

1: **2** (538 mg, 0.69 mmol) wurde in 10 mL Benzol gelöst. Eine Lösung von Br₂ (35 µL, 0.69 mmol) in 5 mL Benzol wurde zugegeben, wodurch spontan ein roter Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde durch Filtration gesammelt, mit *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet (381 mg). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.3 (br, *w*_{1/2} = 120 Hz). Kristallisation dieses Produkts aus CH₂Cl₂/*n*-Heptan lieferte **1** als dunkelrote Plättchen. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.2 (*w*_{1/2} = 120 Hz), –19.5 (*w*_{1/2} = 137 Hz). Einer dieser Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Reaktion zwischen **3** und **2**: Zu einer festen Mischung aus **2** (17 mg; 0.022 mmol) und **3** (23 mg; 0.042 mmol) in einem Schlenk-Kolben wurde 1 mL CDCl₃ gegeben. Die resultierende orangebraune Lösung wurde in ein 5-mm-NMR-Röhrchen überführt. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.13 (*w*_{1/2} = 85 Hz), –19.53 (*w*_{1/2} = 137 Hz).

- [1] R. Poli. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 509–551.
- [2] R. Poli. M. A. Kelland, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 127–136.
- [3] M. L. H. Green, J. D. Hubert, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3793–3800.
- [4] C. Saadeh, S. B. Colbran, D. C. Craig, A. D. Rae, *Organometallics* **1993**, 12, 133–139.
- [5] a) M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa. K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 538–540; b) R. Poli, J. C. Gordon, J. U. Desai, A. L. Rheingold, *ibid.* **1991**, 1518–1520.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{20}H_{30}Br_4Mo_2$, $M = 782.0$, monoklin, $a = 8.356(1)$, $b = 32.272(5)$, $c = 13.972(2)$ Å, $\beta = 98.17(1)^\circ$, $V = 3729.3(10)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 6$, $\mu(MoK_\alpha) = 73.60$ cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 2.088$ g cm⁻³, unabhängige Reflexe (Gesamtzahl der Reflexe) 5741 (6407), 2715 Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$), $R = 0.0614$ ($R_w = 0.0755$) [8].
- [7] M. Mastragostino, S. Valcher, P. Lazzari, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, 126, 189–198.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{84}H_{133}Br_{20}Mo_7$, $M = 3416.7$, monoklin, $a = 20.218(6)$, $b = 23.332(5)$, $c = 12.093(2)$ Å, $\beta = 104.76(2)^\circ$, $V = 5516(2)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/m$, $Z = 2$, $\mu(MoK_\alpha) = 84.62$ cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 2.06$ g cm⁻³, unabhängige Reflexe (Gesamtzahl der Reflexe) 7414 (7657), 2172 Reflexe ($|F_0|^2 > 3\sigma|F_0|^2$), 365 Parameter verfeinert, $R = 0.089$ ($R_w = 0.094$). Die Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer gesammelt ($2\theta(MoK_\alpha) = 0.71073$ cm⁻¹; ω - 2θ -Scan). Die Struktur von **1** wurde mit dem Programmpaket TEXSAN gelöst. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Analysen bestimmt. Die Mo- und Br-Atome wurden anisotrop verfeinert, die C-Atome isotrop; alle Cp*-Liganden als ideale Fünfringe mit C-C(Ring) = 1.42(1) Å und C-C(Me) = 1.56 Å, das dazwischen eingelagerte Heptanmolekül mit C-C = 1.54(2) Å (SHELX76). Einige der Cp*-Methylkohlenstoffatome wurden mit hohen thermischen Parametern verfeinert, was eine rasche Rotation um die Metall-Ring-Achse und/oder teilweise Orientierungsfehlordnung der Ringe anzeigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] J. C. Green, M. L. H. Green, P. Mountford, M. J. Parkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3407–3418.

[*] Dr. J. P. Majoral, C. Galliot, Dr. A.-M. Caminade, Dr. F. Dahan
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. +61/553003

Reaction scheme for the synthesis of 5- CF_3SO_3 (SRR) and 5- CF_3SO_3 (SSS) from 1:

1 (a: R = Ph, X = S; b: R = Ph, X = O) reacts with $\text{H}_2\text{CO}_{\text{aq}}$ to form 2 (a: R = Ph, X = S; b: R = Ph, X = O).

