

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 2687 – 2914

Dieses Heft wurde am 4. September 1986 ausgegeben.



## Synthese und Strukturen von bicyclischen Phosphoranen – Folgeprodukte aus den Umsetzungen von Hexafluoraceton mit Quecksilbersalzen

*Herbert W. Roesky\*, Volkmar W. Pogatzki, Kaveripatnam S. Dhathathreyan, Alfred Thiel, Hans Georg Schmidt, Michael Dyrbusch, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. März 1986

Aus  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  wird mit Hexafluoraceton (HFA) das Cycloadditionsprodukt **1** erhalten. Dieses reagiert mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ,  $\text{ClSC}_2\text{F}_4\text{SCl}$  und  $\text{Br}_2$  unter Eliminierung des Quecksilbers zu den Disulfanen **2**, **3** und **4**. Aus **1** und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  entsteht das bicyclische Phosphoran **5**.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , HFA und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  reagieren zu **7**. Die gleichen bicyclischen Strukturelemente, wie sie in **7** vorliegen, werden auch in **8**, dem Reaktionsprodukt aus  $\text{PhP}(\text{CN})_2$  und HFA, gefunden. Die Röntgenstrukturanalysen von **5**, **7** und **8** werden mitgeteilt.

### Synthesis and Structures of Bicyclic Phosphoranes – Products Resulting from the Reaction of Hexafluoroacetone with Mercury Salts

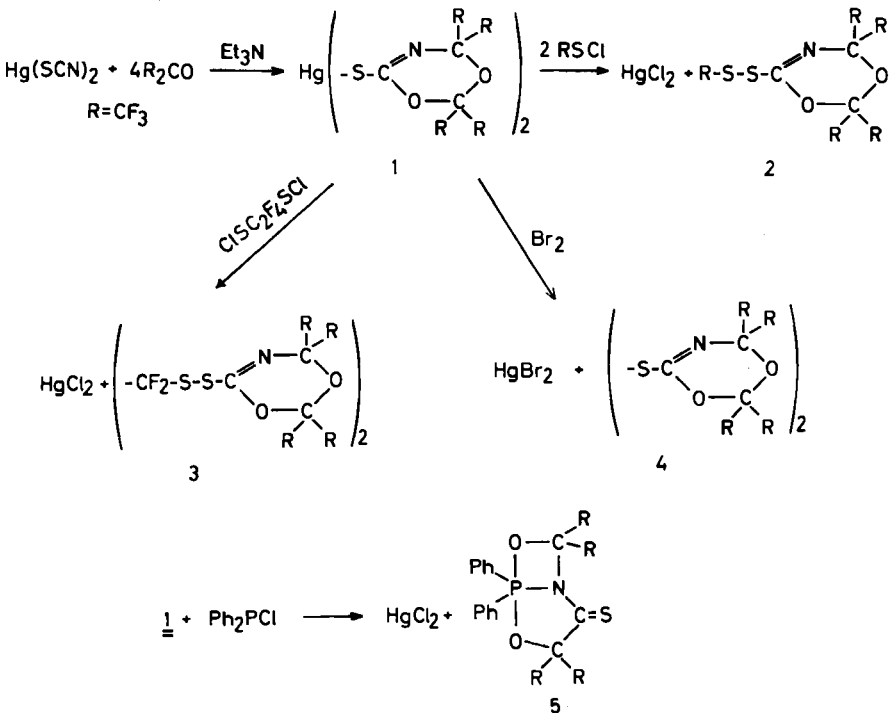
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$  reacts with hexafluoroacetone (HFA) to give the cycloaddition product **1**. Reaction of **1** with  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ,  $\text{ClSC}_2\text{F}_4\text{SCl}$ , and  $\text{Br}_2$  leads to elimination of mercury with formation of the disulfanes **2**, **3**, and **4**, respectively. **1** reacts with  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  to yield the bicyclic phosphorane **5**. The reaction of  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  with HFA and  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  leads to **7**. The bicyclic fragment present in **7** is also found in **8**, which is formed from  $\text{PhP}(\text{CN})_2$  and HFA. The X-ray structure analysis of **5**, **7**, and **8** are reported.

Chem. Ber. **119**, 2687 – 2697 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

0009 – 2940/86/0909 – 2687 \$ 02.50/0

Kürzlich konnten wir am Beispiel des Dithiocyans zeigen, daß Hexafluoraceton (HFA) unter Cycloaddition an den Nitrilgruppen zu einem Bicyclus reagiert<sup>1</sup>. Wir waren daran interessiert zu erfahren, ob diese Reaktion auch auf Metallthiocyanate übertragbar ist. Dazu haben wir Quecksilber(II)-thiocyanat mit HFA in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin umgesetzt. Es entsteht in quantitativer Ausbeute das Cycloadditionsprodukt 1.

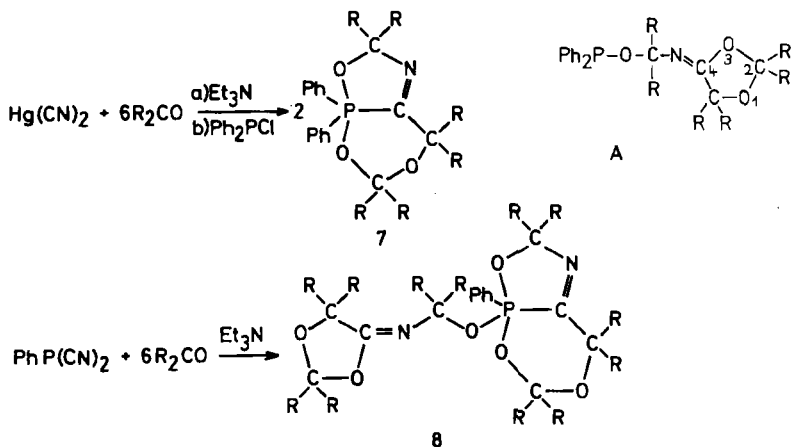
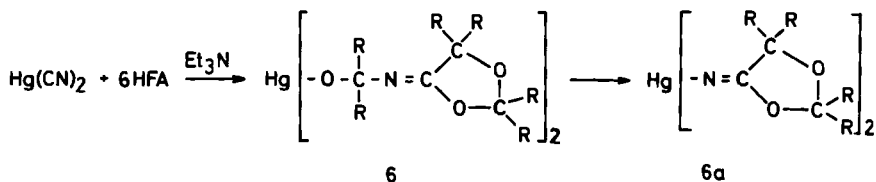


