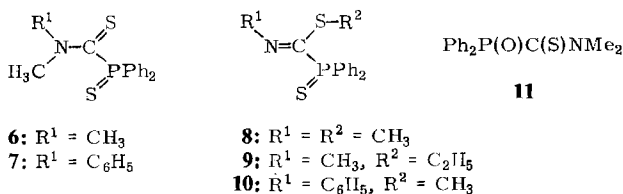
The tertiary 1-(phosphino)thioformamides, Ph₂PC(S)NR¹R² (**1**: R¹ = R² = Me; **2**: R¹ = Me, R² = Ph), are prepared by reaction of *N,N*-disubstituted thiocarbamoyl chlorides with alkali phosphides. The linkage-isomeric 1-(phosphino)thioformimides, Ph₂PC(NR¹)SR² (**3**: R¹ = R² = Me; **4**: R¹ = Me, R² = Et; **5**: R¹ = Ph, R² = Me), are obtained by alkylation of secondary thioamides. Sulfuration of **1–5** in boiling benzene yields the corresponding P=S derivatives **6–10**. The *cis*- and *trans*-*N*-alkyl groups are assigned by NMR spectroscopy according to their chemical shift and coupling with phosphorus; the position of the *cis*-P alkyl signal is strongly affected by the bonding state of phosphorus. The compounds **2–5** uniformly adopt the *Z* configuration. The phosphane sulfides **7–10** form mixtures of *E/Z* isomers in solution and prefer the *Z* configuration as a rule. The free enthalpies of activation Δ*G*^{*} of the *E/Z* isomerisation

formimidat; für das *N*-Methylthioformamid ist diese Methode weniger geeignet. Daher wurde die Deprotonierung generell mit *n*-Butyllithium vorgenommen.



Nach säulenchromatographischer Abtrennung lassen sich **3–5** aus *n*-Hexan als farblose bis blaßgelbe, gut lösliche Feststoffe isolieren.

Zur Darstellung der Phosphansulfid-Derivate setzten wir **1–5** mit elementarem Schwefel in siedendem Benzol um.

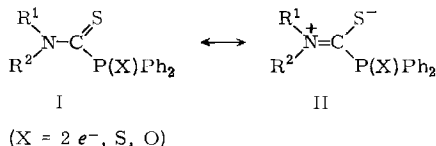


Nach Umkristallisation aus Methanol oder *n*-Hexan fallen die Phosphansulfide als intensiv gelbe (**6, 7**) bzw. farblose (**8, 9**) Nadeln an, während **10** nicht kristallin erhältlich ist.

Das Phosphanoxid $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{S})\text{NMe}_2$ (**11**) wurde in guter Ausbeute durch *Arbusov*-Reaktion des Methylphosphinit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}^-\text{Me})$ mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid erhalten¹⁾.

2. IR- und NMR-Spektren der Verbindungen 1–10

Die 1-(Phosphino)thioformamide und -thioformimide weisen das Viermassensystem $\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{P}$ auf, für das drei Valenzschwingungen zu erwarten sind⁷⁾. Die inneren Molekülschwingungen können infolge starker Kopplung nicht diskreten Gruppen zugeordnet werden. Sie entsprechen den Grundschiwingungen in Thioacylamiden, für die *Jensen* und *Nielsen*¹⁸⁾ die Bezeichnung A–G eingeführt haben. Bei 1-(Phosphino)thioformamiden und ihren Derivaten haben sich die B- ($1580-1480\text{ cm}^{-1}$) und C-Banden ($1390-1300\text{ cm}^{-1}$; im folgenden mit $\nu_1, \nu_2(\text{NCS})$ bezeichnet) als besonders geeignet zur Ermittlung des Bindungsgrades und der Koordination in Metallkomplexen erwiesen¹⁹⁾. Obwohl in den tertiären Amidien der Grenzform II größeres Gewicht zukommen sollte, erscheint $\nu_1(\text{NCS})$ unterhalb von 1500 cm^{-1} und damit gegenüber den sekundären Thioamidien langwellig verschoben.



Charakteristisch für die Thioformimide ist die kurzweilige Verschiebung von $\nu_1(\text{NCS})$ um etwa 70 cm^{-1} entsprechend dem höheren C=N-Bindungsgrad. Ebenso wie in den Thioformimidat-Komplexen¹¹⁾ wird $\nu_2(\text{NCS})$ nicht beobachtet.

