

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHORSUBSTITUIERTE N, N' - DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. III. UNSYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE

Matthias Gruber<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>; Dietmar Schomburg<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland <sup>b</sup> Gesellschaft für biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig-Stöckheim, Deutschland

**To cite this Article** Gruber, Matthias , Schmutzler, Reinhard and Schomburg, Dietmar(1993) 'PHOSPHORSUBSTITUIERTE N, N' -DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. III. UNSYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 205 – 217

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308036894

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036894>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# PHOSPHORSUBSTITUIERTE *N,N'*-DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. III. UNSYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE

MATTHIAS GRUBER und REINHARD SCHMUTZLER\*†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,  
Hagenring 30, 3300 Braunschweig, Deutschland*

und

DIETMAR SCHOMBURG

*Gesellschaft für biotechnologische Forschung (GBF), Mascheroder Weg 1,  
3300 Braunschweig-Stöckheim, Deutschland*

(Received November 2, 1992)

The unsymmetrically bisphosphorylated *N,N'*-dimethyl thiourea derivatives, **2**, **3** and **5** were synthesized and investigated by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^{31}\text{P}$  n.m.r. spectroscopy. It is concluded from the n.m.r. investigation that there is a phosphorus-phosphorus through-space interaction in these compounds.

A single-crystal X-ray diffraction study conducted on *N*-(dimethylphosphino)-*N'*-(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethyl thiourea, **3** revealed a short non-bonding PP distance of 300 pm.

Abstraction of a fluoride ion from  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}(\text{Me})-\text{C}(\text{:S})-\text{N}(\text{Me})\text{PF}_2$ , **2** with phosphorus pentafluoride has generated an unusual PP-bonded heterocyclic cation as a hexafluorophosphate salt,  $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}(\text{Me})-\text{C}(\text{:S})-\text{N}(\text{Me})\text{PF}]^+ \text{PF}_6^-$ , **8**.

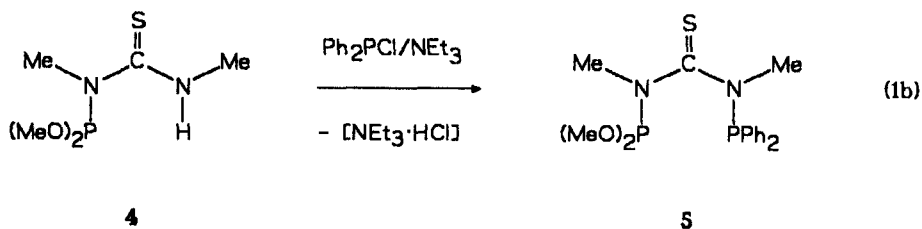
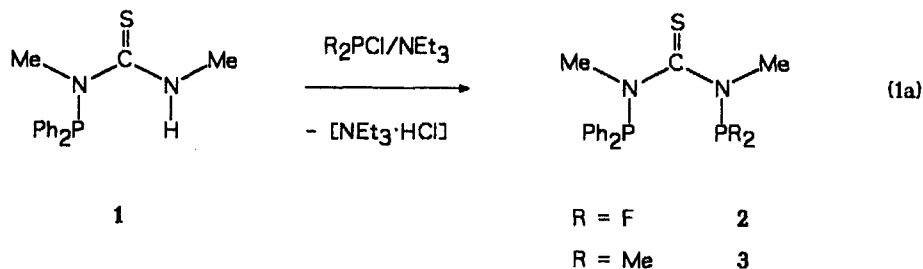
**Key words:** *N,N'*-dimethylthiourea; intramolecular P—P interaction; fluoride-abstraction; x-ray.

## *Synthese unsymmetrisch phosphorsubstituierter N,N'-Dimethylharnstoff-Verbindungen*

Über die Chemie der symmetrisch phosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylharnstoff-Verbindungen ist in den letzten Jahren verschiedentlich berichtet worden.<sup>1–3</sup> Erst kürzlich wurden auch unsymmetrisch phosphorsubstituierte *N,N'*-Dimethylharnstoff-Derivate dargestellt.<sup>4,5</sup>

Im Folgenden wird die Darstellung der bisher unbekannten unsymmetrisch phosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen **2**, **3** und **5** beschrieben. Die Umsetzung der monophosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen mit den entsprechenden Phosphor(III)-Chlor-Verbindungen in Gegenwart eines HCl-Akzeptors sollte zu den gewünschten unsymmetrisch phosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen führen (Gl. (1)):

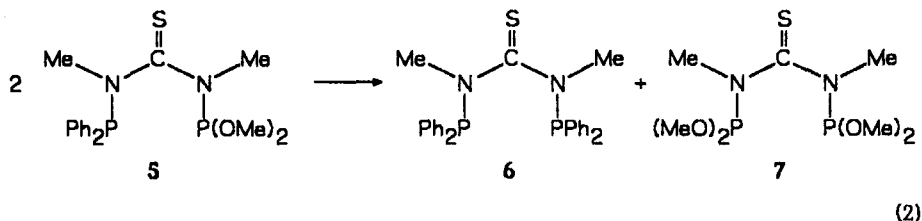
\*†Dr. Hans-Martin Schiebel zum 60. Geburtstag gewidmet.



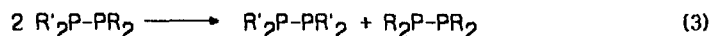
Die Verbindungen fielen als kristalline Feststoffe an, die sich in bezug auf ihre Löslichkeit in Diethylether stark unterschieden. **2** löste sich im Gegensatz zu **3** und **5** sehr gut in Diethylether. Verbindung **5** kristallisierte immer mit einem Anteil der symmetrischen Verbindung **6** zusammen aus und konnte deshalb nicht analysenrein erhalten werden. Darauf wird im Folgenden eingegangen.