Bei der Elektronenstoßionisation im Massenspektrum zeigt 1 das Molekül-Ion bei  $m/z = 982$  mit 52% relativer Intensität. Im IR-Spektrum ist das Fehlen der SCN- und das Auftreten der (C=N)-Valenzschwingung bei  $1621 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch.

1 reagiert mit den Sulfenylchloriden  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $\text{ClSC}_2\text{F}_4\text{SCl}$  unter Bildung von  $\text{HgCl}_2$  zu den Substitutionsprodukten 2 und 3. Das farblose flüssige 2 ist ohne Zersetzung destillierbar. Mit elementarem Brom entsteht aus 1 in Acetonitril nicht das Sulfenylbromid, sondern das Disulfan 4. Dieses ist i. Vak. unzersetzt sublimierbar und wird im Massenspektrum bei  $m/z = 780$  mit 100% relativer Intensität beobachtet<sup>1</sup>. Die Verbindung zeigt in feuchter Luft keine merkliche Zersetzung.

Mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  reagiert 1 in hoher Ausbeute zum Phosphoran 5, welches in Form gelber Kristalle anfällt. Bei dieser Reaktion wird der ursprüngliche sechsgliedrige Ring mehrfach geöffnet, um die bicyclische Struktur von 5 auszubilden. Die treibende Kraft für diese Reaktion dürfte die relativ leichte Oxidierbarkeit des Phos-

phors sein. Um das Reaktionsverhalten von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CN})_2$  mit HFA-Quecksilbersalzen näher aufzuklären, haben wir  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  mit HFA umgesetzt. Dabei bildet sich ein schwer trennbares Feststoffgemisch **6**, **6a**. Wird dieses mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CN})_2$  zur Reaktion gebracht, so entsteht der Bicyclus **7**. Hier können wir annehmen, daß sich durch Cycloaddition an die Isonitrilgruppe und Einschlebung eines HFA-Moleküls zunächst **6** bildet. **6** reagiert mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CN})_2$  zu dem nicht faßbaren Zwischenprodukt **A**, welches dann unter Ringöffnung an der C(4)–O(3)-Bindung und oxidativer Addition an das Phosphoratom zu **7** führt.



Wir hatten bereits früher am Beispiel von  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$  beobachtet<sup>2)</sup>, daß in Gegenwart von Basen Nitrilgruppen am Phosphor mit HFA zu Isonitrilen umgewandelt werden. Eine Oxidation des Phosphors konnte jedoch nicht festgestellt werden. Um den Reaktionsablauf genauer zu stützen, haben wir  $\text{PhP}(\text{CN})_2$  mit HFA in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt und dabei **8** erhalten. In **8** liegen sowohl die Strukturelemente des Bicyclus von **7** vor, als auch die des Zwischenproduktes **A**. Markant ist der Unterschied, daß in  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$  der Oxidationszustand des Phosphors erhalten bleibt, während mit  $\text{PhP}(\text{CN})_2$  fünfbindiger Phosphor erreicht wird. **5** ist ein gelber, **7** und **8** sind farblose, gut kristallisierende Feststoffe, von denen zur eindeutigen Charakterisierung Röntgenstrukturanalysen durchgeführt wurden. Die Molekül-Ionen von **5** und **7** können massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

*NMR-Untersuchungen:* In **1** findet man eine F–F-Kopplung von 3 Hz. Diese ist im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **5** aufgehoben, dagegen koppelt der Phosphor mit

den Fluoratomen, jedoch nur das Signal bei  $-74.3$  ppm ist zu einem Dublett mit  $J = 1.2$  Hz aufgespalten, während bei  $-73.1$  ein Singulett auftritt. Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum wird nach Gauß-Multiplikation und Waltz-16-Entkopplung ein Septett beobachtet. Im Gegensatz zu **5** koppeln in **7** die Fluoratome zweier Hexafluorpropylgruppen miteinander. Die Kopplungskonstante beträgt  $2.6$  Hz.

### Kristallstrukturen von **5**, **7** und **8**

In allen drei Strukturen (Abb. 1) ist die Koordination von Phosphor verzerrt trigonal-bipyramidal mit axialen Sauerstoffatomen. Die größte Verzerrung  $[\text{O}-\text{P}-\text{O} 159.0^\circ, \text{vgl. } 169.2^\circ \text{ in } \mathbf{7} \text{ und } 168.8^\circ \text{ in } \mathbf{8}]$  wird durch den viergliedrigen Ring in **5** verursacht. Die äquatoriale PO-Bindung in **8** ist mit  $161.0$  pm erheblich kürzer als die axialen Bindungen in den drei Molekülen ( $171-176$  pm). Die kurzen NC-Bindungen in **7** und **8** ( $125.9$  bzw.  $126.3$  pm) deuten auf isolierte Doppelbindungen hin. Eine ähnliche Koordination von P mit dem gleichen viergliedrigen