Tab. 1. IR-, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der 1-(Phosphino)thioformamide **1**, **2**, -thioformidate **3**–**5** und Phosphansulfide **6**–**10**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\nu(\text{R}^a)$	1479 s (b)	– b)	1568 vs	1570 vs	1565 m	1500 m	1452 m (d)	1569 m (d)	1563 s (d)	1560–1585 s, br (d)
$\nu_1(\text{NCS})$	1377 s	1355s				1380 m	1364 s			650 m–s
$\nu_2(\text{NCS})$						650 vs		648 s	648 vs	
$\nu(\text{P}=\text{S})$										
$^1\text{H-NMR}^b)$										
$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{mc})$	7.35–7.60	6.88–7.50	7.16–7.53	7.24–7.99	6.68–7.49	7.39–7.86	6.89–7.94	7.47–8.05	7.24–7.95	7.32–8.02
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_c$	3.54 d	3.77 s				3.463 d (f)	3.73 d (E) (g)	3.56 d (E) (h)	3.52 d (E) (b)	
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_t$	$^4J_{\text{PH}} 0.7$		3.40 d	3.39 d		$^4J_{\text{PH}} 0.7$	$^4J_{\text{PH}} 1.6$	$^4J_{\text{PH}} 1.61$	$^4J_{\text{PH}} 1.76$	
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	3.39 d		$^4J_{\text{PH}} 1.1$	$^4J_{\text{PH}} 1.3$	2.39 s	3.456 d (l)	3.70 s (Z) (g)	3.41 d (Z) (b)	3.42 d (Z) (b)	
	$^4J_{\text{PH}} 1.2$		2.24 s			$^4J_{\text{PH}} 1.4$	$^4J_{\text{PH}} 3.76$	$^4J_{\text{PH}} 3.52$	$^4J_{\text{PH}} 3.52$	
$\delta(\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)$				2.87 q/1.28 t				2.26 s (E)	3.02 q/1.02 t (Z)	2.48 s (Z)
				$^3J_{\text{HH}} 7.4$					2.83 q/1.18 t (E) (j)	2.19 s (E) (b)
									$^3J_{\text{HH}} 7.3$	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{e)}										
$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{mc})^k)$	124.3–136.9	127.3–136.9	127.7–134.1	125.0–138.3	120.1–136.1	125.1–135.6	126.1–137.3	127.9–137.3	127.9–133.8	118.5–132.1
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_c$	44.8 s	46.5 s				45.8 d	49.0 s (Z)	44.2 d (E)	43.2 d (E)	
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_t$	43.6 d		42.3 d	42.9 d		$^3J_{\text{PC}} 2.2$	$^3J_{\text{PC}} 2.2$	$^3J_{\text{PC}} 15.0$	$^3J_{\text{PC}} 23.6$	
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	$^3J_{\text{PC}} 27.5$		$^3J_{\text{PC}} 21.7$	$^3J_{\text{PC}} 34.2$	14.7 s	$^3J_{\text{PC}} 6.0$	46.7 s (E)	42.6 d (Z)	42.7 d (Z)	
			14.5 s					$^3J_{\text{PC}} 22.0$	$^3J_{\text{PC}} 23.8$	
$\delta(\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)$				24.8 s/13.5 s				15.9 d (Z)	14.4 s (E)	16.1 d (Z)
									27.8 s/14.5 s (Z)	14.5 s (E)
$\delta(\text{NCS})$	208.9 d	211.9 d	170.0 d	169.6 d	173.6 d	194.6 d	197.7 d	164.4 d	164.6 d	164.7 d
	$^1J_{\text{PC}} 33.0$	$^1J_{\text{PC}} 34.3$	$^1J_{\text{PC}} 46.9$	$^1J_{\text{PC}} 45.6$	$^1J_{\text{PC}} 50.4$	$^1J_{\text{PC}} 70.0$	$^1J_{\text{PC}} 69.6$	$^1J_{\text{PC}} 109.9$	$^1J_{\text{PC}} 109.7$	$^1J_{\text{PC}} 95.0$
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{m)}	17.6	18.6	– 7.9	– 10.2	– 3.4	48.1	48.6 (Z)	43.0 (Z)	43.5 (Z)	42.5 (Z)
							47.5 (E)	30.3 (E)	30.0 (E)	24.2 (E)

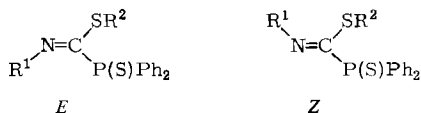
a) fest, KBr; 10: Film; $\nu(\text{cm}^{-1})$; – b) Überlagerung mit Aromatenbande bei 1486 cm^{-1} ; – c) Zuordnung nicht ganz gesichert (vgl. ^{b)}); – d) In Tetrachloethylen-Lösung; 8: 1386 (E); 1569 (Z); 9: 1586 (E); 1566 (Z); 10: 1583 (E); 1564 (Z) cm^{-1} ; – e) In CDCl_3 , int. TMS-Standard, $\delta(\text{ppm})$; $^1J[\text{H}_2]$; c: cis, t: trans zu PPh_2 ; – f) Hochfrequenzmessung, Bruker WH 400 NMR-Spektrometer (in CDCl_3); – g) E/Z = 3:2; – h) E/Z = 1:2; – i) Isomerenverhältnis schwankend; – j) $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (E): Dublett von Triplets ($^3J_{\text{PH}} = 1.23$ Hz); – k) $\delta(\text{ppm-C})$ der *N*-Phenylgruppe: 2: 143.4 (d), $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz; 5: 151.3 (d), $^3J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz; 7: 147.7 (s, E), 144.0 (s, Z); 10: 151.1 (d), $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, E), 148.5 (d), $^3J_{\text{PC}} = 21.7$ Hz, Z); – l) $^3J_{\text{PC}} < 2$ Hz; – m) In THF, ext. H_3PO_4 -Standard, $\delta(\text{ppm})$.

Die IR-Spektren der gelösten Phosphansulfide **8**–**10** (in Tetrachlorethylen) zeigen zwei ν_1 (NCS)-Absorptionen um 1585 und 1565 cm^{-1} , die auf *E/Z*-Isomerisierung zurückzuführen sind. Vergleichsmessungen an **3**–**5** ergeben diese Aufspaltung nicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels findet man im KBr-Spektrum des Rückstands nur noch die langwelligere Absorptionsbande. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **8** (Abschn. 4) liegt im festen Zustand die *Z*-Konfiguration vor. Damit läßt sich die Bande bei 1564 – 1569 cm^{-1} dem *Z*-, die Absorption bei 1585 cm^{-1} dem *E*-Isomeren zuordnen. Vergleichbare Ergebnisse wurden für sekundäre Thioformamide erhalten²⁰.

Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des *N,N*-Dimethyl-1-(phosphino)thioformamids **1** erscheinen jeweils zwei Dubletts für die Methylgruppen mit unterschiedlicher Kopplung. Das Signal bei höherem Feld läßt sich aufgrund der größeren Kopplungskonstante der zum Phosphor *trans*-ständigen Methylgruppe zuordnen. In der *N*-Methyl-*N*-phenyl-Verbindung **2** ist die Phosphorkopplung nicht mehr aufgelöst, so daß die *Z*-Konfiguration (CH_3 *cis*-P) anzunehmen ist. Ähnlich wie für die sekundären 1-(Phosphino)thioformamide² erscheint das $^{13}\text{C}=\text{S}$ -Signal von **1** und **2** bei $\delta = 208$ bis 212 ($^1J_{\text{PC}} = 33 - 34$ Hz).

Die NMR-Spektren der P=S- und P=O-Derivate **6**, **7** und **11** weisen auf besondere sterische und elektronische Effekte hin¹. Das ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz) von **6** und **7** zeigt bei Raumtemperatur nur ein breites Signal für die *N*-Methylprotonen, das erst bei höherer Meßfrequenz aufgelöst wird. Im Phosphanoxid **11** findet man dagegen mit $\Delta\delta = 0.26$ ppm maximale Differenz der chemischen Verschiebungen, während die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten mit den Werten des Sulfids **6** übereinstimmen. Die unterschiedliche Lage des *cis*-P Methylsignals in **6** und **11** ist auf den Nachbargruppeneffekt der P=X-Gruppe zurückzuführen, wobei der Schwefel eine diamagnetische, der elektronegativer Sauerstoff eine paramagnetische Verschiebung bewirkt. Das 400-MHz-Spektrum der gemischt substituierten Verbindung **7** zeigt zwei Methylsignale verschiedener Intensität und Kopplung, so daß *E/Z*-Isomerie anzunehmen ist. Dies wird durch die Signalaufspaltung in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **6** und **11** findet man zwei Methyl-Dubletts mit ungewöhnlich kleinen Kopplungskonstanten²¹, die aber nicht durch Verdrillung der Thioamid-Ebene bedingt sind¹.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Thioformimide **3**–**5** zeigen keine Phosphorkopplung der *S*-Alkylgruppe, aber ein Dublett für die *N*-Methylgruppe in **3** und **4**. Die Verbindungen liegen demnach sterisch einheitlich vor; die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 1.1 – 1.3 Hz weist zusammen mit $^3J_{\text{PC}} = 21 - 34$ Hz auf die *Z*-Konfiguration hin. Infolge des höheren C=N-Doppelbindungsanteils in den Thioimidaten **3**–**5** erscheint das ^{13}C -Signal des heteroallylischen Kohlenstoffs gegenüber den Thioamiden **1**, **2** hochfeldverschoben und weist eine größere Kopplungskonstante auf^{2,22}. Ein weiteres Merkmal von **3**–**5** ist die Abschirmung des ^{31}P -Signals um 20–25 ppm im Vergleich zu den isomeren Thioamiden.



In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der $\text{P}=\text{S}$ -Derivate **8**–**10** beobachtet man jeweils den doppelten Signalsatz, der auf das Vorliegen von Stereoisomeren schließen läßt. Aufgrund der unterschiedlichen Phosphorkopplungen und des Integrationsverhältnisses lassen sich die *N*- und *S*-Alkylsignale der *E*- und *Z*-Form eindeutig zuordnen (s. Tab. 1). Im ^1H -NMR-Spektrum der *S*-Ethylverbindung **9** findet man für das häufigere *Z*-Isomere das CH_2 -Signal bei tieferem, das CH_3 -Signal bei höherem Feld als für das *E*-Isomere. Da sich die Konformation der *S*-Alkylgruppe spektroskopisch nicht eindeutig ermitteln läßt³⁾, wurde von **8** eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt (s. Abschnitt 4).

Bei Thioacylimidaten hängt das *E/Z*-Isomerenverhältnis wesentlich vom sterischen Einfluß der Substituenten am Kohlenstoff und Stickstoff ab. Im *S*-Methyl-*N*-methylacetimidat beträgt das *E/Z*-Verhältnis etwa 2 : 1 und kehrt sich mit zunehmender Größe des *C*-Alkylrestes um. So beobachtet man im Isobutyrimidat wie im vorliegenden Fall ein *E/Z*-Verhältnis von 1 : 2. Der Übergang zur *S*-Ethylgruppe bewirkt keine Änderung des Isomerenverhältnisses. Wie die Untersuchungen von Walter³⁾ zeigen, bevorzugen *N*-Phenylderivate dagegen die *E*-Konfiguration.

3. Solvens- und temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen

Eine alternative Methode für die Zuordnung eines NMR-Signals zu *cis*- oder *trans*-ständigen Alkylgruppen in Acyl- und Thioacylamiden ist die Benzolverdünnung²³⁾. In *N,N*-Dimethylacylamiden erscheint das Signal des zur Carbonylgruppe *cis*-ständigen Methylrests stets bei höherem Feld. Für Thioamide ergibt sich ein differenziertes Bild: In *N,N*-Dimethylthioacetamid und *N*-Benzyl-*N*-ethylthioformamid tritt Inversion ein, und die *trans*-Alkylgruppe erscheint bei höherem Feld. Eingehende Untersuchungen an 1-(Thioacyl)piperidinen zeigten, daß bereits geringe Konformationsänderungen des *N*-Alkylrests eine Signalinversion *cis*- und *trans*-ständiger Kerne bewirken können²⁴⁾.

Die Verdünnung des Mediums mit C_6D_6 verursacht eine Verschiebung der *N*-Alkylsignale nach höherem Feld, wobei die zum Schwefel *trans*-ständige Alkylgruppe stärker abgeschirmt wird. Nach dem Hatton-Richards-Modell²³⁾ ist dieser Effekt auf diamagnetische Wechselwirkungen des aromatischen Lösungsmittels mit den zur Amidfunktion *trans*-ständigen Protonen zurückzuführen. Walter et al.²⁵⁾ gelang anhand der Benzolverdünnungsmethode die NMR-spektroskopische Zuordnung der *E/Z*-Isomeren von *N*-Benzylthioformamid und später die präparative Trennung²⁰⁾.