*Symmetrisierung von N-(Dimethoxyphosphino)-N'-(diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff, 5*

Verbindung **5** konnte nicht rein erhalten werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtete man neben den  $\delta(\text{P})$ -Werten bei 68.4 und 141.9 ein Signal bei 63.5 ppm, welches der symmetrischen Verbindung *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff, **6** zugeordnet werden konnte. Der bei der Synthese von **5** gebildete Anteil an **6** lag zwischen 12 und 50%. **7** verblieb in der Mutterlauge und kristallisierte nicht mit aus. Über die Identität von **7** besteht kein Zweifel, da die Verbindung auf anderem Wege dargestellt werden konnte (siehe Teil II dieser Veröffentlichungsserie) (Gl. (2)):



Es handelt sich hierbei um die bekannte Reaktion der Symmetrisierung einer unsymmetrisch substituierten Diphosphorverbindung in zwei symmetrische Diphosphorverbindungen<sup>6,7</sup> (Gl. (3)):



Für die Verbindungen **2** und **3** wurde keine Umwandlung zu den symmetrischen Verbindungen entsprechend Gl. (3) beobachtet. Vergleicht man **5** mit der Diphosphorverbindung  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ , so wird die Stabilität von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PMe}_2$  in Lösung<sup>8</sup> damit begründet, daß der elektronenziehende Effekt der Phenylgruppen die Acidität des Phosphoratoms der  $\text{PMe}_2$ -Gruppe erhöht.<sup>9</sup>

Die Symmetrisierung von unsymmetrisch substituierten Diphosphorverbindungen wurde sogar im festen Zustand beobachtet; ihre Geschwindigkeit nimmt in Lösung und bei höherer Temperatur rasch zu.<sup>7</sup>

Die oft beobachtete spontane Umwandlung einer unsymmetrisch substituierten Diphosphorverbindung führt nicht immer zu definierten Produkten. In Lösung zersetzt sich z.B.  $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}-\text{PCl}_2$  binnen 2 h bei Raumtemperatur in nicht geklärter Weise.<sup>10</sup>

Bei der Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}-\text{PMe}_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}-\text{PPh}_2$  aus  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{ClPPh}_2$  wurden die Zersetzungsprodukte der entsprechenden Tetraorganodiphosphine,  $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$  und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  nachgewiesen.<sup>11</sup>

Dagegen fand eine Zersetzung von 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)diphosphin,  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$  erst nach 14-stündigem Erhitzen auf 110°C statt. Dabei wurde die Bildung von Tetraphenyldiphosphin,  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$  und Tris(dimethylamino)phosphin,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  neben polymeren Produkten beobachtet.<sup>12</sup>

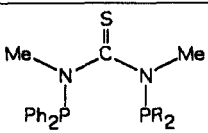
Die Rückreaktion nach Gleichung (3) nennt man auch Scrambling-Reaktion. Dieser Reaktionstyp ist für einige Tetraalkyl- und Tetraaryldiphosphine beschrieben worden.<sup>9</sup> Mills und Mitarbeiter haben, ausgehend von Tetrakis(trifluormethyl)diphosphin,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$  als der einen symmetrischen Diphosphorverbindung, dieses Reaktionsprinzip erfolgreich angewandt.<sup>8</sup>

### Diskussion der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3** und **5**

Die  $\delta(\text{H})$ -Werte und die ermittelten  $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3** und **5** zeigen wie erwartet getrennte Resonanzen für die beiden NMe-Gruppen des *N,N'*-Dimethylthioharnstoffgerüsts. Die Resonanz der am Diphenylphosphinrest gebundenen NMe-Gruppe erscheint bei etwas höherem Feld als die der Methylgruppe der  $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ -Einheit. Durch die zwei verschieden substituierten Phosphoratome sollten für die beiden NMe-Gruppen  $\text{ABX}_3$ -Spinsysteme beobachtbar sein ( $A, B$  = Phosphoratome,  $X$  = Protonen), was aber in keinem Fall gefunden wurde. Nur bei den Verbindungen **2** und **3** war eine Aufspaltung der Resonanz für die NMe-Gruppen zu erkennen. Die  $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante der Resonanz der der Diphenylphosphingruppe benachbarten NMe-Gruppe ist klein (ca. 0.5 Hz). Für die NMe-Gruppe am Dimethoxyphosphinrest in **5** beobachtete man einen Spektrentyp höherer Ordnung mit einer Tripletstruktur. Es handelt sich dabei um die Summe der  $^3J(\text{PH})$ - und  $^nJ(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten ( $^3J(\text{PH}) + ^nJ(\text{PH}) = \text{N}(\text{PH}), n = 1, 4, 5$ ). Im Falle der Verbindung **2** ist die Resonanz der der  $\text{PF}_2$ -Gruppe benachbarten NMe-Gruppe durch die Nähe der Fluoratome ( $^4J(\text{FH})$ ) noch weiter aufgespalten. Diese Resonanz läßt jedoch kein eindeutig interpretierbares Aufspaltungsmuster erkennen.

TABELLE 1  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten der N,N'-dimethylthioharnstoffverbrückten  
 Diphosphorverbindungen 2, 3 und 5

		R = F	2
		R = Me	3
		R = OMe	5

Nr.		Ph <sub>2</sub> PNCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> PNCH <sub>3</sub>	Phenyl
2	δ(H)	3.03 <sup>b</sup>	3.22 - 3.27	7.41 - 7.49
	N(PH) <sup>a</sup>	0.5	—	—
3	δ(H)	2.98 <sup>c</sup>	3.29 <sup>c</sup>	7.39 - 7.43
	N(PH) <sup>a</sup>	—	—	—
5	δ(H)	2.99 <sup>b</sup>	3.20 <sup>d</sup>	7.36 - 7.43
	N(PH) <sup>a</sup>	0.6	2.2	—

<sup>a</sup> N(PH) = <sup>3</sup>J(PH) + <sup>n</sup>J(PH), n = 1,4,5; <sup>b</sup> Dublett;

<sup>c</sup> Singulett; <sup>d</sup> Triplett.

### Diskussion der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen 2, 3 und 5

Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen wurde durch selektive <sup>31</sup>P-Entkopplung möglich. Die Daten sind in Tabelle 2 enthalten.

Die Resonanz der der Diphenylphosphingruppe benachbarten NMe-Gruppe erscheint in allen drei Verbindungen beim gleichen δ(C)-Wert. Auch unterscheiden sich die <sup>2</sup>J(PC)-Kopplungskonstanten der Verbindungen 2 (5.9 Hz), 3 (4.9 Hz) und 5 (6.5 Hz) nur wenig. Die Einführung einer zweiten Phosphino-Gruppe scheint wenig Einfluß auf die chemische Verschiebung zu haben.