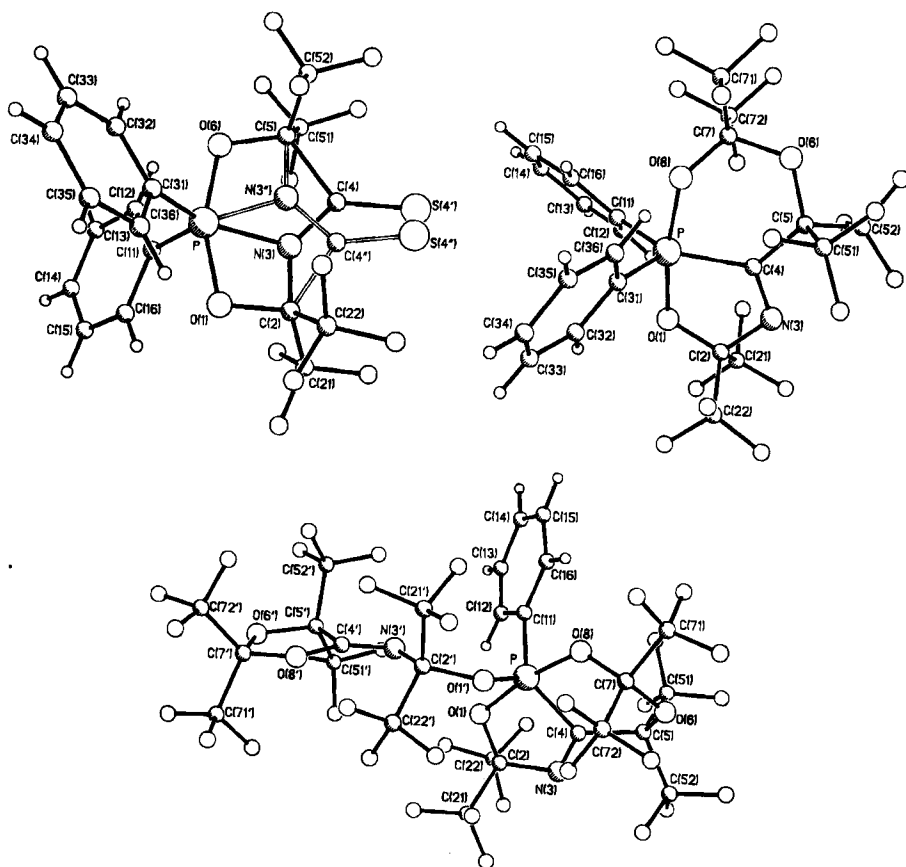


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**, **7** und **8**. Die zweite Komponente der ungeordneten NCS-Einheit in **5** ist mit offenen Bindungen gekennzeichnet

Ring wie in **5**, aber einem anderen fünfgliedrigen Ring, wurde in 5,5,7-Trimethyl-2,2-diphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester beobachtet<sup>3)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz) und Bruker WP 80 SY (75.39 MHz), CFC<sub>3</sub> als interner Standard. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AM 250 (62.896 MHz), TMS als interner Standard. — <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (32.442 MHz) und Bruker AM 250 (101.256 MHz), 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. — <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum: Bruker AM 250 (44.739 MHz), Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als externer Standard. — IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735 B. — Massenspektren: MAT Finnigan 8230. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

*Bis[2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-ylthio]quecksilber (1)*: Zu 10 g (32 mmol) Hg(SCN)<sub>2</sub> in einem Druckkolben kondensiert man bei -196°C nacheinander 22 g (133 mmol) HFA und 100 ml CH<sub>3</sub>CN sowie einige Tropfen Et<sub>3</sub>N. Man erwärmt auf Raumtemp., rührt 24 h und zieht anschließend CH<sub>3</sub>CN bei 10<sup>-2</sup> Torr ab. Man erhält **1** als weißes Pulver, Ausb. 30.5 g (98%). — IR (Nujol): 1621 m, 1240 st, 1160 m, 1080 s, 1035 s, 968 m, 865 s, 736 s, 720 m, 705 cm<sup>-1</sup> s. — MS: *m/z* = 982 (M, 52%), 913 (M - CF<sub>3</sub>, 100). — <sup>19</sup>F-NMR (60 MHz, CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -78.5 (sept., *J* = 3 Hz); -79.6 (sept., *J* = 3 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 83.6 (sept., *J* = 34 Hz); 92.9 (sept., *J* = 36 Hz); 119.2 (q, *J* = 290 Hz); 119.8 (q, *J* = 288 Hz); 167.2. — <sup>199</sup>Hg-NMR (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -1269.8

C<sub>14</sub>F<sub>24</sub>HgN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (980.7) Ber. C 17.14 Hg 20.41 N 2.86 S 6.53  
Gef. C 16.9 Hg 21.9 N 2.6 S 7.4

*[2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-yl](trifluormethyl)disulfan (2)*: Zu 2.4 g (2.4 mmol) **1** in einem Druckkolben kondensiert man bei -196°C nacheinander 0.8 g (5.9 mmol) CF<sub>3</sub>SCl und 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man rührt 12 h und zieht anschließend bei 10 Torr CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ab. Durch Destillation erhält man **2** als farblose Flüssigkeit. Ausb. 2.1 g (87%), Sdp. 47–49°C/10 Torr. — MS: *m/z* = 491 (M, 59%); 192 (M - HFA, - CF<sub>3</sub>, - 2S, 100). — <sup>19</sup>F-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -46.2 (s, CF<sub>3</sub>S); -79.3 (sept., (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C, *J* = 3 Hz); -80.7 (sept., (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C, *J* = 3 Hz).

*1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-bis[2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-ylthio]jethan (3)*: 2.3 g (9.8 mmol) ClSC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>SCl und 7.64 g (9.8 mmol) **1** werden in 50 ml CH<sub>3</sub>CN zusammengegeben und bei Raumtemp. 10 h gerührt. Anschließend trennt man die obere Phase mit dem HgCl<sub>2</sub>-enthaltenden CH<sub>3</sub>CN ab. Den Rückstand erwärmt man auf 25°C i. Vak. und zieht die flüchtigen Produkte ab. **3** bleibt als analysenreine viskose Flüssigkeit zurück. Ausb. 6.65 g (72%). — <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -77.2 (CF<sub>3</sub>), -78.5 (CF<sub>3</sub>), -86.0 (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). — IR:  $\nu$ (C=N) 1680, 1670. — MS: *m/z* = 944 (M, 2%), 69 (CF<sub>3</sub>, 100).