Unsere Versuche zur Benzolverdünnung von 1-(Diphenylphosphino)-*N,N*-dimethylthioformamid (**1**) ergaben überraschend, daß der Verschiebungseffekt umgekehrt verläuft wie bei reinen Thioacylamiden (s. Tab. 2). Zwar werden wieder beide Methylsignale hochfeldverschoben, jedoch ist der Verschiebungsbetrag für die Methylgruppe *cis* zu S größer als für CH_3 *trans* zu S, so daß die Methylsignale auseinanderlaufen. Da die *cis/trans*-Zuordnung aufgrund der unterschiedlichen Phosphor-Kopplungskonstanten eindeutig ist, muß die Umkehrung auf den sterischen und elektronischen Einfluß der Diphenylphosphino-Gruppe zurückzuführen sein. Die Anwendung der Benzolverdünnung auf das $\text{P}=\text{S}$ -Derivat **6** ergibt eine Aufspaltung der bei niedriger Meßfrequenz nicht aufgelösten *N*-Methylsignale. Die *N*-Methylsignale der *E*- und *Z*-Isomeren des 1-(Thiophosphoryl)thioformimidats **8** lassen sich durch Benzolzusatz eindeutig zuordnen. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß der Verschiebungsbetrag bei Thioimiden im Mittel geringer ist als bei Thioamiden. Die Anwendung der Benzolverdünnungsmethode wird daher stark eingeschränkt.

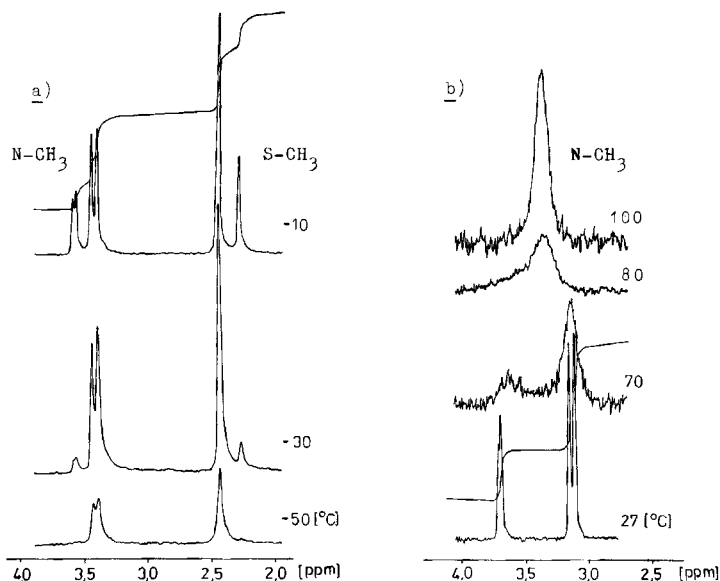
Tab. 2. Benzolverdünnungsreihe und temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

	Hochfeldverschiebung bei C_6D_6 -Verdünnung [ppm]			Koaleszenz- temperatur für die N-CH_3 -Gruppen [°C]	Freie Aktivierungs- enthalpie ΔG^\ddagger [kJ·mol $^{-1}$] und Geschwindigkeits- konstante k_c [s $^{-1}$] ^{d)}
	$(\text{N-CH}_3)_c^a)$	$(\text{N-CH}_3)_t^a)$	S-CH_3		
$\text{Ph}_2\text{PC(S)NHMe}$		0.39			
$\text{Ph}_2\text{PC(S)NMe}_2$ (1)	0.30	0.39		85 ^{b)}	$\Delta G^\ddagger = 76.6$ $k_c = 48.8$
$\text{Ph}_2\text{P(S)C(S)NMe}_2$ (6)	0.31	0.39		$\approx 20^c)$	$\Delta G^\ddagger = 69.8$ $k_c = 2.2$
$\text{Ph}_2\text{P(O)C(S)NMe}_2$ (11)	0.31	0.39		142 ^{d)}	$\Delta G^\ddagger = 87.1$ $k_c = 95.0$
$\text{Ph}_2\text{PC(S)NMePh}$ (2)	0.16				
$\text{Ph}_2\text{PC(NMe)SMe}$ (3)		-0.02	0.06		
$\text{Ph}_2\text{P(S)C(NMe)SMe}$ (8)	-0.03	0.15	0.14 (E) 0.12 (Z)	75 ^{e)}	$\Delta G^\ddagger = 72.2$ $k_c = 101.7$

Die Einwaage für die Benzolverdünnungsreihe betrug jeweils 2.5 mg, das Lösungsmittelvolumen 1 ml CDCl_3 bzw. 0.5 ml $\text{CDCl}_3 + 0.5$ ml C_6D_6 ; Meßfrequenz 80 MHz.

^{a)} $c = \text{cis}$ zu PPh_2 , $t = \text{trans}$ zu PPh_2 . - ^{b)} $\delta\nu = 22.0$ Hz, in $[\text{D}_8]$ Toluol, Meßfrequenz 90 MHz. - ^{c)} $\delta\nu = 1.0$ Hz, in $[\text{D}_8]$ Toluol, Meßfrequenz 80 MHz; Daten für $\text{Ph}_2\text{P(S)C(NMe)SEt}$ (9): $T_c = 75^\circ\text{C}$, $\delta\nu = 43.9$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 72.4$ kJ·mol $^{-1}$, $k_c = 97.5$ s $^{-1}$. - ^{d)} $\delta\nu = 42.8$ Hz, in $[\text{D}_6]$ DMSO, Meßfrequenz 90 MHz. - ^{e)} $\delta\nu = 45.8$ Hz, in $[\text{D}_8]$ Toluol, Meßfrequenz 90 MHz. - ^{d)} Näherungsgleichungen nach

Lit.²⁶⁾: $\Delta G^\ddagger = 19.13 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\delta\nu} \right)$, $k_c = \pi \delta\nu / \sqrt{2}$.