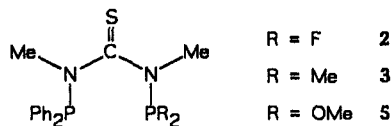
Betrachtet man die Resonanz der NMe-Gruppe am variablen Phosphinrest PR<sub>2</sub>, so beobachtet man, daß das Phosphoratom der PF<sub>2</sub>-Gruppe der Verbindung 2 nicht mit dem Kohlenstoffatom der NMe-Gruppe koppelt. Es wird aber eine Kopplung der Fluoratome zu diesem Kohlenstoffatom beobachtet. Die <sup>3</sup>J(FC)-Kopplungskonstante beträgt 5.4 Hz.

Die Resonanz der NMe-Gruppe für Verbindung 3 ist gegenüber den entsprechenden Resonanzen der beiden anderen Verbindungen um etwa 2 ppm hochfeldverschoben.

Die Resonanzen der einzelnen Kohlenstoffatome des Diphenylphosphinrestes konnten eindeutig zugeordnet werden. Während sich die ortho-Kohlenstoffatome von 2, 3 und 5 in ihren δ(C)-Werten nicht unterscheiden, beobachtet man bei allen anderen Kohlenstoffatomen eine

- Tiefeldverschiebung von 2.12 ppm für das ipso-Kohlenstoffatom
  - Hochfeldverschiebung von 0.69 ppm für das meta-Kohlenstoffatom
  - Hochfeldverschiebung von 1.06 ppm für das para-Kohlenstoffatom
- von Verbindung 2 über 5 nach 3.

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der *N,N'*-dimethylthioharnstoffverbrückten Diphosphorverbindungen 2, 3 und 5

Nr.		Ph <sub>2</sub> PNMe	R <sub>2</sub> PNMe	R	Phenyl-C				C=S
					ipso	ortho	meta	para	
2	δ(C)	39.91	33.83	—	133.41	132.23	128.81	130.15	195.91
	J(PC) <sup>a</sup>	5.9	5.7	—	16.4	19.8	6.0	—	21.4
	J(PC) <sup>b</sup>	—	—	—	4.7	1.9	—	—	20.3
	J(FC)	—	5.4	—	—	—	—	—	—
3	δ(C)	39.89	36.00	14.77	135.53	132.35	128.12	129.09	200.93
	J(PC) <sup>a</sup>	4.9	—	5.7	13.7	14.4	4.1	—	11.8
	J(PC) <sup>b</sup>	—	4.8	13.1	4.0	—	—	—	10.0
5	δ(C)	39.95	33.56	52.58	134.96	132.28	128.49	129.48	198.23
	J(PC) <sup>a</sup>	6.5	—	4.1	17.5	19.1	5.7	—	19.1
	J(PC) <sup>b</sup>	—	2.3	17.8	5.5	—	—	—	16.8

<sup>a</sup> Phosphoratom der Ph<sub>2</sub>P-Gruppe, <sup>b</sup> Phosphoratom der R<sub>2</sub>P-Gruppe

Die Zuordnung der einzelnen <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen des Phenylrings erfolgte in Anlehnung an die Daten bekannter Derivate des Triphenylphosphins.<sup>13</sup>

Neben der großen <sup>1</sup>J(PC)-Kopplung des Phosphoratoms des Diphenylphosphinrestes mit dem ipso-Kohlenstoffatom von 16.4 (2), 13.7 (3) bzw. 17.5 Hz (5) wurde auch jeweils eine kleinere <sup>2</sup>J(PC)-Kopplungskonstante von 4.7 (2), 4.0 (3) bzw. 5.5 Hz (5) auf Grund der Wechselwirkung zum zweiten Phosphoratom über den Raum beobachtet. Für 2 ist diese Wechselwirkung sogar bis zum ortho-Kohlenstoffatom (<sup>3</sup>J(PC)-Kopplungskonstante = 1.9 Hz) beobachtet worden.

Eine charakteristische Aufspaltung wird jeweils für die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanz des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms der C=S-Gruppe beobachtet. Für die Verbindungen 2, 3 und 5 werden Dubletts von Dubletts beobachtet. Die Größe der <sup>2</sup>J(PC)-Kopplungskonstante nimmt mit Abnahme der Elektronegativität des Substituenten in der Reihe PF<sub>2</sub> > P(OMe)<sub>2</sub> > PMe<sub>2</sub> ebenfalls ab.

#### Diskussion der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen 2, 3 und 5

Für Verbindung 2 beobachtet man das erwartete ABX<sub>2</sub>-Spinsystem (A, B = Phosphoratom; X = Fluoratom). Die <sup>1</sup>J(PF)-Kopplungskonstante liegt mit 1251 Hz

in dem für stickstoffgebundene Difluorosphingruppen typischen Bereich.<sup>14,15</sup> Eine weitere Kopplung der Fluoratome zum Phosphoratom der Diphenylphosphingruppe über den Raum wird beobachtet. Die  $^2J(\text{PF})$ -Kopplungskonstante beträgt 30.2 Hz.

Gegenüber der symmetrisch substituierten Verbindung **6** ( $\delta(\text{P}) = 63.5$ ) sind die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Diphenylphosphinreste der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **2**, **3** und **5** zwischen 6.5 und 2.6 ppm zu hohem Feld verschoben.

Ein Vergleich der NMR-Daten der Verbindung **3** mit denen des Sauerstoffanalogons (Tab. 3) ergibt eine um 19 Hz kleinere  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante (105 Hz gegenüber 124 Hz). Die Verschiebung der Phosphorresonanz des Diphenylphosphinrestes um ca. 10 ppm und der des Dimethylphosphinrestes um ca. 13 ppm zu tiefem Feld ist auf die starke Entschirmung des  $\text{C}=\text{S}$ -Kohlenstoffatoms zurückzuführen. Diese Tatsache ist als "Schweratomeffekt" bekannt.<sup>16</sup>

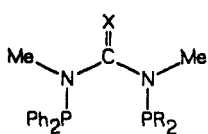
Für alle drei dargestellten Verbindungen werden sehr ähnliche  $J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten gefunden. Sie betragen 110 Hz für **2**, 105 Hz für **3** und 107 Hz für Verbindung **5**. Die Größe der  $J(\text{PP})$ -Werte läßt vermuten, daß die P—P-Wechselwirkung nicht über vier Bindungen, sondern über den Raum erfolgt.<sup>17,18</sup>

Schon die  $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante von  $\lambda^3$ -Phosphorverbindungen über ein Stickstoffatom liegt meist in der Größenordnung von 30–70 Hz.<sup>19</sup>

Daß die gefundenen  $J(\text{PP})$ -Werte eher  $^1J(\text{PP})$ - als  $^4J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten entsprechen, mögen auch die Daten der drei repräsentativen Diphosphorverbindungen in Tabelle 3 verdeutlichen. Die  $^1J(\text{PP})$ -Werte sind zwar durchweg größer als die der Verbindungen **2**, **3** und **5**; dennoch erscheint es plausibel, von einer direkten P—P-Wechselwirkung in den Verbindungen **2**, **3** und **5** zu sprechen.

