

Reaktive E=C (p-p) π -Systeme, XIV¹⁾**Synthese und Struktur von Phosphaalkenen des Typs F₃CP=C(F)NR₂**

Joseph Grobe*, Duc Le Van, Jürgen Nientiedt, Bernt Krebs und Mechtild Dartmann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster/Westf.

Eingegangen am 30. September 1987

Perfluor-2-phosphapropen **1** reagiert mit sekundären Aminen R₂NH im Molverhältnis 1:2 bei Temperaturen zwischen -120 und -40°C quantitativ zu (Trifluormethyl)phosphaalkenen des Typs F₃CP=C(F)NR₂ [R = Me (**2**), Et (**3**), *i*-Pr (**4**); NR₂ = Pyrrolidino (**5**), Piperidino (**6**), 2-Methylpiperidino (**7**), 3-Methylpiperidino (**8**), *N*-Methylanilino (**9**)]. Diphenylamin setzt sich selbst bei Raumtemperatur nicht in analoger Weise um. Zu den gleichen Produkten gelangt man durch Umsetzung von (CF₃)₂PH mit R₂NH bzw. R₂NH/NEt₃ im Molverhältnis 1:3 bzw. 1:1:2. Die neuen Verbindungen **4–9** sind wie **2** und **3** bei Raumtemperatur beständig und besitzen ausnahmslos die *Z*-Konfiguration. Die Röntgenbeugungsanalyse des 1-(Dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propens (**2**) beweist die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Stabilisierung des Systems. Das Gitter von **2** enthält C₄H₆F₄NP-Moleküle mit fast planarem CP=C(F)NC₂-Gerüst. Der PC-Bindungsabstand beträgt 1.744 (2) Å, der CN-Abstand ist mit 1.311(2) Å 0.16 Å kürzer als die CN-Einfachbindungen in Aminen und zeigt eine Bindungsordnung nahe 2 an. Die Umsetzung von **2** mit Cr(CO)₅(THF) liefert den Komplex Cr(CO)₅[F₃CP=C(F)NMe₂] (**10**) mit P-Koordination. In der Kristallstruktur von **10** ist der CN-Abstand des koordinierten Liganden geringfügig kürzer (1.29 Å), der PC-Abstand deutlich größer (1.80 Å) als in **2**. **10** wandelt sich bei 25°C unter Freisetzung von **2** langsam in den Zweikernkomplex [Cr(CO)₅]₂F₃CP=C(F)NMe₂ (**11**) um.

Reactive E=C (p-p) π Systems, XIV¹⁾. – Synthesis and Structure of Phosphaalkenes of the Type F₃CP=C(F)NR₂

Perfluoro-2-phosphapropene **1** reacts quantitatively with secondary amines R₂NH in the molar ratio of 1:2 at temperatures between -120 and -40°C to give (trifluoromethyl)phosphaalkenes of the type F₃CP=C(F)NR₂ [R = Me (**2**), Et (**3**), *i*-Pr (**4**); NR₂ = pyrrolidino (**5**), piperidino (**6**), 2-methylpiperidino (**7**), 3-methylpiperidino (**8**), *N*-methylanilino (**9**)]. Diphenylamine does not react in the same way even at room temperature. The same products are obtained by the reaction of (CF₃)₂PH with R₂NH and R₂NH/NEt₃, respectively, in molar ratios of 1:3 or 1:1:2. The new compounds **4–9** just as **2** and **3** are stable at room temperature and without exception have *Z* configuration. The X-ray structure analysis of 1-(dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluoro-2-phospha-1-propene (**2**) proves the participation of the lone pair on nitrogen in stabilizing the system. The lattice of **2** contains C₄H₆F₄NP molecules with an almost planar CP=C(F)NC₂ skeleton. The PC bond distance amounts 1.744(2) Å, the CN bond [1.311(2) Å] is 0.16 Å shorter than CN single bonds in amines suggesting a bond order near 2. The reaction of **2** with Cr(CO)₅(THF) yields the complex Cr(CO)₅[F₃CP=C(F)NMe₂] (**10**) with P-coordination. In the crystal structure of **10** the CN distance of the coordinated ligand is somewhat smaller (1.29 Å) and the PC bond is considerably longer (1.80 Å) than in **2**. At 25°C **10** is slowly transformed to give **2** and the binuclear complex [Cr(CO)₅]₂F₃CP=C(F)NMe₂ (**11**).

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen mit dem P=C-N-Strukturelement gehören zu den ersten Beispielen der Substanzklasse mit (C2p-P3p) π -Bindung. Bereits 1964 wiesen Dimroth und Hoffmann²⁾ für die Struktur der kationischen Phosphamethincyanine die Beteiligung von mesomeren Grenzstrukturen mit PC-Doppelbindung nach. Fünfzehn Jahre später berichteten die Arbeitsgruppen Issleib³⁾, Becker⁴⁾ und Appel⁵⁾ über die Synthese isolierbarer, cyclischer und acyclischer Phosphaalkene mit ein oder zwei Aminosubstituenten am sp²-C-Atom. Inzwischen liegen erprobte Synthesewege, Strukturuntersuchungen und Kenntnisse über die Reaktivität solcher Verbindungen vor⁶⁾. So wurde das chemische Verhalten der Derivate RP=C(R')NR₂ als Funktion der Substituenten R, R', R'' systematisch untersucht⁷⁾.

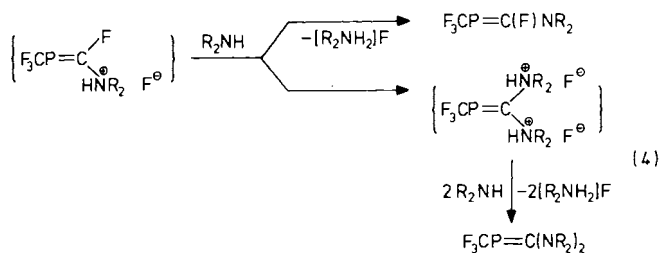
Unsere Arbeiten in diesem aktuellen Forschungsgebiet betreffen C-Aminoderivate des Perfluor-2-phosphapropens F₃CP=CF₂ (**1**), die ihre Stabilität z.T. dem sogenannten Perfluor-Effekt verdanken⁸⁾. Um die Reaktivität der PC-Doppelbindung von **1** zu prüfen, haben wir u.a. das Verhalten gegenüber H-aciden Verbindungen untersucht⁹⁾ und entdeckt, daß die Umsetzung mit Dimethyl- oder Diethylamin quantitativ zu dem Phosphaalken F₃CP=C(F)NMe₂

(**2**) bzw. F₃CP=C(F)NEt₂ (**3**) führt. **2** und **3** erweisen sich als überraschend stabil und besitzen relativ hohe Schmelzpunkte (**2**: 3°C; **3**: 12°C), Befunde, die zu folgenden Untersuchungen anregen:

- a) Aufklärung des Bildungsweges der Derivate F₃CP=C(F)NR₂ aus F₃CP=CF₂ (**1**).
- b) Überprüfung des Einflusses von Acidität (Basizität) und sterischem Anspruch der sekundären Amine auf die Addition an **1**.
- c) Versuche zur Nutzung der Umsetzung von (CF₃)₂PH mit R₂NH oder R₂NH/NEt₃ als alternativem Zugang zu den Aminoderivaten F₃CP=C(F)NR₂.
- d) Klärung der Bindungsverhältnisse in diesen Systemen und ihres Koordinationsverhaltens.

Der Aspekt b) fand unser besonderes Interesse, weil sich bei der Addition von H-aciden Verbindungen HX an **1** im Gegensatz zu den meisten anderen P=C (p-p) π -Systemen als Funktion von X unterschiedliche Additionsrichtungen ergeben⁹⁾. So bilden sich mit Alkoholen ROH oder Dimethylphosphan die PH-Verbindungen F₃CP(H)CF₂OR bzw.

peratur gebracht, so werden die Disubstitutionsprodukte $F_3CP=C(NR_2)_2$ in größerer Menge gebildet als bei Durchführung der Reaktion zwischen -78 und -40°C . Die Deutung dieser Derivate als Ergebnis eines weiteren Additions/Eliminierungsprozesses gemäß Gl. (2) wird durch die Tatsache in Frage gestellt, daß die Verbindungen $F_3CP=C(NR_2)_2$ auch mit einem Unterschub R_2NH aus **1** entstehen. Noch schwerer wiegt der Befund, daß die monosubstituierten Phosphaalkene **3–9** in Chloroform mit sekundären Aminen nicht zu den Disubstitutionsprodukten reagieren. Formuliert man die Bildung der Aminoderivate $F_3CP=C(F)NR_2$ nach Gl. (3) über die Ammoniumsalzstufe $[F_3CP=C(F)NHR_2]^{\oplus} F^{\ominus}$, so erscheint in Konkurrenz zur HF-Abspaltung ein zweiter nucleophiler Angriff auf das positivierete sp^2 -C-Atom plausibel [Gl. (4)].