C<sub>16</sub>F<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (944.3) Ber. C 20.39 F 56.44 N 2.96 S 13.56  
Gef. C 20.1 F 56.0 N 3.3 S 15.8

*Bis[2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-yl]disulfan (4)*: 3.2 g (3.3 mmol) **1** werden in 10 ml CH<sub>3</sub>CN gelöst und 0.65 g (4.1 mmol) Br<sub>2</sub> zugegeben. Man rührt 1 h und

zieht danach  $\text{CH}_3\text{CN}$  und überschüssiges  $\text{Br}_2$  bei  $10^{-2}$  Torr ab. Durch Sublimation bei  $10^{-2}$  Torr/ $40^\circ\text{C}$  wird **4** von  $\text{HgBr}_2$  gereinigt. Ausb. 2.2 g (86%). — IR (Nujol): 1670 st, 1130–1330  $\text{cm}^{-1}$  sst. — MS:  $m/z = 780$  (M, 100%). — Die Eigenschaften stimmen mit der unter Lit.<sup>11</sup> zitierten Verbindung überein.

*5,5-Diphenyl-3,3,7,7-tetrakis(trifluormethyl)-4,6-dioxa-1-aza-5 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[3.2.0]heptan-2-thion (5)*: Man löst 3.8 g (3.9 mmol) **1** in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  und gibt unter Rühren 1.8 g (8.1 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  hinzu. Es bildet sich zuerst eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Sekunden ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Beim Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  geht der Feststoff in Lösung. Man läßt langsam abkühlen, zuletzt bis  $-25^\circ\text{C}$ , und filtriert das kristallisierte Produkt ab. Ausb. 4.1 g (94%), Schmp.  $118-122^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1580 s, 1420 sst, 1320 st, 1300 st, 1270 st, 1230 sst, 1170 m, 1160 m, 1135 sst, 1110 sst, 1030 s, 1000 m, 980 st, 940 st, 790 st, 770 st, 750 st, 730 sst, 710 st, 690 st, 660 st, 620 s, 580 st, 550 sst, 540 m, 530 st, 510  $\text{cm}^{-1}$  st. — MS:  $m/z = 575$  (M, 10%), 201 ( $\text{Ph}_2\text{PO}$ , 100). —  $^{19}\text{F}$ -NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -73.1$  (s, 6F);  $-74.3$  (d, 6F,  $^4J(\text{P},\text{F}) = 1.2$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 85.0$  (d von sept.,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.4$ ,  $^2J(\text{F},\text{C}) = 36.0$  Hz); 89.1 (d von sept.,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 3.8$ ,  $^2J(\text{F},\text{C}) = 31.0$  Hz); 120.4 (d von q,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 4.7$ ,  $^1J(\text{C},\text{F}) = 289.8$  Hz); 120.0 (d von q,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.0$ ,  $^1J(\text{F},\text{C}) = 288.4$  Hz); 129.2 (d,  $J(\text{C},\text{P}) = 16.6$  Hz); 131.7 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 159.3$  Hz); 133.6 (d,  $J(\text{C},\text{P}) = 3.6$  Hz); 134.6 (d,  $J(\text{C},\text{P}) = 13.6$  Hz); 179.9 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 7.2$  Hz). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -17.5$  (sept.,  $^4J(\text{P},\text{F}) = 1.2$  Hz).

*1,1-Diphenyl-3,3,5,5,8,8-hexakis(trifluormethyl)-2,4,9-trioxa-7-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[4.3.0]non-6-en (7)*: Zu 1.0 g (4.0 mmol)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in einem Druckkolben kondensiert man bei  $-196^\circ\text{C}$  5.0 g (30 mmol) HFA und 50 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  sowie wenige Tropfen  $\text{Et}_3\text{N}$ . Man rührt 20 h bei Raumtemp., zieht anschließend nicht umgesetztes HFA sowie  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  ab und erhält einen weißen Feststoff (4.3 g). Diesen löst man in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  und gibt 1.8 g (8.2 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  hinzu. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man erhitzt zum Sieden und filtriert heiß von  $\text{HgCl}_2$  ab. Aus dem erhaltenen Filtrat kristallisiert **7** als weißer Feststoff aus. Ausb. 1.8 g (32%), Schmp.  $94^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1655 m, 1595 s, 1490 m, 1446 st, 1397 m, 1360–1170 sst, 1130 st, 1100 st, 1060 st, 1035 ss, 1007 m, 983 st, 960 st, 800 m, 760 st, 750 m, 730 st, 720 st, 710 st, 685 st, 640 s, 603 st, 590 st, 580 st, 570 m, 560 st, 545 m, 525 s, 504 st, 467  $\text{cm}^{-1}$  m. — MS:  $m/z = 709$  (M, 55%), 640 (M –  $\text{CF}_3$ , 100). — FI-MS:  $m/z = 709$  (M). —  $^{19}\text{F}$ -NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -73.6$  (sept. von d,  $J(\text{F},\text{F}) = 2.6$ ,  $J(\text{P},\text{F}) = 3.6$  Hz);  $-75.8$  (d,  $J(\text{P},\text{F}) = 0.7$  Hz);  $-78.6$  (sept. von d,  $J(\text{F},\text{F}) = 2.6$ ,  $J(\text{P},\text{F}) = 1.5$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 85.2$  (sept. von d,  $^2J(\text{C},\text{F}) = 31.0$ ;  $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.6$  Hz); 95.9 (sept.,  $J(\text{C},\text{F}) = 35.1$  Hz); 96.4 (sept.,  $J(\text{C},\text{F}) = 34.0$  Hz); 119.7 (q,  $J(\text{C},\text{F}) = 293.6$  Hz); 120.2 (q,  $J(\text{C},\text{F}) = 290.0$  Hz); 120.5 (q,  $J(\text{C},\text{F}) = 291.3$  Hz); 128.5 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 17.3$  Hz); 132.6 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 4.0$  Hz); 134.0 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 13.1$  Hz); 134.6 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 161.6$  Hz); 162.3 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 110.0$  Hz). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (32.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -41.6$ .

