

JOM 09644

Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenylsubstituent; Beispiele für elektronisch und sterisch stabilisierte niederkoordinierte Hauptgruppenelemente

Mario Scholz, Herbert W. Roesky, Dietmar Stalke, Klaus Keller und Frank T. Edelmann *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
(Eingegangen den 7. November 1988)

Abstract

An improved synthesis of 1,3,5-tris(trifluoromethyl)benzene (**1**) is reported. R_FPCl_2 (**3**), R_FPH_2 (**4**) and the unusually stable diphosphene $R_FP=PR_F$ (**5**) are readily accessible starting from $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]Li$ (**2**) ($= R_FLi$). Treatment of $Me_2S(O)=NPCI_2$ (**6**) with **4** yields the cyclotetraphosphine derivative $[Me_2S(O)=N]_2(R_F)_2P_4$ (**7**) which was characterized by an X-ray structure determination (space group: $P2_1/n$ with a 1569.7(2), b 2293.6(3), c 1823.1(2) pm, β 94.94(1)°). The unsymmetrically substituted diphosphene intermediate $[Me_2S(O)=N]P=PR_F$ can be trapped as an adduct with $[Pt(PPh_3)_2]$. The syntheses of $(R_F)_2AsF$ (**9**) and $(R_F)_2AsH$ (**10**) are also described.

Zusammenfassung

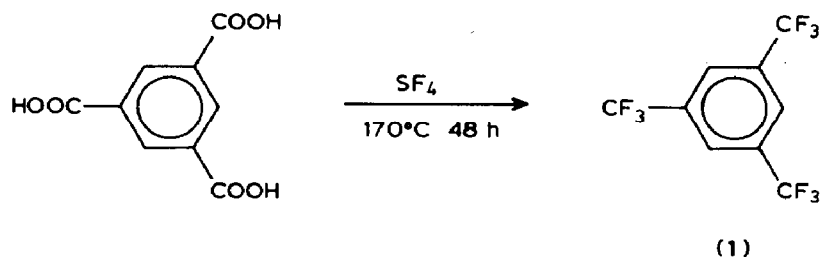
Es wird über eine verbesserte Synthese von 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (**1**) berichtet. Ausgehend von $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]Li$ (**2**) ($= R_FLi$) sind R_FPCl_2 (**3**), R_FPH_2 (**4**) und das ungewöhnlich stabile Diphosphen $R_FP=PR_F$ (**5**) leicht zugänglich. Die Umsetzung von $Me_2S(O)=NPCI_2$ (**6**) mit **4** liefert das gemischt substituierte Cyclotetraphosphan $[Me_2S(O)=N]_2(R_F)_2P_4$ (**7**), das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. (Raumgruppe: $P2_1/n$, Gitterkonstanten: a 1569.7(2), b 2293.6(3), c 1823.1(2) pm, β 94.94(1)°). Das intermediär auftretende unsymmetrisch substituierte Diphosphen $[Me_2S(O)=N]P=PR_F$ läßt sich als Addukt mit $[Pt(PPh_3)_2]$ abfangen. Weiterhin wird die Synthese von $(R_F)_2AsF$ (**9**) und $(R_F)_2AsH$ (**10**) beschrieben.

Seit der Synthese des ersten stabilen Diphosphens durch Yoshifuji et al. [1] hält das große Interesse an der Chemie niederkoordinierter Phosphor- und Arsenverbindungen unvermindert an. So konnte mittlerweile eine große Anzahl bei Raumtemperatur stabiler Diphosphene, Phosphaarsene und Diarsene isoliert werden [2].

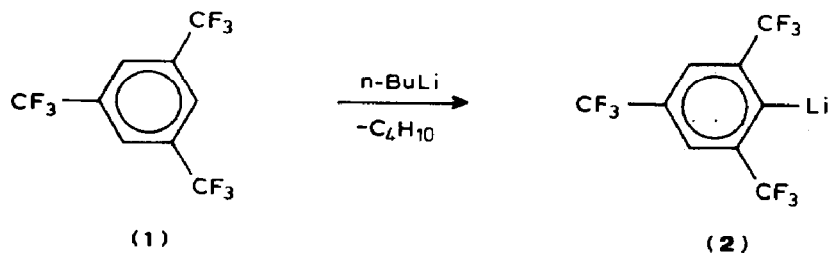
In nahezu allen Fällen wurde die Stabilisierung der Doppelbindung durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten erreicht. Bewährt haben sich Substituenten wie 2,4,6-(*t*Bu)₃C₆H₂- (Supermesityl), (Me₃Si)₂CH-, (Me₃Si)₃C- oder C₅Me₅-. In jüngster Zeit konnten insbesondere Weber et al. zeigen, daß auch raumerfüllende Übergangmetallfragmente wie z.B. (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe in der Lage sind, Diphosphene und Phospharsene zu stabilisieren [3]. Über den Einfluß elektronischer Faktoren ist dagegen bislang noch wenig bekannt. Einen ersten Versuch in dieser Richtung machten kürzlich Escudie et al. [4] mit der Einführung des 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten. Dieser Rest vermag sowohl Stannylene [5] als auch Diphosphene [4] effektiv zu stabilisieren. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß sich der leicht zugängliche 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituent vorzüglich für die Synthese niederkoordinierter Phosphor- und Arsen-Verbindungen eignet.