Darstellung der C-Aminophosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$ durch Umsetzung von $(CF_3)_2PH$ mit sekundären Aminen

Bei den in der Literatur^{10,13)} beschriebenen Untersuchungen der Reaktion von $(CF_3)_2PH$ mit NH_3 bzw. NMe_3 wird das Phosphaalken $F_3CP=CF_2$ (**1**) als Primärprodukt gebildet, unterliegt aber komplizierten Folgereaktionen. Trotzdem erschien es lohnend, die Umsetzung des Bis(trifluormethyl)phosphans mit sekundären Aminen zu nutzen. Tatsächlich entstehen bei der Stöchiometrie $(CF_3)_2PH/R_2NH = 1:3$ die erwarteten Derivate **2–8** in quantitativen Ausbeuten bereits bei -40°C . Die entsprechenden Reaktionen mit *N*-Methylanilin bzw. Diphenylamin führen allerdings nicht zum Ziel. Da *N*-Methylanilin mit **1** selbst bei tieferen Temperaturen reagiert, ist dieses Verhalten überraschend. Setzt man jedoch Triethylamin als Hilfsbase für die HF-Eliminierung ein, so läßt sich das Phosphaalken in einer Reinausbeute von 80% gewinnen. Als Nebenprodukte erhält man die von Burg¹³⁾ bei der Reaktion von $(CF_3)_2PH$ mit Trimethylamin nachgewiesenen (Trifluormethyl)phosphane. Nicht überraschend ist das Verhalten von $(CF_3)_2PH$ gegenüber einer Mischung von NEt_3 und Diphenylamin; bei der Umsetzung fällt ausschließlich die Burgsche Produktpalette an.

Sucht man nach Gründen für die beobachtete Reaktivitätsabstufung, so bietet sich dafür die Variation der Acidität bzw. Basizität der Amine R_2NH als Funktion von R an. Da die Reaktivität mit steigender Basizität zunimmt, ist nicht die Polarität der NH-Bindung, sondern die Nucleophilie des N-Elektronenpaars für den Reaktionsablauf maßgebend. Dies zeigt sich besonders deutlich in der Notwendigkeit der Hilfsbase NEt_3 für die Umsetzung mit *N*-Methylanilin ($pK_s = 4.86$) und in der Abstufung $Me_2NH > Me(Ph)NH \gg Ph_2NH$.

Die Nutzung der Kombination $(CF_3)_2PH/NEt_3/R_2NH$ für die Darstellung der C-Aminophosphaalkene bietet gegenüber der Umsetzung von **1** mit R_2NH erhebliche Vorteile, weil die Synthese im Eintopfverfahren gelingt und das Phosphan $(CF_3)_2PH$ auf verschiedenen Wegen leicht zugänglich ist¹⁹⁾. Es fällt u. a. bei der Darstellung des Bis(trifluormethyl)-(trimethylstannyl)phosphans, $Me_3SnP(CH_3)_2$, der Vorstufe für die Erzeugung von **1**, an²⁰⁾.

Spektren und Konstitution

Die Konstitution der neuen Phosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$ läßt sich aus den NMR-Spektren, insbesondere aus den ^{19}F -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten, ableiten. Die Massenspektren (70 eV) der Verbindungen **2–9** zeigen generell die Molekülpeaks mit Intensitäten zwischen 24 und 90% und als bevorzugten Fragmentierungsweg die Abspaltung von CF_3 zu den Ionen $[M^+ - CF_3]$, die in der Regel den Basispeak des Spektrums bilden. Weniger aussagekräftig sind die IR-Spektren der Phosphaalkene; die Zuordnung der P=C-Valenzschwingung gelingt wegen der großen Zahl von Banden im Bereich von $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ nur bei den Verbindungen **2** und **3**.

Die NMR-Parameter δ_F für das $C(F)NR_2$ -Fragment und die charakteristischen Kopplungskonstanten $^2J(PF)$ zeigen, daß die Phosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$ ausnahmslos als *Z*-Isomere vorliegen. Das typische ^{19}F -Signalmuster besteht aus einem Dublett aus Dubletts (δ_F ca. -37 bis -39.5) für die CF_3 - [$^2J(PF)$ und $^4J(FF)$] und einem Dublett aus Quartetts für die P=CF-Gruppe [δ_F ca. -28 bis -35 , $^2J(PF)$ ca. $145\text{--}150\text{ Hz}$]. Die *Z*-Konfiguration ergibt sich in Anlehnung an Literaturbefunde²¹⁾ und durch Vergleich mit den Daten der Verbindungen $F_3CP=C(F)X$ ($X = H, F, CF_3, OR$)^{9,12,22)} aus den Kopplungskonstanten $J(PF)$ bzw. $J(PX)$, die von der Orientierung der Substituenten F bzw. X zum einsamen Elektronenpaar am Phosphor abhängen.

Stehen Fluor und freies Elektronenpaar in *cis*-Position, so liegen die $^2J(PF)$ -Werte oberhalb 150 Hz . Die ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen die getroffene Zuordnung. Die δ_P -Werte liegen trotz der weitgehenden Variation der Substituenten R am Stickstoff in einem relativ engen Bereich von -4 bis -18 ppm und unterscheiden sich nur wenig von den Daten der $F_3CP=C(F)X$ -Derivate ($X = F, OR$). Im Gegensatz dazu ergibt sich für die Vertreter mit ausschließlich induktiv wirkenden Substituenten $X = H$ oder CF_3 relativ zum Phosphaalken **1** eine starke Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals um etwa 120 ppm .

Die ^{13}C -Resonanz des sp^2 -hybridisierten C-Atoms liegt erwartungsgemäß bei tiefem Feld (δ_C ca. 200) und weist $^1J(PC)$ -Kopplungen um 90 Hz auf; beide Werte sind charakteristisch für PC-Doppelbindungen²³⁾. Allerdings fallen die Kopplungsdaten um ca. 30 Hz größer aus als die der literaturbekannten (Aminomethylen)phosphane⁴⁾. Bei der Meßtemperatur von 28°C erweisen sich die am Stickstoff gebundenen sp^2 -hybridisierten C-Atome in Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Spektren als äquivalent; die Rotation um die CN-Bindung ist also nicht eingefroren.

Kristall- und Molekülstruktur des 1-(Dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propens (**2**)

Um Aufschluß über die Ursache für die überraschend große Stabilität der Phosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$ zu erhalten und die Zuordnung der NMR-Daten abzusichern, wird am Beispiel des Derivates **2** eine Röntgenbeugungsuntersuchung durchgeführt. Die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur bestätigt die aus den NMR-Parametern

abgeleitete *Z*-Konfiguration der Verbindung **2**. Eine Projektion der Moleküle auf die *a,c*-Ebene der Elementarzelle läßt die angenähert coplanare Anordnung der Gerüstatome C(1)PC(2)F(1)NC(3)C(4) erkennen und weist auf die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das π -Bindungssystem hin. Tab. 1 faßt die wichtigsten Strukturparameter zusammen.