TABELLE 3

$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **2**, **3** und **5** und einigen unsymmetrisch substituierten Diphosphorverbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{P}-\text{P}'\text{R}_2$

Verbindung	Nr.	$\delta(\text{P})$ $\text{PPh}_2$	$\delta(\text{P})$ $\text{PR}_2$	$J(\text{PP})$ [Hz]	Lit.	
	X = S					
	R = F	2	70.0	121.8	110	
	R = Me	3	66.1	50.0	105	
	R = OMe	5	68.4	141.9	107	
	X = O		56.2	37.1	124	4
	R = Me					
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PF}_2$	( $\text{Me}_2\text{P}$ )	- 53.5	294	250	20	
$\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{OEt})_2$		- 29	195	210	21	
$\text{Ph}_2\text{P}-\text{PMe}_2$		- 11.5	- 64.2	197	22	

### Diskussion der Massenspektren

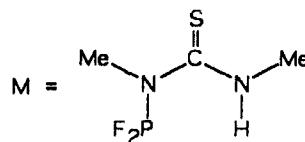
In den unter EI-Bedingungen (electronic ionization) aufgenommenen Massenspektren der Verbindungen **2** und **3** wurde das Molekülion nicht beobachtet. Deshalb wurde versucht, mit der CI-Methode (chemical ionization), unter Verwendung von Isobutan als Reaktandgas, aussagekräftige Massenspektren zu erhalten.

Im Falle von Verbindung **2**, wurden folgende Fragmente gefunden (I = Intensität):

CI-positiv:  $[M + H]^+$ ,  $m/e = 173$ , I = 100 %.

CI-negativ:  $[M - H]^-$ ,  $m/e = 171$ , I = 100 %.

$[2M - H]^-$ ,  $m/e = 343$ , I = 1 %.



Für Verbindung **3** wurde der Peak bei  $m/z = 349$  (6%) dem  $[M + H]^+$ -Fragment zugeordnet.

### Röntgenstrukturanalyse von *N*-(Dimethylphosphino)-*N'*-(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff, **3**

Für **3** wurde bei Raumtemperatur eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, um einen Vergleich mit der symmetrisch substituierten Verbindung **6** zu ermöglichen (siehe Teil II dieser Verffentlichungsserie).

In Abbildung 1 ist die Struktur von **3** wiedergegeben. Zwischen den beiden Phosphoratomen wurde ein nichtbindender Abstand von 300 pm gefunden, der um 10 pm höher liegt als bei der symmetrischen Verbindung **6**. Im Vergleich zur Summe der van der Waals-Radien von 360 pm<sup>23</sup> ist dieser Abstand deutlich verkürzt, was auf eine partiell bindende Wechselwirkung der beiden Phosphoratome hindeutet. Die mittleren Bindungswinkel für das Phosphoratom der Diphenylphosphingruppe (101.8°) und für das Phosphoratom der Dimethylphosphingruppe (101.3°) sind gegenüber der symmetrischen Verbindung **6** (106.5°) deutlich verkleinert. Aus diesen Bindungswinkeln kann geschlossen werden, daß das Element Phosphor hauptsächlich 3p-Orbitale mit wenig s-Charakter zur Bindungsbildung benutzt.<sup>24</sup> Die gefundenen Bindungswinkel stimmen mit denen der Trihalogenide

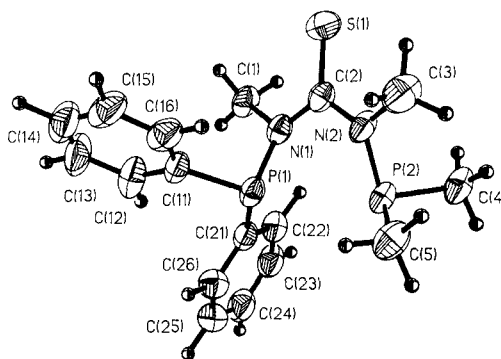


ABBILDUNG 1 Struktur von *N*-(Diphenylphosphino)-*N'*-(dimethylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **3** im Kristall.



des Phosphors ( $\text{PF}_3 = 100^\circ \rightarrow \text{PI}_3 = 102^\circ$ )<sup>25</sup> gut überein. Für das  $\text{PMe}_3$ -Molekül wurde ein Winkel von  $98.9^\circ$  gefunden.<sup>25</sup>

Die Stickstoffatome N1 an der Diphenylphosphingruppe und N2 an der Dimethylphosphingruppe sind mit einem mittleren Bindungswinkel von  $118.6^\circ$  bzw.  $119.7^\circ$  nahezu  $\text{sp}^2$ -hybridisiert.