Ergebnisse und Diskussion

1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (**1**) ist durch Fluorierung von Benzol-1,3,5-tricarbonsäure mit SF₄ [6] bequem und in größeren Mengen zugänglich. In der Literatur wird die Ausbeute dieser Reaktion mit nur 33% angegeben [7]. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten wir die Ausbeute an **1** reproduzierbar auf ca. 90% steigern:

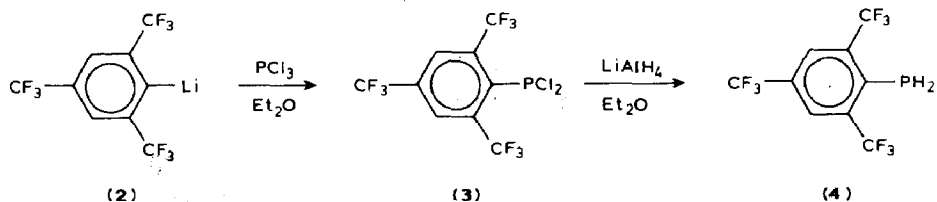


Die Acidität von **1** ist so hoch, daß sich durch Metallierung mit *n*-Butyllithium unter milden Bedingungen direkt das Lithiumderivat [2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂]_{Li} (**2** = R_FLi) erhalten läßt [7]. Verbindung **2** ist die zentrale Ausgangssubstanz für die nachfolgend beschriebenen Versuche.



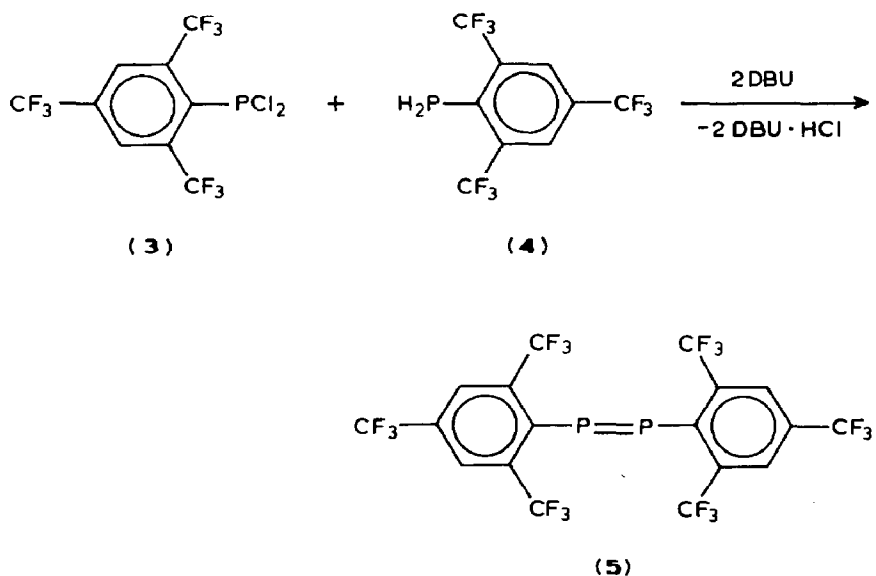
Zur Darstellung des Diphosphens R_FP=PR_F wurden zunächst die Vorstufen R_FPCl₂ (**3**) und R_FPH₂ (**4**) synthetisiert. Das Dichlorphosphan **3** ist durch Umsetzung von **2** mit PCl₃ in 63% Ausbeute leicht zugänglich. Auch die Reduktion mit LiAlH₄ verläuft problemlos und das primäre Phosphan **4** läßt sich mit 61% Ausbeute in

Form einer luftempfindlichen, farblosen Flüssigkeit isolieren:



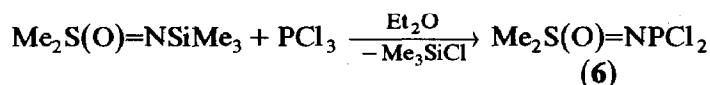
Der glatte Verlauf dieser Reduktion steht im deutlichen Gegensatz zu Beobachtungen, die am analogen 2,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-System gemacht wurden [4]. Hier mißlingt der Versuch, 2,6-(CF₃)₂C₆H₃PCl₂ mit LiAlH₄ zu reduzieren, weil C–F-Bindungen gespalten werden. Die Synthese von 2,6-(CF₃)₂C₆H₃PH₂ war erst durch Anwendung von n-Bu₃SnH als Reduktionsmittel erfolgreich. Auch die klassischen Routen zum Diphosphen versagen im Falle der 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Derivate. Zur Darstellung von [2,6-(CF₃)₂C₆H₃P]₂ mußte ein Umweg über das Germanium-Derivat 2,6-(CF₃)₂C₆H₃P(H)GeCl₃ besprochen werden [4]. Im Falle der 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂-Verbindungen erhält man das Diphosphen **5** leicht durch Kondensation von **3** und **4** in Gegenwart von Diazabicycloundecen (DBU). Über die Darstellung von **5** und verwandten Verbindungen haben wir und Dillon et al. zum ersten Mal berichtet [8].

Das Diphosphen-Derivat **5** fällt als feinkristalliner, blaßgelber Feststoff an (60% Ausbeute). Es ist weitgehend luftstabil und kann aus siedendem Toluol oder Acetonitril umkristallisiert werden. Die bemerkenswerte kinetische Stabilität des Diphosphens **5** muß hauptsächlich dem elektronischen Einfluß der 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂-Substituenten zugeschrieben werden. Spektroskopisch und elementaranalytisch läßt sich **5** eindeutig charakterisieren. Im FI-Massenspektrum erscheint bei m/z 624 der Molpeak mit 100% relativer Intensität. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt bei δ 474 ppm elf Peaks eines Multipletts, das vereinfacht als X₂A₁₂-Spektrum gedeutet werden kann. Die extreme Tieffeldverschiebung beweist das Vorliegen

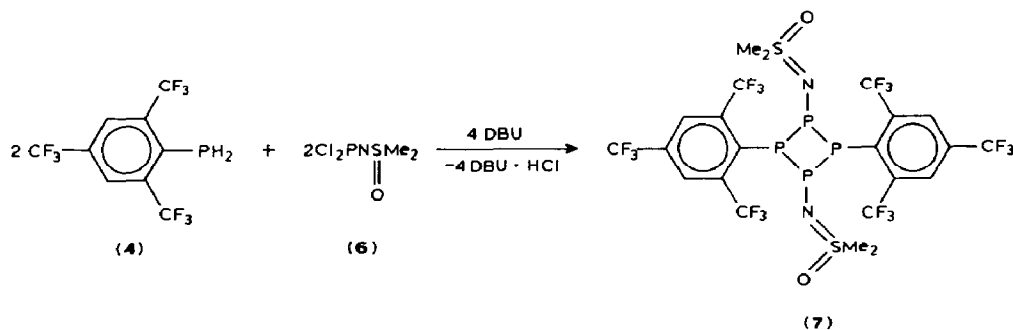


einer Diphosphen-Bindung. Die Reaktivität von **5** scheint begrenzt. So bildet **5** beispielsweise kein Addukt mit Vanadocen und läßt sich mit HBF_4 nicht protonieren.