*N-{2,2,2-Trifluor-1-[1-phenyl-3,3,5,5,8,8-hexakis(trifluormethyl)-2,4,9-trioxa-7-aza-1 $\lambda^5$ -phosphabicyclo[4.3.0]non-6-en-1-yloxy]-1-(trifluormethyl)ethyl}-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin (8)*: 0.80 g (5.0 mmol)  $\text{PhP}(\text{CN})_2$  werden im Druckkolben in 60 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Bei  $-196^\circ\text{C}$  läßt man 4.85 g (30 mmol) HFA und 0.1 g (1 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  zukondensieren. Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt 12 h. Unter vermindertem Druck wird die Lösung auf ca. 15 ml eingengt und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der farblose kristallisierte Feststoff **8** wird abfiltriert und aus  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausb. 3.75 g (65%), Schmp.  $127-128^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1785 st, 1280 st, 1260–1240 st, 1200 m, 1170 m, 1160 st, 1140 st, 1120 st, 1110 st, 1080 m, 1000 st, 910 m, 870 m, 770 m, 740 st, 700  $\text{cm}^{-1}$  st. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 83-85$  (m); 91–93 (m); 95–98 (m); 102.9 (sept.,  $J \approx 35$  Hz); 118–121 ( $6 \times \text{q}$ ,  $J \approx 270-290$  Hz); 126.2 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 189.2$  Hz); 129.0 (d,  $J(\text{P},\text{C}) =$

18.3 Hz); 134.8 (d,  $J(\text{P,C}) = 4.1$  Hz); 136.9 (d,  $J(\text{P,C}) = 13.6$  Hz); 145.6; 163.9 (d,  $J(\text{P,C}) = 111.2$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (33.442 MHz,  $\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -39.2$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_5\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$  (1156.0) Ber. C 26.98 H 0.44 F 59.17 N 2.62 P 2.68  
Gef. C 27.1 H 0.5 F 58.2 N 2.8 P 3.0

### Kristallstrukturanalysen

Die Datensammlungsverfahren und Kristalldaten für die drei Strukturen enthält Tab. 1. Alle Intensitäten sowie Gitterparameter wurden mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer und Profilanalyse<sup>4)</sup> bei  $-40^\circ\text{C}$  gemessen ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm). Absorptionskorrekturen waren unnötig.

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten

Verbindung	<u>8</u>	<u>5</u>	<u>7</u>
Molekülformel	$\text{C}_{26}\text{H}_5\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{PS}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{18}\text{NO}_3\text{P}$
M	1156.2	575.3	709.3
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a [pm]	1079.3 (1)	1078.1 (2)	958.1 (1)
b [pm]	1435.2 (3)	1189.9 (3)	1542.5 (4)
c [pm]	2461.4 (4)	1784.8 (3)	1823.5 (4)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	97.48 (1)	104.72 (2)	105.50 (2)
V [ $\text{nm}^3$ ]	3.7803	2.2145	2.6025
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mgm}^{-3}$ ]	2.031	1.725	1.810
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.29	0.33	0.25
Kristalldimensionen [ $\text{nm}^3$ ]	0.4x0.4x0.5	0.5x0.5x0.7	0.3x0.4x0.6
Anzahl der Reflexe:			
Gesammelt	6619	4645	4848
Unabhängig	4930	3547	4842
Beobachtet ( $F > 3\sigma$ )	4098	3178	3594
$2\theta(\text{max})$ [ $^\circ$ ]	45	50	50
R	0.046	0.089	0.052
$R_w$	0.048	0.089	0.050
g	0.0005	0.0002	0.0005
Maximale Restelektronen- dichte [ $10^{-6}$ e $\text{pm}^{-3}$ ]	0.34	0.53	0.27

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  in **5** (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ))

	x	y	z	U
P	2873(1)	8959(1)	1952(1)	40(1)
O(1)	3397(3)	9599(2)	3090(3)	60(1)
C(2)	2371(3)	9638(2)	3595(3)	40(1)
C(21)	1810(4)	10435(3)	3436(4)	50(2)
F(21a)	1419(3)	10615(2)	2331(3)	89(2)
F(21b)	2677(4)	10927(2)	3889(4)	117(2)
F(21c)	802(3)	10521(2)	3856(4)	100(2)
C(22)	2810(4)	9405(3)	4874(4)	46(2)
F(22a)	1956(3)	9512(2)	5463(3)	73(1)
F(22b)	3084(3)	8680(2)	4940(3)	69(1)
F(22c)	3865(3)	9764(2)	5397(3)	87(1)
N(3)	1759(3)	9131(2)	2781(4)	32(1)
C(4)	669(5)	8734(3)	2608(5)	32(2)
S(4')	-460(4)	8752(3)	3251(4)	47(1)
N(3'')	1448(6)	8702(4)	2264(7)	39(3)
C(4')	1069(7)	9063(5)	3109(8)	43(3)
S(4'')	-242(6)	8997(5)	3489(8)	65(3)
C(5)	843(4)	8175(2)	1484(3)	51(2)
C(51)	-350(4)	8358(4)	484(4)	61(2)
F(51a)	-414(3)	9082(2)	280(3)	79(1)
F(51b)	-271(3)	8011(2)	-454(3)	96(2)
F(51c)	-1426(3)	8141(2)	735(3)	89(2)
C(52)	886(5)	7361(3)	1908(5)	56(2)
F(52a)	-114(4)	7156(2)	2271(4)	92(2)
F(52b)	973(5)	6909(2)	1093(4)	125(2)
F(52c)	1872(4)	7269(2)	2805(4)	121(2)
O(6)	1913(3)	8305(2)	1085(3)	65(1)
C(11)	2991(3)	9571(2)	804(4)	39(1)
C(12)	2475(4)	9387(3)	-364(4)	58(2)
C(13)	2667(5)	9852(4)	-1239(5)	73(2)
C(14)	3354(5)	10507(3)	-979(5)	70(2)
C(15)	3852(4)	10697(3)	139(5)	61(2)
C(16)	3683(4)	10248(3)	1045(4)	50(2)
C(31)	4263(3)	8362(2)	2346(4)	37(1)
C(32)	4423(4)	7820(3)	1574(5)	65(2)
C(33)	5528(5)	7384(4)	1804(6)	85(3)
C(34)	6473(4)	7483(3)	2802(5)	69(2)
C(35)	6332(4)	8023(3)	3560(5)	62(2)
C(36)	5252(4)	8466(3)	3353(4)	49(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  in **7** (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ))