2 reacts with $\text{H}_2\text{CO}_{\text{aq}}$ to form 3 (a: R = Ph, X = S; b: R = Ph, X = O).

2 reacts with $(\text{H}_2\text{CO})_n$ in THF to form 4a,b (a: R = Ph, X = S; b: R = Ph, X = O).

2 reacts with $\text{X}=\text{S}$ and $[(i\text{Pr})_2\text{N}]_2\text{P}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (6) to form 7.

7 reacts to form 5- CF_3SO_3 (SRR) and 5- CF_3SO_3 (SSS).

Die Molekülstruktur von **4a** im Kristall ist mit den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten in Einklang (Abb. 1). Das interessanteste Merkmal der Struktur sind die zwei etwas unterschiedlichen $H_2C=N$ -Einheiten.

Die Bindungslängen gleichen denen von C-substituierten Iminen und Hydrazonen^[10] (N2-C7 1.265(7) und N4-C9 1.276(7) Å), und zwischen den beiden C=N-Bindungen besteht keine Wechselwirkung ($d_{\text{N2} \dots \text{N4}} = 4.090$ und $d_{\text{C7} \dots \text{C9}} = 3.732$ Å). Die Bindungslängen und -winkel des Phosphonsäuredihydrizids sind mit den Werten eines N_4P_2 -Makrocyclus vergleichbar^[10].

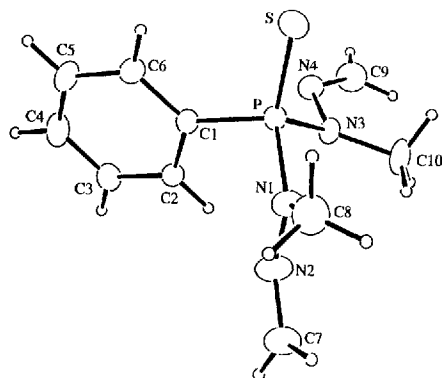


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-C7 1.265(7), N4-C9 1.276(7), P-N1 1.679(4), P-N3 1.682(4), N1-N2 1.385(6), N3-N4 1.376(5); N1-P-N3 102.0(2), P-N1-N2 113.2(3), P-N3-N4 110.7(3), N1-N2-C7 118.8(4), N3-N4-C9 118.8(4).

Die Verbindungen **4a**, **b** sollten interessante Reagentien für die Heterocyclenchemie sein und anders als die entsprechenden C-substituierten Derivate reagieren. Tatsächlich verläuft die Umsetzung von **4a**, **b** mit Bis(diisopropylamino)phosphanyliumtrifluormethansulfonat quantitativ (Schema 1), während Verbindungen wie $\text{PhP(S)(NMe-N=CHPh)}_2$ überhaupt nicht reagieren^[11]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des ungereinigten Reaktionsgemischs in CH_2Cl_2 zeigt zwei Singulets ($\delta = 64.4$ und 77.5) und zwei Dubletts ($\delta = 69.2$ und 81.0 , $J_{\text{pp}} = 8.5$ Hz) im Verhältnis von 70:30. Durch wiederholtes Extrahieren und Waschen mit Ether und THF sowie nachfolgender Kristallisation aus Toluol konnten die Verbindungen **5** und **5'** als CF_3SO_3^- -Salze isoliert werden. **5** sind die beiden Dubletts, **5'** die beiden Singulets zuzuordnen. Aus den ^{31}P -NMR-Daten beider Verbindungen ging hervor, daß **5** und **5'** sowohl das P-Atom der Thiophosphonsäuredihydrizidgruppe (**5**: $\delta = 69.2$; **5'**: $\delta = 64.4$) als auch eine Phosphoniumeinheit (**5**: $\delta = 81.0$; **5'**: $\delta = 77.5$) enthalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **5'** weisen keine Signale von $\text{sp}^2\text{-CH}_2$ -Gruppen, nur von $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ -Gruppen auf^[8]. Überraschenderweise zeigen die FAB^+ -Massenspektren ($\text{FAB} = \text{Fast Atom Bombardement}$) für beide Verbindungen Peaks desselben Molekulargewichts, die der Addition eines Phosphanylium-Ions an ein Bis(*N*-methylenhydrazon) entsprechen. Da für **5** und **5'** mehrere Strukturen denkbar waren, wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Die Strukturen von **5** und **5'** sind in Abbildung 2 bzw. 3 wiedergegeben. Beide Verbindungen sind Heterobicyklen, die aus einem sechs- und einem fünfgliedrigen Ring mit gemeinsamer N-CH₂-N-Einheit aufgebaut ist. Die Fünfringe entstehen durch unsymmetrische Addition des Phosphanylium-Ions an zwei $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$ -Bindungen. Der aus dem Phosphonsäuredihydrizid gebildete Sechsring nimmt Bootkonformation ein – im Gegensatz zum analogen Sechsring mit Sesselkonformation in **3**^[6]. Ferner zeigt die Summe der Winkel um die Stickstoffatome der N-CH₂-N-Einheiten (**5**: $\Sigma \text{N2} = 325.3$, $\Sigma \text{N3} = 319.5$; **5'**: $\Sigma \text{N2} = 319.6$, $\Sigma \text{N3} = 327.9^\circ$), daß diese in hohem Maße pyramidalisiert sind. Die Verbindungen **5** und **5'** unterscheiden sich hauptsächlich durch die Position der Phosphonium- und der Phenylgruppe