Die Abstände vom Kohlenstoffatom C2 zu den Stickstoffatomen N1 (137.5 pm) und N2 (136.9 pm) sind fast identisch und liegen in Übereinstimmung mit einem Doppelbindungsanteil, der durch Mesomerie mit dem Schwefelatom hervorgerufen wird, zwischen denen einer C—N-Einfach- (147 pm)<sup>26</sup> und denen einer C=N-Doppelbindung (128 pm).<sup>26</sup>

### Phosphorpentafluorid als Fluoridakzeptor

Phosphorpentafluorid ist unter den Phosphorverbindungen diejenige mit der höchsten Affinität zum Fluoridion, während innerhalb der 15. Gruppe des PSE das Arsenpentafluorid die größte Fluoridaaffinität aufweist.<sup>27</sup>

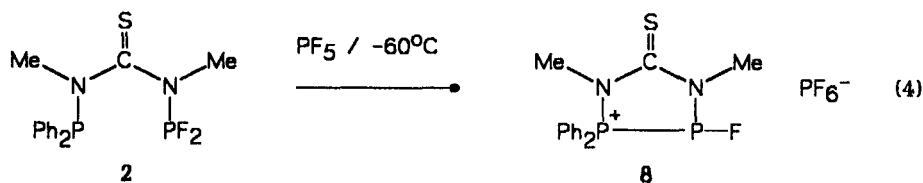
Es ist bekannt, daß z.B. Dialkylaminofluorophosphine mit Phosphorpentafluorid zum Dialkylaminophosphoniumkation,  $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}]^+$  und Hexafluorophosphat reagieren.<sup>28,29</sup>

Auch Fluorophosphorane bilden mit Phosphorpentafluorid die entsprechenden, um ein Fluoridion ärmeren, Fluorophosphoniumkationen.<sup>30,31</sup>

Die Bildung einer Phosphor-Phosphor-Bindung im Zuge einer Fluoridabstraktion aus Difluorophosphinen durch Phosphorpentafluorid ist nicht bekannt.

### Fluoridabstraktion aus **2** mittels Phosphorpentafluorid: Darstellung des Phosphoniumsalzes **8**

Da die beiden verschieden substituierten Phosphoratome in Verbindung **2** intramolekulare Wechselwirkung zeigen ( $J(\text{PP}) = 110 \text{ Hz}$ ), war von besonderem Interesse, ob es im Fall der Fluoridabstraktion durch Phosphorpentafluorid zur Knüpfung einer direkten P—P-Bindung kommen würde. Das bei der Reaktion entstehende Fluorophosphoniumkation  $[\text{RPF}]^+$  (wobei R gleich N-(Diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff ist) sollte sich durch intramolekulare P—P-Bindungsbildung vom Diphenylphosphinrest her stabilisieren können (Gl. (4)):



Phosphorpentafluorid wurde bei  $-196^\circ\text{C}$  zu **2** in Diethylether kondensiert und die Temperatur innerhalb von 30 min auf  $-60^\circ\text{C}$  gebracht. Die Bildung eines farblosen Niederschlags zeigte die erfolgte Reaktion an. Der vom Lösungsmittel befreite Feststoff wurde NMR-spektroskopisch als die erwartete Verbindung **8** identifiziert.

Rührt man bei der Darstellung von **8** in Diethylether etwa 30 min bei  $-20^\circ\text{C}$ , so beobachtet man eine zunehmende Zersetzung unter Gelbfärbung.

*<sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten von 8*

Wegen der schnellen Zersetzung von **8** in Lösung und aufgrund der großen Empfindlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte bei Raumtemperatur kein auswertbares <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten werden. Im Bereich der NMe-Resonanzen war hier eine Vielzahl von Signalen zu sehen, so daß eine Auswertung unmöglich war. Ein bei -20°C aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte keine deutliche Verbesserung. Auf die Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums wurde deshalb verzichtet. Trotz rascher Zersetzung von **8** in Lösung konnten jedoch <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erhalten werden.

TABELLE 4  
Vergleich der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **2** und **8**

<sup>31</sup> P( <sup>1</sup> H)-NMR-Daten					<sup>19</sup> F-NMR-Daten		
Nr.	δ(P)	1J(PF)	1J(PP)	2J(PF)	δ(F)	1J(PF)	2J(PF)
<b>2</b>	70.07	-	110	30.2	- 76.31	1252	30.4
	121.81	1251	110	-			
<b>8</b>	47.51	-	304	51.5	- 129.92	1187	51.4
	98.26	1187	304	-			

TABELLE 5  
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3**

N(1) -P(1)	173.3( 4)	C(11) -P(1)	183.8( 4)
C(21) -P(1)	181.2( 5)	N(2) -P(2)	174.8( 4)
C(4) -P(2)	182.7( 6)	C(5) -P(2)	183.2( 6)
C(2) -S(1)	166.6( 5)	C(1) -N(1)	149.1( 5)
C(2) -N(1)	137.5( 6)	N(2) -C(2)	136.9( 6)
C(3) -N(2)	148.2( 6)	C(12) -C(11)	139.1( 7)
C(16) -C(11)	138.0( 7)	C(13) -C(12)	139.5( 8)
C(14) -C(13)	134.4(11)	C(15) -C(14)	138.7(11)
C(16) -C(15)	138.6( 8)	C(22) -C(21)	140.1( 7)
C(26) -C(21)	139.4( 7)	C(23) -C(22)	137.1( 8)
C(24) -C(23)	137.7( 9)	C(25) -C(24)	137.5(10)
C(26) -C(25)	137.8( 9)		
C(11) -P(1) -N(1)	99.1( 2)	C(21) -P(1) -N(1)	102.9( 2)
C(21) -P(1) -C(11)	103.4( 2)	C(4) -P(2) -N(2)	100.8( 2)
C(5) -P(2) -N(2)	102.7( 2)	C(5) -P(2) -C(4)	100.3( 3)
C(1) -N(1) -P(1)	118.5( 3)	C(2) -N(1) -P(1)	120.4( 3)
C(2) -N(1) -C(1)	116.8( 4)	N(1) -C(2) -S(1)	122.0( 3)
N(2) -C(2) -S(1)	122.4( 4)	N(2) -C(2) -N(1)	115.7( 4)
C(2) -N(2) -P(2)	122.1( 3)	C(3) -N(2) -P(2)	118.6( 3)
C(3) -N(2) -C(2)	118.4( 4)	C(12) -C(11) -P(1)	126.0( 4)
C(16) -C(11) -P(1)	115.6( 4)	C(16) -C(11) -C(12)	118.4( 5)
C(13) -C(12) -C(11)	119.6( 6)	C(14) -C(13) -C(12)	121.1( 6)
C(15) -C(14) -C(13)	120.4( 6)	C(16) -C(15) -C(14)	118.9( 6)
C(15) -C(16) -C(11)	121.6( 6)	C(22) -C(21) -P(1)	123.9( 4)
C(26) -C(21) -P(1)	118.6( 4)	C(26) -C(21) -C(22)	117.1( 5)
C(23) -C(22) -C(21)	121.3( 5)	C(24) -C(23) -C(22)	120.7( 6)
C(25) -C(24) -C(23)	118.9( 6)	C(26) -C(25) -C(24)	120.9( 6)
C(25) -C(26) -C(21)	121.0( 5)		

Die deutliche Vergrößerung der in Tabelle 4 angegebenen  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten von **2** (110 Hz) nach **8** (304 Hz) läßt vermuten, daß in Verbindung **8** eine direkte Phosphor-Phosphor-Bindung vorliegt. So nimmt die Größe der  $^2J(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten über den Raum von 30.2 (**2**) auf 51.5 Hz (**8**) ebenfalls zu.