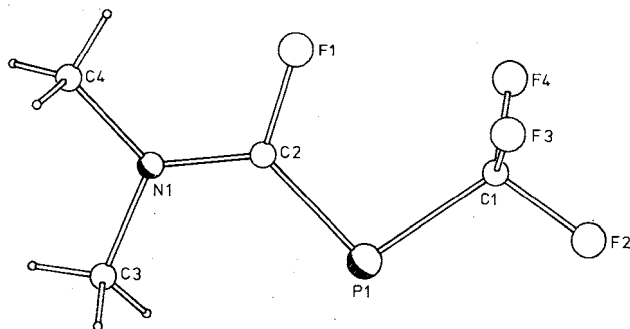


Abb. 1. Molekülstruktur des Phosphaalkens **2**

Tab. 1. Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°] von **2**

P(1) - C(1)	1.862(2)	C(1) - P(1) - C(2)	97.0(1)
P(1) - C(2)	1.744(2)		
C(1) - F(2)	1.353(2)	P(1) - C(1) - F(2)	107.3(1)
C(1) - F(3)	1.352(2)	P(1) - C(1) - F(3)	116.2(1)
C(1) - F(4)	1.342(2)	P(1) - C(1) - F(4)	116.2(1)
		F(2) - C(1) - F(3)	105.7(1)
		F(2) - C(1) - F(4)	105.7(1)
		F(3) - C(1) - F(4)	104.8(1)
C(2) - F(1)	1.338(2)	P(1) - C(2) - F(1)	121.1(1)
C(2) - N(1)	1.311(2)	P(1) - C(2) - N(1)	126.1(1)
		F(1) - C(2) - N(1)	112.8(1)
N(1) - C(3)	1.461(2)	C(2) - N(1) - C(3)	118.4(1)
N(1) - C(4)	1.466(2)	C(2) - N(1) - C(4)	123.9(1)
		C(3) - N(1) - C(4)	117.0(1)
C(3) - H(3a)	0.86(2)	N(1) - C(3) - H(3a)	114(2)
C(3) - H(3b)	0.88(2)	N(1) - C(3) - H(3b)	109(2)
C(3) - H(3c)	0.95(3)	N(1) - C(3) - H(3c)	109(2)
		H(3a) - C(3) - H(3b)	113(2)
		H(3a) - C(3) - H(3c)	104(2)
		H(3b) - C(3) - H(3c)	107(2)
C(4) - H(4a)	0.94(2)	N(1) - C(4) - H(4a)	110(2)
C(4) - H(4b)	0.97(3)	N(1) - C(4) - H(4b)	107(2)
C(4) - H(4c)	0.89(3)	N(1) - C(4) - H(4c)	109(2)
		H(4a) - C(4) - H(4b)	114(2)
		H(4a) - C(4) - H(4c)	112(2)
		H(4b) - C(4) - H(4c)	103(3)

Die Elektronendelokalisation kommt außer in der Planarität des Molekülgerüsts auch in den Bindungsabständen $d[\text{PC}(2)] = 1.744(2) \text{ \AA}$ und $d[\text{NC}(2)] = 1.311(2) \text{ \AA}$ zum Ausdruck. Der PC(2)-Abstand ist im Vergleich zu anderen P=C-N-Verbindungen (Tab. 2) deutlich aufgeweitet, während die C(2)N-Bindung fast auf den Wert einer CN-Doppelbindung (1.277 Å) verkürzt ist. In Einklang damit ist die Umgebung des Stickstoffs fast planar (Summe der Winkel: 359.3°), und es ergibt sich für den Diederwinkel zwischen den durch die p_z -Orbitale gelegten Ebenen der kleine Wert von 4° (Abb. 2). Die C(2)F(1)-Bindung ist erwartungsgemäß deutlich kürzer als die CF-Abstände der CF₃-Gruppe²⁴. In Tab. 2 sind Strukturparameter von **2** den entsprechenden Daten der bisher strukturell untersuchten C-Aminophosphaalkene gegenübergestellt.

Tab. 2. Strukturparameter von -P=C-N-Systemen

	Diederwinkel α [°]	P=C [Å]	C-N [Å]	P=C+CN [Å]	\angle C-P=C [°]	Lit.
F ₃ CP=C(F)NMe ₂ (Z)	4.0	1.744	1.311	3.055	97.0	diese Arbeit
PhP=C P(Ph)SiMe ₃ N(SiMe ₃)(o-ClC ₆ H ₄) (E)	11.2	1.700	1.379	3.079	111.1	(25)
PhP=C P(Ph)SiMe ₃ N(SiMe ₃)(p-CF ₃ C ₆ H ₄) (E)	72.2	1.671	1.445	3.116	107.9	(25)
PhP=C SiMe ₃ N Ph OSiMe ₃ (Z)	0.0	1.721	1.369	3.090	100.9	(6a)
PhP=C PhNSiMe ₃ P Ph Ph C=PPh (E, E)-meso	68.6	1.686	1.448	3.134	108.1	(6a)

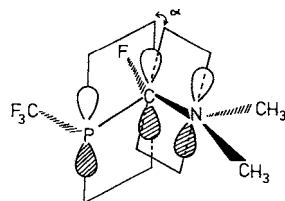


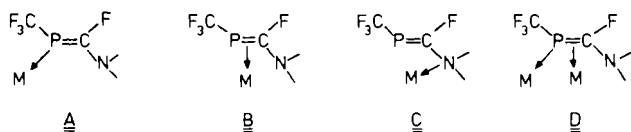
Abb. 2. Ebenen der p_z -Orbitale in **2**

Konjugationseffekte werden besonders deutlich aus dem Zusammenhang zwischen Diederwinkel und CN-Abstand. Sie prägen sich außerdem im PC-Abstand und in der Summe der Bindungslängen des P=C-N-Gerüsts aus. Bei den Derivaten mit $\alpha \approx 70^\circ$ ist die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit der PC-Doppelbindung gering und der CN-Abstand liegt in der Größenordnung von CN-Einfachbindungen. Ein signifikanter Unterschied zwischen **2** und den verwandten Systemen zeigt sich auch im C(1)PC(2)-Bindungswinkel, der mit 97° deutlich kleiner ist als in den übrigen Derivaten. Im Gitter ist eine paarweise Kopf/Schwanz-Anordnung benachbarter Moleküle zu erkennen²⁶; allerdings liegen die intermolekularen PN-Kontakte in diesen Paaren mit 3.72 Å deutlich über dem van-der-Waals-Bindungsabstand von 3.44 Å.

Die durch die Strukturanalyse belegte Delokalisation der Elektronendichte im π -System macht die überraschende Stabilität der Aminophosphaalkene **2-9** verständlich. Wesentliche Konsequenz der P-C-N-Konjugation sind Abweichungen im reaktiven Verhalten dieser Derivate. So reagieren sie im Gegensatz zu F₃CP=CF₂ (**1**) oder Olefinen nicht mit H-aciden Reagenzien wie HCl, ROH, R₂NH bzw. 1,3-Dienen²⁷. Außerdem bleibt die für Phosphaalkene typische [2 + 2]-Selbstaddition aus. Eine experimentelle Antwort auf die Frage nach der Elektronendichteverteilung in **2** läßt sich eventuell aus dem Koordinationsverhalten gegenüber M(CO)₅-Fragmenten ableiten.

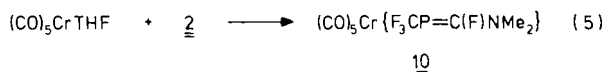
Darstellung und Molekülstruktur des Komplexes
(CO)₅Cr[F₃CP=C(F)NMe₂] (10)

Phosphaalkene RP=CR'R'' sind Lewis-Basen und lassen sich als vielseitige Liganden mit Übergangsmetallkomplexfragmenten kombinieren²⁸⁾. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Vertreter des Typs F₃CP=C(F)NR₂ verfügen über drei Donorzentren (P, N, P=C) und bieten prinzipiell folgende Koordinationsmöglichkeiten (A–D):



Bei der Kombination mit M(CO)₅-Fragmenten (M = Cr, Mo, W) führten Phosphaalkene bisher^{29,30)} generell zu den Bindungsisomeren des Typs A. Von Mathey und Mitarbb.³¹⁾ wurde kürzlich ein erstes Beispiel für Zweikernsysteme des Typs D beschrieben.

Zur Überprüfung der Ligandeneigenschaft wird das Phosphaalken **2** mit einer Lösung von photochemisch erzeugtem Cr(CO)₅(THF) (Molverhältnis 1.08:1.00) umgesetzt. Nach Gl. (5) bildet sich ausschließlich der Einkernkomplex **10**.