	x	y	z	U		x	y	z	U
P	2127(1)	7425(1)	571(1)	29(1)	C(7)	-386(3)	7033(2)	1036(2)	38(1)
O(1)	3003(2)	7404(1)	-149(1)	32(1)	C(71)	-952(4)	7234(3)	1730(2)	59(1)
C(2)	2239(3)	7709(2)	-845(2)	34(1)	F(71a)	-137(3)	6852(2)	2350(1)	82(1)
C(21)	2280(4)	7013(2)	-1447(2)	49(1)	F(71b)	-923(3)	8066(2)	1861(1)	81(1)
F(21a)	3614(2)	6847(2)	-1475(1)	77(1)	F(71c)	-2304(2)	6965(2)	1647(1)	92(1)
F(21b)	1698(2)	6283(1)	-1276(1)	65(1)	C(72)	-424(3)	6045(2)	856(2)	49(1)
F(21c)	1526(2)	7244(2)	-2136(1)	74(1)	F(72a)	23(2)	5908(1)	238(1)	56(1)
C(22)	2868(3)	8580(2)	-1022(2)	45(1)	F(72b)	-1757(2)	5726(1)	733(1)	77(1)
F(22a)	4277(2)	8536(1)	-924(1)	66(1)	F(72c)	422(2)	5590(1)	1419(1)	71(1)
F(22b)	2616(2)	9189(1)	-555(1)	63(1)	O(8)	950(2)	7381(1)	1169(1)	35(1)
F(22c)	2293(2)	8852(1)	-1722(1)	69(1)	C(11)	3065(3)	6439(2)	977(2)	35(1)
N(3)	725(2)	7850(2)	-872(1)	37(1)	C(12)	3411(3)	5773(2)	549(2)	46(1)
C(4)	502(3)	7695(2)	-234(2)	33(1)	C(13)	4149(4)	5048(2)	910(2)	65(1)
C(5)	-1053(3)	7814(2)	-187(2)	36(1)	C(14)	4583(4)	5012(2)	1692(2)	66(1)
C(51)	-1358(3)	8795(2)	-104(2)	50(1)	C(15)	4261(3)	5681(2)	2119(2)	54(1)
F(51a)	-2732(2)	8927(1)	-113(1)	74(1)	C(16)	3500(3)	6390(2)	1770(2)	43(1)
F(51b)	-1069(2)	9267(1)	-651(1)	80(1)	C(31)	3104(3)	8342(2)	1082(2)	33(1)
F(51c)	-551(2)	9088(1)	548(1)	71(1)	C(32)	4497(3)	8489(2)	1012(2)	44(1)
C(52)	-2120(3)	7434(2)	-910(2)	50(1)	C(33)	5342(4)	9146(2)	1421(2)	54(1)
F(52a)	-1689(2)	6665(1)	-1075(1)	66(1)	C(34)	4804(4)	9638(2)	1904(2)	57(1)
F(52b)	-2273(2)	7942(2)	-1510(1)	79(1)	C(35)	3439(4)	9505(2)	1981(2)	60(1)
F(52c)	-3425(2)	7332(1)	-798(1)	68(1)	C(36)	2584(3)	8851(2)	1580(2)	47(1)
O(6)	-1440(2)	7402(1)	420(1)	41(1)					

Strukturen **5** und **7** wurden mit Hilfe „Direkter Methoden“ gelöst. Bei **8** blieben die „Direkten Methoden“ erfolglos; Patterson-Interpretation ergab aber die Koordinaten des P-Atoms, und die restlichen Atome ließen sich durch iterative E-Fourier-Synthesen finden. In **5** sind die N-, C- und S-Atome entsprechend einem Tausch der 4- und 5gliedrigen Ringe



Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  in **8** (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ))