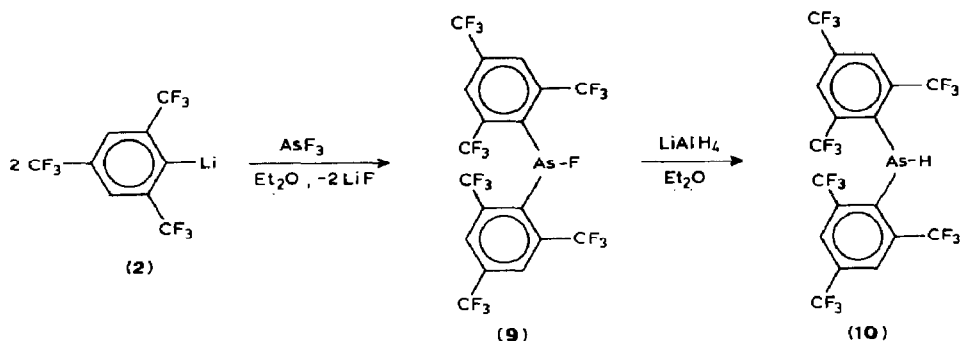
Nachdem gezeigt werden konnte, daß der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituent die -P=P- -Doppelbindung ungewöhnlich gut zu stabilisieren vermag, sollte nun der Einfluß eines Substituenten mit gegenläufigem elektronischen Effekt untersucht werden. Frühere Arbeiten hatten zum Ergebnis, daß Übergangsmetalle in hohen formalen Oxidationsstufen durch Substituenten wie $\text{Ph}_3\text{P=N-}$ [9,10], $(\text{CF}_3)_2\text{C=N-}$ [11] oder $\text{Me}_2\text{S(O)=N-}$ [12] stabilisiert werden. Es war daher von Interesse, einen dieser Reste mit dem 2,4,6- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituenten am Diphosphen-System zu kombinieren. Dazu wurde zunächst das noch nicht beschriebene Dichlor(*S,S*-dimethylsulfoximino)phosphan **6** synthetisiert.



Die Reaktion von *S,S*-Dimethyl-*N*-trimethylsilylsulfoximin mit überschüssigem PCl_3 verläuft bei -70°C rasch und quantitativ und liefert **6** mit 93% Ausbeute in Form eines niedrigschmelzenden, farblosen Feststoffs. Eine nachfolgend durchgeführte Umsetzung von **6** mit **3** in Gegenwart von DBU führte nicht zum gewünschten unsymmetrisch substituierten Diphosphen $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P=PN(O)SMe}_2$ [13]. Stattdessen konnte in geringer Ausbeute das Cyclotetraphosphan **7** isoliert werden.



Offenbar ist die Kombination eines *+M*-Substituenten mit dem elektronenziehenden $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Rest nicht geeignet, ein bei Raumtemperatur isolierbares Diphosphen zu stabilisieren. Das kristalline, gelbe Cyclotetraphosphan wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Eine bei der Reaktion zwischenzeitlich auftretende Rotfärbung der Lösung ließ auf das intermediäre Auftreten von $\text{R}_\text{F}\text{P=PN(O)SMe}_2$ schließen. Wenngleich auch eine Isolierung dieses Diphosphens nicht gelang, konnte es doch als Addukt mit dem carbenanalogen Fragment $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ abgefangen werden. Dazu wurde die Reaktion von $\text{R}_\text{F}\text{PH}_2$ mit $\text{Me}_2\text{S(O)=NPCl}_2$ bei -78°C durchgeführt und das rote Zwischenprodukt bei -60°C mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ zur Reaktion gebracht. Dabei konnte orangefarbenes, kristallines $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PP[N(O)SMe}_2]\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (**8**) mit 44% Ausbeute isoliert werden. Auch Arsen-Derivate des 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituenten sind problemlos zugänglich. So entsteht bei der Reaktion von **2** mit AsF_3 in guter Ausbeute das Disubstitutionsprodukt $(\text{R}_\text{F})_2\text{AsF}$ (**9**), das nach Sublimation in Form von farblosen Kristallen anfällt. Die Reduktion von **9** mit LiAlH_4 liefert das ebenfalls sublimierbare sekundäre Arsan $(\text{R}_\text{F})_2\text{AsH}$ (**10**).



Insgesamt zeigen die hier vorgestellten Beispiele, daß sich der 2,4,6-(CF_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituent sehr gut für die Synthese niederkoordinierter Phosphor- und Arsenverbindungen eignet.

Röntgenstrukturbestimmung von 7

Verbindung 7 kristallisiert als P_4 -Ring mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Die (CF_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ - und die $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}$ -Substituenten befinden sich jeweils auf der gleichen Seite relativ zum P_4 -Ringschwerpunkt (Fig. 1). Die Gruppen zeigen jedoch Unterschiede: Je eine (CF_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Gruppe steht mit zwei CF_3 -Gruppen ekliptisch zu den beiden $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}$ -Substituenten, die andere dagegen gestaffelt. Eine $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}$ -Einheit weist über den Schwerpunkt des Rings, die andere von ihm weg.