Die Resonanz des Diphenylphosphonium-Phosphoratoms in **8** ist gegenüber der Resonanz des gleichen Phosphoratoms in **2** mit  $\delta = 47.51$  um 23.6 ppm zu hohem Feld verschoben. Dies ist auf die von 3 auf 4 erhöhte Koordinationszahl des Phosphoratoms zurückzuführen.

Die Resonanz des Phosphoratoms der PF-Einheit ist gegenüber der entsprechenden Resonanz in **2** ebenfalls um 23.1 ppm zu höherem Feld verschoben.

Der beobachtete  $\delta(\text{P})$ -Wert für die  $\text{PPh}_2$ -Gruppe von 47.51 ist mit der entsprechenden Resonanz der monosubstituierten Verbindung N-(Diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff, **1** fast identisch ( $\delta(\text{P}) = 45.03$ ).

Eine Verschiebung der  $\delta(\text{F})$ -Werte von **2** zu **8** um 53.6 ppm zu hohem Feld wurde beobachtet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Teil I dieser Reihe sind Einzelheiten zu entnehmen. Die Abkürzung dmth steht für N,N'-Dimethylthioharnstoff s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, p = pseudo.

Die nachstehend aufgeführten Verbindungen wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert: Chlordifluorphosphin,<sup>32</sup> Dimethylchlorphosphin<sup>33</sup> und Diphenylchlorphosphin.<sup>34</sup>

*Umsetzung von N-(Diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff 1 mit Chlordifluorphosphin: Darstellung von N-(Difluorphosphino)-N'-(diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff 2.* In einem mit TEFLON®-Hahn versehenen 150-ml-Glasrohr wurden 3.45 g (12.0 mmol) **1** in 50 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (4:1) und 3.7 g (36.6 mmol) Triethylamin gelöst. Anschließend wurde auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.65 g (15.8 mmol) Chlordifluorphosphin aufkondensiert. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch 10 ml Diethylether hinzugegeben, um die Abtrennung des entstandenen Triethylaminhydrochlorids zu erleichtern. Die erhaltene Lösung wurde im Vakuum (0.1 mm) eingengt, wobei ein weißer Feststoff zurückblieb, der in 40 ml Diethylether aufgenommen wurde. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisierte nach 12 h das leicht gelb gefärbte Produkt.

Ausbeute: 1.7 g (55%); Schmp.:  $76^\circ\text{C}$  (Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta = 3.03$  ppm (pd,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{PH}) = 0.5$  Hz),  $\delta 3.22$ – $3.27$  ppm (m,  $\text{F}_2\text{PNCH}_3$ ), 7.41–7.49 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta = 33.83$  ppm (dt,  $\text{F}_2\text{PNCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 5.7$  Hz,  $^3J(\text{FC}) = 5.4$  Hz), 39.91 ppm (d,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 5.9$  Hz), 128.81 ppm (d, meta-C,  $^3J(\text{PC}) = 6.0$  Hz), 130.15 ppm (s, para-C), 132.23 ppm (dd, ortho-C,  $^2J(\text{PC}) = 19.8$  Hz,  $^3J(\text{PC}) = 1.9$  Hz), 133.41 ppm (dd, ipso-C,  $^1J(\text{PC}) = 16.4$  Hz,  $^2J(\text{PC}) = 4.7$  Hz), 195.91 ppm (dd,  $^2J(\text{PC}) = 21.4$  Hz  $\text{F}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ,  $^2J(\text{PC}) = 20.3$  Hz  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ),  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -76.31$  ppm (dd,  $^1J(\text{PF}) = 1252$  Hz,  $^2J(\text{PF}) = 30.4$  Hz),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 70.07$  ppm (dt,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{PP}) = 110$  Hz,  $^2J(\text{PF}) = 30.2$  Hz), 121.81 ppm (dt,  $\text{F}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{PF}) = 1251$  Hz,  $^1J(\text{PP}) = 110$  Hz), EI-MS:  $m/z$  (%) = 172 (44,  $\text{M} - \text{PPh}_2 + \text{H}$ ), 152 (8, Biphenylen), 108 (40,  $\text{PhP}$ ), 104 (100, dmth), 74 (52,  $\text{SCNMe} + \text{H}$ ), 71 (38,  $\text{MeNCNMe} + \text{H}$ ), 69 (16,  $\text{PF}_2$ ), — CI-MS: Isobutan als Reaktandgas, wobei  $\text{M} = \text{F}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{Me})\text{H}$ ;  $m/z$  (%) = 173 (100,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 343 (1,  $[2\text{M} - \text{H}]^-$ ), 171 (100,  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$  (356.29) Anal. Gef.: C 50.55, H 4.62, P 17.16; Ber.: C 50.56, H 4.53, P 17.38.