	x	y	z	U	$\kappa$	$\gamma$	z	U	
P	1846(1)	5522(1)	6615(1)	31(1)	C(4 <sup>+</sup> )	2684(3)	8162(2)	5876(1)	41(1)
O(1)	3030(2)	5594(1)	6218(1)	37(1)	C(5 <sup>-</sup> )	3964(3)	8593(2)	6015(2)	51(1)
C(2)	3420(3)	4763(2)	6008(1)	41(1)	O(6 <sup>-</sup> )	4002(2)	9292(2)	5606(1)	61(1)
N(3)	2835(2)	3966(2)	6226(1)	41(1)	C(7 <sup>-</sup> )	2854(4)	9322(3)	5262(2)	60(1)
C(4)	2055(3)	4233(2)	6534(1)	33(1)	O(8 <sup>-</sup> )	2066(2)	8662(2)	5454(1)	52(1)
C(5)	1411(3)	3488(2)	6843(1)	36(1)	C(21 <sup>-</sup> )	126(3)	7695(3)	6263(2)	51(1)
O(6)	166(2)	3676(1)	6919(1)	40(1)	F(2 <sup>+</sup> a)	421(2)	7639(2)	6803(1)	64(1)
C(7)	-323(3)	4591(2)	6829(1)	39(1)	F(2 <sup>+</sup> b)	-1034(2)	7405(2)	6137(1)	69(1)
O(8)	544(2)	5283(1)	6925(1)	35(1)	F(2 <sup>+</sup> c)	187(2)	8588(1)	6127(1)	65(1)
C(21)	3080(4)	4765(3)	5380(2)	55(1)	C(22 <sup>-</sup> )	582(3)	6979(2)	5353(1)	48(1)
F(21a)	3341(3)	3964(2)	5152(1)	89(1)	F(2 <sup>+</sup> d)	1543(2)	6827(1)	5077(1)	58(1)
F(21b)	1854(2)	4900(1)	5265(1)	60(1)	F(2 <sup>+</sup> e)	-17(2)	7736(1)	5149(1)	63(1)
F(21c)	3651(2)	5442(2)	5147(1)	76(1)	F(2 <sup>+</sup> f)	-190(2)	6267(1)	5268(1)	64(1)
C(22)	4844(3)	4645(3)	6174(2)	62(1)	C(51 <sup>-</sup> )	5032(4)	7910(3)	5971(2)	66(2)
F(22a)	5281(2)	3917(2)	5917(1)	88(1)	F(5 <sup>-</sup> a)	6114(2)	8347(2)	5937(2)	114(1)
F(22b)	5094(2)	4483(2)	6707(1)	79(1)	F(5 <sup>-</sup> b)	5210(2)	7353(2)	6399(1)	92(1)
F(22c)	5474(2)	5387(2)	6056(1)	83(1)	F(5 <sup>-</sup> c)	4789(3)	7374(2)	5539(1)	102(1)
C(51)	2169(3)	3366(2)	7417(1)	45(1)	C(52 <sup>-</sup> )	4092(4)	9082(3)	6578(2)	66(1)
F(51a)	1828(2)	2613(2)	7668(1)	72(1)	F(5 <sup>-</sup> d)	4051(2)	8485(2)	6980(1)	85(1)
F(51b)	3384(2)	3285(2)	7383(1)	69(1)	F(5 <sup>-</sup> e)	5180(3)	9548(2)	6673(1)	113(1)
F(51c)	2024(2)	4091(2)	7728(1)	65(1)	F(5 <sup>-</sup> f)	3184(3)	9679(2)	6599(1)	103(1)
C(52)	1325(3)	2544(2)	6526(1)	47(1)	C(71 <sup>-</sup> )	3069(5)	9053(3)	4675(2)	85(2)
F(52a)	2433(2)	2130(1)	6548(1)	64(1)	F(7 <sup>+</sup> a)	3585(3)	8235(2)	4672(1)	127(2)
F(52b)	568(2)	1958(1)	6744(1)	69(1)	F(7 <sup>+</sup> b)	1978(3)	8977(3)	4358(1)	126(1)
F(52c)	867(2)	2662(1)	6008(1)	62(1)	F(7 <sup>+</sup> c)	3748(3)	9648(3)	4459(1)	143(2)
C(71)	-1212(3)	4715(3)	7268(2)	54(1)	C(72 <sup>-</sup> )	2273(5)	10291(3)	5289(2)	87(2)
F(71a)	-2044(2)	4037(2)	7254(1)	80(1)	F(7 <sup>+</sup> d)	1334(4)	10410(2)	4909(2)	149(2)
F(71b)	-567(2)	4719(2)	7765(1)	71(1)	F(7 <sup>+</sup> e)	3100(4)	10943(2)	5237(2)	169(2)
F(71c)	-1822(2)	5512(2)	7208(1)	76(1)	F(7 <sup>+</sup> f)	1837(4)	10424(2)	5746(1)	127(2)
C(72)	-1033(3)	4608(2)	6245(2)	48(1)	C(11)	2639(3)	6070(2)	7217(1)	38(1)
F(72a)	-1874(2)	3917(2)	6174(1)	74(1)	C(12)	3924(3)	6205(2)	7274(1)	53(1)
F(72b)	-242(2)	4487(1)	5881(1)	50(1)	C(13)	4540(4)	6610(3)	7742(2)	70(2)
F(72c)	-1635(2)	5404(2)	6131(1)	65(1)	C(14)	3885(4)	6919(3)	8150(2)	75(2)
O(1 <sup>-</sup> )	957(2)	6192(1)	6210(1)	36(1)	C(15)	2620(4)	6803(3)	8095(2)	73(2)
O(2 <sup>-</sup> )	1052(3)	7089(2)	5979(1)	35(1)	C(16)	1981(4)	6372(3)	7639(1)	55(1)
N(3 <sup>-</sup> )	2283(2)	7479(2)	6109(1)	36(1)					

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **5**

P-O(1)	175.2(4)	P-N(3)	176.4(5)
P-O(6)	171.9(4)	P-C(11)	177.9(5)
P-C(31)	180.1(4)	O(1)-C(2)	138.8(5)
C(2)-N(3)	136.6(5)	N(3)-C(4)	134.2(6)
C(4)-S(4')	159.5(8)	C(4)-C(5)	171.6(8)
C(5)-O(6)	137.4(6)		
O(1)-P-N(3)	65.5(2)	O(1)-P-O(6)	159.0(2)
N(3)-P-O(6)	93.6(2)	O(1)-P-C(11)	97.0(2)
N(3)-P-C(11)	121.0(2)	O(6)-P-C(11)	96.1(2)
O(1)-P-C(31)	95.8(2)	N(3)-P-C(31)	126.7(2)
C(11)-P-C(31)	110.2(2)	P-O(1)-C(2)	103.3(2)
O(1)-C(2)-N(3)	87.4(3)	P-N(3)-C(2)	103.7(3)
P-N(3)-C(4)	121.0(4)	C(2)-N(3)-C(4)	134.8(5)
N(3)-C(4)-S(4')	131.3(5)	N(3)-C(4)-C(5)	99.3(4)
S(4')-C(4)-C(5)	129.3(4)	P-O(6)-C(5)	109.7(3)

ungeordnet. Den Atomen N3, C4 und S4' wurde ein Besetzungsfaktor  $p$  zugeordnet, mit  $(1-p)$  für die Atome N3', C4' und S4';  $p$  ließ sich auf 0.604(5) verfeinern. Eine solche Unordnung würde auch die anderen Atome treffen, was sich durch die große Anisotropie der thermischen Parameter für die Sauerstoff- und Fluoratome bemerkbar machte.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in 7