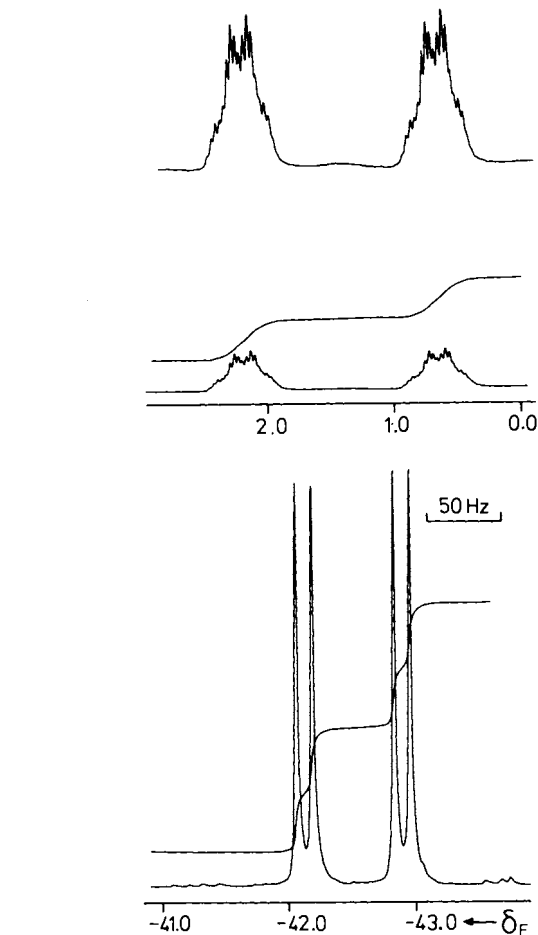
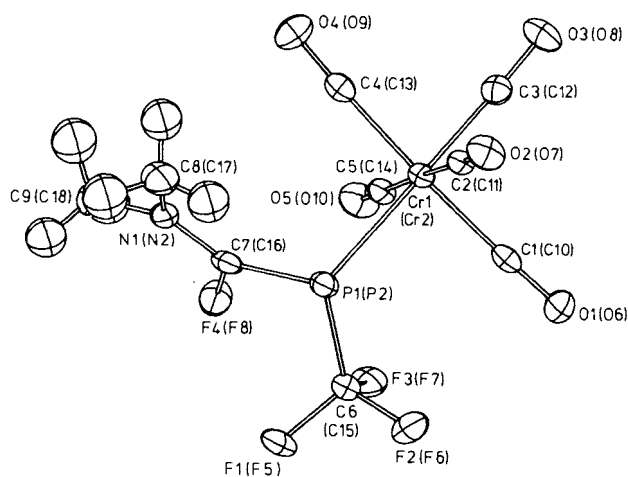


Zur Frage der Koordination von **2** ergeben sich aus den NMR-Spektren folgende Fakten:

- Die δ_{H} -Werte des Komplexes **10** zeigen nur geringfügige Änderungen gegenüber denen des freien Liganden, so daß eine Verknüpfung über den N-Donor auszuschließen ist.
- Die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{F}} = \delta_{\text{F}}(\text{Komplex}) - \delta_{\text{F}}(\text{Ligand})$ betragen 30.5 ppm für die CF-Gruppe (Tiefeldverschiebung) und –4.9 ppm für den CF₃-Rest (Hochfeldverschiebung). $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte von etwa –5 ppm sind charakteristisch für die P-Koordination von (Trifluormethyl)phosphanen³²⁾. Abb. 3 zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum des Chromkomplexes **10**.
- Im ³¹P-NMR-Spektrum von **10** ergibt sich im Einklang mit Literaturangaben über P-koordinierte Phosphaalkene^{28,29)} eine Tiefeldverschiebung $\Delta\delta_{\text{P}} < 20$ ppm (hier: 12.9 ppm).
- Die Änderungen δ_{C} und $J(\text{PC})$ für den CF-Baustein, die dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum entnommen werden können, fallen mit 8.0 ppm bzw. 11.0 Hz relativ gering aus; eine Anbindung von **2** als π -Ligand scheidet daher aus.

Diese Befunde sind nur mit einer P-Koordination des Liganden zu vereinbaren. Die Röntgenbeugungsuntersuchung von **10** bestätigt diese Folgerung in vollem Umfang. Die Kristallstruktur enthält zwei unabhängige Moleküle.

Aus der in Abb. 4 wiedergegebenen Molekülstruktur erkennt man die erwartete Koordination des Phosphoratoms. Tab. 3 faßt die wichtigsten Strukturparameter zusammen


 Abb. 3. ¹⁹F-NMR-Spektrum des Komplexes **10**

 Abb. 4. Molekülstruktur des Komplexes **10**

und weist als Konsequenz der Koordination folgende Strukturänderungen im Liganden aus:

- Erhöhung des PC-Bindungsabstandes von 1.744(2) auf 1.80 Å, ein Wert, der nahezu dem einer PC-Einfachbindung (1.84 Å) entspricht.
- Verkürzung der CN-Bindung von 1.311(2) auf 1.288(3) Å.

meter der Fa. Perkin-Elmer 683, KBr-Flüssigkeitszellen, Lösungsmittel: Cyclohexan. — MS: Modell CH 5 der Fa. MAT-Finnigan; Elektronenenergie: 70 eV.

Die Ausgangsverbindungen $F_3CP=CF_2$ (**1**) und $(CF_3)_2PH$ werden nach früher beschriebenen Methoden^{19b,22a} synthetisiert. Die sek. Amine sind im Handel erhältlich (Fluka); $Cr(CO)_3(THF)$ wird auf photochemischem Weg nach Strohmeier et al.³⁴ dargestellt.

Arbeitsvorschrift zur Synthese der Phosphaalkene $F_3CP=C(F)NR_2$

a) Aus $F_3CP=CF_2$ (**1**) und sek. Amin: In einer Ampulle mit angesetztem NMR-Röhrchen wird das sek. Amin (2–4 mmol) in einem Lösungsmittel (Chloroform, Dichlormethan, Pentan oder Toluol) vorgelegt und unter Hochvak. $F_3CP=CF_2$ (**1**) (1–2 mmol) in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Spontan bildet sich an der Kontaktstelle ein brauner Ring, der den Beginn der Reaktion anzeigt. Die Umsetzung ist nach Auftauen auf $-40^\circ C$ in bezug auf das eingesetzte Phosphaalken **1** quantitativ. Ein geringfügiger Überschuß an flüchtigem Amin (Sdp. $< 120^\circ C$) wird durch fraktionierende Kondensation entfernt (Kühlbäder: $-63^\circ C/-196^\circ C$). Im Fall der Partner *N*-Methylanilin und Diphenylamin wird **1** in etwa 5proz. Überschuß eingesetzt. Nicht umgesetztes **1** läßt sich durch Fraktionierung zurückgewinnen. Um die Bildung der Disubstitutionsprodukte $F_3CP=C(NR_2)_2$ zu vermeiden, muß der Auftauvorgang von $-78^\circ C$ auf Raumtemp. langsam erfolgen (Dauer: ca. 3–4 h).

b) Aus $(CF_3)_2PH$ und sek. Amin: In einer Ampulle mit angesetztem NMR-Röhrchen wird eine Lösung (Chloroform, Dichlormethan, Pentan, Isopentan oder Toluol) des Amins (6–9 mmol) vorgelegt und $(CF_3)_2PH$ i.Hochvak. aufkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle wird in ein Kühlbad ($-50^\circ C$) übergeführt und die Mischung unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht. Der Reaktionsbeginn ist abhängig von der vorgelegten Lösungsmittelmenge und liegt zwischen -40 und $-20^\circ C$. Er deutet sich durch weiße Nebel über der Reaktionslösung an. Bei diesen Temperaturen reagiert das Gemisch quantitativ ab. Zu rasches Auftauen führt zu steigenden Anteilen der Disubstitutionsprodukte $F_3CP=C(NR_2)_2$. Die Synthese des *N*-Methylanilin-Derivates **9** aus $(CF_3)_2PH$ ist nur mit einer äquimolaren Menge von Trimethyl- oder Triethylamin als Hilfsbase möglich.

c) *Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte 2–9*: Die Isolierung der Verbindungen **2** und **3** erfolgt durch fraktionierende Kondensation⁹ (Badtemp. $-78^\circ C/-196^\circ C$). Bei den Phosphaalkenen **4–9** werden zunächst Lösungsmittel und überschüssiges Amin abgepumpt. Die dabei erhaltenen Rückstände werden in Schlenkgefäße übergeführt. Die Verbindungen **4–7** lassen sich durch Sublimation, die öligen Derivate **8** und **9** durch Kurzwegdestillation der Rückstände i.Hochvak. isolieren. Um eine fortschreitende Zersetzung zu verhindern, wird die Vorlage mit Eis gekühlt. Tab. 4 gibt die Temperaturen der Kühlbäder für die Reaktionsampullen, der Ölbäder für die Reinigungsoperationen und der Kühlfinger für die Kondensation der Verbindungen **4–9** wieder.

Im Sumpf bleibt ein braunes, i.Hochvak. nicht mehr flüchtiges, öliges Gemisch zurück, das neben dem gebildeten Ammoniumsalz eine geringe Menge Zersetzungsprodukt des jeweiligen Phosphaalkens enthält. Die bei der Sublimation und Kurzwegdestillation mitgerissenen Verunreinigungen (Ammoniumsalz oder Zersetzungsprodukt) können durch eine anschließende säulenchromatographische Trennung entfernt werden. Als Trägermaterial dient unbehandeltes Kieselgel (35–70 mesh ASTM), als Laufmittel Chloroform. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Hochvak. (Kühlbäder siehe Tab. 4) erhält man die Verbindungen **4–9** in reiner Form.