Abb. 1. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 8.

a) Tieftemperaturmessung, $\text{N-CH}_3/\text{S-CH}_3$ -Bereich (CDCl_3 , Meßfrequenz 80 MHz); b) Hochtemperaturmessung, N-CH_3 -Bereich ($[\text{D}_8]$ Toluol, Meßfrequenz 90 MHz, S-CH_3 -Bereich durch Lösungsmittel-Signal verdeckt)

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an den Phosphansulfiden **8** und **9** ergaben, daß die Verbindungen im festen Zustand sterisch einheitlich vorliegen. Löst man **8** und **9** bei -50°C in CDCl_3 , so zeigen die Spektren nur den Signalsatz des *Z*-Isomeren, das auch bei der Kristallstrukturbestimmung von **8** gefunden wurde. Oberhalb von -30°C tritt Isomerisierung ein, und das Gleichgewicht zwischen *E*- und *Z*-Form wird bei -10°C erreicht. Temperaturerhöhung bis zur Koaleszenz der *N*-Methylsignale führt zu keiner weiteren Veränderung des Isomerenverhältnisses (s. Abb. 1). Die aus der Koaleszenztemperatur ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien und Geschwindigkeitskonstanten für die *E/Z*-Isomerisierung sind in Tab. 2 aufgeführt. Im Phosphansulfid **6** bewirkt die diamagnetische Verschiebung des *cis*-P Methylsignals eine starke Erniedrigung der Koaleszenztemperatur, so daß die Abschätzung der Aktivierungsparameter mit großen Fehlern behaftet ist²⁶⁾.

Die Freien Aktivierungsenthalpien der 1-(Phosphino)thioformamide **1**, **6**, **11** liegen mit $\Delta G^\ddagger = 70-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ tiefer als bei Thiocarbonsäureamiden ($90-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der elektronische und sterische Einfluß des Phosphansubstituenten bedingt offenbar eine Erniedrigung der Rotationsbarriere²⁰⁾, die sich besonders im Phosphansulfid **6** auswirkt. Für die 1-(Phosphino)thioformimide **8**, **9** erhält man ΔG^\ddagger -Werte in der Größenordnung von reinen Carbonsäurederivaten ($80-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie ist im Mittel geringer als bei Thioamiden, weil die Isomerisierung der Thioimide bevorzugt nach einem Inversionsmechanismus verläuft. Stereoisomere mit Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger < 92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind in der Regel nicht mehr präparativ trennbar³⁾.

4. Strukturbestimmung von *S*-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-*N*-methylthioformimidat (**8**)

Die Verbindung **8** bildet farblose, stäbchenförmige Einkristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen $0.2 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 16 koinzidenzfreien Linien einer Pulveraufnahme verfeinert, wobei sich die folgenden Werte ergaben:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NPS}_2$ (305.4)	$a = 1216.7$ (4) pm	Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$
	$b = 946.1$ (6) pm	$V = 1545.42 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
	$c = 1375.3$ (3) pm	$d_r = 1.313 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	$\beta = 102.53$ (2)°	

Auf dem automatisierten Einkristalldiffraktometer CAD4²⁷⁾ (Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3-25^\circ$ mit ω/Θ -Scan 2063 Intensitäten registriert. Nach LP-Korrektur und Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 1822 symmetrieunabhängige Reflexe für die anschließende Rechnung mit dem Programm MULTAN²⁸⁾. Eine Verfeinerung²⁹⁾ (883 Reflexe mit einer Intensität $I > 3 \sigma(I)$) des gefundenen Strukturmodells mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen *R*-Wert von 0.099; bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.071. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome der Phenylgruppen berechnet, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung einen *R*-Wert von 0.062 ergab. Bei der abschließenden Verfeinerung mit Einschluß des Extinktionskoeffizienten konvergierte der *R*-Wert gegen 0.061. Die Lage- und Temperaturparameter der Atome finden sich in Tab. 3; die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt^{*)}.

*) Weitere experimentelle Daten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50686, des Autors (U. K.) und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