P-O(1)	173.2(2)	P-C(4)	188.8(2)
P-O(8)	176.1(2)	P-C(11)	182.2(3)
P-C(31)	181.5(3)	O(1)-C(2)	137.4(3)
C(2)-N(3)	145.5(4)	N(3)-C(4)	125.9(4)
C(4)-C(5)	152.5(4)	C(5)-O(6)	140.8(4)
O(6)-C(7)	142.0(3)	C(7)-O(8)	135.0(3)
O(1)-P-C(4)	83.0(1)	O(1)-P-O(8)	169.2(1)
C(4)-P-O(8)	87.6(1)	O(1)-P-C(11)	90.4(1)
C(4)-P-C(11)	136.1(1)	O(8)-P-C(11)	92.5(1)
O(1)-P-C(31)	96.7(1)	C(4)-P-C(31)	116.0(1)
O(8)-P-C(31)	92.3(1)	C(11)-P-C(31)	107.9(1)
P-O(1)-C(2)	116.6(2)	O(1)-C(2)-N(3)	111.6(2)
C(2)-N(3)-C(4)	110.4(2)	P-C(4)-N(3)	117.1(2)
P-C(4)-C(5)	127.1(2)	N(3)-C(4)-C(5)	115.6(2)
C(4)-C(5)-O(6)	116.8(2)	C(5)-O(6)-C(7)	121.6(2)
O(6)-C(7)-C(8)	115.4(2)	P-O(8)-C(7)	129.3(2)

Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in 8

P-O(1)	171.0(2)	P-C(4)	187.8(3)
P-O(8)	171.9(2)	P-O(1')	161.0(2)
P-C(11)	179.5(3)	O(1)-C(2)	138.8(4)
C(2)-N(3)	144.5(4)	N(3)-C(4)	126.3(4)
C(4)-C(5)	153.0(4)	C(5)-O(6)	140.7(4)
O(6)-C(7)	142.2(4)	C(7)-O(8)	136.4(4)
O(1')-C(2')	141.6(4)	C(2')-N(3')	143.9(4)
N(3')-C(4')	124.3(4)	C(4')-C(5')	151.2(5)
C(4')-O(8')	136.3(4)	C(5')-O(6')	142.6(4)
O(6')-C(7')	140.8(4)	C(7')-O(8')	139.6(5)
O(1)-P-C(4)	83.7(1)	O(1)-P-O(8)	168.8(1)
C(4)-P-O(8)	88.1(1)	O(1)-P-O(1')	92.3(1)
C(4)-P-O(1')	126.4(1)	O(8)-P-O(1')	86.5(1)
O(1)-P-C(11)	97.7(1)	C(4)-P-C(11)	117.9(1)
O(8)-P-C(11)	92.9(1)	O(1')-P-C(11)	115.6(1)
P-O(1)-C(2)	116.5(2)	O(1)-C(2)-N(3)	111.9(3)
C(2)-N(3)-C(4)	110.0(3)	P-C(4)-C(5)	124.6(2)
N(3)-C(4)-C(5)	117.9(3)	O(1)-C(2)-O(6)	115.8(2)
C(5)-O(6)-C(7)	119.9(2)	O(6)-C(7)-O(8)	114.5(2)
C(7)-O(8)-P	130.6(2)	P-O(1')-C(2')	136.3(2)
O(1')-C(2')-N(3')	112.1(2)	C(2')-N(3')-C(4')	124.8(3)
N(3')-C(4')-C(5')	125.5(3)	N(3')-C(4')-O(8')	127.0(3)
C(5')-C(4')-O(8')	107.5(3)	C(4')-C(5')-O(6')	103.7(3)
C(5')-O(6')-C(7')	110.0(3)	O(6')-C(7')-O(8')	107.7(3)
C(4')-O(8')-C(7')	110.8(2)	P-C(4)-N(3)	117.5(2)

Die Strukturen wurden anisotrop (außer H- und den ungeordneten N- und C-Atomen in 5) mit Hilfe eines Reitermodells für H [ $C-H$  0.96 pm,  $U(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ ] verfeinert. Das Gewichtsschema betrug:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$ ; die  $g$ -Werte werden in Tab: 3 angegeben. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima.

Die Atomkoordinaten sowie die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2–7 zusammengestellt, die Strukturen in Abb. 1 dargestellt<sup>5)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 93383-98-3 / 2: 103191-46-4 / 3: 103149-55-9 / 4: 93383-94-9 / 5: 103149-56-0 / 7: 103149-57-1 / 8: 103149-58-2 / HFA: 684-16-2 / Hg(SCN)<sub>2</sub>: 592-85-8 / Hg(CN)<sub>2</sub>: 592-04-1 / CF<sub>3</sub>SCl: 421-17-0 / ClSCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SCl: 2375-43-1 / Ph<sub>2</sub>PCL: 1079-66-9 / PhP(CN)<sub>2</sub>: 2946-59-0

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, N. K. Homsy, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96**, 1002 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 1000 (1984).

<sup>2)</sup> H. W. Roesky, J. Lucas, K.-L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118**, 2396 (1985).

<sup>3)</sup> W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und T. v. Criegern, *Chem. Ber.* **113**, 55 (1980).

<sup>4)</sup> W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).

<sup>5)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51839, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[51/86]