Tab. 4. Temperaturen der Kühlbäder (Reaktionsampullen, Ölbäder und Kühlfinger)

Verb.	Kühlbad ($^\circ C$) (Reaktionsampulle)	Ölbad ($^\circ C$) (Sumpf)	Kühlfinger ($^\circ C$)
4	-36	20	-45
5	-20	40	18
6	0	70	18
7	0	20	-10
8	0	60	18
9	20	55	18

Die Ausbeute beträgt nach der Reinigungsoperation in der Regel zwischen 75 und 85%.

(*Z*)-1-(Dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propen (**2**): Farblose Kristalle, Schmp. $3^\circ C$. — 1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR, MS- und IR-Daten wurden vor kurzem in anderem Zusammenhang beschrieben⁹. Ergänzende Informationen: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta(CF) = 200.5$ [ddq, $^1J(CF) = 344.0$, $^1J(PC) = 94.0$, $^2J(CF) = 7.6$], $\delta(CF_3) = 135.0$ [ddq, $^1J(CF) = 316.0$, $^1J(PC) = 67.8$, $^3J(CF) = 14.6$], $\delta(CH_3) = 37.6$ (s).

$C_4H_6F_4NP$ (175.1) Ber. C 27.43 H 3.42 N 8.00
Gef. C 27.24 H 3.52 N 8.67

(*Z*)-1-(Diethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propen (**3**): Farblose Kristalle, Schmp. $12^\circ C$. — 1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR, MS- und IR-Parameter: siehe Lit.⁹. Ergänzende Daten: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta(CF) = 198.4$ [ddq, $^1J(CF) = 345.4$, $^1J(PC) = 94.8$, $^2J(CF) = 7.6$], $\delta(CF_3) = 135.0$ [ddq, $^1J(CF) = 316.0$, $^1J(PC) = 67.8$, $^3J(CF) = 14.6$], $\delta(CH_3) = 12.0$ (s), $\delta(CH_2) = 44.2$ [d, $^3J(CF) = 8.7$].

$C_6H_{10}F_4NP$ (203.1) Ber. C 35.47 H 4.93 N 6.90
Gef. C 35.93 H 5.06 N 6.70

(*Z*)-1-(Diisopropylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propen (**4**): Farblose Kristalle, Schmp. $46^\circ C$. — 1H -NMR: $\delta(CH_3) = 1.37$ [d, 12H, $^3J(HH) = 7.0$], $\delta(CH) = 3.68$ (br., 2H). — ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = -38.4$ [dd, 3F, $^2J(PF) = 62.0$, $^4J(FF) = 10.0$], $\delta(CF) = -28.2$ [dq, 1F, $^2J(PF) = 145.0$]. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta(P) = -5.21$ (dq). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta(CF) = 200.9$ [ddq, $^1J(CF) = 346.1$, $^1J(PC) = 94.3$, $^3J(CF) = 7.6$], $\delta(CF_3) = 135.2$ [ddq, $^1J(CF) = 317.0$, $^1J(PC) = 70.0$, $^3J(CF) = 16.0$], $\delta(CH_3) = 20.4$ (s), $\delta(CH) = 50.8$ [d, $^3J(CF) = 14.1$]. — IR: 733 cm^{-1} (w), 832 (w), 1027 (w), 1094 (vs), 1103 (vs), 1145 (sh), 1253 (s), 1341 (s), 1374 (m), 1382 (sh), 1448 (m), 1493 (s), 2943 (m), 2957 (m). — MS: m/z (%) = 231 (M^+ , 43), 212 ($M^+ - F$, 17.5), 188 ($M^+ - C_3H_7$, 64), 162 ($M^+ - CF_3$, 27.2), 169 ($M^+ - C_3H_7F$, 6.1), 147 ($C_6H_{12}FNP^+$, 15.8), 120 ($C_4H_8FNP^+$, 20.2), 69 (CF_3^+ , 7), 43 (PC^+ oder $C_2H_5N^+$, 100).

$C_8H_{14}F_4NP$ (231.2) Ber. C 41.56 H 6.06 N 6.06
Gef. C 41.05 H 6.06 N 6.06

(*Z*)-1,3,3,3-Tetrafluor-1-pyrrolidino-2-phospha-1-propen (**5**): Farblose Kristalle, Schmp. $54^\circ C$. — 1H -NMR: $\delta(NCH_2) = 3.26$ (br., 4H), $\delta(CH_2CH_2) = 2.26$ (br., 4H). — ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = -38.3$ [dd, 3F, $^2J(PF) = 58.0$, $^4J(FF) = 10.0$], $\delta(CF) = -28.1$ [dq, 1F, $^2J(PF) = 150.0$]. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta(P) = -17.8$ (dq). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta(CF) = 194.9$ [ddq, $^1J(CF) = 344.8$, $^1J(PC) = 93.2$, $^3J(CF) = 7.5$], $\delta(CF_3) = 134.9$ [ddq, $^1J(CF) = 316.8$, $^1J(PC) = 66.2$, $^3J(CF) = 13.8$], $\delta(CN) = 48.1$ [d, $^3J(CF) = 9.9$], $\delta(CC) = 24.7$ (s). — IR: 731 cm^{-1} (w), 844 (w), 969 (w), 1031 (w), 1092 (vs), 1108 (vs), 1110 (vs), 1145 (m), 1173 (w), 1240 (m), 1274 (s), 1342 (m), 1452 (m), 1478 (s), 1495 (vs), 2980 (w). — MS: m/z (%) =

201 (M⁺, 61.8), 172 (M⁺ - C₂H₅, 13.6), 132 (M⁺ - CF₃, 100), 69 (CF⁺, 21.8), 42 (C₂H₄N⁺, 25.5).

C₆H₈F₄NP (201.1) Ber. C 35.80 H 3.98 N 6.97
Gef. C 35.44 H 3.93 N 6.88

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluor-1-piperidino-2-phospha-1-propen (6): Farblose Kristalle, Schmp. 56°C. - ¹H-NMR: δ(NCH₂) = 3.37 (br., 4H), δ(CH₂CH₂CH₂) = 1.67 (br., 6H). - ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -37.5 [dd, 3F, ²J(PF) = 60.0, ⁴J(FF) = 10.0], δ(CF) = -33.7 [dq, 1F, ²J(PF) = 150.0]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = -9.3 (dq). - ¹³C{¹H}-NMR: δ(CF) = 197.7 [ddq, ¹J(CF) = 345.0, ¹J(PC) = 93.5, ³J(CF) = 7.5], δ(CF₃) = 135.1 [ddq, ¹J(CF) = 316.8, ¹J(PC) = 67.9, ³J(CF) = 14.6], δ(C-2, C-6) = 47.1 [d, ³J(CF) = 11.9], δ(C-3, C-5) = 24.0(s), δ(C-4) = 23.3(s). - IR: 851 cm⁻¹ (w), 1007(m), 1090(vs), 1107(vs), 1125(vs), 1147(w), 1162(w), 1199(m), 1245(m), 1276(w), 1295(s), 1441(s), 1502(s), 2950(m). - MS: m/z (%) = 215 (M⁺, 30.6), 196 (M⁺ - F, 6.5), 146 (M⁺ - CF₃, 100), 69 (CF₃⁺, 9.7), 41 (C₂H₃N⁺, 26.9).

C₇H₁₀F₄NP (215.1) Ber. C 39.07 H 4.65 N 6.51
Gef. C 38.56 H 4.88 N 6.37

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluor-1-(2-methylpiperidino)-2-phospha-1-propen (7): Farblose Kristalle, Schmp. 27°C. - ¹H-NMR^{35,36}: δ(CH₃) = 1.25 [d, 3H, ³J(HH) = 7.0], δ(6-H_{eq}, 6-H_{ax}) = 3.88 (m, br., 2H), δ(2-H_{ax}) = 3.01 (m, br., 1H), δ(3-H_{eq}, 3-H_{ax}, 4-H_{ax}, 4-H_{eq}, 5-H_{ax}, 5-H_{eq}) = 1.65 (s, br., 6H). - ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -38.5 [dd, 3F, ²J(PF) = 62.0, ⁴J(FF) = 10.0], δ(CF) = -35.1 [dq, 1F, ²J(PF) = 148.0]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = -6.31 (dq). - ¹³C{¹H}-NMR³⁷: δ(CF) = 197.6 [ddq, ¹J(CF) = 345.0, ¹J(PC) = 93.0, ³J(CF) = 8.0], δ(CF₃) = 135.0 [ddq, ¹J(CF) = 317.0, ¹J(PC) = 69.0, ³J(CF) = 15.0], δ(CH₃) = 14.7(s), δ(C-2) = 50.3 [d, ³J(CF) = 14.5], δ(C-3) = 29.2(s), δ(C-4) = 17.9(s), δ(C-5) = 24.1(s), δ(C-6) = 41.0 [dd, ³J(CF) = 12.7, ³J(PC) = 5.0]. - IR: 737 cm⁻¹ (w), 863(w), 904(w), 1007(w), 1040(m), 1096(vs), 1119(vs), 1183(m), 1203(m), 1259(m), 1285(sh), 1291(s), 1348(w), 1380(w), 1435(m), 1484(m), 2974(m), 2659(w), 2699(w). - MS: m/z (%) = 229 (M⁺, 90.37), 210 (M⁺ - F, 18.5), 160 (M⁺ - CF₃, 100), 126 (C₂F₃NP⁺, 12.6), 69 (CF₃⁺, 23.7), 55 (C₄H₇⁺, 77.8), 41 (C₃H₅⁺, 70.4).