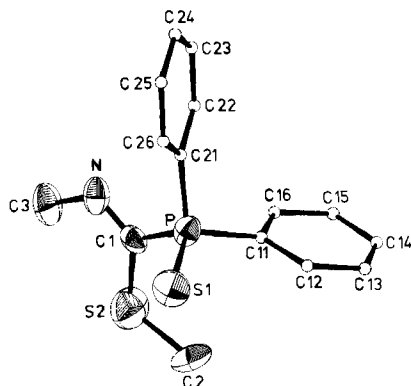
Tab. 3. Orts- und Temperaturparameter der Atome in **8**. Die anisotropen Temperaturparameter B_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$] entsprechen dem Ansatz $\exp[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$. Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S1	1.0155(3)	0.0076(4)	0.7310(3)	5.2(1)	3.6(1)	7.1(2)	1.3(1)	1.4(1)	-0.1(2)
S2	0.8309(3)	0.2010(5)	0.5034(3)	5.7(2)	8.7(2)	5.4(2)	-1.0(2)	0.5(2)	0.0(2)
P	0.9223(2)	0.1752(3)	0.7344(3)	3.01(9)	2.6(1)	4.5(2)	0.0(1)	0.9(1)	0.2(1)
N	0.7054(7)	0.1703(9)	0.6399(7)	3.7(4)	2.6(4)	5.1(6)	-0.3(4)	-0.2(4)	0.3(5)
C1	0.8052(8)	0.187(1)	0.6245(8)	4.7(4)	1.9(4)	3.2(7)	-0.4(4)	1.3(4)	-0.4(5)
C2	0.980(1)	0.228(2)	0.513(1)	5.7(6)	8.7(9)	6.0(8)	-1.2(6)	4.1(5)	-0.4(7)
C3	0.6092(9)	0.162(1)	0.551(1)	4.4(5)	6.0(7)	4.9(8)	-0.7(6)	-1.4(5)	-0.9(7)
C11	0.9952(8)	0.342(1)	0.7380(8)	3.0(4)	3.3(5)	3.2(7)	0.3(4)	0.4(4)	0.5(5)
C12	1.1114(9)	0.344(1)	0.769(1)	3.6(5)	3.8(6)	6.7(9)	0.1(4)	0.3(5)	-0.0(6)
C13	1.6660(9)	0.476(2)	0.774(1)	3.2(5)	7.3(8)	6.3(9)	-1.4(5)	0.4(5)	0.9(7)
C14	1.106(1)	0.602(1)	0.751(1)	5.8(6)	4.4(6)	5.6(9)	-1.7(5)	0.7(6)	0.8(6)
C15	0.994(1)	0.601(1)	0.722(1)	5.3(6)	3.5(5)	6.3(9)	-0.7(5)	1.3(6)	0.7(6)
C16	0.9380(8)	0.470(1)	0.7133(9)	3.3(4)	4.3(6)	4.7(8)	-0.1(4)	0.3(5)	1.2(6)
C21	0.8586(8)	0.176(1)	0.8388(9)	2.9(4)	2.7(4)	5.1(7)	-0.3(4)	0.2(4)	0.2(6)
C22	0.796(1)	0.291(1)	0.862(1)	5.8(5)	3.5(6)	7.2(8)	0.2(5)	3.6(5)	1.2(6)
C23	0.753(1)	0.292(1)	0.945(1)	6.4(6)	3.7(6)	8.7(9)	0.5(5)	3.7(6)	0.8(6)
C24	0.771(1)	0.182(2)	1.0102(9)	6.1(6)	6.4(7)	2.5(7)	-1.2(6)	1.8(5)	-0.5(7)
C25	0.833(1)	0.066(1)	0.991(1)	5.7(6)	5.9(7)	3.9(8)	0.2(6)	1.0(5)	1.5(7)
C26	0.8761(9)	0.063(1)	0.9062(9)	3.7(4)	4.7(6)	3.9(8)	0.2(5)	1.1(4)	1.0(6)

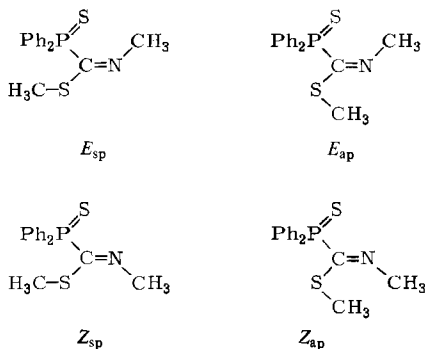
Tab. 4. Interatomare Abstände und Winkel in **8**

Abstand in pm (σ)		Winkel in Grad (σ)	
S1-P	195.6 (3)	C1-S2-C2	108.9 (4)
S2-C1	176.5 (9)	S1-P-C1	112.2 (3)
S2-C2	181.1 (8)	S1-P-C11	115.1 (2)
P-C1	184.1 (8)	S1-P-C21	112.5 (3)
P-C11	180.3 (8)	C1-P-C11	105.0 (4)
P-C21	177.4 (9)	C1-P-C21	105.5 (3)
N-C1	128.6 (8)	C11-P-C21	105.7 (4)
N-C3	150.1 (9)	C1-N-C3	118.0 (8)
S1...C2	360.3 (1)	S2-C1-P	121.0 (4)
		S2-C1-N	122.1 (6)
		P-C1-N	116.6 (7)

Ähnlich wie im strukturisomeren 1-(Thiophosphoryl)thioformamid **6**¹⁾ ist in **8** der heteroallylische Molekülteil planar angeordnet, d. h. die Atome C3, N, C1, S2, C2 und P liegen nahezu in einer Ebene (s. Abb. 2). Die größte Abweichung von der Ausgleichsebene findet man für das N-Atom mit 5.1 pm. Die P=S1-Gruppe bildet einen Winkel von 60.35° mit dieser Ausgleichsebene, der Abstand von S1 zur Ebene beträgt 174.7 pm. Im Unterschied zum Thioamid **6** ist hier die P=S1-Gruppe synclinal (sc) zur C1-S2-Bindung angeordnet. Die anticlinale (ac) Anordnung ist offenbar wegen erhöhter sterischer Hinderung der S-Methylgruppe mit einem P-Phenylring ungünstiger.

Abb. 2. Molekülstruktur des Thioimidats **8**

Für Thioimide sind grundsätzlich vier Konfigurationen möglich³⁾, da die *S*-Alkylgruppe zwei verschiedene Positionen einnehmen kann. Wie die Strukturbestimmung von **8** zeigt, ist die Z_{sp} -Anordnung bevorzugt, da in der Z_{ap} -Position starke sterische Hinderung der *S*- und *N*-Methylgruppen eintritt. Dagegen ist die E_{ap} -Konformation sterisch günstiger, wenn auch der Unterschied zwischen E_{ap} und E_{sp} geringer sein dürfte. Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen der E_{ap} -Form ist den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu entnehmen, die eine gegenläufige Verschiebung des *N*- CH_3 - und *S*- CH_3 -Signals beim Übergang von der *Z*- zur *E*-Konfiguration zeigen.