Diese räumliche Anordnung hat interessante Auswirkungen auf das P_4 -Ringgerüst. Die Ringbindungen der Phosphoratome, die die ekliptisch stehenden (CF_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Einheiten tragen (P4 und P6), sind im Mittel um 4.5 pm länger als die der gegenüberliegenden Phosphoratome (P3 und P8). Die kurze P-P-Bindung beträgt im Mittel 222.2 pm und liegt damit im Bereich der für andere vergleichbare Systeme gefundenen Bindungslängen [14,15]. Die mittlere lange P-P-Bindung beträgt 226.9 pm (Tab. 2). Die P-N-S-Bindungswinkel (Tab. 3) der $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}$ -Gruppen, die über den Ring ragen, sind gegenüber denen der abgewandten Substituenten um 10° aufgeweitet. Dort ist der sterische Druck des Rings besonders groß. Bemerkenswert erscheinen noch die P_4 -Ring-Faltungswinkel. Sie liegen im Bereich vergleichbarer Systeme [13–18], unterscheiden sich jedoch für beide Moleküle um 8° . Im Molekül 1 beträgt der Faltungswinkel um $\text{P3} \cdots \text{P4}$ 133.0° , im Molekül 2 um $\text{P6} \cdots \text{P8}$ 140.8° . Diese Differenz kann als Argument dafür gesehen werden, daß das Faltungspotential eines P_4 -Rings sehr klein ist. In diesen beiden chemisch gleich substituierten Cyclotetraphosphan-Molekülen wird der Faltungswinkel von Packungseffekten im Kristallgitter beeinflusst.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53415, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Experimenteller Teil

Mit Ausnahme der Darstellung von 1 wurden alle Reaktionen unter N_2 in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren:

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	6584(1)	-715(1)	10029(1)	24(1)
P(2)	7967(1)	-200(1)	9088(1)	21(1)
P(3)	7331(1)	114(1)	10057(1)	23(1)
P(4)	7818(1)	-1072(1)	9639(1)	24(1)
S(1)	7263(1)	-859(1)	11558(1)	30(1)
S(2)	9515(1)	329(1)	8797(1)	26(1)
O(1)	8139(3)	-980(3)	11428(3)	43(2)
O(2)	9095(3)	518(3)	8103(3)	37(2)
N(1)	9011(3)	-18(3)	9335(3)	25(2)
N(2)	6562(3)	-897(3)	10927(3)	27(2)
F(1)	6105(2)	-123(2)	8575(2)	37(2)
F(2)	5023(2)	-40(2)	9212(2)	35(1)
F(3)	5063(3)	424(2)	8198(2)	45(2)
F(4)	4597(3)	2338(2)	8855(3)	55(2)
F(5)	5455(3)	2780(2)	9664(3)	59(2)
F(6)	5824(3)	2646(3)	8566(3)	69(2)
F(7)	7648(3)	1101(2)	11194(2)	53(2)
F(8)	7922(3)	1915(2)	10714(3)	54(2)
F(9)	8453(3)	1137(2)	10299(3)	48(2)
F(10)	8726(3)	-822(2)	7795(2)	40(2)
F(11)	9202(3)	-1687(2)	7712(2)	44(2)
F(12)	9214(2)	-1277(2)	8763(2)	38(2)
F(13)	6980(3)	-2718(2)	6490(2)	57(2)
F(14)	5940(3)	-2115(3)	6449(3)	78(2)
F(15)	5856(3)	-2918(3)	7029(3)	74(2)
F(16)	5599(3)	-1829(2)	9619(2)	46(2)
F(17)	6832(3)	-2031(2)	10167(2)	39(2)
F(18)	6120(3)	-2681(2)	9530(3)	50(2)
C(1)	6683(4)	755(3)	9709(3)	23(2)
C(2)	5940(4)	785(4)	9202(4)	30(3)
C(3)	5536(4)	1307(4)	9033(4)	32(3)
C(4)	5839(5)	1822(4)	9325(4)	36(3)
C(5)	6564(5)	1823(3)	9815(4)	31(3)
C(6)	6976(4)	1298(3)	10002(4)	27(2)
C(7)	5540(4)	258(3)	8808(3)	30(3)
C(8)	5430(4)	2399(4)	9108(4)	53(4)
C(9)	7745(5)	1360(3)	10549(4)	38(3)
C(10)	7437(4)	-1556(3)	8849(3)	26(2)
C(11)	7888(4)	-1589(3)	8191(3)	23(2)
C(12)	7532(5)	-1886(3)	7574(4)	27(2)
C(13)	6779(5)	-2199(4)	7585(4)	38(3)
C(14)	6419(4)	-2251(4)	8243(4)	37(3)
C(15)	6744(4)	-1956(3)	8859(4)	28(2)
C(16)	8742(4)	-1340(3)	8120(3)	29(3)
C(17)	6394(4)	-2484(3)	6892(4)	47(3)
C(18)	6324(4)	-2110(3)	9543(4)	36(3)
C(19)	6942(6)	-1345(4)	12216(4)	55(4)
C(20)	7216(5)	-179(4)	12016(4)	40(3)
C(21)	10435(4)	-78(4)	8632(4)	38(3)
C(22)	9969(5)	940(4)	9269(4)	42(3)
P(5)	6560(1)	812(1)	5156(1)	23(1)
P(6)	7776(1)	1149(1)	4703(1)	22(1)
P(7)	7874(1)	280(1)	4125(1)	22(1)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(8)	7179(1)	-52(1)	5041(1)	23(1)
O(3)	8287(3)	899(3)	6415(3)	45(2)
O(4)	8932(3)	-487(3)	3145(3)	52(2)
S(3)	7435(1)	813(1)	6626(1)	27(1)
S(4)	9382(1)	-295(1)	3823(1)	29(1)
N(3)	6676(3)	938(3)	6073(3)	28(2)
N(4)	8891(3)	59(3)	4374(3)	28(2)
F(19)	6004(2)	464(2)	3647(2)	38(2)
F(20)	4930(2)	309(2)	4288(2)	39(2)
F(21)	4880(3)	49(3)	3158(2)	56(2)
F(22)	4472(5)	-2234(4)	3665(4)	169(5)
F(23)	5623(4)	-2411(3)	3195(5)	157(5)
F(24)	4770(7)	-1862(4)	2732(5)	182(6)
F(25)	7234(3)	-1164(2)	5975(2)	57(2)
F(26)	8139(3)	-1153(2)	5147(3)	57(2)
F(27)	7452(3)	-1934(2)	5365(3)	66(2)
F(28)	6769(3)	2094(2)	5259(2)	39(2)
F(29)	6067(3)	2756(2)	4635(2)	49(2)
F(30)	5524(2)	1913(2)	4711(2)	42(2)
F(31)	6868(3)	2793(3)	1576(3)	73(2)
F(32)	5747(4)	2983(3)	2114(3)	96(3)
F(33)	5848(4)	2186(3)	1540(3)	98(3)
F(34)	9084(3)	1730(2)	2735(2)	46(2)
F(35)	8576(3)	870(2)	2804(2)	41(2)
F(36)	9121(2)	1308(2)	3777(2)	39(2)
C(23)	7368(4)	1642(3)	3927(3)	24(2)
C(24)	6669(4)	2027(3)	3948(4)	31(3)
C(25)	6343(5)	2330(3)	3330(4)	33(3)
C(26)	6689(5)	2274(3)	2668(4)	32(3)
C(27)	7430(5)	1957(3)	2650(4)	32(3)
C(28)	7776(4)	1653(3)	3250(4)	29(2)
C(29)	6255(4)	2186(3)	4640(4)	35(3)
C(30)	6296(5)	2560(3)	1992(4)	52(4)
C(31)	8638(4)	1385(3)	3148(3)	27(3)
C(32)	6455(4)	-603(3)	4560(3)	24(2)
C(33)	5742(4)	-515(4)	4009(4)	33(3)
C(34)	5315(5)	-980(4)	3665(4)	35(3)
C(35)	5559(5)	-1534(4)	3834(5)	43(3)
C(36)	6236(5)	-1646(4)	4382(5)	45(3)
C(37)	6656(5)	-1196(3)	4731(4)	31(3)
C(38)	5398(4)	82(3)	3782(3)	31(3)
C(39)	5124(5)	-2014(4)	3407(5)	80(5)
C(40)	7372(5)	-1350(3)	5304(4)	42(3)
C(41)	7376(5)	110(4)	6989(4)	44(3)
C(42)	7270(6)	1269(5)	7368(4)	59(4)
C(43)	9841(5)	-900(4)	4287(4)	42(3)
C(44)	10297(5)	109(4)	3624(5)	43(3)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Bruker WP 80 SY (80.13 MHz, 75.39 MHz). ³¹P-NMR-Spektren: Bruker AM 250 (101.26 MHz). Massenspektren: CH-5 Varian MAT. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen

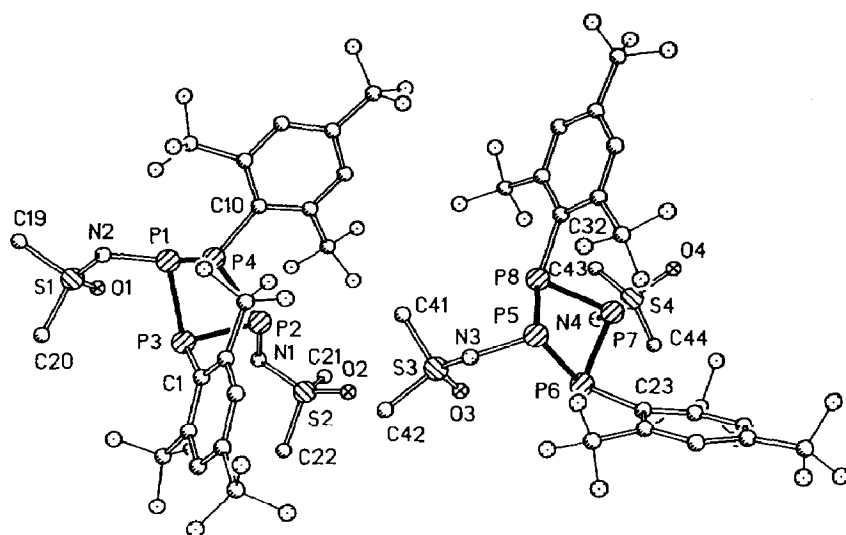


Fig. 1. Die Struktur von 7 im Kristall.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm)

P(1)–P(3)	223.2(3)	P(1)–P(4)	227.4(3)
P(1)–N(2)	169.3(6)	P(2)–P(3)	222.2(3)
P(2)–P(4)	225.9(3)	P(2)–N(1)	171.2(5)
P(3)–C(1)	186.7(7)	P(4)–C(10)	187.5(7)
S(1)–O(1)	144.3(5)	S(1)–N(2)	152.4(5)
S(1)–C(19)	174.4(9)	S(1)–C(20)	177.4(8)
S(2)–O(2)	144.3(5)	S(2)–N(1)	153.5(6)
S(2)–C(21)	176.6(8)	S(2)–C(22)	176.2(8)
C(1)–C(2)	142.6(9)	C(1)–C(6)	141.6(10)
C(2)–C(3)	137.8(12)	C(2)–C(7)	151.5(10)
C(3)–C(4)	136.4(12)	C(4)–C(5)	138.5(10)
C(4)–C(8)	151.0(12)	C(5)–C(6)	139.3(11)
C(6)–C(9)	150.4(9)	C(10)–C(11)	144.6(9)
C(10)–C(15)	142.4(10)	C(11)–C(12)	139.0(9)
C(11)–C(16)	147.3(9)	C(12)–C(13)	138.4(11)
C(13)–C(14)	137.4(11)	C(13)–C(17)	150.3(10)
C(14)–C(15)	137.2(10)	C(15)–C(18)	150.2(10)
P(5)–P(6)	227.9(3)	P(5)–P(8)	222.5(3)
P(5)–N(3)	169.2(6)	P(6)–P(7)	226.6(3)
P(6)–C(23)	188.0(7)	P(7)–P(8)	220.9(3)
P(7)–N(4)	169.9(6)	P(8)–C(32)	186.6(7)
O(3)–S(3)	143.6(5)	O(4)–S(4)	143.9(5)
S(3)–N(3)	151.9(5)	S(3)–C(41)	174.9(9)
S(3)–C(42)	174.6(9)	S(4)–N(4)	154.8(6)
S(4)–C(43)	174.8(8)	S(4)–C(44)	177.3(8)
C(23)–C(24)	141.1(10)	C(23)–C(28)	144.0(10)
C(24)–C(25)	138.4(10)	C(24)–C(29)	151.1(10)
C(25)–C(26)	137.1(10)	C(26)–C(27)	137.5(11)
C(26)–C(30)	148.2(10)	C(27)–C(28)	136.8(10)
C(28)–C(31)	151.2(9)	C(32)–C(33)	145.2(9)
C(32)–C(37)	142.4(11)	C(33)–C(34)	138.1(11)
C(33)–C(38)	151.6(11)	C(34)–C(35)	135.5(13)
C(35)–C(36)	141.7(11)	C(35)–C(39)	148.1(12)
C(36)–C(37)	135.5(11)	C(37)–C(40)	150.9(10)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel (°)