C₈H₁₂F₄NP (229.2) Ber. C 41.92 H 5.24 N 6.11
Gef. C 40.87 H 5.33 N 5.98

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluor-1-(3-methylpiperidino)-2-phospha-1-propen (8): Hellgelbes Öl, Sdp. 45°C/10⁻³ Torr. - ¹H-NMR³⁸: δ(CH₃) = 0.89 [d, 3H, ³J(HH) = 6.4], δ(2-H_{ax}) = 3.71 (s, br., 1H), δ(6-H_{ax}) = 3.57 (s, br., 1H), δ(2-H_{eq}) = 2.87 (m, br., 1H), δ(6-H_{eq}) = 2.58 (m, br., 1H), δ(3-H_{ax}, 5-H_{ax}, 5-H_{eq}, 4-H_{eq}) = 1.70 (m, br., 4H), δ(4-H_{ax}) = 1.18 (m, br., 1H). - ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -38.3 [dd, 3F, ²J(PF) = 61.0, ⁴J(FF) = 10.0], δ(CF) = -34.3 [dq, 1F, ²J(PF) = 150.0]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = -8.5(dq). - ¹³C{¹H}-NMR: δ(CF) = 197.5 [ddq, ¹J(CF) = 345.1, ¹J(PC) = 93.6, ³J(CF) = 7.5], δ(CF₃) = 135.1 [ddq, ¹J(CF) = 316.8, ¹J(PC) = 68.4, ³J(CF) = 14.6], δ(C-2) = 53.0 [d, ³J(CF) = 14.9], δ(C-3) = 30.4(s), δ(CH₃) = 18.2(s), δ(C-4) = 31.7(s), δ(C-5) = 23.6(s), δ(C-6) = 46.6 [d, ³J(CF) = 14.9]. - IR: 851 cm⁻¹ (w), 969(w), 1092(vs), 1112(vs), 1127(sh), 1181(w), 1225(w), 1248(s), 1276(m), 1287(m), 1306(m), 1462(m), 1502(s), 1644(m), 1805(m), 2956(m). - MS: m/z (%) = 229 (M⁺, 23.8), 210 (M⁺ - F, 9.6), 160 (M⁺ - CF₃, 100), 126 (C₂F₃NP⁺, 6.3), 69 (CF₃⁺, 10.8), 55 (C₄H₇⁺, 30.4), 41 (C₃H₅⁺, 41.7).

C₈H₁₂F₄NP (229.2) Ber. C 41.92 H 5.24 N 6.11
Gef. C 41.92 H 5.39 N 6.48

(Z)-1,3,3,3-Tetrafluor-1-(N-methylanilino)-2-phospha-1-propen (9): Hellgelbes Öl, Sdp. 40°C/10⁻³ Torr. - ¹H-NMR: δ(CH₃) = 3.76 [d, 3H, ⁴J(HF) = 2.5], δ(Ph) = 7.5-8.1 (br., 5H). - ¹⁹F-

NMR: δ(CF₃) = -39.2 [dd, 3F, ²J(PF) = 59.0, ⁴J(FF) = 10.0], δ(CF) = -28.2 [dq, 1F, ²J(PF) = 152.0]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = -4.39 (dq). - ¹³C{¹H}-NMR³⁹: δ(CF) = 198.6 [ddq, ¹J(CF) = 345.3, ¹J(PC) = 91.6, ³J(CF) = 14.2], δ(CF₃) = 134.1 [ddq, ¹J(CF) = 317.2, ¹J(PC) = 66.5, ³J(CF) = 14.2], δ(CH₃) = 39.7 [d, ³J(CF) = 15.3], δ(C-1) = 140.1(s), δ(C-2, C-6) = 125.2(s), δ(C-3, C-5) = 129.7(s), δ(C-4) = 128.5(s). - IR: 681 cm⁻¹ (w), 697(s), 735(w), 764(m), 1006(w), 1030(m), 1097(vs), 1126(vs), 1134(vs), 1171(m), 1216(m), 1224(sh), 1295(m), 1312(w), 1316(m), 1334(w), 1393(vs), 1448(m), 1597(m), 1661(w), 3035(w), 3065(w). - MS: m/z (%) = 237 (M⁺, 50.9), 218 (M⁺ - F, 6.0), 168 (M⁺ - CF₃, 79.3), 127 (C₅H₃FNP⁺, 100), 117 (C₄H₅FNP⁺, 19.8), 91 (C₂H₃FNP⁺, 11.2), 77 (C₆H₅⁺, 99.1), 69 (CF₃⁺, 29.3), 60 (C₂H₃FN⁺, 62.9), 51 (C₄H₃⁺, 75.0).

C₉H₈F₄NP (237.1) Ber. C 45.57 H 3.38 N 5.91
Gef. C 43.61 H 3.38 N 5.76

Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propen-P]chrom (10): Zu einer Lösung von 2.73 mmol Cr(CO)₅(THF) in 250 ml THF werden 520 mg (2.97 mmol) des Phosphaalkens **2** einpipettiert; anschließend rührt man die Reaktionsmischung 17 h bei 20°C unter Lichtausschluss. Danach werden THF, Hexacarbonylchrom und überschüssiges **2** durch Abpumpen bei Raumtemp. entfernt. Der Komplex **10** sublimiert i. Vak. bei 40°C und wird zur weiteren Reinigung aus einem Toluol/Hexan-Gemisch umkristallisiert. Ausb. 79%, bezogen auf das eingesetzte Cr(CO)₆; orangefelbe Kristalle. - ¹H-NMR: δ(CH₃) = 2.3 [dd, 6H, ³J(FH) = 2.5, ⁴J(PH) = 1.3]. - ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -42.52 [dd, 3F, ²J(PF) = 66.0, ⁴J(FF) = 10.0], δ(CF) = 1.42 [dq, 1F, ²J(PF) = 132.0, ⁴J(FH) = 2.5]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = 3.94 (dq). - ¹³C{¹H}-NMR: δ(CF) = 208.5 [ddq, ¹J(CF) = 376.1, ¹J(PC) = 105.0, ³J(CF) = 5.4], δ(CF₃) = 134.5 [ddq, ¹J(CF) = 317.7, ¹J(PC) = 43.1, ³J(CF) = 10.8], δ(CH₃) = 41.3 (br.), δ(CO_{trans}) = 223.7(s), δ(CO_{cis}) = 217.2(s). - IR [ν(CO)]: 2055 cm⁻¹ (w), 1985(w), 1940(vs), 1930(s), 1912(s). - MS: m/z (%) = 367 (M⁺, 20), 283 (M⁺ - 3CO, 9.7), 264 (M⁺ - 3CO - F, 1.5), 227 (M⁺ - 5CO, 61.3), 175 [F₃CP=C(F)NMe₂⁺, 20.0], 156 (F₃CP=CNMe₂⁺, 100), 118 (FCP=CNMe₂⁺, 28.0), 106 [P=C(F)NMe₂⁺, 30.7], 87 (P=CNMe₂⁺, 68.7), 72 (P=CNMe₂⁺, 36.7), 69 (CF₃⁺, 21.3), 52 (Cr⁺, 45.3).