(*sp* = synperiplanar, *ap* = antiperiplanar;
bezogen auf P und *S*-Methyl)

Infolge des höheren Doppelbindungsanteils ist der C1 – N-Abstand im Thioformimidat **8** um etwa 5 pm gegenüber dem isomeren Thioamid **6** reduziert. Entsprechend nimmt der C1 – S2-Abstand um 10 pm zu. Auch $d(\text{N} - \text{C}3)$ ist im Thioimid **8** etwas erhöht. Durch den Raumbedarf des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird der C1 – N – C3-Winkel in **8** auf 118° komprimiert. Die P – S1-Abstände liegen bei **6** und **8** in der gleichen Größenordnung. Signifikant sind die unterschiedlichen P – Phenyl-Bindungsabstände: $d(\text{P} - \text{C}21)$ erscheint in **8** deutlich verkürzt, möglicherweise durch

eine mesomere Wechselwirkung mit der C1 = N-Doppelbindung. Die verzerrt tetraedrische Umgebung des Phosphors unterscheidet sich kaum vom isomeren Thioamid 6.

Herrn Prof. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Strukturbestimmung. Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln vorgenommen. Die Ausgangsprodukte *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid, *N*-Methyl-*N*-phenylformamid, Methyl- und Phenylisothiocyanat sowie *n*-Butyllithium wurden käuflich erworben. *N*-Methyl-*N*-phenylthiocarbamoylchlorid stellten wir aus dem entsprechenden Formamid durch Schwefelung mit P_4S_{10} und anschließende Chlorierung her¹⁴).

IR: Perkin-Elmer Infrarot-Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600. – NMR: Soweit nicht anders vermerkt, Bruker WP80-Multikernspektrometer. – MS: Varian MAT 711 A (Elektronenenergie 70 eV, Quellentemperatur 200 °C, Direkteinlaß).

1-(Phosphino)thioformamide 1, 2: Eine Lösung von Lithium-diphenylphosphid (aus 1,34 g \approx 7.2 mmol $HPPH_2^{30}$) in 50 ml THF wird innerhalb von 2 h bei Raumtemp. zur Lösung der äquimolaren Menge Thiocarbamoylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach weiteren 12 h Rühren hat die Lösung eine intensiv gelbe Farbe angenommen, und **1, 2** lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels aus Methanol umkristallisieren.

1-(Phosphino)thioformimide 3–5: Zu einer Lösung des sek. 1-(Phosphino)thioformamids (5–6 mmol) in THF gibt man die äquimolare Menge *n*-Butyllithium und rührt 2 h bei Raumtemp.⁴). Dabei entfärbt sich die zunächst blaßgelbe Lösung weitgehend. Dann tropft man die äquivalente Menge Methyl- bzw. Ethyliodid in 20 ml THF langsam zu und rührt weitere 2 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographieren über eine kurze Kieselsäule (Fließmittel THF) kristallisiert man aus *n*-Hexan um. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts ist die *S*-Ethylverbindung **4** schlecht kristallin zu erhalten.

Phosphansulfid-Derivate 6–10: Eine benzolische Lösung des entsprechenden 1-(Phosphino)thioformamids **1, 2** bzw. -thioformimidats **3–5** (5–7 mmol) wird mit der äquivalenten Menge Schwefel 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird von verbliebenen Rückständen abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und aus Methanol (**6, 7, 9**) bzw. *n*-Hexan (**8, 10**) umkristallisiert. **10** fällt als nicht kristallisierbares Harz analysenrein an. Das Phosphansulfid **6** wurde bereits auf anderem Wege, aber in schlechterer Ausbeute, dargestellt³¹).

Die analytischen Daten aller Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Anmerkung bei der Korrektur (16. Juli 1984): Inzwischen konnten wir auch das *P*-Oxid des Imidoesters **3**, $Ph_2P(O)C(NMe)SMe$ (**12**), aus dem Phosphanoxid $Ph_2P(O)C(S)NHMe$ ³²) analog der Vorschrift für **3–5** darstellen (Ausb. 41%, Schmp. 68–70 °C). In Lösung liegt **12** als *E/Z*-Isomerengemisch (*Z/E* = 10) vor; die Aktivierungsparameter sind ähnlich wie für das Phosphansulfid **8** ($T_c = 62^\circ C$, $\Delta G^\ddagger = 72.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $[D_6]DMSO$, 90 MHz). – IR (fest, KBr): 1565 (NCS), 1203 (P=O) cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.67$ (d, $^4J(PH) = 1.9$ Hz; NCH_3 , *E*), 3.39 (d, $^4J(PH) = 3.5$ Hz; NCH_3 , *Z*), 2.66 (s; SCH_3 , *Z*), 2.28 (s; SCH_3 , *E*). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 166.26$ (d, $^1J(PC) = 127.8$ Hz; C=N), 42.03 (d, $^3J(PC) = 21.7$ Hz; NCH_3 , *Z*), 14.21 (s; SCH_3 , *Z*); Signale des *E*-Isomeren zu intensitätsschwach. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$, ext. Standard H_3PO_4): $\delta = 22.9$ (s; *Z*), 17.1 (s; *E*).