*Umsetzung von N-(Diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff 1 mit Dimethylchlorphosphin: Darstellung von N-(Dimethylphosphino)-N'-(diphenylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff 3.* In einem Gemisch von 80 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (3:1) und 3.7 g (36.6 mmol) Triethylamin wurden 5.5 g (19.1 mmol) **1** gelöst und auf eine Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  gebracht. Dieser Lösung wurden 2.1 g (21.8 mmol) Dimethylchlorphosphin, gelöst in 10 ml Diethylether, innerhalb 10 min zugesetzt. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Triethylaminhydrochlorid-Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingengt (0.1 mm) und der so erhaltene ölige Rückstand in 15 ml Diethylether aufgenommen. Dabei fiel die Substanz als weißer Feststoff an, der aus 400 ml Diethylether umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.9 g (44%); Schmp.:  $112^\circ\text{C}$  (Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta = 1.40$  ppm (d,  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J(\text{PH}) = 7.3$  Hz), 2.98 ppm (ps,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ), 3.29 ppm (ps,  $\text{Me}_2\text{PNCH}_3$ ), 7.39–

7.47 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta$  = 14.77 ppm (dd,  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^1\text{J}(\text{PC})$  = 13.1 Hz,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 5.7 Hz), 36.00 ppm (d,  $\text{Me}_2\text{PNCH}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 4.8 Hz), 39.89 ppm (d,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 4.9 Hz), 128.12 ppm (d, meta-C,  $^3\text{J}(\text{PC})$  = 4.1 Hz), 129.05 ppm (s, para-C), 132.35 ppm (d, ortho-C,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 14.4 Hz), 135.53 ppm (dd, ipso-C,  $^1\text{J}(\text{PC})$  = 13.7 Hz,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 4.0 Hz), 200.92 ppm (dd,  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 11.8 Hz,  $\text{Me}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 10.0 Hz),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  = 66.1 ppm (d breit,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{PP})$  = 105 Hz), 50.0 ppm (d breit,  $\text{Me}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{PP})$  = 105 Hz). — MS:  $m/z$  (%) 262 (2,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 246 (6,  $\text{Ph}_2\text{P-P}(\text{S})\text{Me}_2$ ), 183 (12,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ ), 108 (16,  $\text{PhP}$ ), 104 (100, dmth), — CI-MS: Isobutan als Reaktandgas,  $m/z$  (%) = 349 (6,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$  (348.36) Anal. Gef.: C 58.60, H 6.53, N 8.00, P 18.20; Ber.: C 58.61, H 6.37, N 8.04, P 17.78.

Umsetzung von *N*-(Dimethoxyphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff 4 mit Diphenylchlorphosphin: Darstellung von *N*-(Dimethoxyphosphino)-*N'*-(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff 5. In einer Mischung von 100 ml Diethylether und 3.7 g (36.6 mmol) Triethylamin wurden 5.0 g (25.5 mmol) 4 gelöst. Bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  wurden 5.8 g (26.3 mmol) Diphenylchlorphosphin, gelöst in 30 ml Diethylether, innerhalb von 10 min zugetropft. Nachdem 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde vom Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung im Vakuum (0.1 mm) eingeengt. Es wurde aus 200 ml Diethylether umkristallisiert. Es wurden 4.2 g eines weißen Feststoffes erhalten, der mit 12% 6 verunreinigt war.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta$  = 2.99 ppm (pd,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{PH})$  = 0.6 Hz), 3.20 ppm (pt,  $(\text{MeO})_2\text{PNCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{PH})$  = 2.2 Hz), 3.61 ppm (d,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $^3\text{J}(\text{PH})$  = 12.5 Hz), 7.38–7.46 ppm (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel. TMS):  $\delta$  = 33.56 ppm (d,  $\text{Ph}_2\text{PPNCH}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{PC})$  = 2.3 Hz), 39.95 ppm (d,  $\text{Ph}_2\text{PNCH}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 6.5 Hz), 52.58 ppm (dd,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 17.8 Hz,  $^3\text{J}(\text{PC})$  = 4.1 Hz), 128.49 ppm (d, meta-C,  $^3\text{J}(\text{PC})$  = 5.7 Hz), 129.48 ppm (s, para-C), 132.28 ppm (d, ortho-C,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 19.5 Hz), 134.96 ppm (dd, ipso-C,  $^1\text{J}(\text{PC})$  = 17.5 Hz,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 5.5 Hz), 198.23 ppm (dd,  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 19.1 Hz,  $(\text{MeO})_2\text{PN}(\text{Me})\text{C}$ ,  $^2\text{J}(\text{PC})$  = 16.8 Hz),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  = 141.94 ppm (d,  $(\text{MeO})_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{PP})$  = 107 Hz), 68.39 ppm (d,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{PP})$  = 107 Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$  (380.36) Anal. Gef.: C 55.06, H 6.07, P 15.48; Ber.: C 53.68, H 5.83, P 16.28.

Umsetzung von *N*-(Difluorphosphino)-*N'*-(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff 2 mit Phosphor-pentafluorid: Darstellung von 2,2-Diphenyl-3-fluoro-1,4-dimethyl-5-thio-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospholidin-hexafluorophosphat 8. In einem mit TEFLON®-Hahn versehenen 150-ml-Glasrohr wurden 1.5 g (4.2 mmol) 2 in 15 mL Diethylether gelöst und auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wurden 0.8 g (6.35 mmol) Phosphor-pentafluorid aufkondensiert und die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb von 30 min auf  $-60^\circ\text{C}$  gebracht, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurde noch 30 min bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gerührt und vom Feststoff abfiltriert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde zweimal mit 5-ml-Portionen Diethylether gewaschen.

TABELLE 6  
Lageparameter der Atome in 3

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
	—	—	—	---
P(1)	0.2885( 2)	0.8382( 1)	0.2414( 1)	0.043( 0)
P(2)	0.3399( 2)	0.8243( 1)	0.4406( 1)	0.048( 0)
S(1)	-0.1781( 2)	0.5320( 1)	0.2991( 1)	0.065( 0)
N(1)	0.0392( 6)	0.7630( 4)	0.2614( 2)	0.043( 1)
C(1)	-0.1624( 7)	0.7709( 5)	0.1934( 3)	0.054( 1)
C(2)	0.0292( 7)	0.6595( 4)	0.3176( 3)	0.045( 1)
N(2)	0.1992( 7)	0.6689( 4)	0.3898( 2)	0.051( 1)
C(3)	0.2389(13)	0.5451( 6)	0.4360( 4)	0.083( 2)
C(4)	0.2824(11)	0.8144( 7)	0.5531( 3)	0.074( 2)
C(5)	0.6249( 9)	0.7962( 6)	0.4629( 4)	0.069( 1)
C(11)	0.2516( 7)	0.7810( 5)	0.1227( 3)	0.048( 1)
C(12)	0.1822(11)	0.8540( 7)	0.0497( 3)	0.073( 2)
C(13)	0.1523(12)	0.7951( 9)	-0.0370( 4)	0.087( 2)
C(14)	0.1893(12)	0.6686( 8)	-0.0515( 4)	0.086( 2)
C(15)	0.2600(10)	0.5939( 7)	0.0201( 5)	0.079( 2)
C(16)	0.2932( 9)	0.6523( 6)	0.1065( 4)	0.060( 1)
C(21)	0.2587( 8)	1.0145( 5)	0.2375( 3)	0.047( 1)
C(22)	0.1089( 8)	1.0728( 5)	0.2770( 3)	0.053( 1)
C(23)	0.1063(11)	1.2090( 6)	0.2786( 3)	0.064( 1)
C(24)	0.2553(13)	1.2932( 7)	0.2431( 4)	0.077( 2)
C(25)	0.4054(11)	1.2383( 7)	0.2050( 4)	0.076( 2)
C(26)	0.4076( 9)	1.1013( 6)	0.2018( 4)	0.065( 1)