C₉H₆CrF₄NO₅P (367.1) Ber. C 29.44 H 1.64 N 3.82
Gef. C 29.31 H 1.53 N 3.48

[1-(Dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2-phospha-1-propen]bis(pentacarbonylchrom) (11): **11** entsteht bei der Umwandlung von **10** unter Freisetzung des Liganden **2** als gelber kristalliner Feststoff, der bei Raumtemp. beständig und in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich ist. Diese Umwandlung erfolgt bei Raumtemp. sehr langsam (ca. 18% des eingesetzten Komplexes **10** in 5 Monaten). - ¹H-NMR: δ(CH₃) = 3.74 [d, br., 3H, ⁴J(FH) = 1.7], δ(CH₃) = 3.62 [d, 3H, ⁴J(FH) = 4.5]. - ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -48.1 [dd, 3F, ²J(PF) = 56.2, ⁴J(FF) = 19.0], δ(CF) = 5.9 [dq, ²J(PF) = 96.0, ⁴J(FF) = 19.0, ⁴J(FH) = 1.7, 4.5]. - ³¹P{¹H}-NMR: δ(P) = 98.8 (dq). - IR [ν(CO)]: 2082 cm⁻¹ (w), 2068(w), 2000(m), 1960(vs), 1940(vs). - MS: m/z (%) = 559 (M⁺, 2.0), 367 [M⁺ - Cr(CO)₅, 82.3], 339 [Cr(CO)₄CF₃P=C(F)NMe₂⁺, 19.2], 311 [Cr(CO)₃-CF₃P=C(F)NMe₂⁺, 25.6], 283 [Cr(CO)₂CF₃P=C(F)NMe₂⁺, 22.3], 255 [Cr(CO)CF₃P=C(F)NMe₂⁺, 20.0], 227 [CrCF₃-P=C(F)NMe₂⁺, 90], 192 [Cr(CO)₃⁺, 6.2], 175 [CF₃P=C(F)NMe₂⁺, 22.3], 156 (CF₃P=CNMe₂⁺, 100).

C₁₄H₆Cr₂F₄NO₁₀P (559.2) Ber. C 30.05 H 1.07 N 2.50
Gef. C 29.66 H 1.13 N 2.11

Röntgenstrukturanalyse von **2** und **10**⁴⁰: 300 mg des bei Raumtemp. öligen Phosphaalkens **2** werden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und

Tab. 5. Kristalldaten und Details zur Datensammlung und Strukturlösung von $F_3CP=C(F)NMe_2$ (2)

Formel $C_4H_6F_4NP$, Molmasse 175.07
 Kristallgröße $0.25 \times 0.27 \times 0.70$ mm, farblos
 $a = 10.068(3)$, $b = 6.497(2)$, $c = 11.013(4)$ Å; $\beta = 90.74(3)^\circ$
 $V = 720.3$ Å³, $d_x = 1.61$ g cm⁻³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$
 $\mu(Mo-K\alpha, \text{ Graphitmonochromator}) = 3.72$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å,
 $T = 150$ K
 Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Meßgeschwindigkeit 3–30°/min, Meßmethode/Meßbereich $\Theta - 2\Theta$ -scan, $4^\circ < 2\Theta < 54^\circ$
 Datensatz: Zahl der unabhängigen gemessenen Reflexe 1578, Zahl der Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ 1472
 Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN, P- und F-Atome aus E-map, C-, N- und H-Atome aus Differenz-Fourier-map), Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) und Darstellung: SHELXTL-Programmsystem auf Eclipse-2000-Rechner von Data General
 $R = 0.0456$, $R_w = 0.0543$, $w = [\sigma(F_o)^2 + (0.0001|F_o|)^2]^{-1}$, $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2|F_o|L_p)$

Tab. 6. Lageparameter der Atome und isotrope Temperaturfaktoren von 2

	x	y	z	U _{eq}
P(1)	0.03022(4)	0.37200(6)	0.24304(4)	0.0265(2)
F(1)	0.1401(1)	0.1082(2)	0.0849(1)	0.0337(3)
F(2)	-0.0963(1)	0.1215(2)	0.3857(1)	0.0490(4)
F(3)	-0.0920(1)	0.0005(2)	0.2034(1)	0.0495(4)
F(4)	0.0802(1)	-0.0221(2)	0.3179(1)	0.0482(4)
N(1)	0.1829(1)	0.4335(2)	0.0432(1)	0.0249(4)
C(1)	-0.0191(2)	0.1064(3)	0.2865(2)	0.0317(5)
C(2)	0.1238(2)	0.3052(2)	0.1169(1)	0.0229(4)
C(3)	0.1747(2)	0.6538(3)	0.0687(2)	0.0307(5)
C(4)	0.2733(2)	0.3695(3)	-0.0530(2)	0.0339(5)
H(3a)	0.102(2)	0.690(4)	0.102(2)	0.042(6)
H(3b)	0.192(2)	0.723(4)	0.002(2)	0.048(6)
H(3c)	0.241(3)	0.689(5)	0.127(2)	0.077(9)
H(4a)	0.251(2)	0.437(4)	-0.126(2)	0.049(6)
H(4b)	0.364(3)	0.395(5)	-0.024(3)	0.087(10)
H(4c)	0.271(2)	0.233(5)	-0.061(2)	0.054(7)

Der U_{eq} -Wert ist berechnet aus dem Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:
 $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

 Tab. 7. Kristalldaten und Details zur Datensammlung und Strukturlösung von $(CO)_5Cr[F_3CP=C(F)NMe_2]$ (10)

Formel $CrC_9H_6F_4NO_5P$, Molmasse 367.06
 Kristallgröße $0.05 \times 0.1 \times 0.4$ mm, farblos
 $a = 6.491(2)$, $b = 13.916(5)$, $c = 15.486(5)$ Å, $\alpha = 86.71(3)$, $\beta = 82.72(2)$, $\gamma = 77.17(2)^\circ$
 $V = 1352.29$ Å³, $d_x = 1.31$ g cm⁻³, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$
 $\mu(Mo-K\alpha, \text{ Graphitmonochromator}) = 9.63$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å,
 $T = 150$ K
 Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Meßgeschwindigkeit 4–29°/min, Meßmethode/Meßbereich $\Theta - 2\Theta$ -scan, $4^\circ < 2\Theta < 54^\circ$
 Datensatz: Zahl der unabhängigen gemessenen Reflexe 4785, Zahl der Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ 3874
 Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN, Cr-Atom aus E-map, C-, N-, O-, F- und H-Atome aus Differenz-Fourier-map), Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) und Darstellung: SHELXTL-Programmsystem auf Eclipse-2000-Rechner von Data General
 $R = 0.0298$, $R_w = 0.0300$, $w = [\sigma(F_o)^2 + (0.0001|F_o|)^2]^{-1}$, $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2|F_o|L_p)$