Tab. 5. Molmassen, Analysen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen 1–10

	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel	Molmasse ^{a)}	C	H	N	S
1-(Diphenylphosphino)- <i>N,N</i> -dimethylthioformamid (1)	73	107–110	C ₁₅ H ₁₆ NPS	Ber. 273.3 Gef. 273	Ber. 65.91 Gef. 65.79	5.90 5.73	5.12 4.98	11.73 11.71
1-(Diphenylphosphino)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylthioformamid (2)	54	158–159	C ₂₀ H ₁₈ NPS	Ber. 335.4 Gef. 335	Ber. 71.62 Gef. 70.85	5.41 5.70	4.18 4.05	9.56 10.31
<i>S</i> -Methyl-1-(diphenylphosphino)- <i>N</i> -methylthioformimidat (3)	67	49–50	C ₁₅ H ₁₆ NPS	Ber. 273.3 Gef. 273	Ber. 65.91 Gef. 65.73	5.90 6.07	5.12 4.94	11.73 11.67
<i>S</i> -Ethyl-1-(diphenylphosphino)- <i>N</i> -methylthioformimidat (4)	65	15–17	C ₁₆ H ₁₈ NPS	Ber. 287.4 Gef. 287	Ber. 66.88 Gef. 66.99	6.31 6.43	4.87 5.09	11.16 10.87
<i>S</i> -Methyl-1-(diphenylphosphino)- <i>N</i> -phenylthioformimidat (5)	59	71–73	C ₂₀ H ₁₈ NPS	Ber. 335.7 Gef. 335	Ber. 71.62 Gef. 71.80	5.41 5.60	4.18 4.36	9.56 9.78
1-(Diphenylthiophosphoryl)- <i>N,N</i> -dimethylthioformamid (6)	83	180–182	C ₁₅ H ₁₆ NPS ₂	Ber. 305.4 Gef. 305	Ber. 58.99 Gef. 58.72	5.28 5.33	4.59 4.53	20.99 21.16
1-(Diphenylthiophosphoryl)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylthioformamid (7)	69	117–120	C ₂₀ H ₁₈ NPS ₂	Ber. 367.5 Gef. 367	Ber. 65.37 Gef. 65.16	4.94 4.87	3.81 3.71	17.45 17.21
<i>S</i> -Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)- <i>N</i> -methylthioformimidat (8)	76	137–139	C ₁₅ H ₁₆ NPS ₂	Ber. 305.4 Gef. 305	Ber. 58.99 Gef. 58.82	5.28 5.37	4.59 4.56	20.99 21.12
<i>S</i> -Ethyl-1-(diphenylthiophosphoryl)- <i>N</i> -methylthioformimidat (9)	82	56–58	C ₁₆ H ₁₈ NPS ₂	Ber. 319.4 Gef. 319	Ber. 60.16 Gef. 60.36	5.68 5.82	4.39 4.31	20.08 19.92
<i>S</i> -Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)- <i>N</i> -phenylthioformimidat (10)	88	Harz	C ₂₀ H ₁₈ NPS ₂	Ber. 367.5 Gef. 367	Ber. 65.37 Gef. 65.23	4.94 5.07	3.81 3.75	17.45 17.24

a) Massenspektroskopisch.

- 1) IX. Mittel.: *A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze*, *Z. Naturforsch.* **39b**, 14 (1984).
- 2) *A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll*, *J. Organomet. Chem.* **235**, 177 (1982), und darin zit. Literatur.
- 3) *W. Walter und C. O. Meese*, *Chem. Ber.* **109**, 922, 947 (1976).
- 4) *K. Issleib und H. Harzfeld*, *Chem. Ber.* **97**, 3430 (1964); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **351**, 18 (1967).
- 5) *J. G. Noltes*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 782 (1965).
- 6) *E. W. Abel und J. H. Sabherwal*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1105.
- 7) *U. Kunze und A. Antoniadis*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 155 (1979).
- 8) *G. Becker, W. Becker und O. Mundt*, *Phosphorus Sulfur* **14**, 267 (1983).
- 9) *C. Fest und K.-J. Schmidt*, *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1982.
- 10) *A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze*, *Phosphorus Sulfur* **15**, 317 (1983).
- 11) *E. P. Lieber und J. P. Trivedi*, *J. Org. Chem.* **25**, 650 (1960); *E. P. Lieber, C. N. R. Rao, C. B. Lawyer und J. P. Trivedi*, *Can. J. Chem.* **41**, 1643 (1963).
- 12) *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **4**, 307 (1963).
- 13) *H. Breederveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, 1126 (1960); **81**, 276 (1962).
- 14) *W. Walter und R. F. Becker*, *Liebigs Ann. Chem.* **733**, 195 (1970); **755**, 145 (1971).
- 15) *H. G. Viehe und Z. Janousek*, *Angew. Chem.* **83**, 614 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 573 (1971).
- 16) *J. Kopf, R. Lenck, S. N. Olafsson und R. Kramolowsky*, *Angew. Chem.* **88**, 811 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 768 (1976).
- 17) *K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky*, *J. Organomet. Chem.* **209**, 355 (1981).
- 18) *K. A. Jensen und P. H. Nielsen*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 597 (1966).
- 19) *U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll*, *J. Organomet. Chem.* **215**, 187 (1981).
- 20) *W. Walter und E. Schaumann*, *Chem. Ber.* **104**, 3361 (1971).
- 21) *T. A. Albright*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 489 (1976).
- 22) *H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. E. Pijpers und J. G. M. van der Linden*, *Inorg. Chem.* **18**, 3251 (1979).
- 23) *J. V. Hatton und R. E. Richards*, *J. Mol. Phys.* **69**, 1777 (1965).
- 24) *W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen*, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 61 (1969).
- 25) *W. Walter, G. Maerten und H. Rose*, *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 25 (1966).
- 26) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 27) *Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD4 mit angeschlossenem PDP-Rechner*, Firma Enraf-Nonius, Delft.
- 28) *Multan 11/82, Peter Main et al.*, Department of Physics, University of York, York (England).
- 29) *Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz and Associates, Inc.*, College Station, Texas 77840, und Enraf-Nonius, Delft.
- 30) *D. Wittenberg und H. Gilman*, *J. Org. Chem.* **23**, 1063 (1958); *R. Appel und K. Geisler*, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- 31) *O. Dahl und O. Larsen*, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1094 (1970).
- 32) *I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2975 (1969).

[431/83]