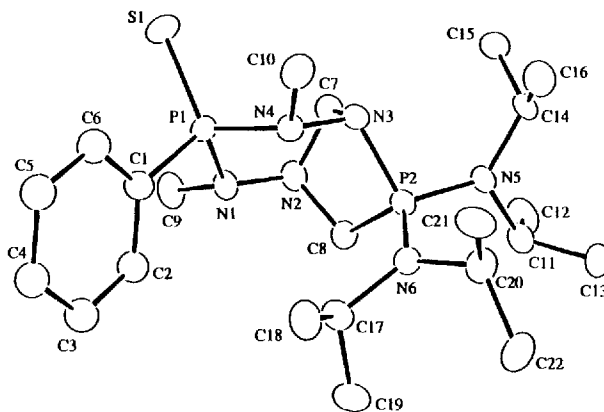


Abb. 2. Molekülstruktur des Kations **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-C7 1.457(3), N3-C7 1.486(3), N2-C8 1.480(3), P1-N1 1.684(2), P1-N4 1.701(2), P2-N3 1.719(2), P2-N5 1.619(2), P2-N6 1.613(2); N1-P1-N4 98.61(8), C8-P2-N3 94.05(9); C1-P1-N4 105.74(9), N3-P2-N5 104.46(8), P2-N3-N4 107.7(1).

relativ zum Sechsring: „cis“ im Nebenprodukt **5**, „trans“ im Hauptprodukt **5'**. Daraus resultieren unterschiedliche Diederwinkel zwischen den Ebenen P1-N4-N3 und P2-N3-N4 (109.6(1) für **5** und 93.8(1)° für **5'**); dies erklärt die beobachteten $^3J_{\text{pp}}$ -Kopplungskonstanten von 8.5 Hz für **5** und ≈ 0 Hz für **5'**. Bei temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen konnte kein thermisches Gleichgewicht zwischen **5** und **5'** nachgewiesen werden.

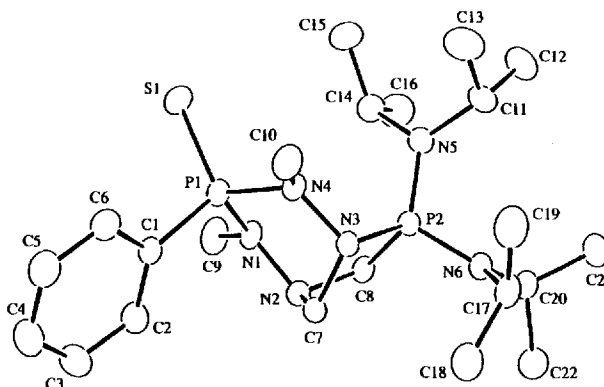
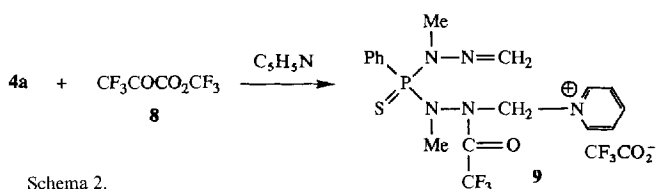


Abb. 3. Molekülstruktur des Kations **5'** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2-C7 1.467(3), N3-C7 1.487(3), N2-C8 1.478(3), P1-N1 1.662(2), P1-N4 1.699(2), P2-N3 1.715(2), P2-N5 1.627(2), P2-N6 1.620(2); N1-P1-N4 99.25(8), C8-P2-N3 94.46(8), C1-P1-N4 111.11(8), N3-P2-N5 117.87(9), P2-N3-N4 114.4(1).