P(3)–P(1)–P(4)	81.6(1)	P(3)–P(1)–N(2)	104.1(2)
P(4)–P(1)–N(2)	107.5(2)	P(3)–P(2)–P(4)	82.2(1)
P(3)–P(2)–N(1)	101.4(2)	P(4)–P(2)–N(1)	103.4(2)
P(1)–P(3)–P(2)	88.7(1)	P(1)–P(3)–C(1)	113.2(2)
P(2)–P(3)–C(1)	104.8(2)	P(1)–P(4)–P(2)	86.7(1)
P(1)–P(4)–C(10)	103.2(2)	P(2)–P(4)–C(10)	102.7(2)
O(1)–S(1)–N(2)	120.1(3)	O(1)–S(1)–C(19)	109.0(4)
N(2)–S(1)–C(19)	104.5(4)	O(1)–S(1)–C(20)	109.0(4)
N(2)–S(1)–C(20)	110.5(4)	C(19)–S(1)–C(20)	102.2(4)
O(2)–S(2)–N(1)	119.6(3)	O(2)–S(2)–C(21)	109.2(3)
N(1)–S(2)–C(21)	108.0(4)	O(2)–S(2)–C(22)	108.9(4)
N(1)–S(2)–C(22)	108.0(4)	C(21)–S(2)–C(22)	101.6(4)
P(2)–N(1)–S(2)	119.6(3)	P(1)–N(2)–S(1)	129.9(4)
P(3)–C(1)–C(2)	130.4(6)	P(3)–C(1)–C(6)	114.5(5)
C(2)–C(1)–C(6)	115.0(6)	C(1)–C(2)–C(3)	121.5(7)
C(1)–C(2)–C(7)	123.5(7)	C(3)–C(2)–C(7)	115.0(6)
C(2)–C(3)–C(4)	121.7(7)	C(3)–C(4)–C(5)	119.6(8)
C(3)–C(4)–C(8)	122.1(6)	C(5)–C(4)–C(8)	118.3(7)
C(4)–C(5)–C(6)	119.6(7)	C(1)–C(6)–C(5)	122.6(6)
C(1)–C(6)–C(9)	123.2(6)	C(5)–C(6)–C(9)	114.2(6)
P(4)–C(10)–C(11)	121.5(5)	P(4)–C(10)–C(15)	124.4(5)
C(11)–C(10)–C(15)	113.9(6)	C(10)–C(11)–C(12)	120.4(6)
C(10)–C(11)–C(16)	124.5(6)	C(12)–C(11)–C(16)	115.1(6)
C(11)–C(12)–C(13)	121.7(7)	C(12)–C(13)–C(14)	118.2(7)
C(12)–C(13)–C(17)	119.8(7)	C(14)–C(13)–C(17)	122.0(7)
C(13)–C(14)–C(15)	121.3(7)	C(10)–C(15)–C(14)	122.5(6)
C(10)–C(15)–C(18)	123.6(6)	C(14)–C(15)–C(18)	113.9(6)
P(6)–P(5)–P(8)	83.2(1)	P(6)–P(5)–N(3)	106.1(2)
P(8)–P(5)–N(3)	103.6(2)	P(5)–P(6)–P(7)	87.8(1)
P(5)–P(6)–C(23)	103.6(2)	P(7)–P(6)–C(23)	102.3(2)
P(6)–P(7)–P(8)	83.9(1)	P(6)–P(7)–N(4)	103.7(2)
P(8)–P(7)–N(4)	102.1(2)	P(5)–P(8)–P(7)	90.7(1)
P(5)–P(8)–C(32)	113.2(2)	P(7)–P(8)–C(32)	101.4(2)
O(3)–S(3)–(3)	119.5(3)	O(3)–S(3)–C(41)	107.9(4)
N(3)–S(3)–C(41)	111.2(4)	O(3)–S(3)–C(42)	109.2(4)
N(3)–S(3)–C(42)	104.0(4)	C(41)–S(3)–C(42)	104.0(4)
O(4)–S(4)–N(4)	118.9(3)	O(4)–S(4)–C(43)	108.9(4)
N(4)–S(4)–C(43)	108.1(4)	O(4)–S(4)–C(44)	109.3(4)
N(4)–S(4)–C(44)	108.4(4)	C(43)–S(4)–C(44)	101.9(4)
P(5)–N(3)–S(3)	129.4(4)	P(7)–N(4)–S(4)	119.4(3)
P(6)–C(23)–C(24)	124.8(5)	P(6)–C(23)–C(28)	120.5(5)
C(24)–C(23)–C(28)	114.7(6)	C(23)–C(24)–C(25)	121.6(7)
C(23)–C(24)–C(29)	124.4(6)	C(25)–C(24)–C(29)	113.8(6)
C(24)–C(25)–C(26)	121.6(7)	C(25)–C(26)–C(27)	118.1(6)
C(25)–C(26)–C(30)	121.5(7)	C(27)–C(26)–C(30)	120.4(6)
C(26)–C(27)–C(28)	121.9(7)	C(23)–C(28)–C(27)	121.3(6)
C(23)–C(28)–C(31)	124.5(6)	C(27)–C(28)–C(31)	114.0(6)
P(8)–C(32)–C(33)	129.3(6)	P(8)–C(32)–C(37)	115.4(5)
C(33)–C(32)–C(37)	115.3(6)	C(32)–C(33)–C(34)	121.5(7)
C(32)–C(33)–C(38)	123.3(7)	C(34)–C(33)–C(38)	115.2(6)
C(33)–C(34)–C(35)	120.3(7)	C(34)–C(35)–C(36)	120.7(8)
C(34)–C(35)–C(39)	117.9(7)	C(36)–C(35)–C(39)	121.3(8)
C(35)–C(36)–C(37)	119.8(8)	C(32)–C(37)–C(36)	122.4(7)
C(32)–C(37)–C(40)	120.9(6)	C(36)–C(37)–C(40)	116.7(7)