Tab. 8. Lageparameter der Atome und isotrope Temperaturfaktoren von 10

	x	y	z	U _{eq}
Cr(1)	0.19508(6)	0.84874(3)	0.11261(2)	0.0167(1)
P(1)	0.39336(10)	0.68338(5)	0.07034(4)	0.0204(2)
F(1)	0.4657(3)	0.5861(1)	-0.0806(1)	0.0369(6)
F(2)	0.6022(3)	0.7136(1)	-0.0815(1)	0.0372(6)
F(3)	0.2706(2)	0.7309(1)	-0.0937(1)	0.0309(5)
F(4)	0.0759(2)	0.6105(1)	0.0183(1)	0.0302(5)
O(1)	0.3879(3)	0.9417(1)	-0.0519(1)	0.0281(6)
O(2)	-0.0177(3)	0.7727(1)	0.2799(1)	0.0323(7)
O(3)	0.5664(3)	0.8659(1)	0.2065(1)	0.0305(7)
O(4)	-0.1746(3)	0.8333(1)	0.0153(1)	0.0323(7)
O(5)	-0.0251(3)	1.0505(1)	0.1741(1)	0.0343(7)
N(1)	0.1305(4)	0.5638(2)	0.1523(1)	0.0250(7)
C(1)	0.3191(4)	0.9048(2)	0.0092(2)	0.0200(8)
C(2)	0.0631(4)	0.7990(2)	0.2162(2)	0.0210(8)
C(3)	0.4293(4)	0.8574(2)	0.1705(2)	0.0198(8)
C(4)	-0.0361(4)	0.8382(2)	0.0514(2)	0.0215(8)
C(5)	0.0582(4)	0.9738(2)	0.1488(2)	0.0223(8)
C(6)	0.4276(4)	0.6795(2)	-0.0516(2)	0.0257(9)
C(7)	0.1880(4)	0.6132(2)	0.0840(2)	0.0217(8)
C(8)	0.2494(6)	0.5481(2)	0.2277(2)	0.0378(1)
C(9)	-0.0513(5)	0.5156(2)	0.1566(2)	0.0307(1)
H(8a)	0.380(4)	0.575(2)	0.213(2)	0.044(8)
H(8b)	0.287(5)	0.475(2)	0.238(2)	0.023(9)
H(8c)	0.164(4)	0.577(2)	0.275(2)	0.043(8)
H(9a)	-0.116(5)	0.520(2)	0.216(2)	0.053(9)
H(9b)	-0.151(5)	0.548(2)	0.121(2)	0.050(9)
H(9c)	0.006(4)	0.447(2)	0.142(2)	0.044(8)
Cr(2)	0.38468(6)	0.73609(3)	0.47463(2)	0.0166(1)
P(2)	0.17066(10)	0.79642(5)	0.61003(4)	0.0194(2)
F(5)	0.0257(2)	0.7086(1)	0.7583(1)	0.0312(5)
F(6)	0.2175(3)	0.6021(1)	0.6701(1)	0.0433(6)
F(7)	-0.0932(3)	0.6775(1)	0.6418(1)	0.0419(6)
F(8)	0.4471(2)	0.7289(1)	0.7291(1)	0.0285(5)
O(6)	0.0332(3)	0.6326(1)	0.4452(1)	0.0273(6)
O(7)	0.6142(3)	0.6544(2)	0.3052(1)	0.0376(7)
O(8)	0.7355(3)	0.8415(1)	0.4944(1)	0.0280(6)
O(9)	0.1677(3)	0.9217(1)	0.3821(1)	0.0340(7)
O(10)	0.6301(3)	0.5548(1)	0.5658(1)	0.0332(7)
N(2)	0.4398(3)	0.8831(1)	0.6877(1)	0.0186(7)
C(10)	0.1631(4)	0.6708(2)	0.4583(2)	0.0200(8)
C(11)	0.5268(4)	0.6867(2)	0.3699(2)	0.0244(9)
C(12)	0.6038(4)	0.8012(2)	0.4876(2)	0.0197(8)
C(13)	0.2441(4)	0.8514(2)	0.4179(2)	0.0217(8)
C(14)	0.5345(4)	0.6225(2)	0.5330(2)	0.0222(9)
C(15)	0.0841(4)	0.6905(2)	0.6729(2)	0.0289(1)
C(16)	0.3655(4)	0.8059(2)	0.6801(2)	0.0187(8)
C(17)	0.6079(4)	0.8869(2)	0.7422(2)	0.0272(9)
C(18)	0.3587(5)	0.9745(2)	0.6402(2)	0.0272(9)
H(17a)	0.656(4)	0.825(2)	0.767(2)	0.042(8)
H(17b)	0.722(4)	0.904(2)	0.704(2)	0.034(8)
H(17c)	0.549(5)	0.935(2)	0.784(2)	0.054(9)
H(18a)	0.230(4)	0.975(2)	0.622(2)	0.019(6)
H(18b)	0.456(5)	0.983(2)	0.595(2)	0.049(9)
H(18c)	0.349(5)	1.026(2)	0.674(2)	0.0466(9)

Der U_{eq} -Wert ist berechnet aus dem Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:
 $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

bei -27°C langsam auskristallisiert. Es bilden sich zuerst Flocken, die sich zu nadelförmigen Kristallen zusammenlagern. Zur Datensammlung wurde ein $0.25 \times 0.27 \times 0.70$ mm großer Kristall bei -78°C in das Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer eingebracht und auf -130°C gekühlt. 2 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$; $Z = 4$. Im Bereich $4^\circ < 2\Theta < 54^\circ$ wurden 1578 Reflexe vermessen ($Mo-K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator). Zur Lösung der Struktur wurden 1472 Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ verwendet. Die Lageparameter der Atome wurden mit Direkten Methoden (MULTAN) (P- und F-Atome aus E-map, C-, N- und H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese) bestimmt und mit Hilfe des SHELXTL-Systems verfeinert. Der R-Wert betrug zum Schluß 0.0543. Tab. 5 gibt die Kristalldaten und Details zur Datensammlung und Strukturlösung von $F_3CP=C(F)NMe_2$ (2) wieder. Die Lageparameter der Atome und die isotropen Temperaturfaktoren von 2 sind in Tab. 6 aufgeführt.

Zur Gewinnung der Einkristalle des Komplexes **10** wird eine 15proz. Lösung in einem Gemisch aus Toluol und *n*-Hexan (1:1) vier Wochen auf -30°C gehalten. Die dabei anfallenden Kristalle sind von guter Qualität. Einzelheiten über die kristallographischen Daten des Komplexes **10** sind Tab. 7 und 8 zu entnehmen.

CAS-Registry-Nummern

1: 72344-34-4 / 2: 107856-00-8 / 3: 107856-08-6 / 4: 112151-62-9 / 5: 112151-63-0 / 6: 112151-64-1 / 7: 112151-65-2 / 8: 112151-66-3 / 9: 112151-67-4 / 10: 112151-68-5 / $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$: 460-96-8 / $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (THF): 15038-41-2 / Ph_2NH : 122-39-4

- ¹⁾ 13. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* (1987) (im Druck).
- ²⁾ K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **76** (1964) 433, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 384; K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38** (1973) 1.
- ³⁾ K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 441; K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 47.
- ⁴⁾ G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 130; G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *ibid.* **479** (1981) 41.
- ⁵⁾ R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2497; R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1617.
- ⁶⁾ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **56** (1986) 221; G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **14** (1983) 267.
- ⁷⁾ K. Issleib, E. Leissring, M. Riemer, H. Oehme, *Z. Chem.* **23** (1983) 99; A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* **96** (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 903; J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5885; R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch, H. Kinze, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2371; G. Becker, W. Becker, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518** (1984) 21; A. D. Sinitsa, N. A. Parkhomenko, M. I. Povlotskii, L. N. Markovskii, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **55** (1985) 1280.
- ⁸⁾ C. R. Brundle, N. A. Kuebler, R. M. Robin, H. Barsch, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1451.
- ⁹⁾ J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 149.
- ¹⁰⁾ H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, D. G. Rowsell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6879.
- ¹¹⁾ H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, D. G. Rowsell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6875.
- ¹²⁾ H. Eshtiagh-Hosseine, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) C1; **296** (1985) 351.
- ¹³⁾ A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2739; **20** (1981) 3734.
- ¹⁴⁾ D. D. Perrin, *Dissoziation Constants of Organic Bases to Aqueous Solution*, Butterworths, London 1965.
- ¹⁵⁾ G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 23; A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1975.
- ¹⁶⁾ J. Grobe, D. Le Van, unveröffentlicht.
- ¹⁷⁾ S. R. Sterlin, L. G. Zhuravkova, B. L. Dyatkin, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1971**, 2517 [*Chem. Abstr.* **76** (1972) 126829q].
- ¹⁸⁾ K. T. Leffek, U. Maciejewska, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 2274.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* **1958**, 512. — ^{19b)} S. Ansari, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1974.
- ²⁰⁾ S. Ansari, J. Grobe, *Z. Naturforsch., Teil B*, **30** (1975) 531.
- ²¹⁾ G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 7.
- ²²⁾ ^{22a)} J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **96** (1984) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 710. — ^{22b)} J. Grobe, J. Szameitat, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 974.
- ²³⁾ Z. M. Xie, P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Organometallics* **4** (1985) 339; R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534** (1986) 100; K. Issleib, H. Schmidt, E. Leissring, *Z. Chem.* **26** (1986) 406.
- ²⁴⁾ B. Steger, H. Oberhammer, J. Grobe, D. Le Van, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3177.
- ²⁵⁾ R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1873.
- ²⁶⁾ A. Conde, A. Lopez-Castro, R. Marquez, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 3464.
- ²⁷⁾ Verwandtschaft zwischen $\text{P}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}$: Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640; R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 814; J. Grobe, D. Le Van, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 927; E. Niecke, W. W. Schoeller, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **93** (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 131; G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 901; H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 265.
- ²⁸⁾ O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924.
- ²⁹⁾ H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199; Th. C. Kleebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 211.
- ³⁰⁾ M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1727.
- ³¹⁾ S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, I. Fischer, A. Nitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 826.
- ³²⁾ J. Grobe, D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519** (1984) 67; J. Grobe, D. Le Van, J. Szameitat, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 341; J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, *ibid.* **307** (1986) 327; J. F. Nixon, J. R. Swain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1038.
- ³³⁾ J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.* (im Druck).
- ³⁴⁾ W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3608.
- ³⁵⁾ D. Wendisch, H. Reiff, R. Schubert, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 427.
- ³⁶⁾ Varian NMR-Spectra Catalog, Vol. I 1962.
- ³⁷⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- ³⁸⁾ I. Morhima, K. Yoshikawa, K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3787.
- ³⁹⁾ L. F. Johnson, W. C. Jankowski, *Carbon-13-NMR Spectra*, John Wiley & Sons, New York 1972.
- ⁴⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52786, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[272/87]