Die Bildung von **5** und **5'** kann in zwei Stufen verlaufen. Die erste führt, initiiert durch die Lewis-Acidität von **6**, zum intermediären Carbokation **7**, das intramolekular zu **5** und **5'** abgefangen wird (Schema 1). Dieser Mechanismus impliziert, daß **4a** als Imin^[13] und nicht als Hydrazon reagiert, in dem bei Konjugation der C=N-Bindung mit dem benachbarten N-Atom das Azomethin-C-Atom negativ geladen wird.

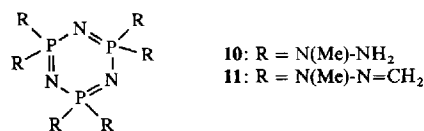
Hydrazone $\text{R}_2\text{N-N}=\text{CHR}'$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Et}$, Ph) reagieren mit Trifluoressigsäureanhydrid **8** in Gegenwart einer Base (Pyridin, 2,6-Lutidin) unter elektrophiler Substitution am Azomethin-C-Atom zu Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{N-N}=\text{C(R')-COCF}_3$ ^[14]. Bei der Addition von **8** an **4a** in Gegenwart von Pyridin entsteht jedoch das Pyridiniumsalz **9** in 80 % Ausbeute (Schema 2)^[15]. Die Bildung von **9** bestätigt auch den vorgeschlagenen Mechanismus zur Erzeugung des Kations **7** (Schema 1). Bei der Synthese von **9**

wird eines der Imino-N-Atome elektrophil von CF_3CO^+ angegriffen und das resultierende Carbokation mit Pyridin abgefangen (Schema 2)^[16].



Schema 2.

Die Herstellung stabiler Verbindungen, die Methylenamineinheiten enthalten, ist nicht auf **4a**, **b** beschränkt. So ergab die Umsetzung von Hexahydrazincyclotriphosphazen **10** mit einem großen Überschuß an Paraformaldehyd (CH_2O)_n in Gegenwart von Molekularsieb quantitativ die Verbindung **11** mit sechs $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppen. Die Struktur von **11** wurde massenspektrometrisch (m/z 477), NMR-spektroskopisch^[17] und röntgenographisch^[18] bestimmt.



Die – verglichen mit anderen $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$ -Verbindungen – überraschende Stabilität von **4a**, **b** und **11** kann derzeit noch nicht befriedigend erklärt werden. Ab-initio-Rechnungen sowie weiterführende experimentelle Untersuchungen zum Synthesepotential dieser neuen, wirksamen Reagentien werden gegenwärtig durchgeführt.

Experimentelles

4a: Ein Gemisch aus **1** (0.280 g, 1.22 mmol) und Paraformaldehyd (0.260 g, 8.66 mmol) in 30 mL THF wurde in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) 10 h gerührt. Filtrieren der Lösung und anschließendes Eindampfen bis zur Trockne ergab **4a** als weißes Pulver, das aus Aceton oder Toluol umkristallisiert wurde.

5 und **5'**: Eine Lösung von **6** (0.483 g, 1.27 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde bei -80°C mit einer Kanüle zu einer Lösung aus **4a** (0.323 g, 1.27 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 getropft. Nach ca. 15 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Pentan (1:3) gewaschen. Das so erhaltene Öl ergab bei Behandlung mit 10 mL Et_2O und anschließend mit 10 mL THF ein weißes Pulver ($5\text{-CF}_3\text{SO}_3$) und eine Lösung, die wiederum bis zum ölgigen Rückstand eingeeengt wurde. Dieser wurde mehrmals mit Et_2O , danach mit THF behandelt, wobei $5\text{-CF}_3\text{SO}_3$ als weißes Pulver anfiel.