und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

$\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NSiMe}_3$ [19] und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ [20] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

1. Verbesserte Darstellung von 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (**1**) [7]

In einem 1l-Monelzylinder werden 100 g (0.47 mol) Benzol-1,3,5-tricarbonsäure vorgelegt und 500 g (4.6 mol) SF_4 einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 170°C erwärmt und 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das flüssige Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, mit Natronlauge (10%, 2×200 ml) und Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Destillation unter Normaldruck liefert 119.3 g (90%) **1** als klare, farblose Flüssigkeit (Kp. $118\text{--}120^\circ\text{C}$). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [7].

2. Dichlor-[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]phosphan (**3**)

Zu 11.4 g (40.4 mmol) **1** in 25 ml Et_2O tropft man bei Raumtemperatur 25.2 ml einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 *N* in *n*-Hexan) und läßt noch 2 h nachrühren. Die so erhaltene Lösung von **2** wird bei -78°C zu einem Gemisch von 5.5 g (40.4 mmol) PCl_3 und 25 ml Et_2O zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz durch eine dünne Schicht Celite filtriert, der Rückstand mit 40 ml Et_2O gewaschen und das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Man erhält 9.75 g (25.4 mmol, 63%) **3** als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp. $46\text{--}48^\circ\text{C}/0.02$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ 8.29(s) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3 ext.): δ -53.7 (d, *o*- CF_3 , $^4J(\text{PF})$ 61.4 Hz), -64.6 (s, *p*- CF_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{CDCl}_3$, 85% H_3PO_4 ext.): δ 144.7 (sept, $^4J(\text{PF})$ 61.4 Hz) ppm.

3. 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenylphosphan (**4**)

Zu einer Suspension von 1.2 g (31.6 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Et_2O tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min 19.5 g (50.9 mmol) **2**. Der Ansatz wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird durch vorsichtige Zugabe von 2.5 ml Wasser hydrolysiert, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit 2×30 ml Et_2O gewaschen. Das blaßgelbe Filtrat wird über CaCl_2 getrocknet. Destillative Aufarbeitung liefert 9.8 g (31.2 mmol, 61%) **4** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die bei $56\text{--}58^\circ\text{C}/12$ Torr siedet. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): δ 7.74 (s, CH), 3.93 (d sept, PH, $^1J(\text{PH})$ 216 Hz, $^5J(\text{FH})$ 5.2 Hz) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): δ -61.4 (d, *o*- CF_3 , $^4J(\text{PF})$ 29 Hz), -63.6 (d, *p*- CF_3 , $^6J(\text{PF})$ 2.3 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): δ -139.1 (sept q, $^4J(\text{PF})$ 29 Hz, $^6J(\text{PF})$ 2.3 Hz) ppm. MS(FI): *m/z* 314 (*M*, 100%).

4. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]diphosphen (**5**)

6.01 g (15.7 mmol) **3** und 4.93 g (15.7 mmol) **4** werden in 150 ml THF gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 4.8 g (31.5 mmol) DBU in 20 ml THF versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, filtriert und wäscht den Rückstand ($\text{DBU} \cdot \text{HCl}$) mit 2×50 ml THF. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und das Produkt aus heißem Toluol umkristallisiert. Man erhält 6.8 g (10.9 mmol, 69%) **5** als blaßgelbe Kristallnadeln vom Fp. 186°C .

Gef.: C, 35.0; H, 0.8; P, 9.8. $C_{18}H_4F_{18}P_2$ (623.94) ber.: C, 34.6; H, 0.7; P, 9.9%.

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS ext.): δ 8.22 (s) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , $CFCl_3$ ext.): δ -55.6 (dd, *o*- CF_3 , $^4J(PF)$ 23 Hz), -63.3 (m, *p*- CF_3) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): δ 474 (m, $^4J(PF)$ 23 Hz) ppm. MS(FI): *m/z* 624 (*M*, 100%).

5. Dichlor(*S,S*-dimethylsulfoximino)phosphan (6)

Zu 6.9 g (50 mmol) PCl_3 in 100 ml Et_2O tropft man bei $-70^\circ C$ eine Lösung von 5.1 g (30.9 mmol) $Me_2S(O)=NSiMe_3$ in 20 ml Et_2O . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Man erhält 5.6 g (28.8 mmol, 93%) **6** als farblosen Feststoff vom Fp. $42^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS ext.): δ 3.33 (d, $^4J(PH)$ 1.5 Hz) ppm. ^{31}P -NMR ($Et_2O/CDCl_3$, 85% H_3PO_4 ext.): δ 145.4 (s) ppm.