Ausbeute: 1.2 g (59%); Schmp.: 80°C (Zersetzung).  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (rel.  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -71.66$  ppm (d,  $\text{PF}_6^-$ ,  $^1J(\text{PF}) = 707$  Hz),  $-129.92$  ppm (dd,  $\text{P}-\text{PF}$ ,  $^1J(\text{PF}) = 1187$  Hz,  $^2J(\text{PF}) = 51.4$  Hz),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 98.26$  ppm (dd,  $\text{P}-\text{PF}$ ,  $^1J(\text{PF}) = 1187$  Hz,  $^1J(\text{PP}) = 304$  Hz),  $47.51$  ppm (dd,  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}$ ,  $^1J(\text{PP}) = 304$  Hz,  $^2J(\text{PF}) = 51.5$  Hz),  $-143.20$  ppm (sept,  $\text{PF}_6^-$ ,  $^1J(\text{PF}) = 702$  Hz), — FAB-MS in Glycerin, FAB-positiv:  $m/z$  (%) = 203 (100,  $\text{Ph}_2\text{PF} - \text{H}^+$ ), FAB-negativ: 145 (100,  $\text{PF}_6^-$ ), alle anderen Signale haben eine Intensität von <20%, FAB-MS in Nitrophenyl-*n*-octylether, FAB-positiv:  $m/z$  (%) = 307 (22,  $(\text{dmth})\text{P}(\text{F})\text{Ph}_2 + \text{H}^+$ ), 235 (30,  $\text{Ph}_2\text{PPF}^+$ ), 203 (100,  $\text{Ph}_2\text{PF} - \text{H}^+$ ), 123 (58,  $\text{SCN}(\text{Me})\text{PF}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_7\text{N}_2\text{P}_3\text{S}$  (482.25) Anal. Gef.: C 36.84, H 3.74, P 18.83; Ber.: C 37.36, H 3.34, P 19.27.

#### Röntgenstrukturanalyse von 3 - Experimentelles

Datensammlung, Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten wie beschrieben.<sup>35</sup> Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 632.3(3)$ ,  $b = 1005.2(2)$ ,  $c = 1525.1(2)$  pm;  $\alpha = 92.2(2)^\circ$ ,  $\beta = 101.4(3)^\circ$ ,  $\gamma = 98.43(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Für die Verfeinerung wurden 2067 von 2520 gemessenen unabhängigen Reflexen ( $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.080$ ) verwendet. Betr. Lageparameter der Atome vgl. Tabelle 6.

Weitere Einzelheiten zur Stukturanalyse (H-Atomkoordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 56918 angefordert werden.

#### DANKSAGUNG

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL GmbH und HOECHST AG für die Unterstützung mit Chemikalien sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

#### LITERATUR

1. N. Weferling, *Dissertation*, Technische Universität, Braunschweig, 1981.
2. G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl and U. Thewalt, *Polyhedron*, **6**, 1823 (1987).
3. B. W. Krüger, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1978.
4. J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988.
5. R. Vogt, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, in Vorbereitung (1992); unveröffentlichte Ergebnisse.
6. E. Fluck und K. Issleib, *Chem. Ber.*, **98**, 2674 (1965).
7. K. Issleib und K. Krech, *Chem. Ber.*, **98**, 1093 (1965).
8. L. R. Avans, L. V. Cribbs und J. L. Mills, *Inorg. Chem.*, **28**, 211 (1989).
9. R. K. Harris, E. M. Norval und M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1979**, 826.
10. G. Fritz und K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **538**, 78 (1986).
11. G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 76 (1977).
12. H.-J. Vetter und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **96**, 1816 (1963).
13. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7736 (1973).
14. J. S. Harman, M. E. McCartney und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 1547.
15. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, W. Steger und J. G. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1980**, 1768.
16. G. A. Olah, T. Nakajima und G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.*, **92**, 837 (1980).
17. R. W. Rudolph und R. A. Newmark, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1195 (1970).
18. C. W. Schultz und R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1895 (1971).
19. G. Mavel, in "Annual Reports on NMR Spectroscopy," Academic Press, G. A. Webb (Hrsg.), London, New York, Bd. **5b**, 1973, S. 67.
20. E. A. V. Ebsworth, D. J. Hutchinson, E. K. Macdonald und D. W. H. Rankin, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **17**, 19 (1981).
21. V. L. Foss, Yu. A. Veits, V. V. Kudinova, A. A. Borisenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 1000 (1973).
22. H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und J. A. Nash, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1980**, 240.
23. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
24. B. J. Walker, "Organophosphorus Chemistry," S. 22 ff, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 1972.
25. J. E. Fergusson, "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974, S. 176.
26. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 5th Ed. Clarendon Press, Oxford (Reprint), 1986, S. 916.

27. J. W. Larson und T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 766 (1985).
28. A. H. Cowley, M. C. Cushner, M. Lattman, M. L. McKee, J. S. Szobota und J. C. Wilburn, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 789 (1980).
29. S. Fleming, M. K. Lupton und K. Jekot, *Inorg. Chem.*, **11**, 2534 (1972).
30. E. L. Muetterties und W. Mahler, *Inorg. Chem.*, **4**, 119 (1965).
31. M. Brownstein und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 278.
32. W. Albers, W. Krüger, W. Storzer und R. Schmutzler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **15**, 187 (1985).
33. H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 82 (1961).
34. L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **94**, 2122 (1961).
35. L. Heuer, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **45**, 217 (1989).