Eingegangen am 30. April,
ergänzte Fassung am 11. Juni 1993 [Z 6049]

- [1] a) F. G. Riddell, P. Murray-Rust, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1075; b) J. Hocker, D. Wendisch, *J. Chem. Res. Synop.* **1977**, 236; c) J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *ibid.* **1980**, 129; *J. Chem. Res. Miniprint* **1980**, 2001.
- [2] Siehe beispielsweise: M. M. Sprung, *Chem. Rev.* **1940**, 26, 297.
- [3] a) E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, M. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 72; b) D. J. Sepelak, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz, C. A. Poffenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6178; c) A. D. Clauss, J. R. Shapley, S. R. Wilson, *ibid.* **1981**, 103, 7387; d) W. A. Herrmann, L. K. Bell, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 39; e) P. Legzdins, G. B. Richter-Addo, F. W. B. Einstein, R. H. Jones, *Organometallics* **1987**, 6, 1807; f) P. Legzdins, G. B. Richter-Addo, B. Wassink, F. W. B. Einstein, R. H. Jones, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2097; g) A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1295; h) R. Minkwitz, D. Bernstein, H. Preut, P. Sartori, *ibid.* **1991**, 30, 2157.
- [4] a) B. Braillon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *New J. Chem.* **1982**, 6, 121; b) J. Barluenga, A. M. Bayon, G. Asensio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1109; c) *ibid.* **1984**, 427; d) L. E. Overman, R. M. Burk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1635.
- [5] a) G. A. Harff, A. Sinnema, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*