6. 1,3-Bis(*S,S*-dimethylsulfoximino)-2,4-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]-cyclotetraphosphan (7)

Zu einer Lösung von 4.3 g (13.7 mmol) **4** und 2.66 g (13.7 mmol) **6** in 60 ml THF tropft man bei $-50^\circ C$ 4.16 g (27.4 mmol) DBU, gelöst in 30 ml THF. Beim Auftauen auf Raumtemperatur fällt $DBU \cdot HCl$ aus, und die überstehende Lösung färbt sich gelb. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Durch Extrahieren mit 80 ml Toluol, erneutes Filtrieren und Abkühlen auf $0^\circ C$ ließen sich geringe Mengen **7** (ca. 50 mg) in Form von gelben Einkristallen isolieren, die direkt für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

7. [η^2 -Dimethylsulfoximino-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyldiphosphen]-bis(triphenylphosphan)platin(0) (8)

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) **4** und 0.62 g (3.2 mmol) **6** in 150 ml THF tropft man bei $-78^\circ C$ 0.96 g (6.3 mmol) DBU und läßt noch 30 min bei $-78^\circ C$ rühren. Man läßt den Ansatz auf $-60^\circ C$ erwärmen und tropft eine Lösung von 2.4 g (3.2 mmol) $(Ph_3P)_2PtC_2H_4$ in 50 ml THF innerhalb von 30 min zu. Nach Entfernen der Kühlung wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.6 g (1.6 mmol, 44%) **8** als orangefarbenes Pulver, das sich bei $182^\circ C$ zersetzt.

Gef.: C, 48.5; H, 3.3; N, 1.0; P, 10.7. $C_{47}H_{38}F_9NOP_4PtS$ (1154.1) ber.: C, 48.8; H, 3.8; N, 1.2; P, 10.7%.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6/THF , $CFCl_3$ ext.): δ -54.8 (m, *o*- CF_3), -64.0 (s, *p*- CF_3) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (500 MHz, Toluol/ C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): δ 130.2 (m, P-Rf, 1P); 29.5 (m, P-N, 1P); 26.5, 24.5 (m, PPh₃, je 1P) ppm.

8. Fluor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]arsan (9)

Aus 20.0 g (70.9 mmol) **1** in 150 ml Et_2O und 46.1 ml *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 *N* in Hexan) wird zunächst eine Lösung von **2** hergestellt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden 4.67 g (35.4 mmol) AsF_3 langsam zugetropft. Dabei tritt Erwärmung ein, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Man läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren und erhitzt anschließend noch 3 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand bei $65^\circ C/0.01$ Torr sublimiert. Man erhält 15.5 g (23.6 mmol, 67%) **9** als farblose Kristalle. 1H -NMR

(C₆D₆, TMS ext.): δ 7.78 (s) ppm. ¹⁹F{¹H}-NMR (C₆D₆, CFCI₃ ext.): δ -56.2 (d, *o*-CF₃, ⁵J(FF) 14.7 Hz), -64.3 (d, *p*-CF₃, ⁶J(FF) 0.6 Hz), -189.1 (m, AsF, ⁵J(FF) 14.7 Hz) ppm. MS(FI): *m/z* 656 (*M*, 30%).

9. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]arsan (10)

Zu einer Suspension von 0.25 g (6.6 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Et₂O tropft man 2.8 g (4.2 mmol) **9**, gelöst in 50 ml Et₂O und erhitzt anschließend 4 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 0 °C wird mit 3 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und nochmals 4 h unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz wird durch Glaswolle filtriert und das gelbe Filtrat über CaCl₂ getrocknet. Sublimation bei 85 °C/0.8 Torr liefert 2.0 g (3.1 mmol, 75%) **10** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ 8.1 (s, CH), 6.3 (m, AsH, ⁵J(FH) 3.7 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ ext.): δ -58.6 (d, *o*-CF₃, ⁵J(FH) 3.7 Hz), -64.1 (d, *p*-CF₃, ⁷J(FH) 0.6 Hz). MS(EI): *m/z* 638 (*M*, 10%).

Röntgenstrukturbestimmung von 7

C₂₂H₁₆F₁₈N₂O₂P₄S₂, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, Zelldimensionen: *a* 1569.7(2), *b* 2293.6(3), *c* 1823.1(2) pm, β 94.94(1)°, *V* = 6.5 nm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.77 Mg m⁻³, *Z* = 8, *T* = -85 °C, μ (Mo-K α , Graphitmonochromator): 0.48 mm⁻¹, 8488 unabhängige Reflexe, davon 6967 mit $F \geq 3\sigma F$, $2\theta_{\text{max}}$ = 45°, Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung, Strukturlösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELX 86, 906 Parameter wurden verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach dem Reitermodell gerechnet. *R* = 0.074, *R*_w = 0.079, $w^{-1} = \sigma(F)^2 \cdot 0.0008F^2$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587.
- 2 A.H. Cowley, *Polyhedron*, 3 (1984) 389 und dort zitierte Literatur.
- 3 L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Organometallics*, 6 (1987) 110.
- 4 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq und I. Satge, *Phosphorus and Sulfur*, 31 (1987) 27.
- 5 M.P. Bigwood, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7643.
- 6 G.A. Bosswell, W.C. Ripka, R.M. Schribner und C.W. Tullock, *Org. React.*, 21 (1974) 1.
- 7 G.E. Carr, R.D. Chambers, T.F. Holmes und D.G. Parker, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 13.
- 8 EuChem Conference, PSIBLOCS, Paris-Palaiseau, 22. August 1988.
- 9 H.W. Roesky, T. Tojo, M. Ilemann und D. Westhoff, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 877.
- 10 H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P.G. Jones und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1309.
- 11 H.W. Roesky, M. Scholz, F. Edelmann, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1882.
- 12 H.W. Roesky, F. Schrupf und F. Edelmann, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 874.
- 13 G. Fritz, T. Vaahs, W. Höhle und H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552 (1987) 34.
- 14 G.J. Palenik und J. Donohue, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 564.
- 15 F. Sanz und J.J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1083.

- 16 R. Riedel, H.-D. Hansen und E. Fluck, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1056.
- 17 W. Weigand, A.W. Cordes und P.N. Swepston, *Acta Cryst.*, 37 (1981) 1631.
- 18 L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron*, 6 (1987) 1295.
- 19 H. Schmidbaur und G. Kammel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 4128.
- 20 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.