- 1979**, 98, 71; b) H. Möhrle, U. Scharf, E. Rühmann, R. Schmid, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1983**, 316, 222; c) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Fujitani, S. Ohara, T. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 129.
- [6] J. Jaud, J. Galy, R. Kraemer, J. P. Majoral, J. Navech, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 869.
- [7] a) B. L. Shapiro, S. J. Ebersole, G. J. Karabatsos, F. M. Vane, S. L. Mannatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 4041; b) G. J. Karabatsos, K. L. Krumel, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1097.
- [8] **4a**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 77.4$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.01$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz, 6 H, N-CH₃), 6.37, 6.48 (AB-System, $^2J_{\text{HAB}} = 9.3$ Hz, 4 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$), 7.24–8.09 (m, 5 H, C_6H_5 -P); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.6$ (qd, $^1J_{\text{CH}} = 138.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, CH_3), 126.9–132.6 (m, N=CH₂, P- C_6H_5); MS (DCI/CH_4): m/z 255 [$M + 1$]⁺. **4b**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.4$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.90$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 7.2$ Hz, 6 H, N-CH₃), 6.25, 6.41 (AB-System, $^2J_{\text{HAB}} = 10.8$ Hz, 4 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$), 7.29–7.77 (m, 5 H; C_6H_5 -P). **5**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 69.2$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 8.5$ Hz, P=S), 81.0 (d, $^3J_{\text{PP}} = 8.5$ Hz, P⁺); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (br. d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 24 H, CH-CH₃), 2.88 (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.3$ Hz, 3 H, N-CH₃), 2.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 3 H, N-CH₃), 3.62–4.37 (m, 8 H, N-CH, CH₂), 7.32–7.95 (m, 5 H, C_6H_5); FAB⁺-MS m/z 485.4 [$M - \text{CF}_3\text{SO}_3$]⁺. **5'**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 64.4$ (s, P=S), 77.5 (s, P⁺); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6 H, CH-CH₃), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6 H, CH-CH₃), 1.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, N-CH-CH₃), 2.98 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$ Hz, 3 H, N-CH₃), 3.15 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz, 3 H, N-CH₃), 3.27–3.85 (m, 4 H, N-CH), 3.91–4.28 (m, 4 H, CH₂), 7.50–7.72 (m, 5 H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.8$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, N-CH-CH₃), 22.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, N-CH-CH₃), 23.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, N-CH-CH₃), 23.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, N-CH-CH₃), 34.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, N-CH₃), 38.4 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, N-CH₃), 49.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, N-CH-CH₃), 49.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz, N-CH-CH₃), 56.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 64.3$ Hz, CH₂P); 71.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 25.0$ Hz, N-CH₂-N) 128.2–130.2 (m, C_6H_5); FAB⁺-MS: m/z 485.3 [$M - \text{CF}_3\text{SO}_3$]⁺.
- [9] Kristallstrukturdaten für **4a**: [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}$], $P2_12_12_1$, orthorhombisch, $a = 6.600(1)$, $b = 7.444(1)$, $c = 26.323(3)$ Å, $Z = 4$, $V = 1293.5(5)$ Å³, $M = 254.3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.306$ g cm⁻³, $\mu = 3.4$ cm⁻¹. Von 2133 unabhängigen Reflexen wurden 1748 mit $I > 3\sigma(I)$ für die Verfeinerung bis $R = 0.033$, $R_w = 0.043$ verwendet. Kristallstrukturdaten für **5**: [$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_3$], $P2_1/n$, monoklin, $a = 11.216(1)$, $b = 15.672(2)$, $c = 18.403(2)$ Å, $\beta = 99.96(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3186(1)$ Å³, $M = 634.7$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$ g cm⁻³, $\mu = 3.1$ cm⁻¹. Von 7287 unabhängigen Reflexen wurden 3929 mit $I > 3\sigma(I)$ für die Verfeinerung bis $R = 0.021$, $R_w = 0.023$ verwendet. Kristallstrukturdaten für **5'**: [$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_3$], $P2_1/n$, monoklin, $a = 8.839(1)$, $b = 15.745(2)$, $c = 23.052(2)$ Å, $\beta = 97.02(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3184(1)$ Å³, $M = 634.7$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.324$ g cm⁻³, $\mu = 3.1$ cm⁻¹. Von 5571 unabhängigen Reflexen wurden 3499 mit $I > 3\sigma(I)$ für die Verfeinerung bis $R = 0.024$, $R_w = 0.026$ verwendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57371, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Vgl. zum Beispiel: a) M. Badri, J. P. Majoral, A. M. Caminade, M. Delmas, A. Gaset, A. Gorgues, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5618; b) F. Gonc, A. M. Caminade, J. Jaud, P. Vignaux, J. P. Majoral, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 237.
- [11] Die Reaktion von Phosphanylium-Ionen mit Dienen [12] und Iminen [13] ist bekannt.
- [12] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367, zit. Lit.
- [13] a) M. R. Mazières, C. Roques, T. Kim, J. P. Majoral, R. Wolf, M. Sanchez, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1990**, 49–50, 309; b) T. Kim, M. R. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4459.
- [14] Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Fujitani, S. Ohara, T. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 529.
- [15] **9**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 81.5$ (s); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.78$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.5$ Hz, 3 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$), 3.22 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6.5$ Hz, 3 H, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$), 6.44, 6.56 (AB-System, $^2J_{\text{HAB}} = 14.1$ Hz, 2 H, N=CH₂), 6.92 (s, 2 H, N-CH₂-N), 7.50–8.01 (m, 5 H, C_6H_5), 8.12–9.06 (m, 5 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 32.4$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.75$ Hz, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$), 40.6 (s, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$), 73.2 (s, N-CH₂-NC₆H₅), 116.5 (q, $^1J_{\text{CP}} = 288.0$ Hz, CF_3), 117.9 (q, $^1J_{\text{CP}} = 289.0$ Hz, CF_3), 129.3, 146.6, 148.9 (NC₆H₅), 130.0 (d, $J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz), 133.3 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz) 134.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz), 134.4 (s, C_6H_5), 154.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 37.4$ Hz, CO), 157.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 44.2$ Hz, OCO); ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.60$, 9.05 (br.s., N-COCF₃, CF₃CO₂⁻); FAB⁺-MS: m/z 429.9 [M]⁺.
- [16] Die Umsetzung von **4a** mit **6** gelingt in Gegenwart von Pyridin nicht, da sich aufgrund der Lewis-Säure-Eigenschaften von **6** mit Pyridin das Addukt [(Pr_2N)₂P-NC₆H₅][CF₃SO₃] bildet: M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, J. O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [17] **11**: Ausgewählte spektroskopische Daten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 14.9$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.99$ (m, 18 H, CH₃), 6.27, 6.38 (AB-System, $^2J_{\text{HAB}} = 11.2$ Hz, 12 H, N=CH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.7$ (m, CH₃), 124.8 (m, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$).
- [18] Röntgenstrukturdaten werden an anderer Stelle veröffentlicht.